(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 411 079**

(51) Int. Cl.:

H01M 8/02	(2006.01)
H01M 8/24	(2006.01)
C03C 3/04	(2006.01)
C03C 8/24	(2006.01)
C04B 37/00	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.03.2009 E 09004225 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2013 EP 2109173**

(54) Título: **Apilamiento de pilas de combustible de óxidos sólidos, proceso para la preparación del mismo y uso de un vidrio e en él**

(30) Prioridad:

07.04.2008 DK 200800508

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.07.2013

(73) Titular/es:

TOPSOE FUEL CELL A/S (100.0%)
Nymollevej 66
2800 Kongens Lyngby, DK

(72) Inventor/es:

LARSEN, JØRGEN, GUTZON;
OLSEN, CHRISTIAN y
JENSEN, MARIE, DREJER

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 411 079 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

Apilamiento de pilas de combustible de óxidos sólidos, proceso para la preparación del mismo y uso de un vidrio E en él.

La presente invención concierne a un proceso para preparación de un apilamiento de Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos (SOFC) en el cual las unidades de pila de combustible y las placas de interconexión que constituyen el apilamiento están provistas de un sellador de vidrio que tiene un TEC significativamente menor que el resto de la pila de combustible antes de la operación. El sellador de vidrio está provisto de una hoja delgada de pasta o fibras de vidrio que tienen una composición dentro del sistema que comprende CaO-MgO-SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3. Más específicamente, la invención concierne a un apilamiento de pilas de combustible de óxidos sólidos que puede obtenerse por un proceso que comprende el uso de un sellador de vidrio con composición 50-70% en peso SiO_2, 0-20% en peso Al_2O_3, 10-50% en peso CaO, 0-10% en peso MgO, 0-2% en peso (Na_2O+K_2O), 5-10% en peso B_2O_3, y 0-5% en peso de elementos funcionales seleccionados de TiO_2, ZrO_2, F, P_2O_5, MoO_3, Fe_2O_3, MnO_2, La-Sr-Mn-O y perovskita (LSM) y combinaciones de los mismos. El sellador de vidrio es preferiblemente una hoja delgada de fibras de vidrio en la forma de vidrio E.

Una SOFC comprende un electrólito conductor de iones oxígeno, un cátodo en el cual el oxígeno se reduce y un ánodo en el cual el hidrógeno se oxida. La reacción global en una SOFC es que el hidrógeno y el oxígeno reaccionan electroquímicamente para producir electricidad, calor y agua. La temperatura de operación para una SOFC está comprendida en el intervalo de 600 a 1000ºC, a menudo 950 a 1000ºC, y más a menudo 750 a 850ºC. Una SOFC suministra durante la operación normal un voltaje generalmente inferior a 0,75 v. Las pilas de combustible se ensamblan por ello en apilamientos en los cuales las pilas de combustible se conectan eléctricamente por placas de interconexión.

Típicamente, tales pilas de combustible están compuestas de electrólito de circonia estabilizada con Y (YSZ) junto con electrodos catódico y anódico y capas de contacto con la placa interconectada conductora de los electrodos. La interconexión establece la conexión en serie entre las pilas y está provista normalmente de canales de suministro de gas para la pila de combustible. Usualmente están provistos también selladores estancos a los gases para evitar la mezcladura de aire procedente de la región catódica y combustible de la región anódica, y proporcionan también la unión apropiada de las unidades de pilas de combustible con las placas de interconexión. Los selladores son por tanto vitalmente importantes para la eficiencia, durabilidad y operación segura de los apilamientos de pilas de combustible.

Durante la operación, la SOFC está sujeta a ciclos térmicos y puede estar expuesta por tanto a esfuerzos de tracción. Si el esfuerzo de tracción excede de la resistencia a la tracción de la pila de combustible, ésta se agrietará y el apilamiento total de pilas de combustible funcionará defectuosamente. Una fuente de esfuerzo de tracción en la SOFC surge por las discrepancias entre los coeficientes de expansión térmica (TEC) de los componentes del apilamiento de pilas. La alta temperatura de operación y los ciclos térmicos de un apilamiento SOFC requieren que las placas de interconexión estén hechas de materiales que tengan un TEC similar al de las unidades de pila de combustible. En la actualidad es posible encontrar materiales adecuados para placas de interconexión que tienen sustancialmente el mismo TEC que las pilas.

Otra fuente de esfuerzo de tracción que es más difícil de evitar es el resultado de la discrepancia en TEC del sellador, a menudo un sellador de vidrio, con respecto a las placas de interconexión y las pilas en el apilamiento de pilas de combustible. Está reconocido normalmente que el coeficiente de expansión térmica (TEC) del sellador debería estar comprendido en el intervalo de $11\text{-}13\cdot10^{-6}$ K^{-1} (25-900ºC), correspondiendo por tanto al TEC de la placa de interconexión y/o la pila de combustible a fin de eliminar la formación de grietas en los componentes de las pilas de combustible. Adicionalmente, el material sellador tiene que ser estable durante un periodo de tiempo de aproximadamente 40.000 horas, sin reaccionar con los otros materiales y/o los gases del ambiente.

Un material común utilizado en los selladores estancos a los gases es vidrio de composiciones variables, habiéndose concentrado muchos trabajos en el desarrollo de composiciones de vidrio adecuadas:

El documento EP-A-1.010.675 de los mismos inventores describe cierto número de materiales selladores de vidrio adecuados para SOFC que incluyen vidrios de silicatos de óxidos alcalinos, cerámica mica-vidrio, vidrios de borosilicato/silicoborato de óxidos alcalinotérreos y silicatos alcalinotérreos de alúmina. Esta referencia da a conocer la preparación de un material sellador de vidrio basado en polvo de vidrio seco y un material de carga. El TEC del polvo de vidrio puede ser tan bajo como $7{,}5\cdot10^{-6}K^{-1}$ y, de acuerdo con ello, el material de carga se añade para aumentar el TEC en el polvo de vidrio final a fin de que el mismo coincida sustancialmente con el de las placas de interconexión y las unidades de pila de combustible que tienen TEC de $9\text{-}13\cdot10^{-6}K^{-1}$.

