

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 423 589**

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: **05.03.2010 E 10002283 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2013 EP 2228858**

54 Título: **Apilamiento de pilas de combustible**

30 Prioridad:

13.03.2009 DK 200900359

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

23.09.2013

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 2 423 589 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.

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 $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. 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 $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$, 0-10% en peso B_2O_3 , preferiblemente 3-6% 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 , perovskita La-Sr-Mn-O (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 1000°C, a menudo 950 a 1000°C, y más a menudo 750 a 850°C. Una SOFC suministra durante la operación normal un voltaje de aproximadamente 0,75 v. Las pilas de combustible se ensamblan por ello en apilamientos en los cuales las pilas de combustible están conectadas 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 de interconexión 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 proporcionar 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 se somete 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. Hoy en día 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 consecuencia 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 $11\text{-}13\cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ (25-900°C), 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 enfocada gran cantidad de trabajo 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, materiales cerámicos 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 $7,5\cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 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 $9\text{-}13\cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$.

EP-A-1.200.371 describe una composición vitrocerámica que se proporciona como una mezcla de 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 TECs que varían desde $7\cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ a $13\cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$. 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%).

5 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 SiO₂, 48% en peso Al₂O₃; 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 electrolito 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% SiO₂, aproximadamente 9% B₂O₃, aproximadamente 11% Na₂O, aproximadamente 6% Al₂O₃, aproximadamente 4% BaO, y ZnO, CaO y K₂O.

10 Es un objeto de la presente invención proporcionar un apilamiento de pilas de combustible 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.

15 Es otro objeto adicional 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.

20 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:

25 (a) formar un primer ensamblaje de apilamiento de pilas de combustible por alternancia de 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 electrolito dispuesto entre el ánodo y el cátodo, y proporcionar un sellador de vidrio intercalado 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 SiO₂, 0-20 en peso Al₂O₃, 10-50% en peso CaO, 0-10% en peso MgO, 0-6% en peso (Na₂O + K₂O), 0-10% en peso B₂O₃, y 0-5% en peso de elementos funcionales seleccionados de TiO₂, ZrO₂, F, P₂O₅, MoO₃, Fe₂O₃, MnO₂, perovskita La-Sr-Mn-O (LSM) y combinaciones de los mismos;

30 (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 500°C o mayor y someter el apilamiento de pilas a una presión de carga de 2 a 20 kg/cm²;

35 (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, el sellador de vidrio contiene 3-6% en peso de B₂O₃.

Preferiblemente, en el paso (b) la temperatura es 800°C o mayor y la presión de carga es 2 a 10 kg/cm². 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:

40 (a) formar un primer ensamblaje de apilamiento de pilas de combustible por alternancia de 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 electrolito dispuesto entre el ánodo y el cátodo, y proporcionar un sellador de vidrio intercalado entre la placa de interconexión y cada unidad de pila de combustible, en el cual el sellador de vidrio tiene la composición:

45 50-70% en peso SiO₂, 0-20 en peso Al₂O₃, 10-50% en peso CaO, 0-10% en peso MgO, 0-6% en peso (Na₂O + K₂O), 0-10% en peso B₂O₃, preferiblemente 3-6% en peso B₂O₃ y 0-5% en peso de elementos funcionales seleccionados de TiO₂, ZrO₂, F, P₂O₅, MoO₃, Fe₂O₃, MnO₂, perovskita La-Sr-Mn-O (LSM) y combinaciones de los mismos;

50 (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 800°C o mayor y someter el apilamiento de pilas a una presión de carga de 2 a 10 kg/cm²;

(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).

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

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 20-30°C.

5 Por calentamiento de dicho primer ensamblaje de apilamiento de pilas de combustible a una temperatura de 800°C o mayor, tal como 850°C, 900°C, 950°C o mayor y compresión al mismo tiempo del apilamiento de pilas con una presión de carga (presión de apriete) de 2-10 kg/cm², preferiblemente 4-8 kg/cm², 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/cm², por ejemplo hasta 20 kg/cm², tal como 14 ó 18 kg/cm². Preferiblemente, la temperatura en el paso (b) está comprendida en el intervalo de 800-900°C. Sin embargo, en lugar de calentar a 800°C o más, pueden utilizarse 10 temperaturas inferiores, tales como temperaturas comprendidas en el intervalo de 500-800°C, tales como 550, 600, 650, 700 ó 750°C. 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:
15 50-65% en peso SiO₂, 0-20% en peso Al₂O₃, 15-40% en peso CaO, 0-10% en peso MgO, 0-6% en peso (Na₂O+K₂O), 3-6% en peso B₂O₃, y 0-5% en peso de elementos funcionales seleccionados de TiO₂, ZrO₂, F, P₂O₅, MoO₃, Fe₂O₃, MnO₂, perovskita La-Sr-Mn-O (LSM) y combinaciones de los mismos.

