

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 768 174**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/88** (2006.01)

**H01M 8/1213** (2006.01)

**C25B 9/08** (2006.01)

**H01M 4/86** (2006.01)

**H01M 4/90** (2006.01)

**H01M 8/124** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2014** E 14174663 (6)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2019** EP 2960977

54 Título: **Fluencia de soporte de ánodo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.06.2020**

73 Titular/es:

**HALDOR TOPSØE A/S (100.0%)**  
**Haldor Topsøes Allé 1**  
**2800 Kgs. Lyngby, DK**

72 Inventor/es:

**HEIREDAL-CLAUSEN, THOMAS;**  
**LUND FRANDBSEN, HENRIK;**  
**PETERSEN, THOMAS KARL y**  
**MADSEN, MADS FIND**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 768 174 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

Fluencia de soporte de ánodo

5 **CAMPO DE LA INVENCION**

La invención se refiere a un proceso de producción para una célula de óxido sólido (SOC), en particular un sistema de pila de células de combustible de óxido sólido (SOFC) o un sistema de pila de células de electrolisis de óxido sólido (SOEC). Específicamente la invención se refiere a un proceso para controlar la fluencia de soporte de ánodo durante la reducción para controlar la tensión termomecánica en células en pilas de SOC.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

A continuación se explica la estructura de una pila de células de óxido sólido en relación con células de combustible. Sin embargo, las células de combustible también pueden operar en "modo inverso" y por tanto funcionar como células de electrolisis.

Una célula de combustible de óxido sólido (SOFC) comprende un electrolito sólido que posibilita la conducción de iones oxígeno, un cátodo en el que el oxígeno se reduce a iones oxígeno y un ánodo en el que se oxida el hidrógeno. La reacción global en una SOFC es que el hidrógeno y el oxígeno reaccionan electroquímicamente para producir electricidad, calor y agua. Con el fin de producir el hidrógeno requerido, el ánodo presenta normalmente actividad catalítica para el reformado con vapor de hidrocarburos, particularmente gas natural, con lo que se generan hidrógeno, dióxido de carbono y monóxido de carbono. El reformado de metano, el componente principal del gas natural, puede describirse mediante las siguientes reacciones:

25  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$  (reformado con vapor)

$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$  (reformado en seco)

30  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  (desplazamiento de agua-gas)

Durante el funcionamiento se suministra un oxidante, tal como aire, a la célula de combustible de óxido sólido en la región de cátodo. Se suministra combustible, tal como hidrógeno, en la región de ánodo de la célula de combustible. Alternativamente, se suministra un combustible hidrocarbonado, tal como metano, en la región de ánodo, en la que se convierte en hidrógeno y óxidos de carbono mediante las reacciones anteriores. El hidrógeno pasa a través del ánodo poroso y reacciona en la superficie de contacto ánodo/electrolito con iones oxígeno generados en el lado de cátodo que han difundido a través del electrolito. Se crean iones oxígeno en el lado de cátodo con una entrada de electrones desde el circuito eléctrico externo de la célula.

40 Para aumentar el voltaje se ensamblan varias unidades de célula para formar una pila y se unen entre sí mediante interconexiones. Las interconexiones normalmente sirven como barrera de gas para separar los lados de ánodo (combustible) y de cátodo (aire/oxígeno) de unidades de célula adyacentes, y al mismo tiempo posibilitan la conducción de corriente entre las células adyacentes, es decir entre un ánodo de una célula con un exceso de electrones y un cátodo de una célula vecina que necesita electrones para el proceso de reducción. Además, las interconexiones están dotadas normalmente de una pluralidad de trayectorias de flujo para el paso de gas combustible en un lado de la interconexión y de gas oxidante en el lado opuesto.

