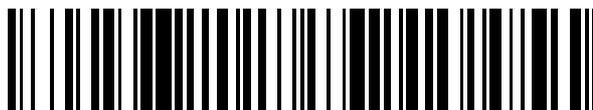


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 363**

51 Int. Cl.:

C25B 9/06	(2006.01)	C03C 13/00	(2006.01)
C03C 3/091	(2006.01)	C25B 9/18	(2006.01)
C03C 8/24	(2006.01)	H01M 8/02	(2006.01)
C03C 29/00	(2006.01)		
C04B 37/02	(2006.01)		
C03C 10/06	(2006.01)		
C03C 10/08	(2006.01)		
C03C 10/14	(2006.01)		
C03C 8/02	(2006.01)		
C03C 8/16	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2010 E 10765579 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2015 EP 2486170**

54 Título: **Vidrio de selladura para unos apilamientos de celdas de electrólisis de óxidos sólidos (SOEC)**

30 Prioridad:

06.10.2009 DK 200901093

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

17.07.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NIELSEN, JENS ULRIK y
LARSEN, JØRGEN GUTZON**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 541 363 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

Vidrio de selladura para unos apilamientos de celdas de electrólisis de óxidos sólidos (SOEC)

El presente invento concierne a un procedimiento para producir un apilamiento de celdas de electrólisis de óxidos sólidos (SOEC acrónimo de Solid Oxide Electrolysis Cell) en el que las unidades de celdas de electrólisis y las placas de interconexión que constituyen el apilamiento son provistas de un material de selladura de vidrio, que tiene un TEC significativamente más bajo que el del resto de la celda de electrólisis antes del funcionamiento. El material de selladura de vidrio es proporcionado en la forma de una delgada lámina de fibras de vidrio que tiene una composición dentro del sistema que comprende CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃. Más específicamente, el invento concierne a un apilamiento de celdas de electrólisis de óxidos sólidos, que es obtenible mediante un procedimiento que comprende el uso de un material de selladura de vidrio con una composición de 52 a 56 % en peso de SiO₂, 12 a 16 % en peso de Al₂O₃, 16 a 25 % en peso de CaO, 0 a 6 % en peso de MgO, 0 a 2 % en peso de (Na₂O + K₂O), 0 a 10 % en peso de B₂O₃, 0 a 1,5 % en peso de TiO₂ y 0 a 1 % en peso de F₂. El material de selladura de vidrio es preferiblemente una delgada lámina de fibras de vidrio, en la forma de un vidrio de la clase E.

Una SOEC comprende un electrólito conductor de iones de oxígeno, un electrodo en donde se forma oxígeno por reducción del O²⁻ suministrado por el electrólito, y un electrodo en donde se libera el hidrógeno a partir del vapor de agua por descomposición del agua, de acuerdo con la ecuación de reacción $2e^- + H_2O \rightarrow H_2 + O^{2-}$. El O²⁻ es recogido en unos sitios vacantes del electrólito e impulsado hacia el lado positivo del electrólito en donde su carga eléctrica se retira por el electrodo positivo y se libera O₂. En vez de vapor de agua, es posible consumir CO₂, en cuyo caso el producto es CO. La energía requerida para impulsar a la reacción se suministra en forma de energía eléctrica, haciendo pasar una corriente eléctrica a través de la celda. El resultado global es que la electricidad y el vapor de agua se usan para producir oxígeno e hidrógeno. En el caso de que se trabaje con un suministro de CO₂, el resultado global es que la electricidad y el CO₂ se usan para producir oxígeno y CO.

La temperatura de funcionamiento de una SOEC está situada en el intervalo de 650 a 950°C, con frecuencia de 700 a 850°C. Una SOEC requiere, en el funcionamiento normal, un voltaje de aproximadamente 1,4 V. Las celdas de SOEC son ensambladas en unos apilamientos en los que las celdas están conectadas eléctricamente a través de unas placas de interconexión.

Típicamente, dichas celdas de electrólisis se componen de un electrólito de óxido de zirconio estabilizado con Y (= ytrio) (YSZ = acrónimo de Y-stabilized zirconia)) conjuntamente con unos electrodos de cátodo y ánodo y las capas de contacto con la placa de interconexión que conduce electrones. La interconexión, que normalmente está provista de unos canales para el suministro de gases (p.ej. vapor de agua) para la celda de electrólisis, separa a los gases por cualquiera de los lados de las celdas y también establece la conexión en serie entre las celdas. Unos materiales de selladura estancos a los gases se proporcionan asimismo usualmente para evitar la mezcladura del hidrógeno y del oxígeno que se han producido, desde cualquiera de los lados de la celda, y ellos proporcionan también la apropiada unión de las unidades de celdas de electrólisis con las placas de interconexión. Los materiales de selladura son, por consiguiente, vitalmente importantes para el rendimiento, la durabilidad y el funcionamiento seguro de los apilamientos de celdas de electrólisis. El material de selladura debe de ser inerte frente a la corrosión con el fin de evitar un envenenamiento con Si por el lado de las celdas donde se realiza la reducción.

Durante el funcionamiento, la SOEC es sometida a un ciclo térmico y por lo tanto puede ser expuesta a un esfuerzo de tracción. Si el esfuerzo de tracción supera a la resistencia a la tracción de la celda de combustible, ésta se agrietará y funcionará mal todo el apilamiento de SOEC. Una fuente para el esfuerzo de tracción en la SOEC surge de las discrepancias entre los coeficientes de expansión térmica (del inglés thermal expansion coefficients con el acrónimo TEC) de los componentes del apilamiento de celdas. La alta temperatura de funcionamiento y el desarrollo de un ciclo térmico de un apilamiento de SOEC requieren que las placas de interconexión estén hechas de un material que tenga un TEC similar al de las unidades de celdas de combustible. En el momento actual es posible encontrar unos apropiados materiales para interconectar a las placas, que tengan sustancialmente el mismo TEC que el de las celdas.