Se comprendería que la composición del sellador de vidrio puede estar exenta de Al₂O₃ (0% en peso), pero preferiblemente la misma contiene hasta 20% en peso Al₂O₃, tal como 10-15% en peso Al₂O₃. Análogamente, la 20 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 Na₂O+K₂O, pero preferiblemente contiene hasta 6% en peso Na₂O-K₂O, más preferiblemente hasta 2% en peso Na₂O y nada de K₂O (0% en peso K₂O), muy preferiblemente 0,25-2% en peso Na₂O y nada de K₂O. La 25 composición de vidrio puede estar exenta (0% en peso) de B₂O₃, pero puede contener una proporción tan alta como 6% en peso o 10% en peso. La composición de vidrio puede estar también exenta (0% en peso) de elementos funcionales seleccionados de TiO₂, ZrO₂, F, P₂O₅, MoO₃, Fe₂O₃, MnO₂, perovskita La-Sr-Mn-O (LSM) y combinaciones de los mismos, pero puede contener hasta 5% en peso de éstos.

Preferiblemente, el contenido de SiO₂, Al₂O₃, CaO y MgO representa 85-95% en peso o 87-97% en peso de la 30 composición selladora de vidrio, mientras que el contenido de Na₂O+K₂O y B₂O₃ representa 3-8% en peso de la composición del sellador de vidrio, y elementos funcionales seleccionados de TiO₂, F, ZrO₂, P₂O₅, MoO₃, Fe₂O₃, MnO₂, perovskita La-Sr-Mn-O (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 SiO₂, 0-20% en peso Al₂O₃, 10-50% 35 en peso CaO, 0-10% en peso MgO, 0-6% en peso (Na₂O+K₂O), 0-10% en peso B₂O₃, preferiblemente 3-6% en peso B₂O₃, y 0-5% en peso de elementos funcionales seleccionados de TiO₂, ZrO₂, F, P₂O₅, MoO₃, Fe₂O₃, MnO₂, perovskita La-Sr-Mn-O (LSM) y combinaciones de los mismos, como sellador de vidrio en apilamientos de pilas de combustible de óxidos sólidos.

Más específicamente, la invención abarca también el uso de un vidrio con composición: 0-1,5% en peso TiO₂, 0-1% 40 en peso F como sellador de vidrio en apilamientos de pilas de combustible de óxidos sólidos.

Un vidrio preferido es vidrio-E con la composición 52-62% en peso SiO₂, 10-15% en peso Al₂O₃, 18-25% en peso 40 CaO, 0,5-4% en peso MgO, 0,25-2% en peso Na₂O, 3,5-5,5% en peso B₂O₃, que corresponde al vidrio-E con bajo contenido de boro que se describe en la patente US No. 7.022.634. La invención abarca por tanto también el uso de vidrio-E con la composición 52-62% en peso SiO₂, 10-15% en peso Al₂O₃, 18-25% en peso CaO, 0,5-4% en peso MgO, 0,25-2% en peso Na₂O, 3,5-5,5% en peso B₂O₃ como sellador de vidrio en apilamientos de pilas de combustible de óxidos sólidos.

45 Otro vidrio preferido es vidrio-E con la composición 52-62% en peso SiO₂, 12-16% en peso Al₂O₃, 16-25% en peso CaO, 0-5% en peso MgO, 0-2% en peso (Na₂O + K₂O), 0-10% en peso B₂O₃, 0-1,5% en peso TiO₂, 0,05-0,8% en peso Fe₂O₃, 0-1,0% en peso de fluoruro, que corresponde a vidrio-E de acuerdo con la designación del estándar ASTM D 578-05. La invención abarca por tanto también el uso de vidrio-E con la composición 52-62% en peso SiO₂, 12-16% en peso Al₂O₃, 16-25% en peso CaO, 0-5% en peso MgO, 0-2% en peso (Na₂O + K₂O), 0-10% en peso 50 B₂O₃, 0-1,5% en peso TiO₂, 0,05-0,8% en peso Fe₂O₃, 0-1,0% en peso de fluoruro como sellador de vidrio en apilamientos de pilas de combustible de óxidos sólidos.

