

288254



PATENTE DE INVENCION

C.F.R. Cas 245.

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Perfeccionamientos en pilas de combustible con electrolito sólido".

==.==.==.==.==

*Solicitante:*

COMPAGNIE FRANCAISE DE RAFFINAGE; entidad francesa, residente en 5 rue Michel Angél, PARIS, Seine, Francia.

==.==.==.==.==

La presente invención tiene por objeto una pila de combustible con electrolito sólido.

Ya se conocen las ventajas de las pilas de combustible con electrolito sólido con relación a las pilas de otros tipos de electrolito, tales como por

5.

288254



- 2 -

ejemplo, los electrolitos acuosos o en sal fundida: la estructura sólida, la posibilidad de utilización a las temperaturas elevadas, y por consiguiente quemar hidrocarburos, la ausencia de problemas de corrosión, la construcción sencilla, la estabilidad química, el funcionamiento independiente de la fuerza de gravitación, etc.

Sin embargo, los electrolitos sólidos que pueden utilizarse industrialmente en una pila de combustible, tienen una resistividad relativamente elevada del orden de varias decenas de ohms centímetros para una temperatura de funcionamiento de la pila de alrededor de 800°C, de modo que resulta conveniente disponer de una capa de electrolito sólido lo más delgada posible, con objeto de reducir al mínimo las pérdidas óhmicas en la pila.

En efecto, la importancia de estas últimas es muy grande para el rendimiento de una pila. Así pues, un electrolito que tenga una superficie de 1 cm<sup>2</sup>, un espesor de 0,1 mm. y una resistividad de 200 ohms centímetros y por tanto una resistencia de 2 ohms, provoca una caída de tensión de 0,2 volt. cuando es atravesado por una corriente de 0,1 amperio. Siendo la tensión de la pila de circuito abierto de 1,1 volt., resulta de ello una pérdida de potencia de 18 %.

De cuanto antecede se desprende que un electrolito sólido debe ejecutarse en forma de una capa delgada que tenga una gran superficie.

La presente invención tiene por objeto la fabricación de una pila de combustible con electrolito

2882542

- 3 -



sólido en la que este último se ejecuta en forma de una capa muy delgada pero que tiene una resistencia mecánica suficiente.

5. Esta pila se caracteriza por el hecho de que comprende un soporte poroso que tiene una de sus superficies principales revestida con una capa delgada y estanca que forma el electrolito, yendo éste a su vez revestido con una capa porosa que forma uno de los electrodos, estando constituido el otro electrodo directa o indirectamente, por el soporte, colocándose el conjunto así constituido en el interior de un conducto de modo que divida éste, de forma estanca en dos partes destinadas a la circulación de los gases del carburante y del comburente, respectivamente.
10. El dibujo adjunto representa, esquemáticamente y a título de ejemplo, dos variantes de la pila según el invento, así como dos formas de ejecución de cada una de las variantes.
15. La figura 1 es un corte longitudinal de la pila.
20. La figura 2 es un corte según II-II de la figura 1.
25. La figura 3 representa una vista lateral parcialmente cortada de la pila según una segunda forma de ejecución.
30. La figura 4 es un corte según IV-IV de la figura 3.
- Las figuras 5 y 6 representan, respectivamente, una primera y una segunda forma de ejecución de una variante.



