

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 188**

51 Int. Cl.:

B28B 7/30	(2006.01)
B28B 21/44	(2006.01)
B28B 21/88	(2006.01)
C23C 24/04	(2006.01)
B28B 7/34	(2006.01)
B28B 21/90	(2006.01)
C23C 14/34	(2006.01)
H01M 4/88	(2006.01)
H01M 8/00	(2006.01)
H01M 8/12	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.08.2012 PCT/US2012/053303**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.03.2013 WO13033510**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2012 E 12759323 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2017 EP 2750845**

54 Título: **Proceso para fabricar estructuras cerámicas tubulares**

30 Prioridad:

01.09.2011 US 201113223349

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

21.03.2018

73 Titular/es:

**WATT FUEL CELL CORP. (100.0%)
27 Seaview Boulevard
Port Washington, NY 11050, US**

72 Inventor/es:

**EMLEY, BENJAMIN, J. y
FINNERTY, CAINE, M.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 660 188 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

Proceso para fabricar estructuras cerámicas tubulares

Antecedentes de la invención

Esta invención se refiere a un proceso para fabricar estructuras cerámicas tubulares.

- 5 Las estructuras cerámicas tubulares son conocidas para su utilización como intercambiadores de calor donde se encuentran líquidos o gases corrosivos, recuperadores, cuerpos catalizadores, tales como componentes pilas de combustible, particularmente pilas de combustible de óxido sólido (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell, en inglés), y en una variedad de otras aplicaciones.
- 10 Las estructuras cerámicas tubulares pueden fabricarse en una amplia gama de longitudes, grosores de pared y zonas de sección transversal y geometrías que emplean cualquiera de varias técnicas conocidas y convencionales tales como extrusión y recubrimiento por inmersión. Cada una de estas técnicas para fabricar estructuras cerámicas tubulares en general, y componentes tubulares de SOFC en particular, está sujeta a ciertos inconvenientes y/o limitaciones inherentes.
- 15 En el caso de la extrusión, debido a la necesidad de los productos extrudidos tubulares de permanecer intactos a medida que emergen del orificio del extrusor, la relación entre el diámetro del tubo y su grosor de pared es típicamente baja, por ejemplo, menor de 15 y comúnmente menor de 10. Este requisito práctico tiende a limitar la utilidad de los métodos de extrusión para la fabricación de estructuras cerámicas tubulares de paredes relativamente gruesas. Aunque los ánodos tubulares de paredes relativamente gruesas pueden ser ventajosos para la construcción de algunos tipos de dispositivos SOFC, en particular, aquellos destinados a una alta potencia de salida
- 20 (por ejemplo, 20 KW y superior), en general se prefieren los ánodos tubulares de pared relativamente delgada para la construcción de dispositivos SOFC de menor potencia de salida, en los que su baja masa térmica favorece una puesta en marcha más rápida y/o frecuentes ciclos de encendido y apagado.
- 25 El requisito para un producto extrudido de pared relativamente gruesa, que solo se puede conseguir con un material capaz de ser extrudido, de viscosidad bastante alta, por ejemplo, uno de consistencia pastosa o similar a la masilla impone otra limitación a la utilidad de los métodos de extrusión para la fabricación de estructuras cerámicas tubulares, es decir, la necesidad de secar cuidadosa y completamente el producto extrudido antes de someterlo a procesos posteriores de alta temperatura tales como el quemado de orgánicos (es decir, disolvente o disolventes de residuos, dispersante o dispersantes, aglutinante o aglutinantes, etc.) y sinterización. El secado del producto extrudido requiere un control adecuado sobre los parámetros de funcionamiento tales como la temperatura, la
- 30 humedad y el tiempo. Un secado demasiado rápido y/o un secado insuficiente pueden resultar en la producción de defectos mecánicos en el producto extrudido antes y/o después de llevar a cabo uno o ambos de los procesos de post-extrusión a temperatura elevada mencionados anteriormente.
- Otra limitación más de la técnica de extrusión es su incapacidad para variar fácilmente la composición del tubo extrudido, por ejemplo, para alterar la composición del tubo en una ubicación preseleccionada pero no en otra.
- 35 En el caso del recubrimiento por inmersión, el requisito de que la composición para la conformación de cerámica se aplica a un sustrato tubular limita en general esta técnica a la fabricación de estructuras en las que el sustrato se convierte en un componente integral, funcional del artículo final. Este requisito para un sustrato tubular necesariamente restringe el tipo, así como el diseño de aquellos dispositivos que pueden utilizar un artículo cerámico tubular fabricado mediante la técnica de recubrimiento por inmersión. Además, en la práctica es difícil proporcionar estructuras cerámicas tubulares con paredes relativamente delgadas y/o con paredes de grosor
- 40 uniforme, empleando recubrimiento por inmersión.
- 45 Existe la necesidad de un proceso para fabricar estructuras cerámicas tubulares que no están sujetas a ninguno de los inconvenientes y limitaciones antes descritos de las técnicas de extrusión y recubrimiento por inmersión conocidas y convencionales. Más particularmente, existe la necesidad de un proceso que, con la misma facilidad, sea capaz de producir estructuras cerámicas tubulares en una amplia gama de grosores de pared, es decir, desde el más delgado hasta el más grueso, no requiera atención y control de las condiciones de secado, sea fácilmente capaz de alterar o modificar la composición del producto tubular para una parte definida del mismo y no requiera la utilización de un sustrato tubular que esté destinado a convertirse en un componente permanente del producto.
- 50 La patente WO 02/060620 A1 da a conocer un proceso para fabricar artículos semiconductores conformados con formas predefinidas tales como tubos de núcleo, en donde el material semiconductor se deposita sobre un mandril giratorio de temperatura controlada mediante deposición por pulverización térmica. Para la separación del cuerpo semiconductor conformado del mandril se lleva a cabo una contracción, fusión o reducción química del tamaño del mandril.

Compendio de la invención

Según la presente invención, se proporciona un proceso para fabricar estructuras cerámicas tubulares según la reivindicación 1.

5 Una ventaja y un beneficio importantes del proceso anterior para fabricar una estructura cerámica tubular radica en su capacidad para proporcionar cuerpos cerámicos o de cermet en un amplio rango de relaciones de longitud a diámetro externo y relaciones de diámetro externo a grosor de pared, al tiempo que cumplen tolerancias dimensionales predeterminadas muy precisas.

10 Otra ventaja del proceso de la presente invención para fabricar una estructura cerámica tubular es su capacidad para variar y modificar fácilmente, y de manera conveniente, la composición conformadora de cerámica a lo largo de la longitud de la estructura. Formulaciones conformadoras de cerámica de diferente composición se pueden aplicar fácilmente de una manera controlada a la superficie externa del mandril giratorio a diferentes velocidades y/o en diferentes momentos durante el proceso de fabricación. El grado de separación o mezcla de diferentes formulaciones conformadoras de cerámica durante el proceso de fabricación también puede ser controlado cuidadosamente empleando un equipo dispensador calibrado conocido en la técnica para proporcionar productos
15 cerámicos tubulares con capacidades de rendimiento mejoradas en comparación con productos tubulares fabricados mediante otras técnicas de fabricación tales como extrusión y recubrimiento por inmersión.

El proceso de la invención puede utilizar asimismo composiciones de conformación de cerámica de secado rápido, prescindiendo de este modo de la necesidad de una operación de secado controlada y cuidadosamente realizada.

20 Y, dado que el mandril tubular termo retráctil sobre el que se conforma primero la estructura cerámica tubular cuando se lleva a cabo el proceso de esta invención se separa finalmente del producto tubular, no es necesario que este último se una permanentemente a un sustrato tubular como en el caso con recubrimiento por inmersión.