Se ha encontrado que, a pesar del TEC significativamente menor del material sellador en el primer ensamblaje de 55 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 globalmente de modo satisfactorio 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 13,3·10⁻⁶K⁻¹ (RT-700°C)

para las placas de interconexión y las pilas, y $6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 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 (11-33 μm).

- 5 En el paso de calentamiento (b), el primer ensamblaje de apilamiento de pilas de combustible se calienta más preferiblemente a 850-900°C 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 850°C, tiene lugar cristalización y el TEC del sellador aumenta sorprendentemente hasta $10 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ cuando se mide en el intervalo de 25-800°C.

10 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 800°C. Por ejemplo, después de 168 horas de tratamiento térmico a 800°C, se produce cristalización del sellador con una composición similar a la obtenida a 850°C durante un tiempo de retención de 84 horas, dando como resultado un TEC hasta $10 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ medido en el intervalo de 25-800°C. Las fases de cristalización del sellador, particularmente cuando se utiliza un sellador que tiene composición de vidrio-E como se ha indicado arriba, es dióxido que varía en composición desde dióxido a wollastonita, anortita y cristobalita, mientras que el B_2O_3 puede mantenerse en la fase vítrea. Cuando está presente MgO en el vidrio, puede cristalizar dióxido $(\text{CaMg})\text{Si}_2\text{O}_6$ como la primera fase. La pseudowollastonita/wollastonita (CaSiO_3) cristaliza alrededor del núcleo de dióxido. La anortita $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ forma una serie de soluciones sólidas con albita, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, cuando está presente Na_2O en la masa fundida. Puede estar incluida también una cantidad limitada de K_2O . El inesperadamente alto TEC en el sellador cristalizado parece ser el resultado de la formación del dióxido-wollastonita (TEC aproximado $8 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) y cristobalita (TEC aproximado $20 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$), que contrarrestan la presencia de la anortita de bajo TEC (TEC aproximadamente $5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$).

- 25 El sellador cristalizado impone menos esfuerzo de tracción a la pila cerámica y reduce por tanto 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.

30 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 .

35 El sellador es pobre en componentes alcalinos dados por la suma $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, y está exento de BaO. Normalmente, se desea un bajo contenido ($\leq 2\%$ en peso) de álcalis del sellador, dado que ello asegura una conductividad eléctrica baja. Adicionalmente, los elementos alcalinos en cantidades importantes son corrosivos para la capa 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 792°C, K_2CrO_4 que tiene un punto de fusión de 976°C, o $(\text{Na},\text{K})_2\text{CrO}_4$ con un punto de fusión mínimo de 752°C. Estos componentes se vuelven móviles a 800°C y eléctricamente conductores cuando se opera a esta temperatura.

40 No obstante, puede ser necesario un mayor contenido de Na_2O o K_2O en el sellador de vidrio a fin de operar a temperaturas más próximas a 800 °C, dado que el álcali tiende a reducir la temperatura de reblandecimiento del vidrio. El BaO alcalinotérreo utilizado en la técnica anterior para aumentar el TEC puede ser también corrosivo para la capa 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.

45 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 fibra de vidrio, más preferiblemente papel de vidrio-E tal como papel de fibra 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 .

50 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.

5 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 y/o en forma de pasta. El espesor del sellador en el apilamiento final de pilas de combustible de 5-100 μm , preferiblemente 5-50 μm , más preferiblemente 10-40 μm , se mantiene dentro de un intervalo estrecho especificado tal como $\pm 5 \mu\text{m}$. Así, las disparidades en el espesor del sellador entre las unidades de pilas de combustible a través 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 papel de fibra de vidrio-E disponible comercialmente sin recurrir a alternativas mucho más costosas tales como la implementación de pasos de proceso conectados con la producción de polvo de vidrio en 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.

20 La hoja de fibras de vidrio puede proporcionarse como fibras picadas de vidrio-E 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 . Las hojas de fibras de vidrio-E están disponibles comercialmente (v.g. vidrio-E de 50-100 g/m^2) y su utilización 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 fibra 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.

30 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 obtener un sellador de vidrio compuesto con un TEC correspondiente al de la placa de interconexión, es decir $12-13 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

35 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 producir 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 $12-13 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

40 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 fibra 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 800°C). De este modo se obtiene una estructura de poros cerrados o un vidrio denso. La temperatura de reblandecimiento relativamente alta del sellador (superior a aproximadamente 800°C) hace posible que el sellador mantenga una viscosidad alta, tal como $10^9-10^{11} \text{Pa}\cdot\text{s}$ a las temperaturas de operación del apilamiento de pilas de combustible, por ejemplo a $750-800^\circ\text{C}$.