EP-A-1.200.371 describe una composición vitrocerámica que se proporciona como una mezcla Al_2O_3, BaO, CaO, SrO, B_2O_3 y SiO_2 dentro de intervalos específicos. El vidrio y el material vitrocerámico cristalizado (después de tratamiento térmico) exhiben TEC que varía desde $7\cdot10^{-6}K^{-1}$ a $13\cdot10^{-6}K^{-1}$. Sin embargo, se requiere una cantidad considerable de BaO en la composición vitrocerámica para obtener el alto TEC. Antes del tratamiento térmico, el

TEC del material vitrocerámico coincide sustancialmente con el de los otros componentes cerámicos sólidos (dentro de 30%).

S. Taniguchi et al. Journal of Power Sources 90 (2000) 163-169 describe el uso de una fibra cerámica de sílice/alúmina (52% en peso SiO_2, 48% en peso Al_2O_3; papel FIBERFRAX® FFX #300, Toshiba Monofrax, espesor 0,35 mm) como material sellador en pilas de combustible de óxidos sólidos. Este sellador es capaz de suprimir las grietas de electrólito en la pila de combustible, pero las propiedades selladoras son insuficientes, dado que se detectan fugas de gas próximas al material sellador.

US-A-2003/0203267 da a conocer el uso de cierres de sellado multicapa que incluyen el uso de un material de vidrio que contiene 58% SiO_2, aproximadamente 9% B_2O_3, aproximadamente 11% Na_2O, aproximadamente 6% Al_2O_3, aproximadamente 4% BaO, y ZnO, CaO y K_2O.

Es un objeto de la presente invención proporcionar un apilamiento de pilas de combustibles de óxidos sólidos que contiene un sellador estanco a los gases, que no inicia el agrietamiento en las pilas y que tiene una reactividad baja con otros componentes del apilamiento de pilas.

Es otro objeto de la invención proporcionar un apilamiento de pilas de combustible de óxidos sólidos que contiene un sellador estanco a los gases que hace posible una producción más rápida de los apilamientos con mejor tolerancia de espesor del sellador a través del apilamiento.

Es otro objeto de la invención proporcionar un apilamiento de pilas de combustible de óxidos sólidos que contiene un sellador estanco a los gases que hace posible una baja conductividad eléctrica a la temperatura de operación del apilamiento.

Estos y otros objetos se resuelven por la invención.

De acuerdo con ello, se proporciona un apilamiento de pilas de combustible de óxidos sólidos que puede obtenerse por un proceso que comprende los pasos de:

(a) formar un primer ensamblaje de apilamiento de pilas de combustible alternando al menos una placa de interconexión con al menos una unidad de pila de combustible, en el cual cada unidad de pila de combustible comprende un ánodo, un cátodo y un electrólito dispuesto entre el ánodo y el cátodo, y proporcionar un sellador de vidrio comprendido entre la placa de interconexión y cada unidad de pila de combustible, en el cual el sellador de vidrio tiene la composición: 50-70% en peso SiO_2, 0-20 en peso Al_2O_3, 10-50% en peso CaO, 0-10% en peso MgO, 0-2% en peso (Na_2O + K_2O), 5-10% en peso B_2O_3, y 0-5% en peso de elementos funcionales seleccionados de TiO_2, ZrO_2, F, P_2O_5, MoO_3, Fe_2O_3, MnO_2, La-Sr-Mn-O perovskita (LSM) y combinaciones de los mismos;
(b) convertir dicho primer ensamblaje de apilamiento de pilas de combustible en un segundo ensamblaje que tiene un sellador de vidrio de 5-100 µm de espesor por calentamiento de dicho primer ensamblaje a una temperatura de 500ºC o mayor y someter el apilamiento de pilas a una presión de carga de 2 a 20 kg/cm^2;
(c) convertir dicho segundo ensamblaje en un ensamblaje final de apilamiento de pilas de combustible por enfriamiento del segundo ensamblaje del paso (b) a una temperatura inferior a la del paso (b).

Preferiblemente, en el paso (b) la temperatura es 800ºC o mayor y la presión de carga es 2 a 10 kg/cm^2. Por tanto, en una realización preferida, se proporciona un apilamiento de pilas de combustible de óxidos sólidos que puede obtenerse por un proceso que comprende los pasos de:

(a) formar un primer ensamblaje de apilamiento de pilas de combustible alternando al menos una placa de interconexión con al menos una unidad de pila de combustible, en el cual cada unidad de pila de combustible comprende un ánodo, un cátodo y un electrólito dispuesto entre el ánodo y el cátodo, y proporcionar un sellador de vidrio comprendido entre la placa de interconexión y cada unidad de pila de combustible, en el cual el sellador de vidrio tiene la composición:
50-70% en peso SiO_2, 0-20 en peso Al_2O_3, 10-50% en peso CaO, 0-10% en peso MgO, 0-2% en peso (Na_2O + K_2O), 5-10% en peso B_2O_3, y 0-5% en peso de elementos funcionales seleccionados de TiO_2, ZrO_2, F, P_2O_5, MoO_3, Fe_2O_3, MnO_2, La-Sr-Mn-O perovskita (LSM) y combinaciones de los mismos;
(b) convertir dicho primer ensamblaje de apilamiento de pilas de combustible en un segundo ensamblaje que tiene un sellador de vidrio de 5-100 µm de espesor por calentamiento de dicho primer ensamblaje a una temperatura de 800ºC o mayor y someter el apilamiento de pilas a una presión de carga de 2 a 20 kg/cm^2;
(c) convertir dicho segundo ensamblaje en un ensamblaje final de apilamiento de pilas de combustible por enfriamiento del segundo ensamblaje del paso (b) a una temperatura inferior a la del paso (b).

En esta memoria descriptiva, los términos "sellador de vidrio" y "sellador estanco a los gases" se utilizan intercambiablemente.