289254

- 4 -

- Según se ve en la figura 1, la pila comprende un soporte poroso 1, por ejemplo de acero inoxidable, encajado en el interior de un tabique estanco 2, de material refractario, que separa un conducto estanco 3 en dos partes 3a y 3b. La superficie del soporte 1 del lado del conducto 3<sub>a</sub> va cubierto con una capa 4 muy delgada y estanca de una sustancia destinada a constituir el electrolito sólido de la pila por ejemplo, de un óxido mixto ternario  $ZrO_2 + CaO + MgO$ .
5. La capa 4 va cubierta a su vez con una capa porosa 5, por ejemplo, de níquel, destinada a constituir uno de los electrodos, particularmente el ánodo, formando el soporte 1, que es de acero inoxidable, el cátodo. Los dos electrodos, es decir, el soporte 1 y la capa 5, van unidos cada uno a un colector de corriente, respectivamente 5<sub>a</sub> y 1<sub>a</sub>.
10. Las capas 4 y 5 que constituyen, respectivamente, el electrolito sólido y el ánodo pueden obtenerse por métodos conocidos. Debido al hecho de que el electrolito se prepara en forma de una capa depositada en un soporte, puede ser muy delgado y tener una superficie tan grande como se desee. Como el soporte es poroso, el acceso de los gases al electrolito queda asegurado.
15. Para hacer funcionar la pila que queda descrita, es suficiente hacer circular el carburante y el comburente, por ejemplo, el propano y el aire, según las flechas F<sub>1</sub> y F<sub>2</sub>, respectivamente, por los conductos 3<sub>a</sub> y 3<sub>b</sub> a una temperatura de alrededor de 800°C.
20. Se sobrentiende que el soporte 1, el electrolito<sup>4</sup> y el electrodo 5 pueden estar constituidos por
- 25.
- 30.

22 MAY

288254

- 5 -



- otras sustancias que las indicadas en el ejemplo que precede. Así pues, el soporte 1 puede estar constituido por otro metal de transición tal como la plata, el níquel, el cobalto, etc. Es evidente que, según el metal de que esté constituido, el soporte formará uno u otro de los dos electrodos.
5. Debe hacerse observar que estos electrodos deben ser buenos conductores electrónicos, y poseer también un poder catalítico para facilitar las reacciones químicas que conducen a un cambio de las cargas eléctricas. Como ánodo se puede utilizar también, por ejemplo, hierro o cobalto y como cátodo óxido de níquel al que se añade óxido de litio.
10. En cuanto al electrolito, puede estar constituido por otros óxidos simples o mixtos que el que se ha citado en el antedicho ejemplo, tales como  $ZrO_2 + CaO$ ,  $ZrO_2 + MgO$ ,  $ZrO_2 + Y_2O_3$ ,  $ZrO_2 + Sc_2O_3$ ,  $ThO_2 + Y_2O_3$ , etc.
15. Como combustible, pueden utilizarse otros hidrocarburos que el propano, tales como el metano, y el keroseno, los alcoholes, por ejemplo, el metanol - los aldehídos particularmente el formaldehído, - o también el hidrógeno, el monóxido de carbono, el gas de agua, el amoníaco, etc.
20. Las figuras 3 y 4 representan otra forma de ejecución de la pila. El soporte 1 se efectúa en forma de un tubo en cuyo exterior van depositadas las capas 4 y 5 que constituyen, el electrolito y el ánodo, respectivamente, según se ha explicado anteriormente.
25. Por el tabique 2 también en forma de tubo,
- 30.

288254

22 MAY



- 6 -

en el que va intercalado el soporte 1, dispuesto coaxialmente al conducto cilíndrico 3, éste va separado en dos partes, una periférica  $3_g$ , la otra central  $3_p$ , destinadas a la circulación de los gases, respectivamente del carburante y del comburente.

Esta forma de ejecución de la pila permite aumentar la superficie del electrolito por la unidad de volumen.

Hay que hacer observar que como variante, el tabique 2 en el que va fijo el soporte, tanto en la primera como en la segunda forma de ejecución de la pila, puede suprimirse, yendo entonces previsto el soporte 1 de modo que solo él forme el tabique del conducto 3.

Como se ve por cuanto precede, la capa 4 que forma el electrolito sólido debe ser hermética con objeto de impedir, por una parte, que los gases, el carburante y el comburente se mezclen y, por otra parte, que un contacto entre los electrodos provoque un cortocircuito.

Ahora bien, los procedimientos utilizados por regla general, para el depósito de una capa delgada sobre un soporte, tales como los procedimientos de pulverización, de evaporación, etc., necesitan generalmente una calcinación para obtener una capa estanca. Efectuándose éste a temperaturas que exceden el punto de fusión de los metales utilizados para los electrodos de la pila, no se pueden pues utilizar estos últimos como soporte de electrolito. Resulta pues que, en el caso en que la fabricación del electrolito en forma de una capa delgada

288254<sup>22</sup>



- 7 -

necesite una calcinación, el soporte debe ser de materia refractaria, lo cual presenta el problema en cuanto al modo de conducir los dos electrodos al contacto con el electrolito, siendo este contacto indispensable para el funcionamiento de la pila.