Breve descripción de los dibujos

En los dibujos adjuntos, en los que los mismos números de referencia se refieren a elementos iguales:

25 la figura 1 es una vista isométrica de una unidad SOFC tubular en general cilíndrica con porciones parcialmente cortadas para mostrar mejor sus componentes ánodo, electrolito y cátodo, estando ventajosamente fabricado el componente ánodo de acuerdo con el proceso de la invención;

las figuras 2A a 2C muestran la formación de un conjunto mandril - husillo para su utilización en el proceso de la invención;

30 la figura 3 muestra la aplicación de una composición formadora de ánodo al conjunto giratorio de mandril - husillo de la figura 2C empleando una operación de pulverización ultrasónica para fabricar el ánodo tubular;

la figura 4 es un diagrama de flujo lógico para una realización de control informatizado de la operación de pulverización ultrasónica que se muestra en la figura 3; y,

35 las figuras 5A y 5B muestran, respectivamente, el calentamiento del conjunto mandril - ánodo tubular para reducir el mandril hasta su segundo tamaño adicional reducido por lo que la superficie exterior del mandril se separa de la superficie interior del ánodo.

Descripción detallada de la invención

Se debe entender que la terminología utilizada tiene el propósito de describir únicamente realizaciones particulares y no pretende limitar el alcance de la presente invención, que estará limitado únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

40 En la memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, los siguientes términos y expresiones deben entenderse tal como se indican.

Las formas singulares "un", "una" y "el" incluyen el plural.

45 Todos los métodos descritos en la presente memoria descriptiva se pueden realizar en cualquier orden adecuado, a menos que se indique lo contrario en este documento o esté claramente contradicho por el contexto. La utilización de cualquiera y de todos los ejemplos, o el ejemplo de lenguaje provisto en el presente documento, por ejemplo, "tal como", pretende meramente iluminar mejor la invención y no plantea una limitación en el alcance de la invención, a menos que se afirme lo contrario. Ningún lenguaje en la memoria debe interpretarse como que indica que cualquier elemento no reivindicado es esencial para la práctica de la invención.

50 Tal como se utiliza en el presente documento, "que comprende", "que incluye", "que contiene", "caracterizado por", y los equivalentes gramaticales de los mismos son términos inclusivos o abiertos que no excluyen elementos

adicionales no enumerados o etapas del método, pero también se entenderá que incluyen los términos más restrictivos que consisten en y que consisten esencialmente en."

5 Aparte de en los ejemplos de trabajo o donde se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades de materiales, condiciones de reacción, duraciones de tiempo, propiedades cuantificadas de materiales, etc., establecidos en la descripción y en las reivindicaciones deben entenderse como modificadas en todos los casos por el término "aproximadamente".

Se entenderá que cualquier intervalo numérico enumerado en el presente documento incluye todos los subintervalos dentro de ese rango y cualquier combinación de los diversos puntos finales de tal intervalos o subintervalos.

10 Se entenderá además que cualquier compuesto, material o sustancia que se describe explícita o implícitamente en la memoria descriptiva y/o se menciona en una reivindicación como perteneciente a un grupo de sustancias o materiales compuestos relacionados estructural, composicional y/o funcionalmente incluye representantes individuales del grupo y todas sus combinaciones.

Las expresiones "polímero termo retráctil" y "polímero con memoria de forma" tal como se utilizan en la presente memoria se entenderán mutuamente inclusivas.

15 Se debe entender que la expresión "composición conformadora de cerámica" incluye "composición conformadora de cermet".

20 La expresión "superficie externa del componente mandril" se entenderá que incluye la superficie externa inicialmente desnuda o no recubierta del mandril, es decir, la superficie externa del mandril antes de la aplicación de algún otro material al mismo, y la superficie externa de cualquier material que se haya acumulado sobre la superficie externa del mandril durante su deposición sobre el mismo.

25 Se entenderá que la expresión "estructura cerámica tubular" incluye todas las estructuras cerámicas tubulares que sostienen la forma, ya sea en una etapa intermedia o final de la fabricación, por ejemplo, que incluye estructuras cerámicas tubulares en el estado verde, es decir, aquellas que contienen materia orgánica como dispersante; aglutinante, etc., cuando están presentes en la composición conformadora de cerámica a partir de la cual se forman las estructuras, y las estructuras cerámicas tubulares sin materia orgánica resultantes de la combustión de dicha materia o de una operación de sinterización.

30 Haciendo referencia a continuación a las figuras, la figura 1 es una vista en perspectiva parcialmente recortada de la unidad 10 de SOFC tubular con forma en general cilíndrica que posee un componente ánodo 11 interior a base de cermet que contiene poros (es decir, un electrodo de combustible), cuya superficie interior define un ánodo, o paso, 14, un componente electrolito intermedio 12 y un componente cátodo 13.

Aunque el proceso de la invención es en general aplicable a la fabricación de todas las estructuras cerámicas tubulares, a continuación, se mostrará específicamente para la fabricación del componente ánodo tubular 11 de la unidad 10 de SOFC tubular mostrada en la figura 1.

35 El componente ánodo tubular 11 está fabricado a partir de una composición de formación de ánodos que contiene compuestos metálicos y cerámicos en forma de partículas. Una cantidad de disolvente o mezcla de disolventes que forma una suspensión, tal como agua, disolvente orgánico tal como metanol, etanol, propanol, 2-butoxi-etanol, acetona, dimetilcetona, metiletilcetona, etc., o una solución acuosa de uno o más disolventes orgánicos, tal como cualquiera de los anteriores se utiliza para proporcionar una suspensión de las partículas. En general, se prefiere el agua para este fin debido a su coste despreciable y a que evita las preocupaciones medioambientales tales como la inflamabilidad y la toxicidad que, en general, están asociadas con la utilización de disolventes orgánicos volátiles.

40 Las partículas pueden ser mantenidas en suspensión en el interior de la suspensión con la ayuda de un dispersante o agente de suspensión, del cual se conocen muchos tipos en la técnica, por ejemplo, electrolitos poliméricos tales como ácido poliacrílico y poliacrilato de amonio; ácidos orgánicos tales como ácido cítrico y ácido tartárico; copolímeros de isobutileno y/o estireno con anhídrido maleico, y sales de amonio y sales de amina de los mismos; 45 copolímeros de butadieno con anhídrido maleico y sus sales de amonio; y, ésteres de ftalato tales como dibutilftalato y dioctilftalato y mezclas de estos y otros dispersantes.

50 Se incorpora un aglutinante orgánico en la composición que forma el ánodo para solidificar, o configurar, la composición que forma el ánodo en una masa que sostiene la forma cuando es aplicada a la superficie externa del mandril giratorio durante la operación de pulverización que se muestra en la figura 3. El aglutinante orgánico puede ser uno que se gelifica mediante un mecanismo físico, por ejemplo, que se hincha en presencia de agua y/o un líquido orgánico, o mediante un mecanismo químico, por ejemplo, que reticula las cadenas de polímero, o una combinación de aglutinantes que se someten individualmente a gelificación, una mediante un mecanismo físico, otra mediante un mecanismo químico. Los aglutinantes gelificantes útiles incluyen sustancias solubles en agua y/o dispersables en agua tales como metilcelulosa, hidroximetilcelulosa, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, polivinilbutiral, polihidroxietilmetacrilato, polivinilpirrolidona (también capaz de funcionar como un dispersante), 55 polisacáridos tales como almidón, almidón modificado, alginato, goma arábica, agar-agar y similares. Los

aglutinantes útiles de la variedad polimérica reticulable incluyen poli(acrilamidas, poli(acrilatos, poli(metilmetacrilatos y similares, reticulados in situ empleando iniciadores conocidos y convencionales tales como peróxidos, persulfatos, etc.