El apilamiento del paso (c) puede enfriarse por ejemplo a la temperatura ambiente. Por temperatura ambiente (RT) se entiende la temperatura del ambiente a la que se prepara el primer ensamblaje de apilamiento de pilas de combustible, normalmente 20-30ºC.

Por calentamiento de dicho primer ensamblaje de apilamiento de pilas de combustible a una temperatura de 800ºC o mayor, tales como 850ºC, 900ºC, 950ºC o mayor y compresión al mismo tiempo del apilamiento de pilas con una presión de carga (presión de apriete) de 2-10 kg/cm^2, preferiblemente 4-8 kg/cm^2, es posible prensar el material sellador a fin de formar un sellador hermético y denso. Sin embargo, la presión de carga puede ser mayor que 10 kg/cm^2, por ejemplo hasta 20 kg/cm^2, tal como 14 ó 18 kg/cm^2. Preferiblemente, la temperatura en el paso (b) está comprendida en el intervalo de 800-900ºC. Sin embargo, en lugar de calentar a 800ºC o más, pueden utilizarse temperaturas inferiores, tales como temperaturas comprendidas en el intervalo de 500-800ºC, tales como 550, 600, 650, 700 ó 750ºC. La estructura de poros cerrados así obtenida hace que el sellador sea menos susceptible a fugas. El espesor resultante del sellador está comprendido en el intervalo de 5 a 100 µm, a menudo 5 a 50 µm, y más a menudo 10 a 35 µm.

En otra realización preferida, el sellador de vidrio tiene la composición:

50-75% en peso SiO_2, 0-20% en peso Al_2O_3, 15-40% en peso CaO, 0-10% en peso MgO, 0-2% en peso (Na_2O+K_2O), 5-10% en peso B_2O_3, y 0-5% en peso de elementos funcionales seleccionados de TiO_2, ZrO_2, F, P_2O_5, MoO_3, Fe_2O_3, MnO_2, La-Sr-Mn-O perovskita (LSM) y combinaciones de los mismos.

Se comprendería que la composición del sellador de vidrio puede estar exenta de Al_2O_3 (0% en peso), pero preferiblemente la misma contiene hasta 20% en peso Al_2O_3, tal como 10-15% en peso Al_2O_3. Análogamente, la composición del sellador de vidrio puede estar exenta de MgO (0% en peso), pero preferiblemente contiene hasta 10% en peso MgO, tal como 0,5-4% en peso MgO. La composición del sellador de vidrio puede estar exenta (0% en peso) de Na_2O+K_2O, pero preferiblemente contiene hasta 2% en peso Na_2O-K_2O. La composición de vidrio puede estar también exenta (0% en peso) de elementos funcionales seleccionados de TiO_2, ZrO_2, F, P_2O_5, MoO_3, Fe_2O_3, MnO_2, La-Sr-Mn-O perovskita (LSM) y combinaciones de los mismos, pero puede contener hasta 5% en peso de éstos.

Preferiblemente, el contenido de SiO_2, Al_2O_3, CaO y MgO representa 85-95% en peso o 87-97% en peso de la composición selladora de vidrio, mientras que el contenido de Na_2O+K_2O y B_2O_3 representa 5-12% en peso de la composición del sellador de vidrio, y elementos funcionales seleccionados de TiO_2, F, ZrO_2, P_2O_5, MoO_3, Fe_2O_3, MnO_2, La-Sr-Mn-O perovskita (LSM) y combinaciones de los mismos representan 0-5% en peso.

Como tal, la invención abarca el uso de vidrio con composición 50-70% en peso SiO_2, 0-20% en peso Al_2O_3, 10-50% en peso CaO, 0-10% en peso MgO, 0-2% en peso (Na_2O+K_2O), 5-10% en peso B_2O_3, y 0-5% en peso de elementos funcionales seleccionados de TiO_2, ZrO_2, F, P_2O_5, MoO_3, Fe_2O_3, MnO_2, La-Sr-Mn-O perovskita (LSM) y combinaciones de los mismos, como sellador de vidrio en apilamientos de pilas de combustible de óxidos sólidos.

En una realización particular de la invención, el sellador de vidrio es un vidrio con composición: 52-56% en peso SiO2, 12-16% en peso Al_2O_3, 16-25% en peso CaO, 0-6% en peso MgO, 0-2% en peso Na_2O+K_2O, 5-10% en peso B_2O_3, 0-1,5% en peso TiO2, 0-1% en peso F. Esta composición de vidrio corresponde a la composición del vidrio E y exhibe un coeficiente de expansión térmica de aproximadamente $5{,}4\cdot10^{-6}K^{-1}$ desde -30 a 250ºC. El TEC de la placas de interconexión es normalmente $12\text{-}13\cdot10^{-6}K^{-1}$ y para placas de interconexión hechas de Inconel 600 que contiene 18% en peso Cr, 8,1% en peso Fe y el resto Ni, el TEC puede ser tan alto como $17\cdot10^{-6}K^{-1}$. Como tal, la invención abarca también por tanto el uso de vidrio E con composición 52-56% en peso SiO2, 12-16% en peso Al_2O_3, 16-25% en peso CaO, 0-6% en peso MgO, 0-2% en peso Na_2O+K_2O, 5-10% en peso B_2O_3, 0-1,5% en peso TiO2, 0-1% en peso F como sellador de vidrio en apilamientos de pilas de combustible de óxidos sólidos.

Una composición preferida de vidrio E es 55,11% en peso SiO2, 15,85% en peso CaO, 4,20% en peso MgO, 15,34% en peso Al_2O_3, 8,80% en peso B_2O_3, 0,39% en peso Na_2O, y 0,31% en peso K_2O. Otra composición adecuada de vidrio E es 55,50% en peso SiO2, 19,80% en peso CaO, 1,80% en peso MgO, 14,00% en peso Al_2O_3, 8,00% en peso B_2O_3 y 0,90% en peso Na_2O.