Este problema queda resuelto por la variante de la pila según el invento que se representa en la figura 5.

El soporte poroso 11 está formado de un material cerámico, por ejemplo, óxido de circonio estabilizado. Las capas 4 y 5 que forman el electrolito y el ánodo, respectivamente, son idénticas a las de la figura 1.

La superficie del soporte 11 opuesta a la que soporta el electrolito 4, las paredes de sus poros 12 y la superficie de la capa 4 que cierra los extremos de dichos poros van cubiertas con una capa porosa 6, por ejemplo, de plata, destinada a constituir el otro de los dos electrodos, particularmente el cátodo. El ánodo y el cátodo van unidos cada uno a un colector de corriente  $5_a$  y  $6_a$ , respectivamente.

Como se observará, en esta variante de la pila, el soporte no es conductor y por consiguiente no puede servir directamente como uno de los electrodos, en el presente caso como cátodo. Este último está constituido por la capa 6 que recubre toda la superficie libre del soporte, tanto exterior como interior, con excepción de la superficie que soporta el electrolito 4. Está pues constituido indirectamente por el soporte particularmente por la superficie metálica de

288254

- 8 -

22 MAY.



éste.

5. Hay que hacer observar que el diámetro medio de los poros del soporte 11 no debe ser mucho mayor que el espesor de la capa 4, a fin de que ésta pueda soportar las fluctuaciones de presión de los gases a los cuales está sometida por cada una de sus superficies.

El funcionamiento de la pila según la variante descrita anteriormente es idéntica a la de la pila según la figura 1.

10. Es evidente que, en el área de la invención, el soporte 11 puede estar constituido por otro óxido simple o mixto, o sea, el mismo que el que constituye el electrolito, en el presente caso, el  $ZrO_2 + CaO + MgO$ , pero conteniendo una cantidad más reducida de  $CaO$  y de  $MgO$ . Esta última variante presenta como ventaja, 15. la de eliminar las tensiones mecánicas que podrían provenir de la diferencia que existe entre los coeficientes de dilatación del soporte y del electrolito.

20. La figura 6 representa una segunda forma de ejecución de la pila según la variante que afecta la forma tubular.

25. Obsérvese que la pila según el invento funciona a la presión atmosférica. Es evidente que puede funcionar también a una presión más elevada, lo cual permite aumentar la velocidad de reacción y por consiguiente la potencia de la pila.

#### NOTA

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones an-

288254



- 9 -

teriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Suiza

5. con fecha 23 de mayo de 1.962, nº 6216/62, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España:

10. "Perfeccionamientos en pilas de combustible con electrolito sólido"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Perfeccionamientos en pilas de combustible con electrolito sólido caracterizados por el hecho de que comprenden un soporte poroso que tiene una de sus caras principales cubierta con una capa delgada y estanca formando el electrolito, yendo este último revestido a su vez por una capa porosa que forma uno de los electrodos, estando constituido el otro electrodo directa o indirectamente, por el soporte, colocándose el conjunto así constituido, en el interior de un conducto de modo que separe éste, de forma hermética, en dos partes destinadas a la circulación de los gases, del carburante y del comburente respectivamente.

25. 2ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1ª, caracterizados porque el referido otro electrodo está constituido directamente por el soporte que está constituido a su vez por un metal de transición, tal como la plata, el acero inoxidable, el níquel y el cobalto.

30. 3ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación

288254



- 10 -

- ción 1ª, en las que el otro electrodo está constituido indirectamente por el soporte, caracterizados por el hecho de que este último está constituido por un material refractario, mientras que su otra superficie principal, sus poros y la superficie del electrolito que recubre estos últimos van cubiertas con una capa porosa que forma el otro electrodo.
5. 4ª.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1ª y 3ª, caracterizados por el hecho de que el diámetro medio de los poros del soporte no excede sensiblemente del espesor del electrolito.
10. 5ª.- Perfeccionamientos según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizados por el hecho de que el soporte poroso está constituido por una placa sujeta al interior del conducto de modo que forme un tabique estanco.
15. 6ª.- Perfeccionamientos según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizados por el hecho de que el soporte está constituido por un tubo dispuesto coaxilmente en el interior del conducto.
20. 7ª.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1ª y 5ª, caracterizados por el hecho de que la placa que forma el soporte poroso va encastrado en un tabique hermético que comprende el conducto.
25. 8ª.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1ª y 6ª, caracterizados por el hecho de que el tubo que forma el soporte poroso va intercalado en un tubo estanco colocado coaxilmente en el interior del conducto.
30. 9ª.- Perfeccionamientos según las reivindi-

