



Sellos vítreos y vitrocerámicos para pilas de combustible de óxido sólido (SOFC)

C. LARA, M. J. PASCUAL, A. DURÁN

Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), Cantoblanco, Madrid

Las pilas de combustible convierten continua y directamente la energía química de una reacción en energía eléctrica. Su construcción modular, ausencia de ruidos y vibraciones, flexibilidad de operación, baja contaminación y una eficiencia alta de transformación hace que estos equipos sean muy atractivos para el futuro del sector energético. Entre los distintos tipos de pilas de combustible en desarrollo destacan las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) de configuración plana. Estas operan a temperaturas en torno a 800°C y son especialmente aconsejables para la producción de energía eléctrica en pequeñas unidades descentralizadas. Sin embargo, su precio no es todavía competitivo frente a las tecnologías convencionales, debido a problemas de optimización de materiales. Uno de los retos importantes es la obtención de un material de sellado que permita la estanqueidad de las SOFCs a la temperatura de trabajo. Dados los requerimientos que debe cumplir el sello, el material más adecuado para esta aplicación es un vidrio o un vitrocerámico. Este trabajo constituye una revisión bibliográfica sobre los distintos sistemas vítreos y vitrocerámicos utilizados en la soldadura de SOFC, sus propiedades, las ventajas e inconvenientes de su uso como material sellante, así como una breve descripción de la tecnología de las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC). Finalmente, se propone como línea de trabajo la preparación y caracterización de materiales vitrocerámicos dentro del sistema $\text{SiO}_2\text{-BaO-RO-Al}_2\text{O}_3$ como posibles candidatos para el sellado de SOFC.

Palabras clave: pilas de combustible, SOFC, vidrio, vitrocerámico, soldadura.

Glass and glass-ceramic sealants for solid oxide fuel cells (SOFC)

Fuel cells convert the chemical energy of a reaction into electrical energy in a continuous and direct way. The modular construction, noise and vibration absences, operating flexibility, much lower pollutants production and higher conversion efficiency make these devices very attractive for the future of energy sector. Among the different ongoing fuel cells, planar solid oxide fuel cell (SOFC) are very promising. The operation temperature is in the region of 800°C and they are specially aimed for electricity generation in small decentralized units. However, their price is not competitive yet in comparison with conventional technology because of several problems related to materials optimization. One of the important challenges is referred to the attainment of a seal that ensures the gas-tightness of the SOFCs at the operating temperature. Glasses or glass-ceramics are the most adequated materials to fulfil the sealing requirements for this application. In the present paper a worldwide overview is given outlining the different glasses and glass-ceramics employed in the sealing of SOFC so far, as well as their properties, advantages and drawbacks and a brief description about the SOFC technology. Finally, preparation and characterization of glass-ceramics from the system $\text{SiO}_2\text{-BaO-RO-Al}_2\text{O}_3$ is put forward as possible candidates for sealing SOFC.

Key words: fuel cell, SOFC, glass, glass-ceramic, sealing.

1. INTRODUCCIÓN

Los métodos convencionales de producción de energía eléctrica son el origen de serios problemas medioambientales. Como alternativa se están desarrollando nuevos sistemas de generación de energía eléctrica no contaminantes, energéticamente más eficientes y cuyo tamaño puede ser adaptado a necesidades concretas.

Las pilas de combustible constituyen una nueva manera de generar energía eléctrica y calor a partir de determinados combustibles en estado gaseoso. Una célula de combustible consiste básicamente en dos electrodos, el ánodo y el cátodo, separados por un electrolito. El combustible, por ejemplo hidrógeno, es suministrado al ánodo, donde se produce la oxidación del mismo. Los electrones generados en este proceso son liberados

a un circuito externo. Por otra parte, el gas oxidante, por ejemplo oxígeno, se suministra al cátodo donde se reduce al captar los electrones provenientes del circuito. El flujo de electrones desde el ánodo al cátodo a través del circuito externo genera directamente corriente eléctrica. La función del electrolito es la de permitir el paso de los iones entre los dos electrodos. Pero con estas células operando individualmente no se consiguen potencias que las hagan funcionales industrialmente, por lo que es necesario conectarlas en serie o en paralelo, constituyendo lo que se denomina apilamiento (*stack*). Separando unas células de otras, se encuentran las láminas del separador bipolar o interconector, que tiene la función de conectar el ánodo de una célula con el cátodo de la siguiente.

La principal característica de una pila de combustible, y una de las más importantes ventajas respecto de los sistemas convencionales de generación de energía eléctrica, es su alta eficiencia en la conversión energética, que ronda el 60%, debido principalmente a que la transformación se produce directamente, sin pasos intermedios. Otras importantes ventajas de las pilas de combustible son las siguientes: construcción modular, ausencia de ruidos, uso potencial para cogeneración, baja cantidad de agentes contaminantes y por lo general, no presentan restricciones de espacio.

Las pilas de combustible se clasifican en función del tipo de electrolito que utilicen: pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC), pilas alcalinas (AFC), de ácido fosfórico (PAFC), de carbonatos fundidos (MCFC) y de óxido sólido (SOFC).