Se ha encontrado que, a pesar del TEC significativamente menor del material sellador en el primer ensamblaje de apilamiento de pilas de combustible del paso (a), es posible preparar un apilamiento final de pilas de combustible en el cual el TEC de los componentes con inclusión del sellador se comporta satisfactoriamente en conjunto sin creación de fugas durante la operación normal y el sometimiento a ciclos térmicos. Parece ser que el sellador se mantiene bajo compresión durante el paso de enfriamiento (c) debido a la mayor contracción en la placa de interconexión y la pila durante esta etapa. Un cálculo basado en un modelo mecánico de fractura elástica que tiene en cuenta el carácter no lineal del coeficiente de expansión térmica utilizando un TEC de $13{,}3\cdot10^{-6}K^{-1}$ (RT-700ºC) para las placas de interconexión y las pilas, y $6\cdot10^{-6}K^{-1}$ para el sellador de vidrio de acuerdo con la invención con espesor de 11-33 µm y que forma 10% del apilamiento muestra que la tasa máxima de liberación de energía para las capas de vidrio es 20 J/m^2 que está próximo a la tasa de liberación máxima de la pila (18 J/m^2). Por tanto, no tiene lugar agrietamiento alguno de las pilas debido a la formación del sellador de vidrio muy delgado, es decir 5-100 µm y en este caso particular 11-33 µm.

En el paso de calentamiento (b), el primer ensamblaje de apilamiento de pilas de combustible se calienta más preferiblemente a 850-900ºC y se mantiene a esta temperatura durante tiempos de retención de 2 a 6 horas. Para estos tiempos de retención e incluso después de aproximadamente 10 horas, no se produce cristalización significativa alguna del sellador. Sin embargo, después de calentamiento prolongado, por ejemplo después de aproximadamente 84 horas a 850ºC, tiene lugar cristalización y el TEC del sellador aumenta sorprendentemente hasta $10 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ cuando se mide en el intervalo de 25-800ºC.

El sellador de vidrio puede cristalizar o no durante el paso de calentamiento (b) dependiendo de la temperatura y el tiempo de retención utilizado. La cristalización es inevitable durante la operación a lo largo de más de 100 horas a cualquier temperatura igual o superior a 800ºC. Por ejemplo, después de 168 horas de tratamiento térmico a 800ºC, se produce cristalización del sellador en una composición similar a la obtenida a 850ºC durante un tiempo de retención de 84 horas, dando como resultado un TEC hasta $10 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ medido en el intervalo de 25-800ºC. Las fases de cristalización del sellador, particularmente cuando se utiliza un sellador que tiene composición de vidrio E como se ha indicado arriba, es diópsido que varía en composición desde diópsido a wollastonita, anortita y cristobalita, mientras que el B_2O_3 puede permanecer en la fase vítrea. Cuando está presente MgO en el vidrio, puede cristalizar diópsido $(CaMg)Si_2O_6$ como la primera fase. La pseudowollastonita/wollastonita ($CaSiO_3$) cristaliza alrededor del núcleo de diópsido. La anortita $CaAl_2Si_2O_8$ forma una serie de soluciones sólidas con albita, $NaAlSi_3O_8$, cuando está presente Na_2O en la masa fundida. Puede estar incluida también una cantidad limitada de K_2O. El inesperadamente alto TEC del sellador cristalizado parece ser el resultado de la formación de diópsido-wollastonita (TEC aproximado $8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) y cristobalita (TEC aproximado $20 \cdot 10^{-6} K^{-1}$), que contrarrestan la presencia de la anortita de bajo TEC (TEC aproximadamente $5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$).

El sellador cristalizado impone menos esfuerzo de tracción a la pila cerámica y reduce con ello el riesgo de formación de grietas. De acuerdo con ello, el sellador tiene una mejor coincidencia con el resto de la pila de combustible, particularmente la interconexión, y el riesgo de agrietamiento de las pilas de combustible durante los ciclos térmicos se reduce adicionalmente.

A fin de asegurar una cristalización rápida del sellador, pueden añadirse elementos de nucleación tales como PT, F, TiO_2, ZrO_2, MoO_3, LSM y Fe_2O_3.

El sellador es pobre en componentes alcalinos dados por la suma Na_2O+K_2O, y está exento de BaO. Normalmente, un bajo contenido (≤ 2% en peso) de álcalis del sellador asegura una conductividad eléctrica baja. Adicionalmente, los elementos alcalinos en cantidades importantes son corrosivos para la escala de óxidos ricos en Cr de interconexiones hechas de aleaciones basadas en cromo por formación de Na_2CrO_4 que tiene un punto de fusión de 792ºC, K_2CrO_4 que tiene un punto de fusión de 976ºC, o $(Na,K)_2CrO_4$ con un punto de fusión mínimo de 752ºC. Estos componentes se vuelven movibles a 800ºC y eléctricamente conductores cuando se opera a esta temperatura. El BaO alcalinotérreo utilizado en la técnica anterior para aumentar el TEC puede ser también corrosivo para la escala de óxidos de Cr formando $BaCrO_4$ que puede generar grietas de desprendimiento.

En otra realización de la invención, el sellador de vidrio en el paso (a) se proporciona como una hoja de fibras de vidrio.

Como se utiliza en esta memoria, el término "hoja de fibras de vidrio" define una capa de 0,10 a 1,0 mm de espesor de fibras de vidrio aplicada en el paso (a) y que corresponde a una capa de sellador densa de 5 a 100 µm de espesor después del tratamiento de acuerdo con la invención. La hoja de fibras de vidrio es preferiblemente papel de fibras de vidrio, más preferiblemente papel de vidrio E tal como papel de fibras de vidrio que contiene o está cargado con fibras en una cantidad que varía desde 20 a 200 g/m^2, preferiblemente 30 a 100 g/m^2, tal como 50 a 100 g/m^2.