5 Uno o más aditivos conocidos o convencionales tales como plastificantes, por ejemplo, polietilenglicol, agentes tensioactivos, agentes espumantes, agentes antiespumantes, agentes humectantes y similares, en cantidades reconocidas en la técnica se pueden utilizar asimismo para garantizar una composición bien dispersada, homogénea, y finalmente autoportante (véase el documento de R. J. Pugh et al., "Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing", Marcel Dekker, octubre de 1993). Las características físicas de estas composiciones formadoras de ánodos, tales como su viscosidad y el tiempo requerido para su transición de un estado fluido a un estado que soporta la forma, pueden ser controladas mediante la selección de los componentes de las composiciones y/o de sus cantidades.

10 El material cerámico incorporado en el componente ánodo 11 (y en el componente electrolítico 13) puede ser circonio estabilizado, utilizado preferiblemente para productos de SOFC de funcionamiento a altas temperaturas (700 °C a 1000 °C). Esto incluye preferiblemente circonio estabilizado con itrio 8 mol% ("Y8SZ"), $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,08}$. Otro material útil es el cerio dopado, utilizado preferiblemente para productos de SOFC de funcionamiento a temperaturas intermedias (500 °C a 700 °C). Esto incluye preferiblemente cerio dopado con gadolinio ("CGO"), $(Ce_{0,90}Gd_{0,10})O_{1,95}$. Sin embargo, cada uno de estos materiales puede ser empleado en un amplio rango de temperaturas. Por supuesto, se contempla que se puedan utilizar otros materiales adecuados para aplicaciones SOFC conocidas en la técnica.

20 La fase metálica utilizada en los componentes anódico y electrolítico pertenece, preferiblemente, al grupo de transición de metales de la tabla periódica de elementos, sus aleaciones o mezclas físicas. Se prefiere el níquel (Ni), debido a su elevada conductividad térmica en atmósfera reductora y a su bajo coste. El metal puede ser introducido en el electrodo de combustible soportado y en el electrolito de cermet por medio de diferentes precursores, conocidos por los expertos en la técnica, tales como polvos metálicos, polvos de óxido metálico y sales metálicas (acuosas o no acuosas). Los polvos de óxido metálico, tales como el NiO verde, son a menudo preferidos debido a su rentabilidad y a su adaptabilidad al procesamiento cerámico. La utilización de polvos finos de óxido metálico es especialmente recomendada para el procesamiento del electrolito de cermet, ya que el metal permanecerá oxidado bajo condiciones de operación de SOFC.

25 El rango de la fase metálica puede variar desde 30% en volumen a 80% en volumen en el ánodo de cermet. El grosor en el estado sinterizado del ánodo de cermet dependerá del diseño general de la pila de combustible. Por ejemplo, el grosor del ánodo en celdas de combustible tubulares de pequeño diámetro puede oscilar entre 0,2 mm y 1,0 mm.

30 El rango de la fase metálica puede variar de 0,1% en volumen a 15% en volumen en el electrolito de cermet. El grosor del electrolito de cermet en el estado sinterizado es preferiblemente inferior a 500 micras y más preferiblemente está entre 5 micras y 30 micras. El grosor específico elegido a menudo estará determinado por el tamaño y el diseño de la pila de combustible, así como por otros factores evidentes para los expertos en la técnica.

35 La viscosidad de una composición conformadora de cerámica puede variar dentro de límites amplios de aproximadamente 0,001 a 500 Pa.s (1 a 500.000 cP), por ejemplo, a 20 °C. Para la operación de pulverización ultrasónica para realizar una estructura de ánodo tubular descrita, *infra*, en conexión con la figura 3, la viscosidad de la composición formadora del ánodo puede variar, por ejemplo, de 0,001 a 0,1 Pa.s (1 cP a 100 cP) a 20 °C, y preferiblemente de 0,005 Pa.s a 0,02 Pa.s (5 cP a 20 cP) a 20 °C.

40 La utilización de un soporte de ánodo de pared relativamente gruesa, por ejemplo, uno que tenga un grosor de pared de 0,9 a 5,0 mm con un diámetro de hasta 500 mm, puede permitir la utilización de componentes electrolíticos y/o catódicos relativamente delgados conformados posteriormente, por ejemplo, una capa de electrolito que tiene un grosor de 0,005 a 0,500 mm y/o una capa de cátodo que tiene un grosor de 0,010 mm a 1 mm. Un grosor reducido para los componentes electrolito y/o cátodo puede proporcionar una resistencia al choque térmico y un rendimiento electroquímico mejorados. Dicha estabilidad mecánica mejorada y el rendimiento de la pila de combustible pueden permitir asimismo que la pila de combustible funcione a una temperatura más baja. Esto, a su vez, puede permitir la utilización de materiales más rentables (por ejemplo, acero inoxidable) dentro de la pila de pilas de combustible (por ejemplo, para el colector de células).

45 La utilización de un soporte de ánodo de pared relativamente delgada, por ejemplo, uno que tenga un grosor de pared de 0,020 a 2 mm con un diámetro de hasta 30 mm, puede ser ventajosa de utilizar, tal como se señaló anteriormente, en la construcción de dispositivos SOFC de menor potencia de salida (por ejemplo, por debajo de 20 KW y, más comúnmente, por debajo de 5 KW), donde su masa térmica inferior tiende a acomodarse mejor a arranques más rápidos y/o a frecuentes ciclos de encendido y apagado.

50 El proceso de esta invención permite asimismo la deposición opcional de una capa intermedia delgada entre el componente o los componentes ánodo y/o cátodo de SOFC y su componente electrolítico. Puede ser ventajoso proporcionar una película delgada de capa intermedia opcional entre el ánodo 11 y el electrolito 12, entre el

electrolito 12 y el cátodo 13, o entre el electrolito 12 y tanto el ánodo 11 como el cátodo 13, ya que las películas delgadas pueden aumentar el rendimiento de la pila de combustible, por ejemplo, mediante la utilización de materiales catalíticos, y/o evitar o inhibir reacciones químicas adversas durante la sinterización. Una película fina entre capas puede incluir uno o más materiales catalíticamente activos tales como cerio dopado y óxido de gadolinio (CGO), tal como se describió previamente, en un rango de 40% a 60% en volumen, siendo el resto Ni y Ru. Otros materiales catalíticamente activos incluyen circonio estabilizado con escandio (SSZ), de nuevo siendo el resto Ni y Ru. Una película fina de entre capas puede contener incluso otros componentes catalíticamente activos tales como Pt, Pd y Rh, por nombrar solo algunos.

Haciendo referencia a los dibujos que muestran la fabricación, de acuerdo con el proceso de la invención, de una estructura cerámica tubular ejemplificada mediante el componente ánodo tubular 11 de la unidad de SOFC tubular 10 de la figura 1, la formación del conjunto mandril – husillo 25 de la figura 2C se muestra en las figuras 2A y 2B.

Tal como se indicó anteriormente, el conjunto mandril - husillo empleado en el proceso de la invención incluye un componente mandril y un componente husillo, siendo el componente mandril fabricado a partir de un tubo polimérico termo retráctil y que tiene una superficie externa correspondiente a la superficie interna de la estructura cerámica tubular que se va a fabricar y una superficie interna que define un ánima que está en contacto de ajuste perfecto pero extraíble de manera deslizable con la superficie externa del componente husillo. Dado que el diámetro de las secciones originales de los tubos poliméricos termo retráctiles rara vez proporciona el ajuste perfecto, el contacto extraíble de manera deslizable, con la superficie externa del husillo (cuyo diámetro exterior define el diámetro interior de la estructura cerámica tubular, por ejemplo, el ánodo tubular, que se va a fabricar), a menudo es necesario contraer mediante calor el tubo de material sobredimensionado sobre el husillo para proporcionar el conjunto mandril - husillo para su utilización en la fabricación de una estructura cerámica tubular particular de acuerdo con el proceso de la invención. Un procedimiento adecuado para proporcionar el conjunto mandril – husillo empleado en el proceso de la invención se muestra en las figuras 2A a 2C.