Otra fuente para el esfuerzo de tracción, que es más difícil de evitar, resulta de la discrepancia entre el TEC del material de selladura, con frecuencia un material de selladura de vidrio, con respecto al de las placas de interconexión y de las celdas en el apilamiento de SOEC. Normalmente se reconoce que el coeficiente de expansión térmica (TEC) del material de selladura debería estar situado en el intervalo de 11 a $13 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ (de 25 a 900°C), correspondiendo por lo tanto al TEC de la placa de interconexión y/o de la celda de electrólisis con el fin de eliminar la formación de grietas en los componentes de celdas de electrólisis. Por lo demás, el material de selladura ha de ser estable durante un intervalo de tiempo de p.ej. 40.000 h sin reaccionar con los otros materiales y/o con los gases del medio ambiente.

Un material corriente, que se usa en materiales de selladura estancos a los gases, es un vidrio de composiciones variables y se ha concentrado mucho trabajo en el desarrollo de unas apropiadas composiciones de vidrio.

- 5 Nuestro documento de solicitud de patente europea EP-A-1.010.675 describe un cierto número de materiales de selladura de vidrio apropiados para unas celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC), incluyendo unos vidrios de silicatos y óxidos de metales alcalinos, unos materiales vitrocerámicos de mica, unos vidrios de borosilicatos/silicaboratos y óxidos de metales alcalino-térreos y unos aluminio silicatos de metales alcalino-térreos. Esta cita enseña la producción de un material de selladura de vidrio que está basado en un polvo de vidrio secado y en un material de relleno. El TEC del polvo de vidrio puede ser tan bajo como $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ y, correspondientemente, se añade un material de relleno con el fin de aumentar el TEC en el polvo de vidrio final, de manera tal que éste se iguale sustancialmente al de las placas de interconexión y de las unidades de celdas de combustible que tienen un TEC de $9 \cdot 13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.
- 10 El documento EP-A-1.200.371 describe una composición de material vitrocerámico para unas celdas de combustible de óxidos sólidos, que se proporciona en forma de una mezcla de Al_2O_3 , BaO, CaO, SrO, B_2O_3 y SiO_2 dentro de unos intervalos específicos. El vidrio y el material vitrocerámico cristalizado (después de un tratamiento térmico) muestran un TEC que varía entre $7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ y $13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Sin embargo, se requiere una considerable cantidad de BaO en la composición de material vitrocerámico para obtener el alto TEC. Antes del tratamiento térmico, el TEC del material vitrocerámico se iguala sustancialmente al de los otros componentes cerámicos sólidos (dentro de un 30 %).
- 15 S. Taniguchi y colaboradores, Journal of Power Sources [Revista de fuentes de energía] 90 (2000) 163-169 describe el uso de una fibra cerámica de sílice y alúmina (un FTBERFRAX[®] FFX paper #300 con 52 % en peso de SiO_2 y 48 % en peso de Al_2O_3 , Toshiba Monofrax, espesor de 0,35 mm) como material de selladura en unas celdas de combustible de óxidos sólidos. Este material de selladura es capaz de suprimir las grietas causadas por el electrólito en las celdas de combustible, pero las propiedades de selladura son insuficientes, puesto que se detecta una fuga de gas cerca del material de selladura.
- 20 El documento de solicitud de patente de los EE.UU. US-A-2003/0203267 describe el uso de unos sellos de capas múltiples en unos dispositivos electroquímicos, particularmente en unas celdas de combustible de óxidos sólidos, que incluye el uso de un material de vidrio que contiene 58 % de SiO_2 , aproximadamente 9 % de B_2O_3 , aproximadamente 11 % de Na_2O , aproximadamente 6 % de Al_2O_3 , aproximadamente 4 % de BaO, así como ZnO, CaO y K_2O .
- 25 El documento de solicitud de patente europea EP-A-2.104.171 describe una composición de selladura con un sello de vidrio compuesto para unos apilamientos de celdas sólidas, que comprende unas partículas de vidrio que están revestidas con unas partículas de un material cerámico y/o metálico. El documento EP-A-2.104.172 describe un sello de vidrio compuesto para un apilamiento de celdas de electrólisis sólidas. Entre las interconexiones y las celdas individuales se proporciona un sello de vidrio. El sello comprende un componente de vidrio y un componente que comprende un óxido metálico o un compuesto precursor de un óxido metálico. Este último está situado entre el componente de vidrio y un pasaje para los gases, con el fin de crear una barrera que proporciona una protección contra la difusión de las especies volátiles para los componentes de celdas. El componente de selladura es aplicado mediante serigrafía y puede ser aplicado también en la forma de barras de vidrio, fibras y telas de vidrio tejidas o no tejidas.
- 30 El documento de solicitud de patente internacional WO 2008/112978 describe una composición de vidrio de la clase E con una baja viscosidad que incluye de 52 a 54 % en peso de SiO_2 , de 12 a 14 % en peso de Al_2O_3 , de 16 a 23 % en peso de CaO, de 0 a 3 % en peso de MgO y de 0 a 1 % en peso de F_2 . El uso pretendido de esta composición no tiene nada que ver con las celdas de combustible ni con las celdas de electrólisis, en vez de esto, él permite la producción de unos productos de vidrio de la clase E utilizando unos manguitos de aleaciones metálicas que no contienen platino ni rodio.
- 35 Otra composición de vidrio de la clase E, que es útil para producir fibras de vidrio, se describe en el documento de patente de los EE.UU. US 7.022.634. La composición permite unos ahorros de costos sin aumentar significativamente la energía que se requiere para fundir el vidrio ni requerir el desarrollo de nuevas tecnologías de manguitos.
- 45 La definición exacta de un vidrio de la clase E se da en la obra de H.-J. Illig y colaboradores, ABC Glas, 2ª edición, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1991.
- 50 El documento de patente europea EP 2 228 858 describe un apilamiento de celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC) que es obtenible usando un material de selladura de vidrio que comprende de 50 a 70 % en peso de SiO_2 , de 0 a 20 % en peso de Al_2O_3 , de 10 a 50 % en peso de CaO, de 0 a 10 % en peso de MgO y de 0 a 10 % en peso de B_2O_3 . Este material de selladura de vidrio tiene un coeficiente de expansión térmica que es significativamente más bajo que el del resto de la celda de combustible antes del funcionamiento. Un similar material de selladura de vidrio con 5 a 10 % en peso de B_2O_3 en la composición se describe en el documento EP 2 109 173.
- 55

