



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 321 352**

⑯ Int. Cl.:

C03C 8/24 (2006.01)

C03C 8/14 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **99124312 .2**

⑯ Fecha de presentación : **06.12.1999**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **1010675**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **21.06.2000**

⑯ Título: **Material de sellado de alta temperatura.**

⑯ Prioridad: **15.12.1998 US 112039 P**

⑯ Titular/es: **Topsoe Fuel Cell A/S**
Nymøllevej 55
2800 Kgs. Lyngby, DK

⑯ Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.06.2009

⑯ Inventor/es: **Larsen, Jorgen Gutzon;**
Larsen, Peter Halvor y
Bagger, Carsten

⑯ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.06.2009

⑯ Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 321 352 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

Material de sellado de alta temperatura.

5 Antecedentes de la invención

La invención se refiere a una composición de vidrio para uso como material de sellado en pilas de combustible, preferiblemente en las pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC) de tipo de apilamiento plano. Típicamente, tales pilas de combustible se componen de ZrO_2 estabilizado con Y, (YSZ) electrolito con electrodos y capas de contacto con la placa conductora de electrones Interconnect (IC), que realiza las conexiones en serie entre las celdas. Los sellos herméticos de gas son de vital importancia para el rendimiento, la durabilidad y el funcionamiento seguro de las pilas de combustible que incluyen el colector de distribución y el intercambiador de calor.

15 Las dificultades para proporcionar un material de sellado adecuado son numerosas:

El material de sellado debe tener la capacidad de adherirse a los componentes de la pila de combustible con un tratamiento de calor no mayor de 1300°C que es la temperatura máxima del tratamiento de calor de una pila de combustible y ser elástico para recoger deformaciones, por ejemplo debido a diferencias del TEC entre los componentes de la pila de combustible y al mismo tiempo ser capaz de soportar cierta presión excesiva a la temperatura de funcionamiento que requiere una viscosidad de más de 10^5 dPas·s. El coeficiente de expansión térmica (TEC) debe estar en el intervalo de $9-13 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ para no iniciar grietas en los componentes de la pila de combustible. Adicionalmente, el material de sellado tiene que ser estable durante un período de tiempo de digamos 40.000 h sin deterioro por cristalización o reacciones con los otros materiales así como con los gases ambientales, con el vapor, metano, hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono o nitrógeno y oxígeno contenidos en la atmósfera.

25 Los sellos de vidrio o vitro cerámicos pueden cumplir con los requerimientos establecidos anteriormente y de acuerdo con la bibliografía se ha descrito una amplia variedad de vidrios potenciales:

TABLA 1

30 *Materiales de sellado de SOFC*

Vidrios de silicato de óxido alcalino

- 35 • $Na_2O-CaO-SiO_2$
- $Li_2O-ZnO-Al_2O_3-SiO_2$ y $MgO-ZnO-SiO_2$
- Álcali- $Al_2O_3-SiO_2$
- 40 • Álcali- $B_2O_3-SiO_2$
- Na_2O-SiO_2
- Li_2O-SiO_2

45 Vitro Cerámicos de Mica

- **Vitro cerámico de mica disponible en el mercado**

Vidrios de Borosilicato/Silicaborato de Óxidos Alcalinotérreos

- 50 • $B_2O_3-SiO_2$ -alcalinotérreo
- $SrO-La_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2/SiO_2-B_2O_3$
- $BaO-As_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$

55 Silicatos Alcalinotérreos de Alúmina

- **vitro cerámicos basados en SiO_2**
- $MgO-Al_2O_3-SiO_2$
- $CaO-Al_2O_3-SiO_2$

65 De acuerdo con Ley *et al.* (K. L. Ley, M. Krumpelt, R. Kumar, J. H. Meiser & I. Bloom, 1996, *J. Mater. Res.*, Vol. 11, N° 6, páginas 1489-1493) cada uno de estos tipos de vidrio tiene un inconveniente: los álcalis y silicatos y boratos alcalinos reaccionarán con los componentes de la pila de combustible. Los vidrios de borato alcalino tienen un TEC demasiado bajo y los vidrios sódico cálcicos una viscosidad demasiado baja.