La manera en la que los flujos de gas de ánodo y de cátodo se distribuyen en una pila de SOFC es teniendo un colector común para cada uno de los dos gases de proceso. Los colectores pueden ser o bien internos o externos. Los colectores suministran gases de proceso a las capas individuales en la pila de SOFC por medio de canales a cada capa. Los canales están situados normalmente en una capa de los elementos repetitivos que están comprendidos en la pila de SOFC, es decir en los espaciadores o en la interconexión. La SOC es una combinación de varias capas, todas con diferentes coeficientes de dilatación térmica (CTE).

55 Durante la producción de la SOC, las capas se sinterizan entre sí de una manera que pone el electrolito delgado bajo compresión por el soporte de ánodo más grueso. Esto se consigue sinterizando las capas entre sí a alta temperatura (aprox. 1200°C) y por el hecho de que el coeficiente de dilatación térmica (CTE) del electrolito es menor que el del soporte de ánodo. Esto significa que el soporte de ánodo se contraerá más que el electrolito durante el enfriamiento desde los 1200°C, y de ese modo pone el electrolito bajo compresión.

60 El motivo para poner el electrolito delgado bajo compresión por el soporte de ánodo es que la capa delgada se fracturará fácilmente si está bajo tensión, mientras que el soporte de ánodo grueso puede manejar mejor la tensión. El electrolito estará bajo compresión para todas las temperaturas por debajo de la temperatura de sinterización, pero estará en tensión a temperaturas por encima de la temperatura de sinterización.

65

En la fase de sinterización, el soporte de ánodo comprende un cermet de NiO y YSZ. Para activar el ánodo y el soporte de ánodo, el NiO tiene que reducirse a Ni. Esta reducción de la SOC se realiza tras el ensamblaje y el acondicionamiento de la pila de SOC a una temperatura por encima de 500°C - la temperatura de reducción.

5 Se ha descubierto que el soporte de ánodo experimenta fluencia muy rápidamente durante el inicio de la reducción de NiO a Ni, lo que significa que la tensión interna en la SOC se relaja, el electrolito ya no está bajo compresión por el soporte de ánodo.

10 Cuando se ha realizado la primera parte de la reducción, la tasa de fluencia del ánodo "vuelve a lo normal", lo que significa que en un aspecto práctico, ya no experimenta fluencia. Esto significa que el enfriamiento de la pila desde la temperatura de reducción pondrá el electrolito de nuevo bajo compresión, debido a la diferencia de TEC entre el soporte de ánodo y el electrolito. Pero como era el caso con la temperatura de sinterización, el electrolito solo está bajo compresión para temperaturas por debajo de la temperatura de reducción.

15 Cuando la pila de SOC se pone en funcionamiento, es vital para la integridad del electrolito que esté bajo compresión en todos los sitios en todo momento. Por tanto, la temperatura de funcionamiento de la pila de SOC en comparación con la temperatura de reducción es un parámetro importante con el fin de evitar la fractura del electrolito.

20 El documento US2009221421 describe un catalizador para producir hidrógeno que comprende un cuerpo poroso, como soporte, que comprende cualquiera de un óxido de fase amorfa y un óxido compuesto que contiene titanio y circonio, en el que el titanio tiene una razón molar del 5 al 75 por ciento y el circonio tiene una razón molar del 25 al 95 por ciento con respecto a la suma de estos dos, teniendo el cuerpo poroso un pico de distribución de diámetro de microagujeros en el intervalo de 3 nm a 30 nm; y granos de metal activo catalítico portados sobre la superficie de contacto de gas del soporte, y el metal activo catalítico tiene un contenido del 1 al 30 por ciento en masa con respecto a la suma del cuerpo poroso y el metal activo catalítico, y un método de fabricación del mismo. Esto suprime la sinterización o coquización que provoca deterioro de la actividad, minimizando de ese modo variaciones de la razón de reacción con el tiempo. También se describen un reformador de combustible que tiene el catalizador anterior y una célula de combustible que tiene el reformador de combustible.