Un objeto del presente invento es proporcionar un apilamiento de celdas de electrólisis de óxidos sólidos, que contenga un material de selladura estanco a los gases, que no inicie un agrietamiento en las celdas, que tenga una baja reactividad con otros componentes del apilamiento de celdas y de esta manera muestre un reducido grado de degradación durante el funcionamiento.

- 5 Otro objeto del invento es proporcionar un apilamiento de celdas de electrólisis de óxidos sólidos, que contenga un material de selladura estanco a los gases, que permita una producción más rápida de los apilamientos con una mejor tolerancia en los espesores del material de selladura a lo largo del apilamiento.

10 Otro objeto del invento es proporcionar un apilamiento de celdas de electrólisis de óxidos sólidos, que comprenda un material de selladura estanco a los gases, que permita una baja conductividad eléctrica a la temperatura de funcionamiento del apilamiento.

Estos y otros objetos se resuelven mediante el invento.

Correspondientemente, los autores del invento hemos proporcionado un apilamiento de celdas de electrólisis de óxidos sólidos (SOEC), que es obtenible por un procedimiento que comprende las etapas de:

- 15 (a) formar un primer conjunto de apilamiento de celdas disponiendo alternadamente por lo menos una placa de interconexión con por lo menos una unidad de celda, en donde cada unidad de celda comprende un primer electrodo, un segundo electrodo y un electrólito dispuesto entre estos electrodos, y proporcionando un material de selladura de vidrio entre la placa de interconexión y cada unidad de celda, en donde el material de selladura de vidrio tiene la siguiente composición: de 52 a 56 % en peso de SiO_2 , de 12 a 16 % en peso de Al_2O_3 , de 16 a 25 % en peso de CaO , de 0 a 6 % en peso de MgO , de 0 a 2 % en peso de $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$, de 0 a 10 % en peso de B_2O_3 , de 0 a 1,5 % en peso de TiO_2 y de 0 a 1 % en peso de F_2 ;
- 20 (b) convertir a dicho primer conjunto de apilamiento de celdas en un segundo conjunto que tiene un material de selladura de vidrio con un espesor de 5-100 μm , calentando a dicho primer conjunto a una temperatura de 500°C o más alta y sometiendo al apilamiento de celdas a una presión de carga de 2 a 20 kg/cm^2 ;
- 25 (c) convertir a dicho segundo conjunto en un conjunto final de apilamiento de celdas de electrólisis de óxidos sólidos, enfriando al segundo conjunto de la etapa (b) a una temperatura situada por debajo de la de la etapa (b), en donde el material de selladura de vidrio usado en la etapa (a) es proporcionado en forma de lámina de fibras de vidrio.

En esta memoria descriptiva los términos “material de selladura de vidrio” y “material de selladura estanco a los gases” se usan de una manera intercambiable.

- 30 El término “primer electrodo” define al electrodo en el que el gas de alimentación en forma de vapor de agua (H_2O) o CO_2 es convertido respectivamente en H_2 y O^{2-} y en CO y O^{2-} .

El término “segundo electrodo” define al electrodo en el que se forma el O_2 por oxidación de los iones de O^{2-} que se han formado en el primer electrodo y que han pasado a través del electrólito.

- 35 El apilamiento de la etapa (c) puede ser enfriado, por ejemplo, a la temperatura ambiente. Por el concepto de “temperatura ambiente” (TA) se entiende la temperatura del ambiente en la que se produce el primer conjunto de apilamiento de celdas de combustible, formalmente de 20-30°C.

40 Por calentamiento de dicho primer conjunto de apilamiento de celdas de combustible a una temperatura de 500°C o más alta, particularmente de 800°C o más alta, por ejemplo una de 850°C, 900°C, 950°C o más alta, y al mismo tiempo por prensado del apilamiento de celdas con una presión de carga (presión de apriete) de 2 a 10 kg/cm^2 , de manera preferible de 4 a 8 kg/cm^2 , es posible exprimir al material de selladura de manera tal que se forme un material de selladura estanco y denso. Por lo demás, la presión de carga puede ser más alta que 10 kg/cm^2 , por ejemplo hasta de 20 kg/cm^2 , por ejemplo una de 14 o 18 kg/cm^2 . De manera preferible, la temperatura en la etapa (b) está situada en el intervalo de 800-900°C. Además, en vez de calentar a 800°C o a una temperatura más alta, se pueden usar unas temperaturas más bajas, por ejemplo unas temperaturas que están situadas en el intervalo de 45 500-800°C, por ejemplo las de 550, 600, 650, 700 o 750°C. La estructura porosa cerrada que se ha obtenido de este modo hace que el material de selladura sea menos susceptible a las fugas. El resultante espesor del material de selladura está situado en el intervalo de 5 a 100 μm , con frecuencia de 5 a 50 μm , y con mayor frecuencia de 10 a 35 μm .