Preferiblemente, la hoja de fibras de vidrio contiene fibras en una cantidad de 100 a 200 g/m^2 con respecto a la unidad de pila y 20 a 50 ó 60 g/m^2 con respecto a la placa de interconexión. Más preferiblemente, la hoja de fibras de vidrio contiene fibras en una cantidad de 70-100 g/m^2, tal como 100 g/m^2 con respecto a la pila y 30-60 g/m^2, tal como 50 g/m^2 con respecto a la placa de interconexión, lo que corresponde a una capa de sellado densa de aproximadamente 40 y 20 µm de espesor después del tratamiento de acuerdo con la invención. Muy preferiblemente, la hoja de fibras de vidrio es papel de vidrio E y contiene fibras en una cantidad de 70-100 g/m^2, tal como 100 g/m^2 con respecto a la pila y 30-60 g/m^2, tal como 50 g/m^2 con respecto a la placa de interconexión, lo que corresponde aproximadamente a una capa de sellado densa de aproximadamente 40 y 20 µm de espesor después del tratamiento de acuerdo con la invención. Más específicamente, la utilización por ejemplo de 80 g/m^2 con respecto a la pila da como resultado un espesor de sellador de aproximadamente 30 µm, y 30 g/m^2 con respecto a la interconexión da como resultado un espesor de aproximadamente 10 µm. Por proporcionar diferentes espesores de la hoja de fibras de vidrio con respecto a la pila y con respecto a la placa de interconexión, se consigue un sellado excelente del apilamiento SOFC resultante.

La provisión del sellador como una hoja de fibras de vidrio, por ejemplo como una empaquetadura de fibras de vidrio, tal como fibras de vidrio E, da como resultado una tolerancia de espesor mejorada en comparación con los apilamientos de pilas de combustible en los cuales el sellador se proporciona en forma de polvo. El espesor del sellador en el apilamiento final de pilas de combustible de 5-100 µm, preferiblemente 5-50 µm, se mantiene dentro de un intervalo estrecho especificado tal como ± 5 µm. Así, las disparidades en el espesor del sellador entre las

unidades de pilas de combustible del apilamiento final de pilas de combustible se eliminan o al menos se reducen significativamente, comparadas con apilamientos de pilas de combustible en los cuales el sellador se proporciona por pulverización o deposición convencional de una suspensión espesa o pasta preparada a partir de, v.g., polvo. Adicionalmente, la provisión del sellador en el paso (a) como una hoja de fibras de vidrio hace posible que el apilamiento de pilas de combustible de óxidos sólidos que comprende el sellador pueda producirse por simple estampación de bandas de fibras de vidrio E disponibles comercialmente sin recurrir a alternativas mucho más costosas tales como la implementación de pasos de proceso relacionados con la producción de polvo de vidrio para dar una suspensión espesa o una pasta a fin de formar el sellador, o la adición de material de carga para aumentar el TEC del sellador.

La hoja de fibras de vidrio puede proporcionarse como fibras de vidrio E picadas tales como vidrio E comercial en forma de hojas de 0,10-1,0 mm, preferiblemente 0,3-1,0 mm de espesor, correspondiente a un espesor del sellador en el apilamiento final de pilas de combustible de 5-50 µm, a menudo 10-40 µm, más a menudo 10-35 µm, tal como 20 µm y particularmente 11-33 µm. La hoja de fibras de vidrio E está disponible comercialmente (v.g. vidrio E de 50-100 g/m^2) y representa una solución sencilla y económica al problema de proporcionar selladores apropiados en apilamientos de pilas de combustible, es decir selladores que durante la operación reprimen el agrietamiento de las pilas de combustible, que son estancos a los gases, que proporcionan aislamiento eléctrico de la pila y que presentan una reactividad baja con las placas de interconexión. Cuando se utiliza vidrio E como el material de vidrio de partida, este vidrio E se proporciona también preferiblemente como una hoja de fibras de vidrio, tal como papel de fibras de vidrio E. Dado que el vidrio E puede suministrarse como rollos de fibras de vidrio, la forma del sellador con los orificios correspondientes para el paso separado de combustible u oxidante puede proporcionarse eficiente y fácilmente, por métodos simples de estampación.

En otra realización adicional, el sellador en el paso (a) se carga con material de carga en la forma de MgO, polvo de acero, cuarzo, leucita y combinaciones de los mismos. El alto TEC del material de carga hace posible tener un sellador de vidrio compuesto con un TEC correspondiente al de la placa de interconexión, es decir 12-13 $\cdot 10^{-6}K^{-1}$.

En otra realización, el sellador de vidrio es una pasta formada por mezcla de un polvo de vidrio que tiene la composición indicada en la reivindicación 1 con un aglomerante y un disolvente orgánico. La pasta se utiliza para impresión con tamiz o como una pasta para utilizar en un dosificador a fin de fabricar un sellador.

El polvo de vidrio puede mezclarse con una carga en forma de MgO, polvo de acero, cuarzo, leucita y combinaciones de los mismos a fin de producir un vidrio que tenga TEC de 12-13 $\cdot 10^{-6}K^{-1}$.

Una vez más, y con indiferencia de si el vidrio se proporciona como una hoja de fibras de vidrio o como una pasta, es posible por la invención convertir el material de fibras de vidrio de partida en un sellador de vidrio delgado, es decir 5-100 µm, a menudo 5-50 µm, preferiblemente 11-33 µm, en el apilamiento final de pilas de combustible que es denso y por tanto estanco a los gases, es decir hermético. Esto es sumamente deseable, dado que un sellador hermético sirve para prevenir la mezcladura del combustible en el ánodo y el oxidante en el cátodo en unidades de pilas de combustible adyacentes. La hermeticidad parece ser el resultado de una coalescencia completa entre las fibras individuales exprimidas juntas por la carga ejercida sobre el apilamiento de pilas durante el paso de calentamiento (b) y el uso de una temperatura durante este paso que a menudo es al menos igual al punto de reblandecimiento del sellador de vidrio (superior a 800ºC). Con ello se obtiene una estructura de poros cerrados o un vidrio denso. La temperatura de reblandecimiento relativamente alta del sellador (superior a aproximadamente 800ºC) hace posible que el sellador mantenga una viscosidad alta, tal como 10^9-10^{11} Pa-s a las temperaturas de operación del apilamiento de pilas de combustible, por ejemplo a 750-800ºC.