30 En el documento US2002177032 se da a conocer una capa de electrodo para células de combustible que está mejorada en la eficiencia de un catalizador, la capacidad de difusión de combustible, la estabilización y el alto rendimiento. Un electrodo para células de combustible que consiste en una capa colectora de corriente que consiste en una fibra conductora, y una capa catalizadora formada sobre la capa colectora de corriente, la conductividad de la dirección de grosor de la capa en una capa catalizadora se eleva usando la nanofibra de carbono que creció perpendicularmente al plano de colector de corriente como capa catalizadora.

35 El documento US2009068523 da a conocer un electrodo de combustible para una célula electroquímica de óxido sólido que incluye: una capa de electrodo 12 constituida por una fase mixta que incluye un óxido que tiene conductividad mixta y otro óxido seleccionado del grupo que incluye un óxido a base de aluminio y un óxido compuesto a base de magnesio, teniendo dicho otro óxido, soportadas sobre una parte superficial del mismo, partículas de al menos un elemento seleccionado de níquel, cobalto y aleaciones de níquel-cobalto; un cableado de malla formado sobre una parte de capa superficial de la capa de electrodo y hecho de un material que tiene una mayor conductividad electrónica que la capa de electrodo; y un colector de corriente que cubre la capa de electrodo y está en contacto con al menos el cableado.

40 El documento US2010028757 se refiere a un ánodo para una célula de combustible de alta temperatura que tiene un sustrato de ánodo y/o una capa de ánodo funcional, que comprende una estructura cerámica porosa que tiene una primera fase predominantemente conductora de electrones con la fórmula empírica general  $Sr_{1-x}Ln_xTiO_3$ , en la que  $Ln=Y, Gd$  a  $Lu$  y  $0,03 < x < 0,2$ , y que tiene un segundo componente de fase predominantemente conductora de iones que comprende dióxido de circonio estabilizado con itrio o escandio (YSZ o ScSZ). En el sustrato de ánodo y/o la capa de ánodo funcional, la razón en volumen de la primera fase con respecto a la segunda fase oscila entre 80:20 y 50:50, y particularmente entre 70:30 y 60:40. La porosidad de todo el ánodo oscila entre el 15 y el 50 por ciento en volumen. El ánodo comprende adicionalmente un catalizador en la cantidad de no más del 15 por ciento del volumen total, que se dispone sobre la superficie de los poros de la estructura cerámica.

55 El documento EP2104165 da a conocer una célula de óxido sólido de cerámica maciza, que comprende una capa de ánodo, una capa de cátodo y una capa de electrolito intercalada entre la capa de ánodo y la capa de cátodo, comprendiendo la capa de electrolito circonia dopada y teniendo un grosor de desde 40 hasta 300  $\mu m$ ; comprendiendo tanto la capa de ánodo como la capa de cátodo ceria dopada o comprendiendo ambas circonia dopada; y siendo la estructura de múltiples capas formada de la capa de ánodo, la capa de electrolito y la capa de cátodo una estructura simétrica.

65 El documento WO2013052938 describe un método para formar un artículo de célula de combustible de óxido sólido (SOFC) que incluye formar una célula unitaria de SOFC en un único proceso libre de sinterización, en el que la célula unitaria de SOFC está compuesta de una capa de electrolito, una capa de interconexión, una primera capa de

electrodo dispuesta entre la capa de electrolito y la capa de interconexión. La capa de electrolito de la célula unitaria de SOFC está bajo compresión tras la formación.

5 Ninguno de los documentos del estado de la técnica conocidos descritos anteriormente proporciona una solución para los problemas descritos anteriormente de mantener el electrolito bajo compresión en todos los momentos de funcionamiento de la SOC o pila de SOC.

10 Con referencia a las consideraciones enumeradas anteriormente, existe una necesidad de un método para garantizar que la temperatura de funcionamiento de la SOC en todo momento en cualquier punto en la SOC es menor que la temperatura de reducción para garantizar la compresión del electrolito para evitar la fractura.

Estos y otros objetos se consiguen mediante la invención tal como se describe a continuación.