- 50 Tal como se usa en el presente contexto, el término “lámina de fibras de vidrio” define a una capa que tiene un espesor de 0,05 a 10 mm, de manera preferible de 0,10 a 1,0 mm, de unas fibras de vidrio que han sido aplicadas en la etapa (a) y que corresponde a una capa de material de selladura denso con un espesor de 5 a 100 μm , después de un tratamiento de acuerdo con el invento. La lámina de fibras de vidrio es preferiblemente un papel con fibras de vidrio, más preferiblemente un papel con un vidrio de la clase E, por ejemplo un papel con fibras de vidrio,

que contiene o está cargado con fibras en una cantidad que fluctúa entre 20 y 200 g/m², de manera preferible entre 30 y 100 g/m², por ejemplo entre 50 y 100 g/m².

5 Preferiblemente, la lámina de fibras de vidrio contiene las fibras en una cantidad de 100 a 200 g/m² hacia la unidad de celda y de 20 a 50 o 60 g/m² hacia la placa de interconexión. Más preferiblemente, la lámina de fibras de vidrio contiene las fibras en una cantidad de 70 a 100 g/m², de la manera más preferible de 100 g/m² hacia la celda y de 30 a 60 g/m², por ejemplo de 50 g/m² hacia la placa de interconexión, correspondiendo a una capa densa de material de selladura con unos espesores de 40 y 20 μm después de un tratamiento de acuerdo con el invento. De una manera sumamente preferible, la lámina de fibras de vidrio es un papel de vidrio de la clase E y contiene las fibras en una cantidad de 70 a 100 g/m², por ejemplo de 100 g/m² hacia la celda y de 30 a 60 g/m², por ejemplo de 50 g/m² hacia la placa de interconexión, correspondiendo a una capa de material de selladura con unos espesores de 40 y 20 μm después de un tratamiento de acuerdo con el invento. Más específicamente, el uso, por ejemplo, de 80 g/m² hacia la celda da como resultado un espesor del material de selladura de aproximadamente 30 μm, y el de 30 g/m² hacia la interconexión da como resultado un espesor de aproximadamente 10 μm. Proporcionando diferentes espesores de la lámina de fibras de vidrio hacia la celda y hacia la placa de interconexión, se consigue una superior selladura del resultante apilamiento de SOEC.

La previsión del material de selladura en la forma de una lámina de fibras de vidrio, por ejemplo en la forma de una empaquetadura de fibras de vidrio, tales como unas fibras de vidrio de la clase E, da como resultado una mejorada tolerancia en cuanto a los espesores en comparación con unos apilamientos de celdas en los que el material de selladura se proporciona en forma de un polvo. El espesor del material de selladura en el apilamiento final de celdas de 5 a 100 μm, de manera preferida de 5 a 50 μm se mantiene dentro de un estrecho intervalo especificado, por ejemplo en el de ± 5 μm. De este modo, las disparidades en el espesor del material de selladura entre las unidades de celda del apilamiento final de celdas se eliminan, o por lo menos se reducen significativamente, en comparación con unos apilamientos de celdas en los que el material de selladura es proporcionado mediante una atomización o deposición convencional de una suspensión o pasta que se produce p.ej. a partir de un polvo. En contraste con unas láminas de fibras de vidrio de la clase E, con frecuencia las pastas se deterioran en el transcurso del tiempo y la cantidad suministrada a las celdas puede variar sustancialmente dependiendo de la consistencia de la pasta. Además, la previsión del material de selladura en la etapa (a) en forma de una lámina de fibras de vidrio hace posible que el apilamiento de SOEC que comprende el material de selladura se pueda producir simplemente taladrando unas bandas de fibras de vidrio de la clase E que están disponibles comercialmente, sin tener que recurrir a unas alternativas mucho más caras, tales como la implementación de unas etapas de tratamiento conectadas con la producción de un polvo de vidrio dentro de una suspensión o una pasta para formar el material de selladura o con la adición de un material de relleno para aumentar el TEC del material de selladura. En términos de producción, es por lo tanto más fácil proteger a las placas de interconexión, particularmente junto a unas regiones de borde, con unas láminas de vidrio de la clase E, en comparación con el uso de pastas. Una selladura más simple y mejor se obtiene con unas láminas de vidrio de la clase E. Correspondientemente, se reducen significativamente los costos de fabricación que están asociados con la producción de unos apilamientos de SOEC.

La lámina de fibras de vidrio se puede proporcionar en forma de fibras picadas de vidrio de la clase E, tales como de un vidrio de la clase E comercial en la forma de unas láminas con un espesor de 0,10 a 1,0 mm, de manera preferible de 0,3 a 1,0 mm, que corresponde a un espesor del material de selladura en el apilamiento final de celdas de 5 a 50 μm, con frecuencia de 10 a 40 μm, con mayor frecuencia de 10 a 35 μm, por ejemplo de 20 μm particularmente de 11 a 33 μm. La lámina de fibras de vidrio de la clase E está disponible comercialmente (p.ej. de un vidrio de la clase E de 50 a 100 g/m²) y constituye una solución simple y barata para el problema de proporcionar unos apropiados materiales de selladura en unos apilamientos de celdas de combustible, es decir unos materiales de selladura que durante el funcionamiento suprimen el agrietamiento de las celdas, que son estancos a los gases, que proporcionan un aislamiento eléctrico de las celdas y que presentan una baja reactividad con las placas de interconexión. Cuando se usa un vidrio de la clase E como el material de vidrio de partida, este vidrio de la clase E es proporcionado preferiblemente en forma de una lámina de fibras de vidrio, por ejemplo de un papel reforzado con fibras de vidrio de la clase E. Puesto que el vidrio de la clase E se puede suministrar en la forma de rollos de fibras de vidrio, la configuración del material de selladura con unos correspondientes orificios para el paso por separado p.ej. del vapor de agua y del hidrógeno o del aire producido y del oxígeno producido, se puede proporcionar de una manera eficiente y conveniente por simples métodos de taladrado.