Fig. 1 muestra una ventana de 21 ciclos térmicos registrados durante la operación de un apilamiento de 10 pilas preparado de acuerdo con la invención con un periodo total de 26 días (unidades de 2 días).

Fig. 2 muestra el perfil de OCV (voltaje en circuito abierto) en términos de valores medios a lo largo de un periodo de 40 días (unidades de 5 días).

Ejemplo 1:

Una pila de 300 µm de espesor soportada en el ánodo con alimentación interna y orificios de agotamiento tiene capas de contacto sin máscara en las áreas del colector a fin de minimizar la fuga a través de estas estructuras porosas. Un marco de empaquetadura metálica cubierto con papel de fibra de vidrio E estampado y de igual forma por ambos lados está dispuesto a ambos lados de la pila de tal manera que el aire procedente de los orificios del colector se deja pasar sobre el cátodo y el gas combustible se deja pasar sobre el lado del ánodo. Por encima y por debajo del ensamblaje de la pila y la empaquetadura está dispuesta una placa de interconexión con los orificios del colector. El papel de vidrio E contiene fibras en una cantidad de 100 g/m^2 con respecto a la pila y 50 g/m^2 con respecto a la placa de interconexión correspondientes, respectivamente, a una capa densa de 40 y 20 µm de espesor después de tratamiento de acuerdo con la invención a temperaturas de aproximadamente 880ºC y presión de carga de aproximadamente 6 kg/cm^2. Construyendo un apilamiento con 5 pilas, se ha medido una fuga de cruzamiento entre los lados del ánodo y el cátodo a RT hasta tan baja como 0,05 y 0,09% en dos apilamientos después de un ciclo térmico completo. Con cromatografía de gases utilizando pasos de 2x concentración de N_2 en

oxígeno en el lado catódico y midiendo la concentración molar de N_2 en el lado anódico durante la operación con la misma presión de gas en los lados anódico y catódico, se obtuvo una duplicación del tanto por ciento molar de N_2 en el ánodo de cada paso, demostrando que existe una fuga y que la misma está impulsada por difusión, debido presumiblemente a la difusión a través de las estructuras porosas de la pila (principalmente el soporte del ánodo). El aumento de la presión de gas en el lado catódico no tenía efecto alguno sobre la fuga de cruzamiento en el lado anódico.

Los espectros XRD del vidrio E muestran la presencia de wollastonita, $CaSiO_3$ (diópsido), $(Ca,Mg)SiO_3$ se ajustan también al espectro y su presencia depende del contenido de MgO del vidrio) junto con anortita ($CaAl_2Si_2O_8$, que puede contener hasta 10% molar de $CaAlSi_3O_8$) y cristobalita (SiO_2).

El sometimiento a ciclos térmicos 21 veces durante la operación o la retirada de un apilamiento de 10 pilas a otras instalaciones de test (Fig. 1) no tiene efecto significativo alguno sobre la fuga de cruzamiento entre el lado del combustible y el lado del aire de las pilas, como puede verse en el OCV (voltaje en circuito abierto) (Fig. 2). El perfil plano de OCV de Fig. 2, muestra que la invención hace posible preparar por medios simples (uso de papel de fibras de vidrio E como precursor del sellador de vidrio) un apilamiento final de pilas de combustible en el cual los componentes del apilamiento con inclusión del sellador funcionan satisfactoriamente juntos sin creación de fugas durante la operación normal y el sometimiento a ciclos térmicos. Adicionalmente, no tiene lugar reacción de deterioro alguna entre la capa de óxido y el vidrio E.

Se obtienen perfiles OCV planos similares en los ejemplos subsiguientes:

Ejemplo 2:

Como en el Ejemplo 1, pero el sellador de vidrio E se infiltra (por recubrimiento de inmersión o pulverización) o con una suspensión espesa que contiene 20-50% en volumen de granos de MgO de tamaño 1-5 µm, 3% de PVA y 67% en volumen de etanol.

Ejemplo 3:

Como en el Ejemplo 2, donde la suspensión espesa contiene 20-50% en volumen de polvo AISI 316 L de 1-3 µm.

Ejemplo 4:

Como en el Ejemplo 2: donde la suspensión espesa contiene 20-50% en volumen de leucita.

Ejemplo 5:

Se produce el vidrio E por mezcla en seco de los óxidos en un molino de bolas para dar la composición siguiente, en un molino de bolas y fusión de la mixtura en un crisol de Pt a 1500ºC durante 2 horas. El crisol se enfría luego rápidamente en agua o N_2 líquido seguido por trituración y molienda de la muestra hasta un tamaño de grano de < 10 µm. Se prepara luego una pasta que es adecuada para uso en un dosificador o como una pasta para impresión con tamiz.

	% en peso
SiO2	55,11
CaO	15,85
MgO	4,20
Al_2O_3	15,34
B_2O_3	8,80
Na_2O	0,39
K_2O	0,31
	100,00

Ejemplo 6:

Se produce el vidrio E con la composición siguiente por una ruta sol-gel: se mezclan 92,4 g de sol de sílice al 30% en peso (Ludox) con 9,29g B_2CaO_4 + 6,68g $Ca(NO_3)_2*4H_2O$ + 25,75g Al $(NO_3)3*9H_2O$ + 5,73g $Mg(NO_3)_2*6H_2O$ + 0,53g Na_2CO_3. La mixtura forma un gel que, por calcinación a 730ºC, forma un vidrio con cristales diminutos de wollastonita y cristobalita de acuerdo con XRD. El vidrio se tritura fácilmente y se muele a un tamaño específico. El gel se utiliza con pintura o pasta para un dosificador o para impresión con tamiz.