### 15 **SUMARIO DE LA INVENCION**

Durante el funcionamiento de la SOC, está presente un perfil de temperatura a través de la célula, y la temperatura máxima del perfil debe ser siempre menor que la temperatura de reducción.

20 La invención consiste en usar el conocimiento sobre la fluencia de soporte de ánodo durante la reducción para diseñar un proceso de reducción, en el que la temperatura durante el inicio de la reducción se mantiene mayor, con un margen de seguridad, que la máxima temperatura durante el funcionamiento normal. El proceso de reducción no debe compensar necesariamente ninguna situación de funcionamiento imprevista. Si no se cumple con las instrucciones de funcionamiento, o si se produce una rotura de un componente del sistema de soporte, la temperatura de la SOC puede elevarse por encima de la temperatura de funcionamiento prevista. Sin embargo, esto  
25 no es un caso normal, y la presente invención no proporciona necesariamente una solución para casos de temperatura inesperados, dado que significaría un proceso de reducción con altas temperaturas y un régimen de temperatura indefinido, dado que no se sabe qué temperaturas se producirían en situaciones de funcionamiento inesperadas. Por tanto, la presente invención está diseñada para las temperaturas de funcionamiento esperadas, previstas, de una SOC y una pila de SOC.

30 En una realización de la invención, la pila de SOC se reduce a aprox. 810°C y se hace funcionar a una temperatura máxima de aprox. 800°C.

El alcance de la presente invención está definido por la reivindicación adjunta.

### 35 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

La invención se ilustra adicionalmente mediante el dibujo adjunto que muestra un ejemplo de una realización de la invención.

40 La Fig. 1 muestra un diagrama del efecto de diferentes temperaturas de reducción de una SOC.

### **DESCRIPCIÓN DETALLADA**

45 El diagrama de la Fig. 1 tiene en el eje X la temperatura de reducción y en el eje Y la altura de la curvatura de célula para una semicélula según la invención.

50 Para investigar la fluencia de soporte de ánodo tal como se describió anteriormente, se modeló el efecto de diferentes temperaturas de reducción y se sometió a prueba en tres pilas de SOC.

La curvatura de las células se usó como medida de la tensión interna en las células a temperatura ambiente provocada por la diferencia en el coeficiente de dilatación térmica (CTE).

55 La Fig. 1 muestra un gráfico de los resultados. La curva inferior representa la curvatura modelada de las células TOFC sin reducir tras la sinterización en función de la temperatura de sinterización.

Las tres líneas cortas a la derecha del todo (1200°C) del diagrama muestran la curvatura medida de las células usadas en los experimentos sinterizadas a aprox. 1200°C.

60 La curva superior, más larga, muestra la curvatura calculada de las células reducidas en función de la temperatura de reducción, asumiendo que se produce fluencia de soporte de ánodo y la célula se relaja a la temperatura de reducción.

65 Las tres marcas redondas y la curva central son los datos experimentales tras variar la temperatura de reducción, lo que es muy coherente con los valores calculados. Esto prueba la teoría de que la invención funciona en la práctica.

**REIVINDICACIONES**

1.- Proceso para activar un ánodo y un soporte de ánodo comprendidos en una célula de óxido sólido mediante la reducción de la célula de óxido sólido, comprendiendo adicionalmente la célula de óxido sólido un electrolito y un cátodo, comprendiendo el proceso la etapa de -

- calentar la célula de óxido sólido hasta una temperatura de reducción mayor que la temperatura de funcionamiento prevista máxima de la célula de óxido sólido, con lo que el electrolito se mantiene bajo compresión por el soporte de ánodo durante el funcionamiento, estando la temperatura de reducción de la célula de óxido sólido por encima de 500°C, por encima de 700°C, por encima de 750°C o por encima de 800°C y comprendiendo el soporte de ánodo un cermet de NiO y YSZ y realizándose la activación reduciendo el NiO a Ni y siendo el coeficiente de dilatación térmica (CTE) del electrolito menor que el coeficiente de dilatación térmica (CTE) del soporte de ánodo.

15