50 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 dentro de 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:

55 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 por ambos lados con papel de fibra de vidrio-E estampado y

de igual forma 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 situada una placa de interconexión con orificios múltiples.

5 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 $20 \mu\text{m}$ de espesor después del tratamiento de acuerdo con la invención a temperaturas de aproximadamente 880°C 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

10 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 activada 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.

15 Los espectros XRD del vidrio-E muestran la presencia de wollastonita, CaSiO_3 (dióxido), $(\text{Ca},\text{Mg})\text{SiO}_3$ se ajustan también al espectro y su presencia depende del contenido de MgO del vidrio) junto con anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, que puede contener hasta 10% molar de $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y cristobalita (SiO_2).

20 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 fibra 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 se produce reacción de

25 deterioro alguna entre la capa de óxido y el vidrio-E.

Se obtienen perfiles OCV planos similares en los ejemplos subsiguientes:

Ejemplo 2:

30 Como 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 - $5 \mu\text{m}$, 3% de PVA y 67% en volumen de etanol.

Ejemplo 3:

Como el Ejemplo 2, donde la suspensión espesa contiene 20 - 50% en volumen de polvo AISI 316 L de 1 - $3 \mu\text{m}$.

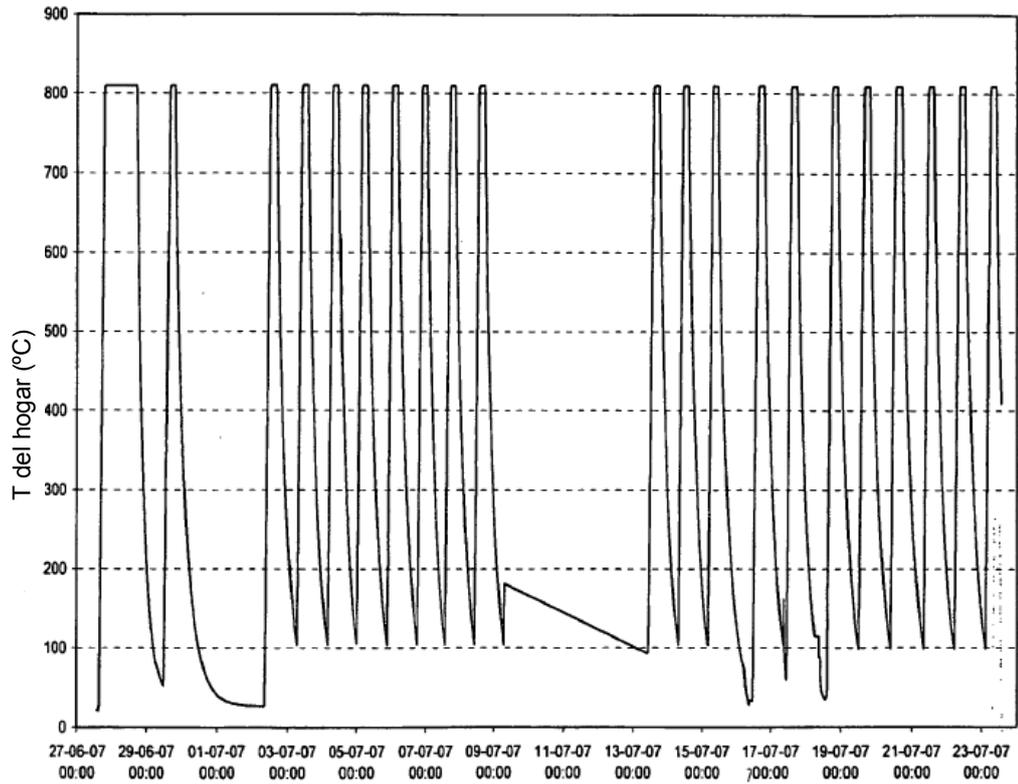
Ejemplo 4:

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

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar un apilamiento de pilas de combustible de óxidos sólidos por:
- 5 (a) formación de un primer ensamblaje de apilamiento de pilas de combustible por alternancia de 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 electrolito dispuesto entre el ánodo y el cátodo, y provisión de un sellador de vidrio que contiene B_2O_3 intercalado entre la placa de interconexión y cada unidad de pila de combustible, en el cual el sellador de vidrio que contiene B_2O_3 tiene la composición:
- 10 50-70% en peso SiO_2 , 0-20 en peso Al_2O_3 , 10-50% en peso CaO , 0-10% en peso MgO , 0-6% en peso $(Na_2O + K_2O)$, 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 , perovskita La-Sr-Mn-O (LSM) y combinaciones de los mismos;
- 15 (b) conversión de 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 500°C o mayor y sometimiento del apilamiento de pilas a una presión de carga de 2 a 20 kg/cm^2 , y
- (c) conversión de 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),
- caracterizado porque** en el paso (a) el contenido de B_2O_3 en el sellador de vidrio es 3-6% en peso.
- 20 2. Apilamiento de pilas de combustible de óxidos sólidos, **caracterizado porque** el mismo 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 sellador de vidrio es un vidrio que tiene la composición: 52-62% en peso SiO_2 , 10-15% en peso Al_2O_3 , 18-25% en peso CaO , 0,5-4% en peso MgO , 0,25-2% en peso Na_2O y 3,5-5,5% en peso B_2O_3 .
- 25 4. Apilamiento de pilas de combustible de óxidos sólidos según la reivindicación 2, caracterizado porque el sellador de vidrio es un vidrio que tiene la composición: 52-62% en peso SiO_2 , 12-16% en peso Al_2O_3 , 16-25% en peso CaO , 0-5% en peso MgO , 0-2% en peso $(Na_2O + K_2O)$, 0-10% en peso B_2O_3 , 0-1,5% en peso TiO_2 , 0,05-0,8% en peso Fe_2O_3 , y 0-1,0% en peso F (fluoruro).

Test de ciclos de temperatura, A-28, temperatura del hogar



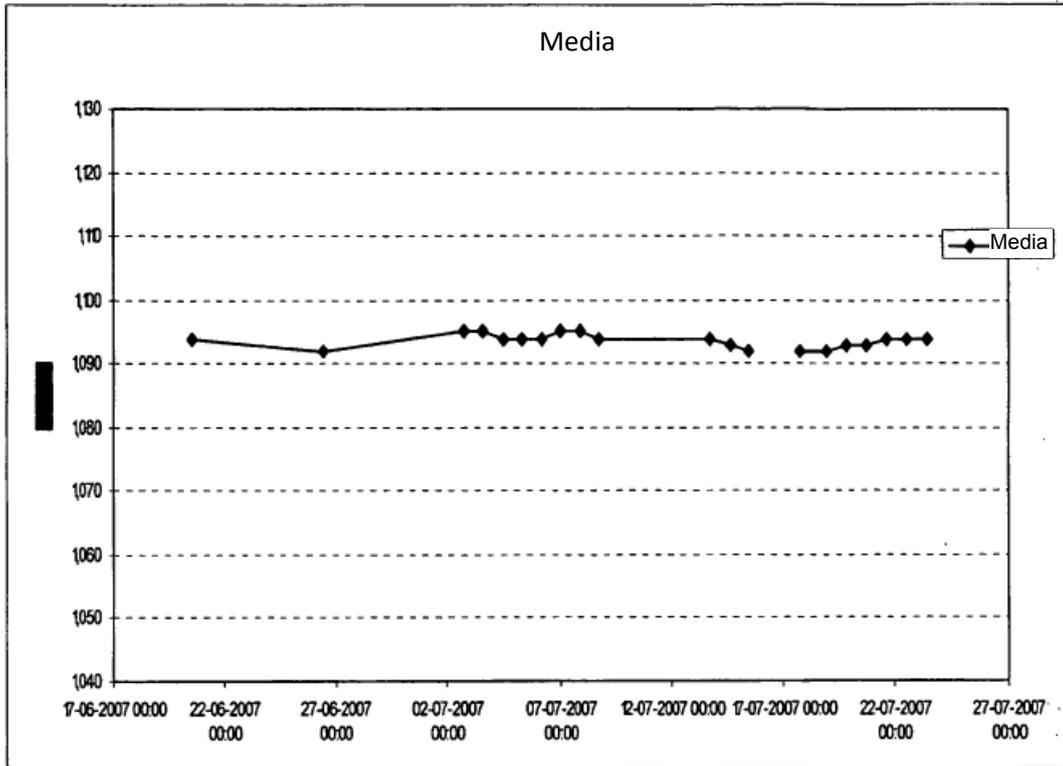


FIG. 2