ES 2 321 352 T3

Por el contrario, varias composiciones de vidrio dentro del sistema $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ deben ser adecuadas.

La presente invención contrasta con la conclusión de los autores mencionados anteriormente basada en los sellos de vidrio de álcali-alúmina-silicato polimerizados altamente viscosos, que son reacios a cristalizar a temperaturas elevadas. Un ejemplo de un vidrio altamente polimerizado es el vidrio de SiO_2 puro, que tiene una red 3D polimerizada (cuarzo como la fase cristalina) basada en SiO_4^{4-} tetraédrico, donde cada ión de oxígeno se conecta a dos iones de Si (B. E. Warren & Biscoe, 1938, J. Am. Ceram. Soc. 21, página 29). Mediante la adición de óxidos metálicos del grupo I, II y III esta red se rompe y la temperatura de reblandecimiento, la viscosidad y el punto de fusión disminuyen significativamente. Es posible retener una estructura polimerizada del fundido con una viscosidad alta sustituyendo NaAlO_2 por SiO_2 (D. C. Boyd & D. A. Thompson, en Ullmann, Vol. 11, página 815). Por consiguiente, un fundido de $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ tiene una viscosidad alta de $10^{8.5}$ dPas·s a 1120°C (H. Rawson, 1967, Academic Press, Londres y Nueva York, página 89). Se supone que este fundido tiene una estructura de red 3D $(\text{Si}_{1-x}, \text{Al}_x)\text{O}_4^{(4+x)-}$, donde $x\text{Na}^+$ compensa la carga negativa extra, similar a la red 3D en el mineral albita con la misma composición. La cristalización de tal fundido altamente viscoso mantenida cerca de 100°C por debajo del punto de fusión puede tomar años debido a la viscosidad alta (H. Rawson, 1967). Mediante la adición o sustracción de NaAlSiO_4 , SiO_2 , es posible alcanzar dos temperaturas de fusión eutécticas a 1062°C y 1068°C con composiciones: $\text{NaAlSiO}_4 : \text{SiO}_2$, 37,0 : 63,0% en peso y 65,0 : 35% en peso, respectivamente (J. F. Schairer, J. Geol. 58, N° 5, 514, 1950). Para el sistema: KAlSiO_4 , SiO_2 , se puede obtener un punto eutéctico de $990 \pm 20^\circ\text{C}$ con una composición de $\text{KAlSiO}_4 : \text{SiO}_2$ igual a 32,8 : 67,2% en peso (J. F. Schairer, N. L. Bowen, Bull Soc. Geol. Finlandia, 20,74 (1947)).

El TEC de un vidrio de $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ es $7.5 \cdot 10^{-6}$, que es menor que el de los componentes de las SOFC $10.0\text{-}13\text{-}10^{-6}$. El TEC del vidrio de albita se puede aumentar ligeramente mediante la adición de NaAlO_2 , mientras que se puede obtener un valor de $10.4 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ mediante la adición de Na_2O dando una composición catiónica de $\text{Na}_{3.33}\text{Al}_{1.67}\text{Si}_5$ (O. V. Mazurin, M. V. Streletsina & T. P. Shvaikoshvaikoskaya, Handbook of glass data, parte C, página 371, de K. Hunold & R. Brückner, 1980a, Glastech. Ber. 53, 6, páginas 149-161). Se pueden obtener valores mayores de hasta más de $12 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ mediante la adición suplementaria de Na_2O de acuerdo con estos autores.

En la Figura 1 se muestra un ejemplo de un vidrio con TEC equilibrado de $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{Na}_2\text{O}$ para sellar circonio estabilizado con itria. La adición de K_2O tendrá un efecto aun mayor sobre el TEC.

La adición de Na_2O y K_2O solos disminuirá la viscosidad y la T_{vidrio} y la $T_{\text{reblandecimiento}}$ como se ilustra en la Tabla 2 para el Na_2O , que será necesaria para temperaturas de funcionamiento inferiores a 1000°C.