	% en peso
SiO2	55, 50

CaO	19, 80
MgO	1, 80
Al_2O_3	14, 00
B_2O_3	8, 00
Na_2O	0, 90
K_2O	0, 00
	100, 00

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar un apilamiento de pilas de combustible de óxidos sólidos, **caracterizado porque** comprende los pasos siguientes:

(a) formar un primer ensamblaje de apilamiento de pilas de combustible alternando al menos una placa de interconexión con al menos una unidad de pila de combustible, en el cual cada unidad de pila de combustible comprende un ánodo, un cátodo y un electrólito dispuesto entre el ánodo y el cátodo, y proporcionar un sellador de vidrio comprendido entre la placa de interconexión y cada unidad de pila de combustible, en el cual el sellador de vidrio tiene la composición:

50-70% en peso SiO_2, 0-20 en peso Al_2O_3, 10-50% en peso CaO, 0-10% en peso MgO, 0-2% en peso (Na_2O + K_2O), 5-10% en peso B_2O_3, y 0-5% en peso de elementos funcionales seleccionados de TiO_2, ZrO_2, F, P_2O_5, MoO_3, Fe_2O_3, MnO_2, La-Sr-Mn-O perovskita (LSM) y combinaciones de los mismos;

(b) convertir dicho primer ensamblaje de apilamiento de pilas de combustible en un segundo ensamblaje que tiene un sellador de vidrio de 5-100 µm de espesor por calentamiento de dicho primer ensamblaje a una temperatura de 800ºC o mayor y someter el apilamiento de pilas a una presión de carga de 2 a 10 kg/cm^2;

(c) convertir dicho segundo ensamblaje en un ensamblaje final de apilamiento de pilas de combustible por enfriamiento del segundo ensamblaje del paso (b) a una temperatura inferior a la del paso (b).

2. Apilamiento de pilas de combustible de óxidos sólidos, **caracterizado porque** se prepara por un proceso según la reivindicación 1.

3. Apilamiento de pilas de combustible de óxidos sólidos según la reivindicación 2, **caracterizado porque** el contenido de SiO_2, Al_2O_3, CaO y MgO representa 85-95% en peso de la composición selladora de vidrio, el contenido de Na_2O+K_2O y B_2O_3 representa 5-12% en peso de la composición selladora de vidrio y elementos funcionales seleccionados de TiO_2, F ZrO_2, P_2O_5, MoO_3, Fe_2O_3, MnO_2 y La-Sr-Mn-O perovskita (LSM) y combinaciones de los mismos representan 0-5% en peso.

4. Apilamiento de pilas de combustible de óxidos sólidos según la reivindicación 2 ó 3, **caracterizado porque** el sellador de vidrio es un vidrio que tiene la composición: 52-56% en peso SiO2, 12-16% en peso Al_2O_3, 16-25% en peso CaO, 0-6% en peso MgO, 0-2% en peso Na_2O+K_2O, 5-10% en peso B_2O_3, 0-1,5% en peso TiO2 y 0-1% en peso F.

5. Apilamiento de pilas de combustible de óxidos sólidos según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, **caracterizado porque** el sellador de vidrio en el paso (a) del proceso se proporciona como una hoja de fibras de vidrio.

6. Apilamiento de pilas de combustible de óxidos sólidos según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, **caracterizado porque** la hoja de fibras de vidrio contiene fibras en una cantidad de 50-100 g/m^2 con respecto a la pila y 20-50 g/m^2 con respecto a la placa de interconexión.

7. Apilamiento de pilas de combustible de óxidos sólidos según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, **caracterizado porque** el sellador de vidrio en el paso (a) del proceso se carga con un material de carga en forma de MgO, polvo de acero, cuarzo, leucita y combinaciones de los mismos.

8. Apilamiento de pilas de combustible de óxidos sólidos según la reivindicación 2, **caracterizado porque** el sellador de vidrio es una pasta formada por mezcladura de un polvo de vidrio que tiene la composición: 50-70% en peso SiO2, 0-20% en peso Al_2O_3, 10-50% en peso CaO, 0-10% en peso MgO, 0-2% en peso (Na_2O + K_2O), 5-10% en peso B_2O_3, y 0-5% en peso de elementos funcionales seleccionados de TiO_2, ZrO_2, F, P2O_5, MoO_3, Fe_2O_3, MnO_2, La-Sr-Mn-O perovskita (LSM) y combinaciones de los mismos con un aglomerante y un disolvente orgánico, y porque el sellador de vidrio en el apilamiento final de pilas de combustible tiene un espesor de 5-100 µm.

9. Apilamiento de pilas de combustible de óxidos sólidos según la reivindicación 8, **caracterizado porque** el polvo de vidrio está mezclado con un material de carga en forma de MgO, polvo de acero, cuarzo, leucita y combinaciones de los mismos.

10. Uso de un vidrio E con la composición 52-56% en peso SiO_2, 12-16% en peso Al_2O_3, 16-25% en peso CaO, 0-6% en peso MgO, 0-2% en peso Na_2O+K_2O, 5-10% en peso B_2O_3, 0-1,5% en peso TiO_2 y 0-1% en peso F como sellador de vidrio con un espesor de 5-100 µm en apilamientos de pilas de combustible de óxidos sólidos.

11. Uso según la reivindicación 10, en el cual el vidrio se proporciona como una hoja de fibras de vidrio.

12. Uso según la reivindicación 11, en el cual la hoja de fibras de vidrio contiene fibras en una cantidad de 50-100 g/m^2 con respecto a la pila y 20-50 g/m^2 con respecto a la placa de interconexión.