La composición del material de selladura de vidrio puede estar exenta (contener 0 % en peso) de MgO, pero de manera preferible contiene hasta 6 % en peso de MgO, por ejemplo de 0,5 a 4 % en peso de MgO. La composición del material de selladura de vidrio puede estar exenta (contener 0 % en peso) de Na₂O + K₂O, pero de manera preferible ella contiene hasta 2 % en peso de Na₂O + K₂O. La composición del material de selladura de vidrio puede estar exenta (contener 0 % en peso) de B₂O₃, pero de manera preferible ella contiene hasta 10 % en peso de B₂O₃.

Como tal, el invento abarca por lo tanto el uso de un vidrio que tiene una composición de 52 a 56 % en peso de SiO₂, de 12 a 16 % en peso de Al₂O₃, de 16 a 25 % en peso de CaO, de 0 a 6 % en peso de MgO, de 0 a 2 % en peso de Na₂O + K₂O, de 0 a 10 % en peso de B₂O₃, de 0 a 1,5 % en peso de TiO₂ y de 0 a 1 % en peso de F₂. Esta composición de vidrio corresponde a la composición de un vidrio de la clase E y muestra un coeficiente de

expansión térmica de aproximadamente $5,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a unas temperaturas de desde -30 hasta 250°C. El TEC de unas placas de interconexión es normalmente de $12\text{-}13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, y para unas placas de interconexión que están hechas de un Inconel 600 que contiene 18 % en peso de Cr, 8 % en peso de Fe con Ni como parte restante, el TEC puede ser tan alto como de $17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

- 5 Un material de selladura de vidrio preferido es un vidrio de la clase E con una composición de 52 a 54 % en peso de SiO_2 , de 12 a 14 % en peso de Al_2O_3 , de 16 a 23 % en peso de CaO , de 0 a 3 % en peso de MgO , de 0 a 2 % en peso de $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$, de 8 a 10 % en peso de B_2O_3 , de 0 a 0,8 % en peso de Fe_2O_3 , de 0 a 1,5 % en peso de TiO_2 y de 0 a 1 % en peso de F_2 , en donde la composición comprende además de 0 a 3 % en peso de Li_2O y de 0 a 4 % en peso de ZnO . Esta composición corresponde a la de un vidrio de la clase E tal como se ha descrito en el documento WO-A-08112978 y hace posible una significativa reducción de los costos de fabricación durante la producción de fibras de vidrio de la clase E. El invento abarca también el uso de un vidrio de la clase E que tiene esta composición, como un material de selladura de vidrio en apilamientos de SOEC.

- 15 Los autores del invento hemos encontrado que a pesar del TEC significativamente más bajo del material de selladura en el primer conjunto de apilamiento de celdas de la etapa (a), es posible producir un apilamiento final de celdas de combustible en el que los TEC de los componentes, incluyendo el material de selladura, trabajan bien conjuntamente sin la creación de fugas durante un funcionamiento normal ni el desarrollo de un ciclo térmico. Se pone de manifiesto que el material de selladura es mantenido bajo compresión durante la etapa de enfriamiento (c) debido a la mayor contracción de la placa de interconexión y de la celda durante esta etapa. Un cálculo basado en un modelo mecánico de fractura elástica, que toma en consideración la ausencia de linealidad del coeficiente de expansión térmica usando un TEC de $13,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (desde la TA hasta 700°C) para las placas de interconexión y las celdas y uno de $6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para un material de selladura de vidrio de acuerdo con el invento que tiene un espesor de 11 a 33 μm y que constituye un 10 % del apilamiento, muestra que la máxima tasa de liberación de energía para las capas de vidrio es de 20 J/m^2 , que está cercana a la máxima tasa de liberación de energía de la celda (18 J/m^2). Por lo tanto, no tiene lugar ningún agrietamiento de las celdas debido a la formación de un material de selladura de vidrio muy delgado, es decir que tiene un espesor de 5 a 100 μm y en este caso particular de 11 a 33 μm .

- 20 En la etapa de calentamiento (b) el primer conjunto de apilamiento de celdas de combustible es calentado de manera preferible a 850-900°C y es mantenido a esta temperatura durante unos períodos de tiempo de mantenimiento de 2 a 6 horas. Con estos períodos de tiempo de mantenimiento e incluso después de aproximadamente 10 horas, no se realiza ninguna cristalización significativa del material de selladura. Sin embargo, después de un calentamiento prolongado, por ejemplo después de aproximadamente 84 horas a 850°C, tiene lugar una cristalización y el TEG (¿TEC?) del material de selladura aumenta sorprendentemente hasta $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, tal como se mide en el intervalo de 25 a 800°C.