TABLA 2

35

	T_v (°C)	T_r (°C)
11,8 $\text{Na}_2\text{O}\text{-}19,4\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}68,7\text{SiO}_2$	786	910
17,1 $\text{Na}_2\text{O}\text{-}14,9\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}68,0\text{SiO}_2$	515	607
11,8 $\text{Na}_2\text{O}\text{-}19,4\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}68,7\text{SiO}_2\text{+YSZ}$	814	929

45

Sin embargo, la adición de álcalis causará un índice de reacción aumentado con los otros componentes de la pila de combustible y una evaporación de sodio y potasio, para que esta solución esté mejor adecuada a temperaturas de funcionamiento bajas. También se puede usar la adición de pequeñas cantidades de BO_3 para disminuir la temperatura y la viscosidad del fundido. Una alternativa a la adición de álcalis para aumentar el TEC es usar cargas con un TEC alto y (Y. Harufuji 1992: Patente Japonesa N° 480.077 A2) y (Y. Harufuji 1994, Patente Japonesa N° 623.784 A2) por tanto Harufuji menciona diferentes fibras de carbono, boro, SiC , polititanocarbosilano, ZrO_2 y Al_2O_3 y polvos de Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , MgO , Y_2O_3 y CaO y Al , Ag , Au y Pt .

55

Se pueden usar otros silicatos alcalinos como cargas para funcionamiento a baja temperatura. Se puede usar una combinación de adición de álcali y carga para obtener un TEC, una viscosidad y el punto de reblandecimiento T_r óptimos. También es una posibilidad la adición de pequeñas cantidades de B_2O_3 (< del 5% en peso) en lugar de o junto con Na_2O combinado con la adición de cargas con TEC alto mencionada anteriormente. La adición de carga reducirá la superficie expuesta del vidrio y por tanto la evaporación de los constituyentes más volátiles del vidrio.

60

Las reacciones que causan deterioro pueden implicar:

65

- (1) Puede ocurrir la evaporación de SiO en condición reductora en el lado del ánodo y puede tener lugar condensación en otras áreas del sistema de la pila de combustible. Aparentemente este proceso es lento.
- (2) El sodio y el potasio volátil pueden reaccionar con los otros materiales de la pila de combustible, por ejemplo con la cromita de la placa de interconexión. La evaporación está fuertemente influenciada por el sodio excedente del vidrio. Por esta razón los vidrios de sellado con proporciones álcali/Al superiores a 1 sólo se deben usar en pilas de combustible con temperaturas de funcionamiento bajas.

Sumario de la invención

De acuerdo con la invención se proporciona una composición de vidrio para uso como un material de sellado en pilas de combustible como se ha descrito en la reivindicación 1.

5 El material de carga se añade al vidrio de sellado para ajustar el coeficiente de expansión térmica, para que iguale el TEC de las otras partes de la pila de combustible. Adicionalmente se puede mejorar la estabilidad del vidrio y aumentar la viscosidad.

10 Los óxidos de tierras raras son por ejemplo CeO_2 y Eu_2O_3 y ThO_2 . Las realizaciones preferidas de la composición pueden contener, además del K_2O , Na_2O en la proporción molar estequiométrica de Al_2O_3 : Na_2O en el intervalo de 0,1-1,3 para alcanzar un TEC óptimo, mientras que al mismo tiempo se evita demasiado metal alcalino que puede reaccionar con los otros materiales en la pila de combustible.

15 Uno o más compuestos de óxidos metálicos del grupo IIA pueden ser componentes de la matriz de vidrio.

Las composiciones de vidrio conocidas con componentes principales que comprenden SiO_2 , Al_2O_3 y uno o más compuestos de óxidos metálicos del grupo I o grupo II son provechosas para sellar pilas de combustible con separadores de gas de interconexiones de $\text{La-Sr/Ca/Mg-Cr/V-O}$ de material cerámico o una aleación metálica, por ejemplo 20 material de $\text{Cr-Fe-Y}_2\text{O}_3$ y con una temperatura de funcionamiento superior a 600°C. En particular, las composiciones que han dispersado uniformemente dentro del vidrio un material de carga refractivo que consiste en partículas de uno o más compuestos del grupo: MgO , compuestos de $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$, circonio estabilizado, tierras raras (especialmente Eu_2O_3 y CeO_2), ThO_2 , TiO_2 , $(\text{MgCa})\text{SiO}_3$, Mg_2SiO_4 , MgSiO_3 , CaSiO_3 , CaZrO_3 , $\text{M}^{\text{II}}\text{AlSi}_2\text{O}_8$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca, Sr o Ba}$.