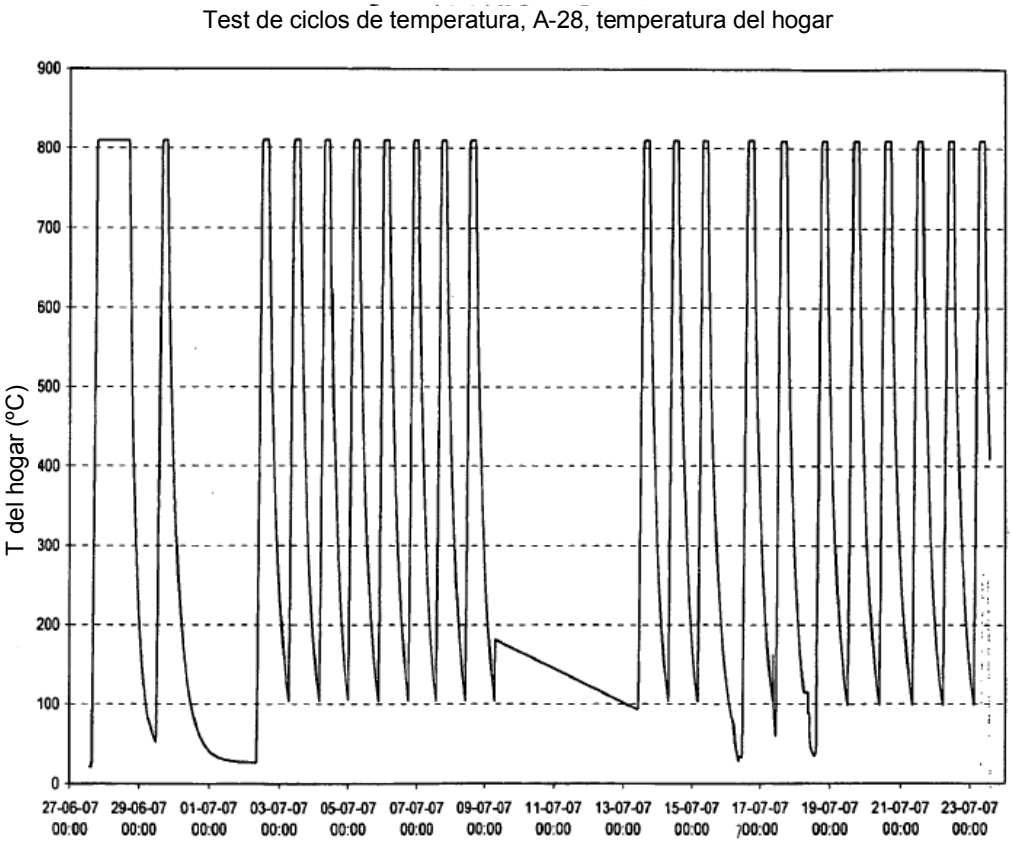
Test de ciclos de temperatura, A-28, temperatura del hogar
T del hogar (ºC)
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
27-06-07 00:00
29-06-07 00:00
01-07-07 00:00
03-07-07 00:00
05-07-07 00:00
07-07-07 00:00
09-07-07 00:00
11-07-07 00:00
13-07-07 00:00
15-07-07 00:00
17-07-07 00:00
19-07-07 00:00
21-07-07 00:00
23-07-07 00:00

FIG. 1

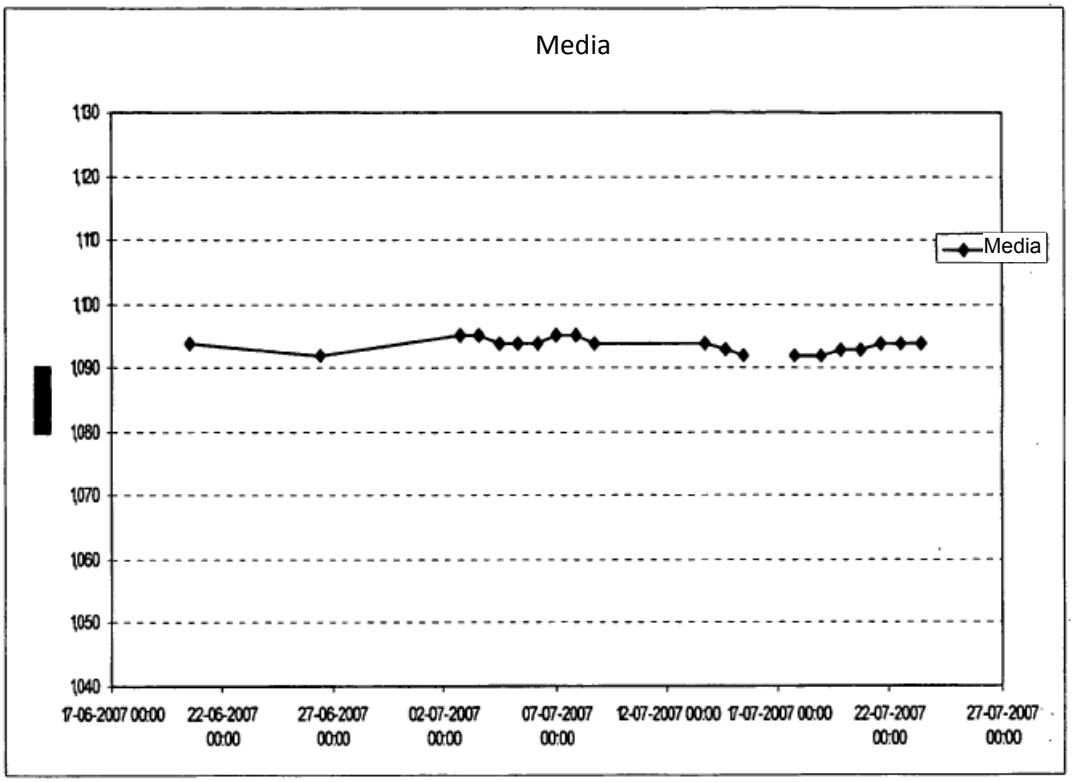
Media
1,130
1,120
1,110
1,100
1,090
1,080
1,070
1,060
1,050
1,040
Media
17-06-2007 00:00
22-06-2007 00:00
27-06-2007 00:00
02-07-2007 00:00
07-07-2007 00:00
12-07-2007 00:00
17-07-2007 00:00
22-07-2007 00:00
27-07-2007 00:00

FIG. 2