- 35 El material de selladura de vidrio puede o no cristalizar durante la etapa de calentamiento (b) dependiendo de la temperatura y del período de tiempo de mantenimiento que se usen. Una cristalización es inevitable durante el funcionamiento a lo largo de más que 100 h a cualquier temperatura que sea igual a o esté por encima de 800°C. por ejemplo, después de un tratamiento térmico durante 168 h a 800°C tiene lugar una cristalización del material de selladura en una composición que es similar a la que se había obtenido a 850°C para un período de tiempo de mantenimiento de 84 horas, dando como resultado un TEC hasta de $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ tal como se mide en el intervalo de 25 a 800°C. Las fases de cristalización del material de selladura, particularmente cuando se usa un material de selladura que tiene una composición de vidrio e tal como se ha citado anteriormente, son un diópsido que fluctúa en su composición desde la del diópsido hasta la de la wollastonita, la anortita y la cristobalita, mientras que el B_2O_3 puede permanecer en la fase de vidrio. Cuando está presente MgO en el vidrio, el diópsido $(\text{CaMg})\text{Si}_2\text{O}_6$ puede cristalizar como la primera fase. La pseudowollastonita/wollastonita (CaSiO_3) cristaliza alrededor del núcleo de diópsido. La anortita $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ forma una serie de soluciones sólidas con la albita $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, cuando está presente Na_2O en la masa fundida. Se puede incluir también una cantidad limitada de K_2O . El TEC inesperadamente alto en el material de selladura cristalizado parece ser que es el resultado de la formación de diópsido - wollastonita (con un TEC de aproximadamente $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) y de cristobalita (con un TEC de aproximadamente $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), que contrarresta la presencia de la anortita que tiene un bajo TEC (con un TEC de aproximadamente $5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

- 40 El material de selladura cristalizado impone menos fuerza de tracción sobre la celda cerámica y reduce de esta manera el riesgo de formación de grietas. Correspondientemente, el material de selladura tiene una mejor igualdad con el resto de la celda, particularmente con la parte de interconexión (placa de interconexión) y se suprime aún más el riesgo de agrietamiento de las celdas durante el desarrollo de un ciclo térmico.

Con el fin de asegurar una rápida cristalización del material de selladura, se pueden añadir unos elementos de nucleación tales como los Pt, F_2 , TiO_2 , ZrO_2 , MoO_3 , LSM y Fe_2O_3 .

- 55 El material de selladura es pobre en componentes alcalinos dados por la suma de $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, y está exento de BaO . Normalmente un bajo contenido de metales alcalinos (≤ 2 % en peso) del material de selladura asegura una baja conductividad eléctrica. Además, los elementos alcalinos en cantidades significativas son corrosivos para los sellos de óxidos ricos en Cr de las partes de interconexión, que están hechas de unas aleaciones basadas en

5 cromo, debido a la formación de Na_2CrO_4 que tiene un punto de fusión de 792°C , de K_2CrO_4 que tiene un punto de fusión de 976°C , o de $(\text{Na,K})_2\text{CrO}_4$ que tiene un punto de fusión mínimo de 752°C . Estos componentes se vuelven móviles a 800°C y conductores de la electricidad cuando funcionan a esta temperatura. El elemento alcalino térreo BaO , que se usaba en la técnica anterior para aumentar el TEC, puede también ser corrosivo para el BaCrO_4 que forma costras de óxido de Cr que puede generar unas grietas por desprendimiento.

El material de selladura puede ser cargado en la etapa (a) con un material de relleno en la forma de MgO , acero en polvo, cuarzo, leucita y combinaciones de ellos. El alto TEC del material de relleno hace posible obtener un material de selladura de vidrio en forma de material compuesto con un TEC correspondiente al de la placa de interconexión, es decir de $12\text{-}13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

10 El polvo de vidrio se puede mezclar con un material de relleno en la forma de MgO , acero en polvo, cuarzo, leucita y unas combinaciones de los mismos con el fin de producir un vidrio que tiene un TEC de $12\text{-}13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Una vez más e independientemente de que el vidrio sea proporcionado como una lámina de fibras de vidrio o como una pasta, mediante el invento es posible convertir el material de partida de fibras de vidrio en un delgado material de selladura de vidrio, es decir que tiene un espesor de 5 a $100 \mu\text{m}$, con frecuencia de 5 a $50 \mu\text{m}$, de manera preferible de
 15 11-33 μm , en el apilamiento final de celdas, que es denso y por lo tanto estanco a los gases, es decir hermético. Esto es deseable en alto grado puesto que unos materiales de selladura herméticos sirven para impedir la mezcladura del hidrógeno que se ha producido en un electrodo y del oxígeno y del aire que se han producido en el otro electrodo en unas unidades de celdas adyacentes. La hermeticidad parece ser que es el resultado de una coalescencia completa entre las fibras individuales exprimidas conjuntamente por la carga que se ejerce sobre el
 20 apilamiento de celdas durante la etapa de calentamiento (b) y el uso durante esta etapa de una temperatura que con frecuencia es por lo menos igual al punto de reblandecimiento del material de selladura de vidrio (por encima de aproximadamente 800°C). Se obtiene de esta manera una estructura de poros cerrados o un vidrio denso. La temperatura de reblandecimiento, relativamente alta, del material de selladura (situada por encima de aproximadamente 800°C) hace posible que el material de selladura mantenga una alta viscosidad, por ejemplo la de
 25 $10^9 - 10^{11} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ a las temperaturas de funcionamiento del apilamiento de celdas de combustible, por ejemplo a $750\text{-}800^\circ\text{C}$.

El invento abarca también el uso de un vidrio e con una composición de 52 a 56 % en peso de SiO_2 , de 12 a 16 % en peso de Al_2O_3 , de 16 a 25 % en peso de CaO , de 0 a 6 % en peso de MgO , de 0 a 2 % en peso de $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, de 0 a 10 % en peso de B_2O_3 , de 0 a 1,5 % en peso de TiO_2 , de 0 a 1 % en peso de F como material de selladura de
 30 vidrio en unos apilamientos de celdas de electrólisis de óxidos sólidos en donde el vidrio es proporcionado en forma de una lámina de fibras de vidrio.