25 En la invención se usan materiales de partida de feldespastos o nefelina sienita disponibles en el mercado para preparar el material de vidrio básico.

El material de partida se funde a aproximadamente 1550°C durante una hora en un crisol de alúmina o platino. 30 Después el material fundido se templa en agua, se tritura y se muele hasta polvo de vidrio con un tamaño de partícula de menos de 90 μm . Después el polvo de vidrio que tiene un TEC de aproximadamente $75 \times 10^{-7}/\text{K}$ se mezcla con una carga, por ejemplo MgO ($\text{TEC } 130 \times 10^{-7}/\text{K}$) con un tamaño de grano de menos de 10-40 μm en una proporción de 2:3,5 (volumen) para obtener un TEC de $110 \times 10^{-7}/\text{K}$.

35 Los sellos de vidrio se producen mediante el llenado de formas de grafito con el polvo mezclado seguido de estampado y retirada del exceso de polvo. Después el polvo se sinteriza en un horno en atmósfera de N_2 a 750°C durante 5 horas y a 1300°C, durante una hora. Los sellos de vidrio para huecos estrechos < 1 mm (por ejemplo en el área de electrodo) se producen mediante colado en cinta de mezclas de vidrio y carga.

40 **Ejemplo 1**

Un feldespasto disponible en el mercado ($\text{SiO}_2 = 68,4$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 19,1$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,1$, $\text{CaO} = 2,0$, $\text{Na}_2\text{O} = 7,5$, $\text{K}_2\text{O} = 2,8$; punto de fusión 1270°C) se funde a 1550°C en una hora en un crisol de Al_2O_3 o Pt. Posteriormente, el fundido se templa en agua a partir de 1000°C, se tritura y se muele hasta $\leq 90 \mu\text{m}$ en un molino de porcelana lleno hasta la mitad con bolas de porcelana. El polvo de vidrio obtenido de este modo con un TEC de $\sim 75 \times 10^{-7}/\text{K}$ se mezcla con la carga preferida de MgO calcinado (1700°C) con un TEC de $130 \times 10^{-7}/\text{K}$ y un tamaño de grano de 10-40 μm en una proporción de vidrio : MgO de 2 : 3,5 para obtener un TEC de $110 \times 10^{-7}/\text{K}$. Los sellos de vidrio con forma de bastoncillos triangulares de producen llenando el polvo mezclado en un molde de grafito con ranuras 50 con forma de V, seguido de estampado y retirada del exceso de polvo. La composición se sinteriza en un horno en atmósfera de N_2 a 750°C durante 5 horas y a 1300°C durante 2 horas. Los bastoncillos triangulares producidos se pueden procesar a máquina hasta las dimensiones deseadas. Si la viscosidad es demasiado alta puede ser una ventaja la adición de pequeñas cantidades (< del 5%) de B_2O_3 y/o Na_2O .

55 **Ejemplo 2**

Igual que en el Ejemplo 1 excepto que el polvo de feldespasto disponible en el mercado (< 90 μm) se mezcla con el polvo de MgO calcinado (1700°C) y se funde en moldes de grafito por encima de 1300°C durante 5 horas.

60

65

ES 2 321 352 T3

Ejemplo 3

(Fuera de la invención)

5 Se produce vidrio a partir de polvo seco de:

SiO_2 1442,08 g (< 1 μm)

10 Al_2O_3 407,84 g (< 1 μm)

Na_2CO_3 423,9 g (> 1 μm)

15 El polvo se mezcla en una botella de polietileno (PE) de 5 litros con bolas de porcelana de 20-30 mm durante 24 horas. El polvo se vierte en crisoles de Al_2O_3 y se calienta hasta 1550°C durante 2 horas y posteriormente se templa a partir de 600°C en H_2O . Los materiales templados obtenidos de este modo se trituran hasta producir granos de < 9 mm y se muelen en un molino de porcelana durante 17 horas con bolas de 20-30 mm de tamaño hasta producir un polvo de vidrio con un tamaño de partícula de menos de 100 μm .