Tal como se muestra en la figura 2A, el subconjunto mandril - husillo 20 incluye un mandril 21 sobredimensionado que posee un ánima 22 de diámetro suficiente como para alojar al husillo 23 y su recubrimiento de polímero reductor de la fricción, extraíble o no extraíble en ajuste perfecto opcional o cubierta 24. El mandril 21 en general tendrá una longitud correspondiente a la longitud del ánodo tubular 11 pero algo menor que la longitud total del husillo 23.

El mandril 21 sobredimensionado está fabricado a partir de un polímero termo retráctil, o con memoria de forma, numerosos tipos de los cuales son conocidos en la técnica, por ejemplo, los descritos en el documento de Lendlein et al., "Shape-Memory Polymers", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2034-2057 (WILEY-VCH Verlag GmbH). Polímeros termo retráctiles útiles específicos incluyen, por ejemplo, el tereftalato de polietileno (PET – Polyethylene terephthalate, en inglés), los copolímeros de bloque de PET y el óxido de polietileno (PET-PEO) y los copolímeros de bloque de poliestireno y poli(1,4-butadieno), por nombrar solo algunos.

El husillo 23 se puede formar a partir de cualquier material con una rigidez adecuada, es decir, que resista la flexión u otra deformación cuando es sometido a rotación, tal como el metal, por ejemplo, aluminio, acero, bronce, etc., el vidrio u otro polímero cerámico, no reforzado o reforzado, etc. El husillo 23 puede ser una estructura sólida tal como se muestra, una estructura hueca tal como un tubo, un compuesto de diferentes materiales, por ejemplo, un núcleo de metal sólido o hueco cuya superficie exterior puede estar revestida opcionalmente con un polímero reductor de la fricción, cuya función es facilitar la extracción del mandril 27 contraído mediante calor (mostrado en la figura 2C) en un momento posterior en el proceso de la invención. En la realización del husillo 23 mostrado en la figura 2A, el husillo es de construcción de metal sólido, por ejemplo, acero, recubierto con una capa polimérica reductora de la fricción 24. El recubrimiento opcional 24 puede estar fabricado a partir de un polímero reductor de la fricción tal como el polifluorotetraetileno (PTFE) En lugar del recubrimiento polimérico 24, el husillo 23 puede estar recubierto con un material lubricante. Los materiales lubricantes adecuados incluyen lubricantes orgánicos tales como lubricantes líquidos a base de petróleo, ceras naturales y sintéticas, polialfaolefinas y otros, y lubricantes inorgánicos en forma de partículas tales como nitruro de boro, grafito, sulfuro de molibdeno y otros.

La figura 2B muestra el primer tratamiento de contracción por calor mediante el cual el mandril 21 expandido del subconjunto 20 mandril - husillo se somete a contracción mediante calor hasta un primer tamaño reducido que proporciona un mandril 27 en ajuste perfecto extraíble de manera deslizable del conjunto mandril - husillo 25 mostrado en la figura 2C. Tal como se muestra en la figura 2B, un conjunto de subconjuntos 20 mandril - husillo está dispuesta entre un par de placas extremas 26, teniendo cada placa extrema un conjunto de aberturas 28 para recibir las porciones extremas cilíndricas del husillo 23 de cada subconjunto mandril – husillo, soportando con ello los subconjuntos, en este caso particular, en una orientación sustancialmente horizontal. El conjunto soportado de subconjuntos mandril - husillo se somete a continuación a un tratamiento de contracción mediante calor llevado a cabo en condiciones de temperatura y tiempo suficientes para provocar que cada mandril expandido 21 sufra una contracción hasta un primer tamaño reducido en el que supone un ajuste perfecto, pero extraíble de manera deslizable con su husillo 23, proporcionando de este modo el mandril 27 contraído del conjunto mandril - husillo 25 de la figura 2C. Para el mandril 21 fabricado a partir de polímero de tereftalato de polietileno, este primer tratamiento de contracción mediante calor se puede llevar a cabo ventajosamente sometiendo el conjunto soportado de subconjuntos mandril - husillo 20 hasta una temperatura dentro del intervalo de 105 °C a 180 °C durante un tiempo de exposición de 5 a 45 minutos.

- Como alternativa a la operación descrita anteriormente del mandril 21 contraíble mediante calor directamente sobre el husillo 23, una longitud de tubo polimérico termo retráctil sobredimensionado de una longitud igual a varias longitudes del mandril 21 sobredimensionado puede contraerse por calor sobre un soporte rígido, por ejemplo, una varilla de acero inoxidable, que posee opcionalmente un recubrimiento o lubricante reductor de la fricción tal como cualquiera de los mencionados, y que tiene un diámetro exterior igual al husillo 23. Después de la contracción del tubo mediante calor hasta donde encaja perfectamente en la superficie exterior del soporte rígido, este último se retira, el tubo contraído mediante calor se corta en longitudes individuales proporcionando varios mandriles contraídos mediante calor 27 y el husillo 23 se inserta en el ánima de un mandril 27 individual para proporcionar el conjunto mandril - husillo de la figura 2C.
- La composición formadora de ánodo seleccionada se puede aplicar a la superficie externa del conjunto giratorio mandril - husillo 25 empleando cualquier medio adecuado, por ejemplo, pulverización, que generalmente se prefiere, recubrimiento con rodillo o cepillo utilizando una rasqueta para eliminar el exceso de suspensión, y procedimientos similares.
- La figura 3 muestra un procedimiento de pulverización preferido para aplicar una composición formadora de ánodo, tal como las descritas anteriormente, a la superficie externa del componente mandril 27 del conjunto mandril - husillo 25 de la figura 2C, concretamente, pulverización ultrasónica, para proporcionar el componente ánodo 11 de la unidad SOFC 10 de la figura 1. El conjunto mandril - husillo 25 montado y bloqueado de manera segura en su sitio dentro del marco 31 de soporte de desplazamiento del aparato 30 de pulverización ultrasónica por medio de un tornillo o collar 32 ajustable. El motor 33 de accionamiento hace girar el conjunto mandril - husillo 25 a velocidades ajustables, por ejemplo, de 5 r.p.m a 150 r.p.m, durante el funcionamiento de la boquilla de pulverización ultrasónica 34 estacionaria superior que recibe la composición formadora de ánodo desde una fuente remota (no mostrada) y un gas de atomización, ventajosamente aire. Las presiones de alimentación tanto para la composición formadora de ánodo como para el gas atomizador suministrado a la boquilla de pulverización ultrasónica 34 y la distancia entre la punta de la boquilla de pulverización y la superficie externa del mandril 27 como con otros parámetros de funcionamiento de la pulverización pueden ajustarse para proporcionar condiciones de pulverización óptimas para una operación particular de formación de ánodos. En general, la composición formadora de ánodo y el gas de atomización pueden alimentarse a la boquilla de pulverización ultrasónica 34 a presiones suficientes para depositar de 0,3 a 30.000 mg/s de la composición sobre la superficie externa del mandril 27, manteniéndose la distancia entre la punta de la boquilla y la superficie externa del mandril entre 0,5 cm y 10,0 cm.
- El marco desplazable 31 se acciona repetidamente en ciclos hacia adelante y hacia atrás sobre la pista de soporte horizontal 35 mediante la correa de accionamiento 36 a velocidades ajustables, por ejemplo, de 0,1 cm/s a 100,0 cm/s, durante la operación de pulverización durante un número de ciclos suficiente para proporcionar un ánodo de grosor de pared predeterminado, por ejemplo, de 0,25 a 5,0 mm. El número de ciclos requeridos para una estructura de ánodo tubular particular dependerá en gran medida del grosor de pared deseado, de la longitud del ánodo, de la cantidad de composición formadora de ánodo depositada sobre la superficie externa del mandril giratorio por unidad de tiempo y de factores similares.
- Está, por supuesto, dentro del alcance de esta invención cambiar o modificar uno o más aspectos del aparato de pulverización de la figura 3, por ejemplo, proporcionar una boquilla de pulverización de desplazamiento (recíproco) y un marco de soporte fijo, para proporcionar dos o más boquillas de pulverización capaces de funcionar de manera independiente para alterar la composición del ánodo a medida que se está formando, para utilizar una boquilla de pulverización orientada en una posición diferente a la superior, para proporcionar un movimiento según 3 ejes de la boquilla de pulverización, etc.
- Un aparato de pulverización ultrasónica del tipo descrito en general está disponible comercialmente en Sono-Tek Corporation, Milton, Nueva York. Una boquilla ultrasónica adecuada para este y un aparato de pulverización similar se describe en la patente de los Estados Unidos N° 7.712.680.
- La figura 4 representa un diagrama de flujo lógico para una realización del sistema de control computarizado de la operación de pulverización mostrada en la figura 3.
- En la siguiente operación para fabricar el componente ánodo 11 y tal como se muestra en las figuras 5A y 5B, después de retirar el husillo 23 del conjunto mandril - husillo 25 recubierto del ánodo resultante de la operación de pulverización descrita anteriormente, el conjunto mandril - husillo, designado a continuación como conjunto mandril - ánodo 40 y que posee un ánima 51, está montado sobre el pasador vertical 52, existiendo allí suficiente holgura entre la superficie interior 53 del mandril 27 y la superficie externa 54 del pasador 52 para permitir que el mandril, cuando se somete al segundo tratamiento de contracción mediante calor, sufra una contracción adicional, separándose de este modo de la superficie interior 55 del ánodo 11. Para una fabricación eficiente, un conjunto de conjuntos mandril - ánodo 50 montados verticalmente tal como se muestra en la figura 5A es sometido a la segunda operación de tratamiento térmico. Como en el caso del primer tratamiento de contracción por calor mostrado en la figura 2B, las condiciones de temperatura y tiempo para efectuar esta contracción adicional del mandril dependerán en gran medida de las características de contracción mediante calor del polímero a partir del cual se fabrica el mandril.