Tal como se cita en la reivindicación 4, el invento abarca también el uso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la composición comprende además de 0 a 3 % en peso de Li_2O y de 0 a 4 % en peso de ZnO .

35 La Fig. 1 muestra el voltaje promedio de las celdas durante el funcionamiento de un apilamiento de SOEC que se ha producido de acuerdo con el Ejemplo 1.

Ejemplo 1

Una celda con un ánodo soportado, que posee un espesor de $300 \mu\text{m}$ con una alimentación interna y unos orificios de escape tiene unas capas de contacto desentramadas en las zonas del múltiple distribuidor con el fin de reducir al mínimo la fuga a través de estas estructuras porosas. Un bastidor de empaquetadura metálico, cubierto con un
 40 papel de fibras de vidrio de la clase E, taladrado y configurado de igual modo, que tiene por ambos lados una composición de acuerdo con el invento (p.ej. ASTM D578-05: de 5,2 a 62 % en peso de SiO_2 , de 12 a 16 % en peso de Al_2O_3 , de 16 a 25 % en peso de CaO , de 0 a 5 % en peso de MgO , de 0 a 2 % en peso de $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, de 0 a 10 % en peso de B_2O_3 , de 0 a 1,5 % en peso de TiO_2 , 0,05-0,8 % en peso de Fe_2O_3 y 0-1 % en peso de fluoruro), se coloca por ambos lados de la celda de una manera tal que se permite que el aire procedente de los orificios del
 45 múltiple distribuidor pase sobre un electrodo (por el lado del aire) y un gas de vapor de agua se deja pasar por encima del otro electrodo (por el lado del vapor) de la celda. Por encima y por debajo de la celda del ensamblaje de celda y de empaquetadura se coloca una placa de interconexión con orificios en el múltiple distribuidor. El papel de vidrio de la clase E contiene fibras en una cantidad de 100 g/m^2 hacia la celda y de 50 g/m^2 hacia la placa de interconexión correspondiente a, respectivamente, una capa densa con unos espesores de 40 y $20 \mu\text{m}$ después del
 50 tratamiento de acuerdo con el invento a unas temperaturas de aproximadamente 880°C y una presión de carga de aproximadamente 6 kg/cm^2 . Construyendo un apilamiento con 5 celdas, se ha medido a la TA una fuga que pasa de un lado a otro entre los lados de ánodo y cátodo, que es tan baja como la de 0,05 y 0,09 % en dos apilamientos después de un ciclo térmico completo. Con una cromatografía de gases usando, unos escalones de concentración de $2x \text{ N}_2$ en oxígeno por el lado del aire y midiendo la concentración molar de N_2 por el lado del vapor de agua
 55 durante el funcionamiento con la misma presión de gas en los lados del vapor y del oxígeno/aire, hemos obtenido una duplicación del % en moles de N_2 en el ánodo de cada escalón, mostrando que hay una fuga y que ésta es impulsada por difusión, presumiblemente debido a la difusión a través de las estructuras porosas de la celda

(principalmente el soporte del ánodo). Un aumento de la presión del gas por el lado del oxígeno no tiene ningún efecto sobre la fuga que pasa de un lado a otro por el lado de vapor.

5 Unos espectros de XRD (difracción de rayos X) del vidrio e muestran la presencia de wollastonita, CaSiO_3 (el diópsido, $(\text{Ca,Mg})\text{SiO}_3$ también ajusta el espectro y su presencia es dependiente del contenido de MgO del vidrio) conjuntamente con la de anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, que puede contener hasta 10 % en moles de $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y cristobalita (SiO_2).

10 El perfil plano de la Fig. 1 muestra que la SOEC no se degrada significativamente durante el funcionamiento. En la modalidad de electrolisis a 850°C , $-0,5\text{A}/\text{cm}^2$ 45 % de H_2O - 45 % de CO_2 - 10 % de H_2 el apilamiento de celdas de óxidos sólidos ha funcionado una degradación tan baja como la de 1 %/1.000 h entre 30 y 800 h. Con $0,75\text{A}/\text{cm}$, parece ser que el aumento de voltaje global se nivela antes de que se detenga el ensayo del apilamiento debido a un fallo del sistema. La velocidad de degradación es baja en comparación con la bibliografía en donde son normales unas tasas de degradación de 2 %/1.000 o más en un funcionamiento a altas temperaturas de los SOECs . Por ejemplo, se ha informado en la bibliografía acerca de unas tasas de degradación de 2 %/1.000 h a 850°C , una $p(\text{H}_2\text{O}) / p(\text{H}_2) = 0,5/0,5$ y $-0,5\text{ A}/\text{cm}^2$ y de 6 %/1.000 h a 950°C , una $p(\text{H}_2\text{O}) : p(\text{H}_2) = 0,1/0,9$ y $-1,0\text{ A}/\text{cm}^2$.
 15 Normalmente la degradación ha sido atribuida a la exfoliación del electrodo de O_2 , a la contaminación con Cr así como a la contaminación con sílice del límite de fase triple del electrodo de H_2 . La sílice podría también originarse a partir de la placa de interconexión. En el presente caso, la baja degradación de 1 %/1.000 h, comparada p.ej. con la de 2 %/1.000 h o más de los SOECs de la técnica anterior, indica que el sello de vidrio de la clase E no contamina significativamente a los electrodos de la celda a lo largo de 800 h. Sin estar vinculado por ninguna teoría, parece ser
 20 que la razón de esto es que el sello de vidrio de la clase E se había cristalizado en un ensamblaje estable de $\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$, CaSiO_3 , $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ y SiO_2 (cristobalita) con un área de unidades de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ expuestas, reducida en comparación con el vidrio de albita. También hay una menor superficie expuesta, debida al diseño del apilamiento con unas capas muy delgadas de vidrio de selladura. Algunos resultados preliminares procedentes de otro apilamiento que funciona en la modalidad de electrolisis de $0,65\text{ A}/\text{cm}^2$ no muestran ninguna degradación puesto
 25 que se desconoce en qué grado es impulsada la degradación de 1 %/1.000 h por una contaminación con Si o Cr.