20 Después el polvo de vidrio se mezcla con ZrO_2 al 50% en peso estabilizado con polvo esférico de 40-60 μm de Y_2O_3 al 8% en moles, se calcina a 1700°C y se vierte en un molde de grafito, como se ha descrito en el Ejemplo 1 y después se sinteriza a 750°C durante 5 horas y a 1125°C durante 1 hora seguido de enfriamiento en horno. La curva de expansión de esta mezcla se proporciona en la Figura 1.

25 Ejemplo 4

30 El vidrio, producido como en el Ejemplo 1 ó 2 y un material de carga (por ejemplo MgO o circonio estabilizado con itria) se mezclan mediante molienda de bolas durante 2 horas con un dispersante, polivinilpirrolidona disuelta en metiletilcetona y etanol. Posteriormente, se añade una mezcla aglutinante de polivinilbutiral, dibutilftalato, polietilenglicol, Additol (Hoechst) (disuelta en metiletilcetona y etanol) y se continúa la molienda de bolas durante 24 horas. La suspensión producida de este modo se vierte sobre un sustrato en movimiento y se deja que se seque durante 24 horas antes de retirarla.

35 Las cintas verdes se cortan con las dimensiones deseadas y se aplican al área de sellado en el estado verde. El sellado se consigue mediante un tratamiento de calor posterior hasta 1200°C usando una rampa de temperatura inferior a 50°C/h en el intervalo de hasta 500°C.

40 Ejemplo 5

(Fuera de la invención)

45 Una composición de acuerdo con Beall (1986) (J. H. Simmons, D. R. Uhlmann, G. H. Beall (eds.) en 1982: Advances in Ceramics, Vol. 4, página 291, Am. Ceram. Soc.) de:

50 SiO_2 38,9

Al_2O_3 13,7

55 MgO 11,0

SrO 10,1

60 BaO 14,0

MgF_2 12,6

se produce mezclando los componentes de óxido y MgF_2 en un molino de vibración de alta intensidad con bolas de Al_2O_3 . Después la composición se funde a 1550°C durante 1 hora. El vidrio producido de este modo es lechoso con un TEC de $110 \times 10^{-4}/\text{K}$ de acuerdo con Beall (1986). El vidrio es más bien viscoso y no se adhirió bien al material de la pila de combustible. La adherencia a estos materiales se puede mejorar mediante la adición de pequeñas cantidades (hasta el 5%) de B_2O_3 y/o metales alcalinos.

ES 2 321 352 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de vidrio para uso como material de sellado en pilas de combustible, que comprende una matriz de vidrio con componentes principales de SiO_2 , Al_2O_3 y uno o más compuestos de óxidos metálicos de grupo I, preparada usando feldespasto o nefelina sienita como materiales de partida y que contiene un material de carga dispersado uniformemente en la matriz, el material de carga que consiste en partículas de uno o más compuestos refractivos del grupo: MgO , $\text{MgO}\text{-MgAl}_2\text{O}_4$, circonio estabilizado, $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{SiO}_3$, Mg_2SiO_4 , MgSiO_3 , CaSiO_3 , CaZrO_3 , $\text{M}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, donde $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}$, Sr o Ba .
- 10 2. Una composición de vidrio de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** por que la matriz de vidrio comprende Al_2O_3 y Na_2O , con una proporción molar estequiométrica de $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O}$ en el intervalo de 0,1-1,3.
- 15 3. Una composición de vidrio de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** por que la matriz de vidrio contiene Al_2O_3 y K_2O donde la proporción molar estequiométrica de $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{K}_2\text{O}$ está en el intervalo de 0,1-1,3.
- 20 4. Una composición de vidrio de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** por que la composición comprende además átomos de flúor como cristalizador parcial que forma un vitro cerámico.
- 25 5. Una composición de vidrio de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes **caracterizada** por que la composición comprende adicionalmente del 0,1 al 10% de B_2O_3 .

25

30

35

40

45

50

55

60

65