En el caso particular en el que el mandril 27 está formado a partir de tereftalato de polietileno, las condiciones adecuadas para el segundo tratamiento de contracción mediante calor incluyen una temperatura de 120 °C a 350 °C y un tiempo de exposición de 1 a 100 minutos.

5 Como resultado de este segundo tratamiento de contracción mediante calor, y tal como se muestra en la figura 5B, el mandril 27 es sometido a otra reducción de tamaño, es decir, hasta el segundo tamaño reducido del mandril 56 en el cual su superficie externa 57 se separa completamente de la pared interior 47 de la estructura de ánodo tubular 11, permitiendo que el ánodo se separe fácilmente del mandril 27 y, a continuación, se somete, si se desea a una o más operaciones de fabricación adicionales tales como la formación sobre la misma de una o más capas adicionales, por ejemplo, una película delgada o películas delgadas entre capas, un electrolito, un cátodo, etc., quemado de compuestos orgánicos, sinterización, etc. También está dentro del alcance de la invención formar una estructura tubular sobre el mandril 27 que tenga la misma longitud que varias longitudes de ánodo tubular 11 y a continuación subdividir la estructura tubular en las longitudes deseadas del ánodo tubular 11.

15 El proceso de la invención es aplicable en general a la fabricación de todo tipo de estructuras cerámicas tubulares que incluyen, sin limitación, componentes ánodos tubulares de una unidad SOFC que abarcan una amplia gama de longitudes, diámetros exteriores y grosores de pared. Por ejemplo, el proceso se puede utilizar para proporcionar una estructura cerámica tubular, por ejemplo, un ánodo tubular, que posea uno de los siguientes conjuntos de dimensiones:

<u>Conjunto de dimensiones</u>	<u>Longitud (mm)</u>	<u>Diámetro exterior (mm)</u>	<u>Grosor de la pared (mm)</u>
A	20 a 1000	1 a 50	0,100 a 5
B	50 a 500	2 a 30	0,200 a 3
C	100 a 250	5 a 20	0,25 a 2

20 El siguiente ejemplo es ilustrativo del proceso de la invención para fabricar un componente ánodo tubular de una unidad SOFC en el estado verde, es decir, el estado en el que el ánodo es autoportante pero aún contiene componentes orgánicos tales como disolvente residual, dispersante, aglutinante, etc.

EJEMPLO

Se fabrica un ánodo tubular de estado verde que posee las siguientes dimensiones: longitud de 230 mm, diámetro exterior de 6,35 mm y grosor de pared de 0,50 mm.

25 Una composición formadora de ánodo en forma de suspensión de disolvente orgánico se proporciona combinando los siguientes ingredientes en las cantidades indicadas:

<u>Componente</u>	<u>Cantidad (g)</u>
polvo de óxido de circonio e itrio 8-mol%	2,10
Polvo de NiO	3,90
metiletilcetona (MEK)	10,0
polivinilpirrolidona (PVP) en polvo	2,00

El ánodo tubular se fabrica a partir de la composición de formación de ánodos anterior que emplea las siguientes operaciones.

30 (a) Formación del conjunto mandril - husillo.

35 El tubo cilíndrico de tereftalato de polietileno (PET) contraíble mediante calor con un diámetro exterior de 7,6 mm se divide en longitudes de 230 mm, pesando cada sección tubular con una precisión de $\pm 0,01$ g. Un husillo cilíndrico de 305 mm de longitud recubierto con una capa de politetrafluoroetileno (PTFE) reductora de la fricción para un diámetro total del husillo de 6,35 mm se introduce en el orificio de una sección tubular de PET para proporcionar un subconjunto mandril – husillo sobredimensionado contraído previamente. El subconjunto se calienta en un horno de convección a 110 °C durante 10 min para contraer la sección tubular de PET (el componente mandril sobredimensionado del subconjunto) hasta el punto en que el mandril se ajusta perfectamente, pero se puede extraer de manera deslizante del husillo, proporcionando de este modo un conjunto mandril - husillo.

40 (b) Pulverización de la composición formadora de ánodo sobre la superficie del ánodo tubular soportado por el mandril

5 El conjunto mandril - husillo se instala en el bastidor de soporte móvil de un aparato de recubrimiento mediante pulverización ultrasónica FlexiCoat (Sono-Tek Corporation, Milton, Nueva York). La distancia de la boquilla ultrasónica a la superficie del mandril es de 15 mm. El conjunto mandril - husillo gira alrededor de su eje longitudinal a una velocidad de 125 r.p.m. durante la operación de pulverización. La boquilla de pulverización ultrasónica suministra aproximadamente 0,5 ml/s de composición formadora de ánodo en un patrón de pulverización de microgotas en forma de arco ligeramente arqueado a toda la superficie del mandril giratorio. En el momento en que la pulverización incide sobre la superficie del mandril giratorio, se ha producido una evaporación suficiente del componente volátil de la composición formadora de ánodo, es decir, su componente formador de suspensión de metiletilcetona (MEK), de modo que el material pulverizado, ahora semi seco, se adhiere al mandril como un recubrimiento o capa sustancialmente uniforme sobre el mismo. El movimiento continuo atrás y adelante (recíproco) del marco de soporte de desplazamiento del aparato de pulverización resulta en la acumulación creciente de composición formadora de ánodo sobre la superficie del mandril. Después de un período de tiempo predeterminado (o número de ciclos de pulverización), se interrumpe la pulverización, se retira el eje del mandril recubierto para proporcionar un conjunto de mandril - ánodo tubular y el último se pesa con una precisión de $\pm 0,01$ g a partir del cual se calcula que se han depositado 5,6 g de composición formadora de ánodo, ahora sustancialmente desprovista de su componente MEK volátil, sobre el mandril como una estructura de ánodo tubular que tiene las dimensiones indicadas anteriormente.