30 El invento permite por lo tanto producir por unos medios simples (por uso de un papel de fibras de vidrio de la clase E como precursor del material de selladura de vidrio) un apilamiento final de celdas, en el que los componentes del apilamiento, incluyendo el material de selladura, trabajan bien conjuntamente sin la creación de fugas durante un funcionamiento normal y el desarrollo de un ciclo térmico. No se producen unas reacciones deteriorantes entre la costra de óxidos de la interconexión y el vidrio de la clase E.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un apilamiento de celdas de electrolisis de óxidos sólidos (SOEC) , que comprende las etapas de:

5 (a) formar un primer conjunto de apilamiento de celdas disponiendo alternadamente por lo menos una placa de interconexión con por lo menos una unidad de celda, en el que cada unidad de celda comprende un primer electrodo, un segundo electrodo y un electrólito dispuesto entre estos electrodos, y proporcionando un material de selladura de vidrio en forma de una lámina de fibras de vidrio entre la placa de interconexión y cada unidad de celda, en donde el material de selladura de vidrio tiene la composición:

10 52 - 56 % en peso de SiO₂, 12 - 16 % en peso de Al₂O₃, 16 - 25 % en peso de CaO, 0 - 6 % en peso de MgO, 0 - 2 % en peso de (Na₂O + K₂O), 0 - 10 % en peso de B₂O₃, 0 - 1,5 % en peso de TiO₂ y 0 - 1 % en peso de F₂;

15 (b) convertir dicho primer conjunto de apilamiento de celdas en un segundo conjunto que tiene un material de selladura de vidrio con un espesor de 5-100 μm calentando a dicho primer conjunto a una temperatura de 500°C o más alta y sometiendo al apilamiento de celdas a una presión de carga de 2 a 20 kg/cm²; y

(c) convertir dicho segundo conjunto en un conjunto final de apilamiento de celdas de electrolisis de óxidos sólidos enfriando al segundo conjunto de la etapa (b) a una temperatura que está por debajo de la de la etapa (b),

en donde el material de selladura de vidrio en la etapa (a) se proporciona en la forma de una lámina de fibras de vidrio.

20 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material de selladura de vidrio es un vidrio que tiene la composición de 52 - 54 % en peso de SiO₂, 12 - 14 % en peso de Al₂O₃, 16 - 23 % en peso de CaO, 0 - 3 % en peso de MgO, 0 - 2 % en peso de (Na₂O + K₂O) , 8 - 10 % en peso de B₂O₃, 0 - 0,8 % en peso de Fe₂O₃, 0 -1,5 % en peso de TiO₂ y 0 -1 % en peso de F₂ y en el que la composición comprende además 0 - 3 % en peso de Li₂O y 0 - 4 % en peso de ZnO.

25 3. El uso de un vidrio de la clase E con la composición de 52 - 56 % en peso de SiO₂, 12 - 16 % en peso de Al₂O₃, 16 - 25 % en peso de CaO, 0 - 6 % en peso de MgO, 0 - 2 % en peso de (Na₂O + K₂O), 0 - 10 % en peso de B₂O₃, 0 - 1,5 % en peso de TiO₂ y 0 - 1 % en peso de F, como un material de selladura de vidrio en unos apilamientos de electrolisis de óxidos sólidos, en el que el vidrio es proporcionado en forma de una lámina de fibras de vidrio.

30 4. El uso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la composición comprende 0 - 3 % en peso de Li₂O y 0 - 4 % en peso de ZnO.

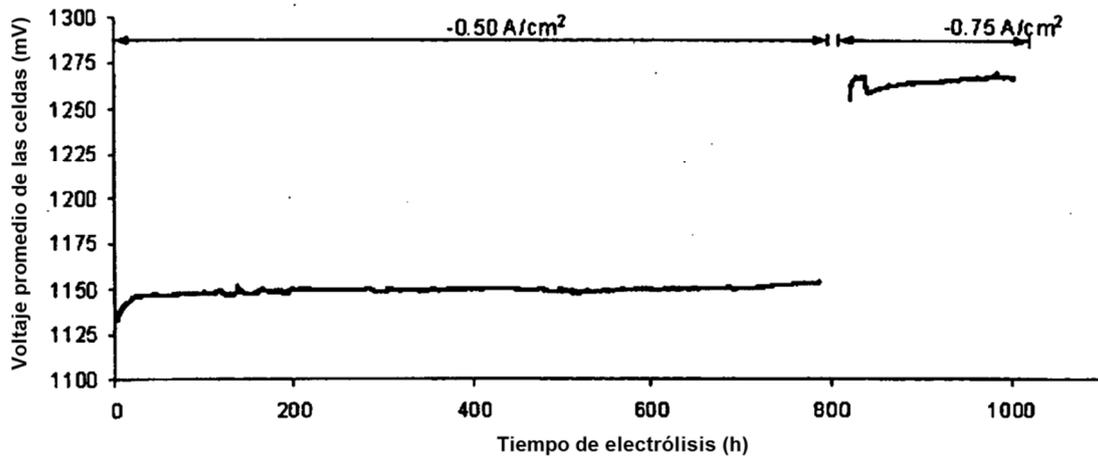


FIG. 1