288254<sup>2</sup>



- 11 -

caciones 1ª y 3ª, caracterizados por el hecho de que la materia refractaria es un óxido simple o mixto tales como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2 + \text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$  y  $\text{ZrO}_2 + \text{CaO} + \text{MgO}$ .

5. 10ª.- Perfeccionamientos según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizados por el hecho de que el electrolito está constituido por un óxido mixto, tal como  $\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$ ,  $\text{ZrO}_2 + \text{MgO}$  y  $\text{ZrO}_2 + \text{CaO} + \text{MgO}$ .

10. 11ª.- Perfeccionamientos según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, caracterizados por el hecho de que uno de los electrodos, particularmente el ánodo, está constituido por un metal de transición, tal como hierro, níquel, cobalto, mientras que el cátodo está constituido por plata o por un óxido mixto tal como  $\text{NiO} + \text{LiO}$ .

15. 12ª.- "Perfeccionamientos en pilas de combustible con electrolito sólido"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

20. Esta memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

22 MAY. 1963

COMPAGNIE FRANCAISE  
DE RAFFINAGE.-

J. GOMEZ ACEBO Y MOLA.  
S. R.



ESCALA VARIABLE

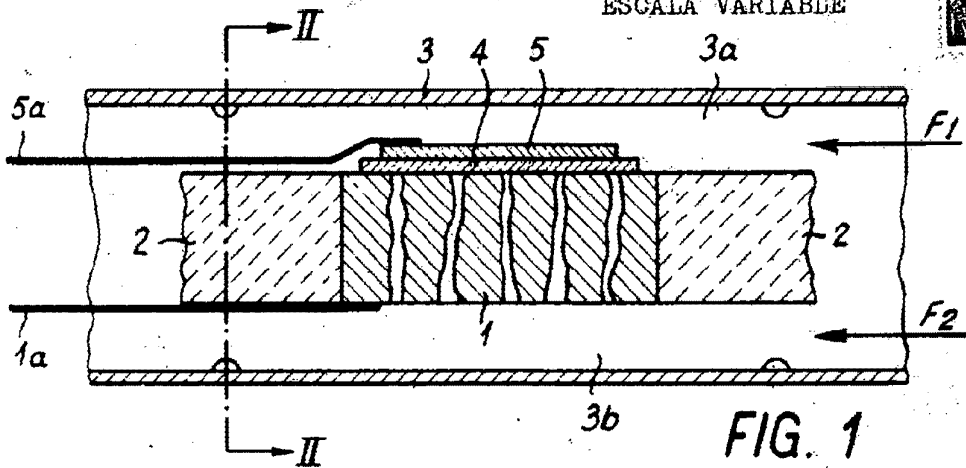


FIG. 1

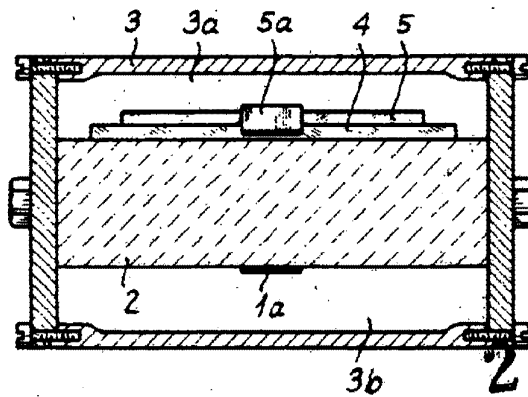


FIG. 2

288254

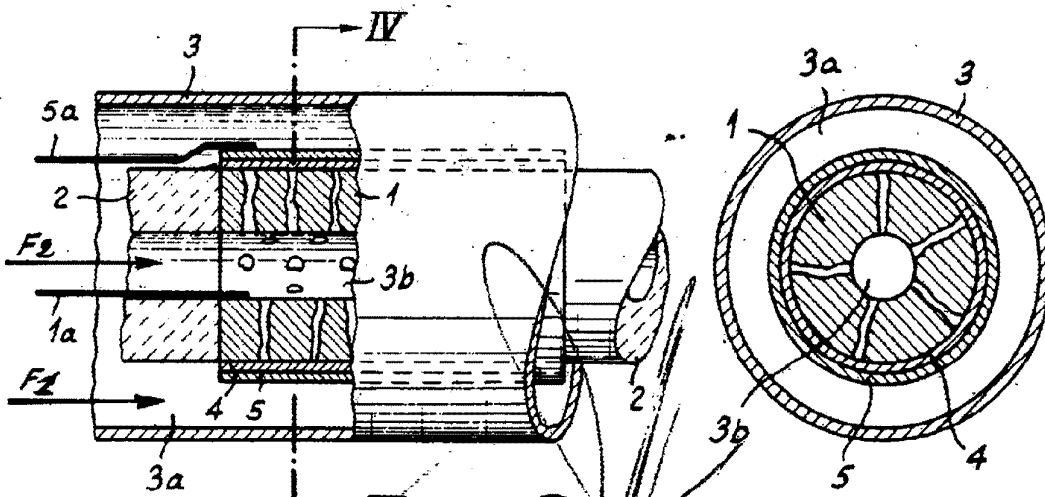


FIG. 3

FIG. 4

Madrid 22 MAY. 1963

I. GOMEZ ACÉBO Y MODI

22 MAY



ESCALA VARIABLE

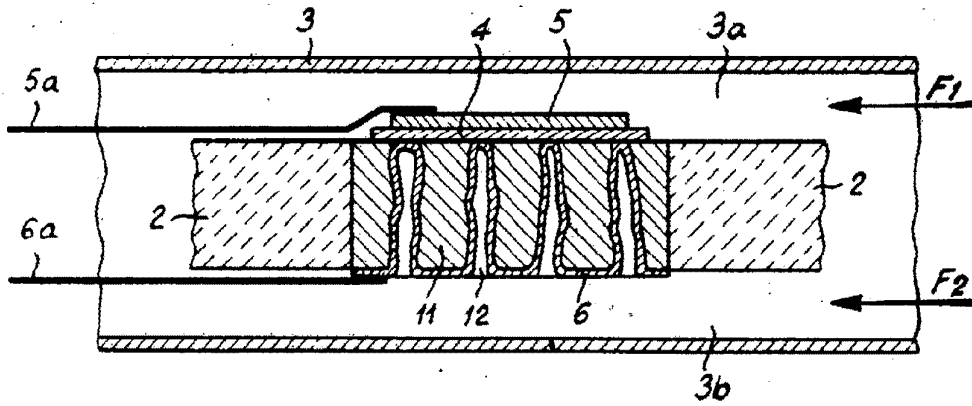


FIG. 5

288254

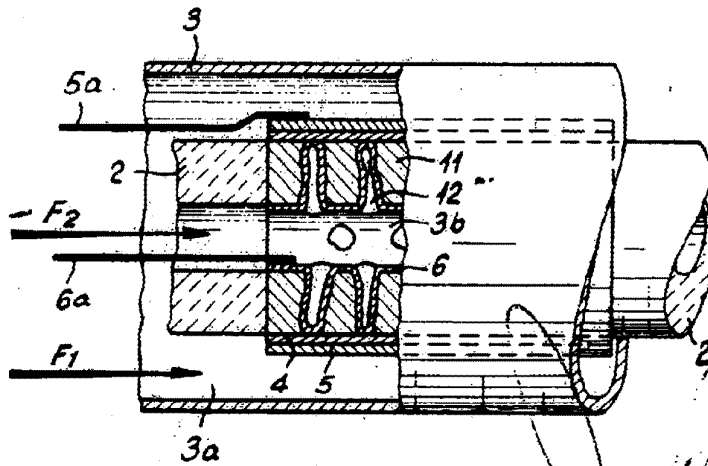


FIG. 6

Made in France 22 MAY 1963

J. GOMEZ ACEBO Y MODET