(c) Tratamiento térmico del conjunto mandril - ánodo tubular para reducir aún más la contracción mediante calor del mandril

20 El conjunto mandril - ánodo tubular se soporta verticalmente sobre un disco cerámico que tiene un diámetro menor, por ejemplo, 20% a 30% más pequeño que el diámetro interior del mandril. El mandril soportado se coloca en un horno de convección y se calienta a la temperatura objetivo de 250 °C a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 1 °C/min y un tiempo de permanencia a la temperatura objetivo de 60 minutos. Como resultado de este tratamiento térmico, el mandril se contrae y se separa de la superficie interior del ánodo tubular del cual el mandril se retira ahora fácilmente.

Aunque la invención se ha descrito en detalle con fines de ilustración, se entiende que dichos detalles son únicamente para ese fin, y los expertos en la técnica pueden hacer variaciones en la misma sin apartarse del alcance de la invención que se define en las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para fabricar estructuras cerámicas tubulares que comprende:
- 5 (a) hacer girar un conjunto mandril - husillo que comprende un componente mandril y un componente husillo, siendo el componente mandril un tubo polimérico contraíble mediante calor cuya superficie externa corresponde a la superficie interna de la estructura de cerámica tubular que se va a fabricar y cuya superficie interna define un ánima estando el componente husillo en contacto de ajuste perfecto pero extraíble de manera deslizante;
- (b) aplicar una composición de conformación cerámica a la superficie externa del componente mandril del conjunto mandril – husillo para fabricar una estructura cerámica tubular cuya superficie interna está en contacto con la superficie externa del componente mandril;
- 10 (c) retirar el componente husillo del orificio del componente mandril para proporcionar un conjunto mandril - estructura cerámica tubular en el cual la superficie interior de la estructura cerámica tubular permanece en contacto con la superficie externa del componente mandril; y
- (d) contraer mediante calor el componente mandril del conjunto mandril - estructura cerámica tubular para hacer que el componente mandril sufra contracción hasta un tamaño reducido en el que la superficie externa del componente mandril se separa de la superficie interior de la estructura cerámica tubular facilitando la retirada del componente mandril de la misma.
- 15 2. Proceso según la reivindicación 1, en el que el componente mandril está fabricado de polímero con memoria de forma seleccionado del grupo que consiste en tereftalato de polietileno, copolímero de bloque de tereftalato de polietileno, copolímero de bloque de poliestireno y poli(1,4-butadieno) y mezclas y aleaciones de los mismos.
- 20 3. Proceso según la reivindicación 1, en el que la composición formadora de cerámica es una composición de formación de ánodos para fabricar el componente ánodo tubular de una pila de combustible tubular de óxido sólido.
4. Proceso según la reivindicación 1, en el que la composición formadora de cerámica se aplica a la superficie externa del componente mandril mediante pulverización.
- 25 5. Proceso según la reivindicación 1, en el que la composición formadora de cerámica se aplica a la superficie externa del componente mandril mediante pulverización ultrasónica.
6. Proceso según la reivindicación 3, en el que la composición formadora de ánodo se aplica a la superficie externa del mandril mediante pulverización ultrasónica.
7. Proceso según la reivindicación 3, en el que la composición formadora de ánodo comprende:
- 30 una cerámica en partículas;
- una fuente de metal en partículas;
- un líquido que forma suspensión;
- un dispersante; y
- en el que el dispersante no funciona como un aglutinante, un aglutinante y/o un material formador de aglutinante.
8. Proceso según la reivindicación 7, en el que:
- 35 la cerámica en partículas comprende por lo menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en óxido de itrio, óxido de zirconio, óxido de cerio, óxido de lantano, óxido de galio, óxido de estroncio, magnesio, óxido de escandio, óxido de samario, óxido de praseodimio y mezclas de los mismos;
- la fuente de metal en partículas comprende por lo menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en níquel, cobre, plata, platino, rutenio, paladio, compuestos y mezclas de los mismos;
- 40 el líquido que forma suspensión comprende por lo menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en agua, disolvente orgánico y mezclas de los mismos;
- el dispersante comprende por lo menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en un electrolito polimérico, un ácido orgánico, un copolímero de butadieno, isobutileno y/o estireno con anhídrido maleico, un éster de ftalato y mezclas de los mismos; y,
- 45 el aglutinante comprende por lo menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en un polímero capaz de formar gel o hinchable, una mezcla formadora de aglutinante polimérico reticulado que proporciona aglutinante reticulado in situ, y mezclas de los mismos.

ES 2 660 188 T3

9. El proceso de la reivindicación 1 en el que la composición formadora de cerámica posee una viscosidad de 0,001 Pa.s a 500 Pa.s a 20 °C.
10. Proceso según la reivindicación 6 en el que la composición formadora de ánodo posee una viscosidad de 0,001 Pa.s a 0,1 Pa.s a 20 °C.
- 5 11. Proceso según la reivindicación 6 en el que la composición formadora de ánodo se aplica a la superficie externa del componente mandril por pulverización ultrasónica.
12. Proceso según la reivindicación 1, en el que la formulación de la composición formadora de cerámica se cambia o modifica durante la etapa de aplicación.
- 10 13. Proceso según la reivindicación 6, en el que la formulación de la composición formadora de ánodo se cambia o modifica durante la etapa de aplicación.
14. Proceso según la reivindicación 13 en el que la composición formadora de ánodo se cambia o modifica durante la etapa de aplicación para una sección seleccionada del componente ánodo tubular.
- 15 15. Proceso según la reivindicación 1, en el que la superficie externa del componente husillo posee un recubrimiento antifricción o un recubrimiento lubricante para facilitar la extracción del componente husillo del conjunto mandril - husillo.
16. Proceso según la reivindicación 1, en el que la estructura cerámica tubular posee uno de los siguientes conjuntos de dimensiones:

Conjunto de dimensiones	Longitud (mm)	Diámetro exterior (mm)	Grosor de la pared (mm)
A	20 a 1000	1 a 50	0,100 a 5
B	50 a 500	2 a 30	0,200 a 3
C	100 a 250	5 a 20	0,25 a 2

Fig. 1

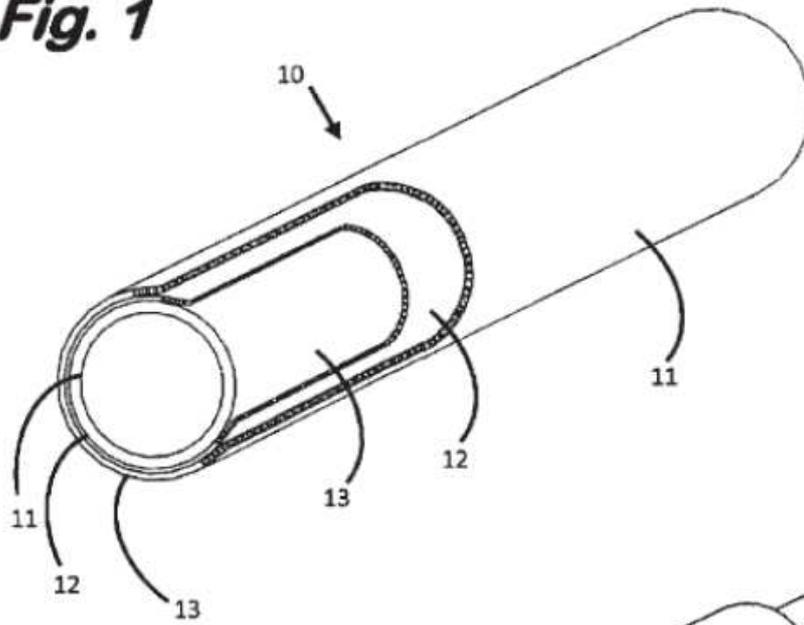


Fig. 2A

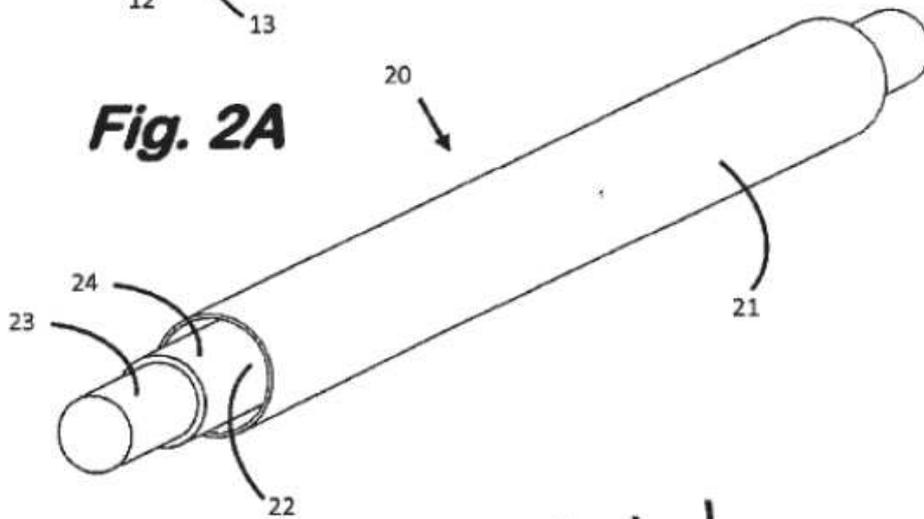


Fig. 2B

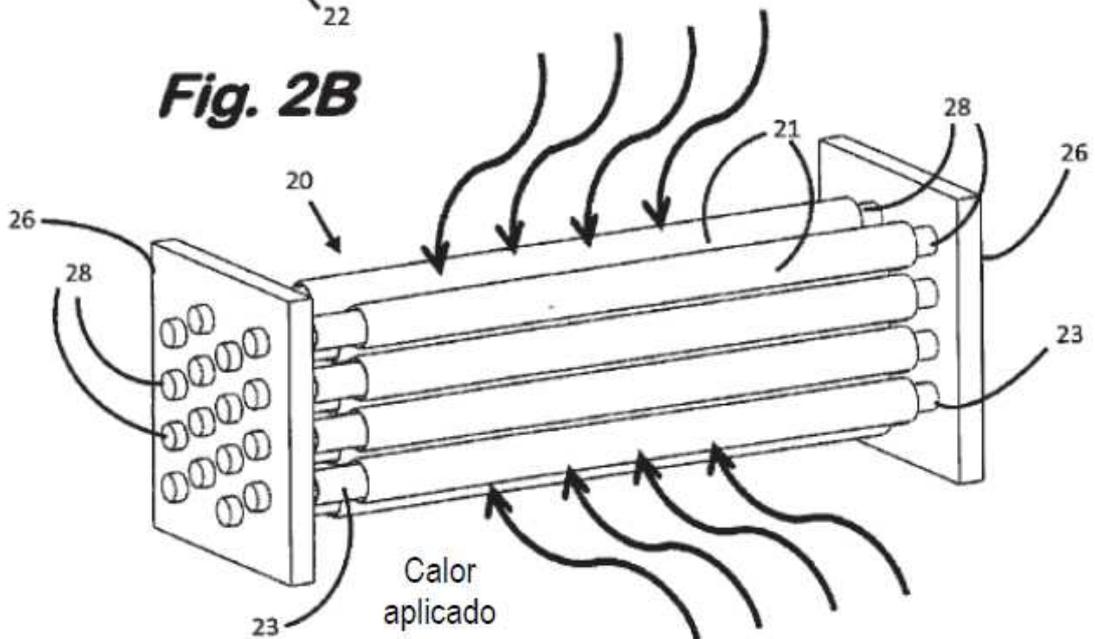


Fig. 2C

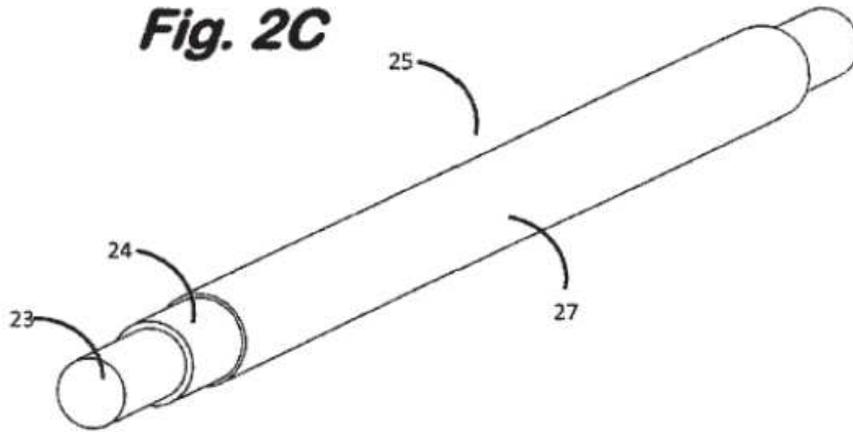


Fig. 3

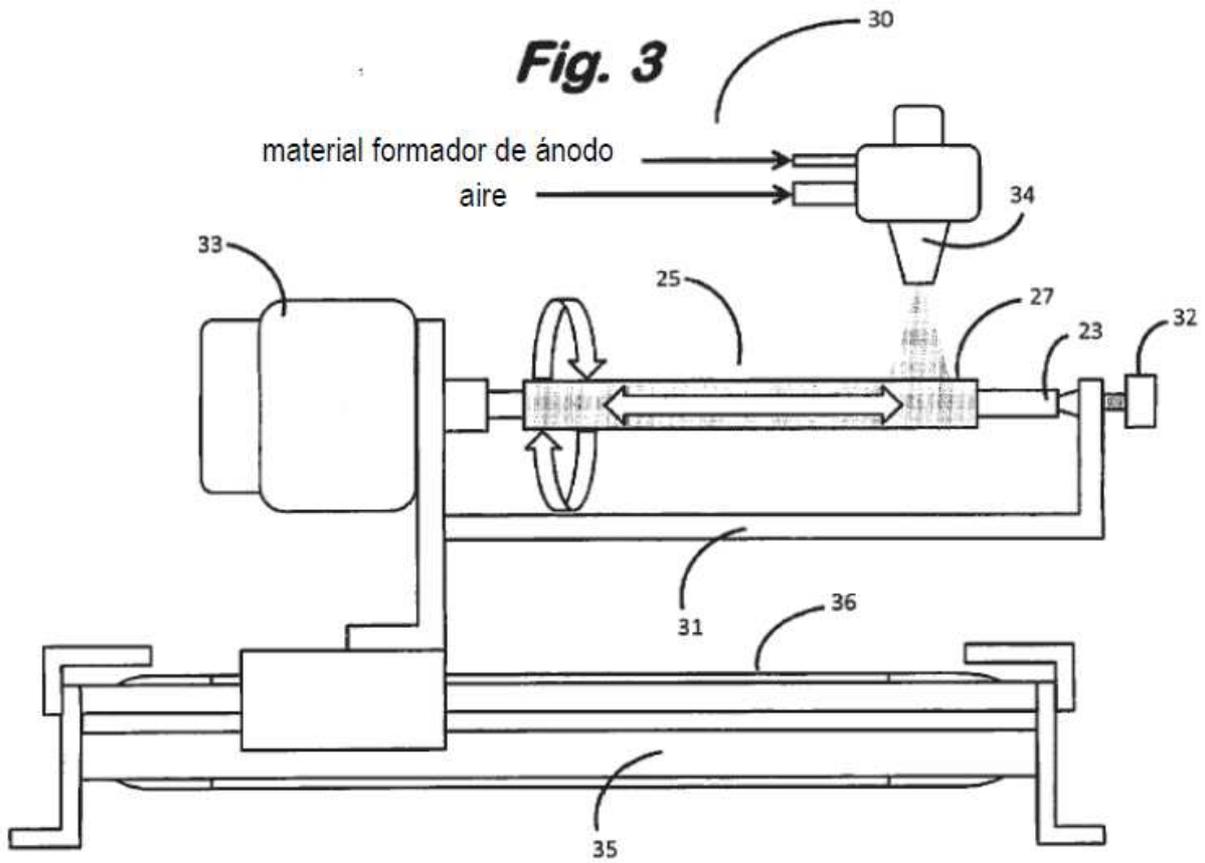


Fig. 4

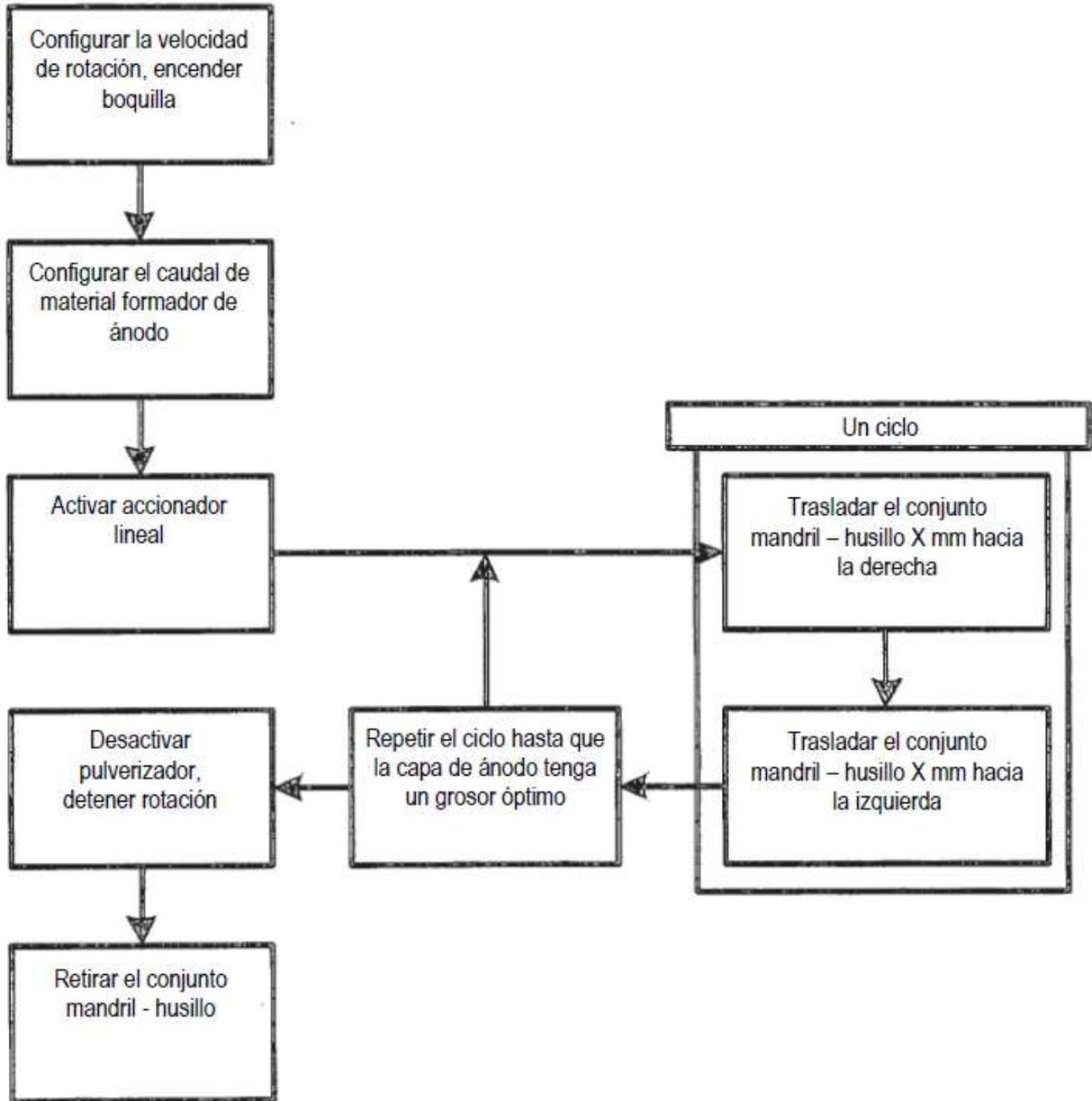


Fig. 5A

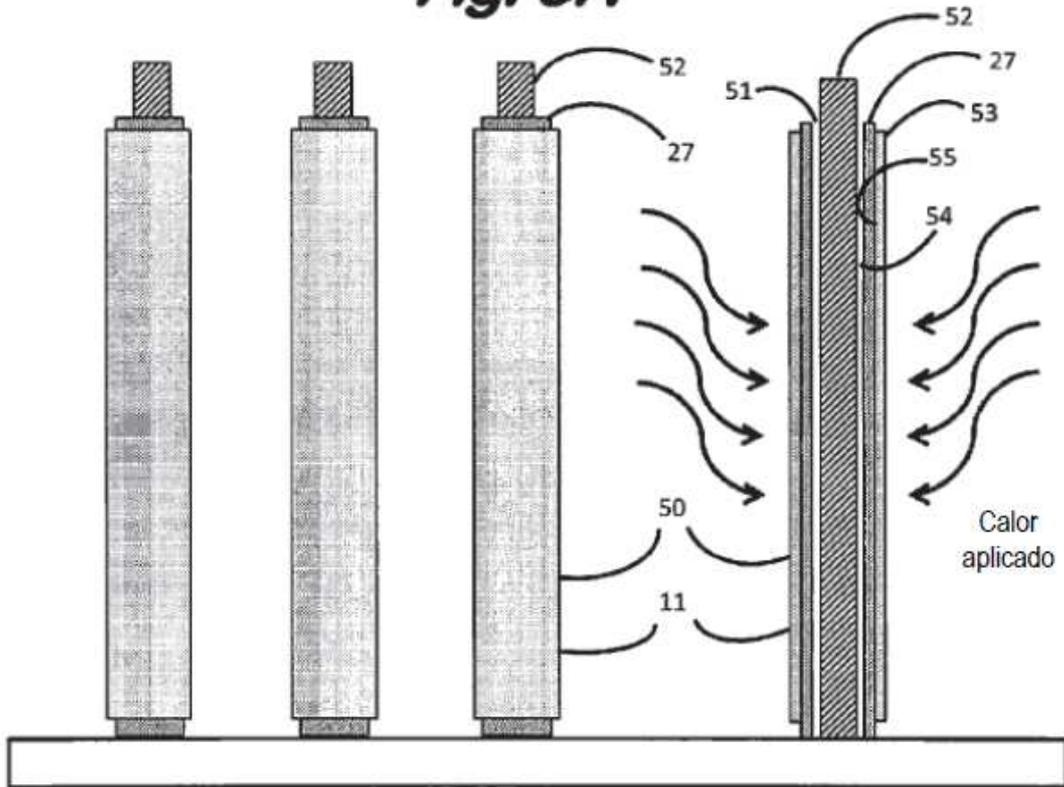


Fig. 5B