Las primeras pilas de combustible cerámicas aparecieron con el descubrimiento de los electrolitos sólidos por Nernst en 1889 (1), aunque puede considerarse que la primera pila operacional que alcanzó temperaturas de trabajo de 1000°C fue producida en el año 1937 por Baur y Preis (2).

Las pilas de combustible de tipo cerámico tienen ciertas ventajas sobre otros tipos de pilas. Se componen de materiales bastante asequibles desde el punto de vista económico, se pueden preparar en capas muy finas y ser configuradas en la forma más conveniente para cada caso, y pueden eliminarse los problemas de corrosión que se producen cuando el electrolito es líquido (3). Bien es cierto que también plantean ciertos problemas, como por ejemplo las altas temperaturas de trabajo (800-1000°C) que pueden ocasionar la degradación de algunos de sus materiales. En general, los mayores problemas tienen que ver con la tecnología de fabricación, y uno de ellos es la obtención de un sello que permita la estanqueidad de estas pilas, evitando las fugas de los gases que intervienen en su funcionamiento, y que ocasionan un considerable descenso de la eficacia en la transformación.

2. PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)

En teoría, en una pila de combustible de óxido sólido cualquier gas capaz de sufrir una oxidación o una reducción electroquímica es susceptible de ser utilizado, ya sea como combustible o como oxidante. Sin embargo, el combustible gaseoso más empleado es el hidrógeno, puesto que posee una alta reactividad electroquímica y puede ser obtenido a partir de multitud de compuestos, tales como hidrocarburos, alcoholes y carbón. El oxígeno es el oxidante más comúnmente utilizado. En comparación con los otros tipos de pilas, las SOFCs no necesitan metales nobles como catalizadores y pueden usar directamente hidrocarburos como combustible.

Las SOFCs se clasifican en dos tipos en función del ion que atraviesa el electrolito, en pilas de conducción aniónica y pilas de conducción protónica. La figura 1 muestra las reacciones que tienen lugar en las primeras, que son actualmente las más desarrolladas.

2.1. Pilas SOFC de conducción aniónica

Generalmente estas pilas están constituidas por un electrolito denso con estructura tipo fluorita (YSZ), de zircona (ZrO_2) parcialmente estabilizada con itria (Y_2O_3), que presenta un

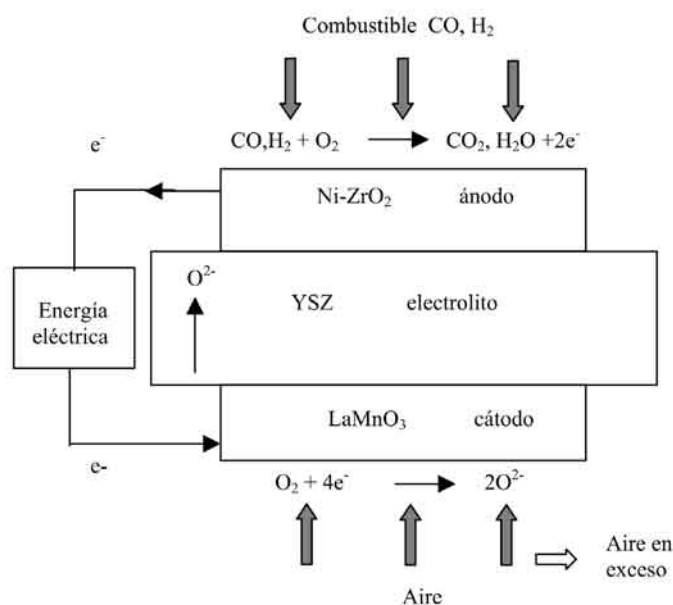


Figura 1. Esquema de las reacciones que tienen lugar en una SOFC.

valor de conductividad iónica del $O^{2-} \geq 0.1 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ y una buena estabilidad tanto en atmósferas oxidantes como reductoras a la temperatura de trabajo de la pila (800-1000°C). Sin embargo, estas altas temperaturas originan problemas para la vida útil de los materiales que componen estas pilas. Por esto, actualmente se están desarrollando nuevos materiales que permitan trabajar a temperaturas más bajas (600-800°C) manteniendo una alta conductividad iónica. Entre estos materiales destacan los óxidos de bismuto dopados con tierras raras, óxidos de cerio dopados con alcalinotérreos (Ca o Mg) o con tierras raras, como por ejemplo gadolinio (CGO) (4). Recientemente se ha planteado la utilización de soluciones sólidas con estructura perovskita, derivadas del óxido doble $LaGaO_3$, como por ejemplo $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-(x+y)/2}$ (LSGM) (5). No obstante, es preciso destacar que todos estos materiales están aún en vías de desarrollo.

El ánodo poroso está formado por un material compuesto de níquel metálico y YSZ (Ni/YSZ). La función del YSZ es dar un soporte a las partículas de níquel, que actúan como catalizador de la oxidación. La conductividad electrónica depende básicamente de la cantidad de níquel. El cátodo poroso está, en general, formado por manganitas de lantano dopadas con estroncio (LSM) con estructura tipo perovskita. El interconector suele ser una cromita de lantano dopada con estroncio (LSC), pero también se usan aleaciones de cromo y hierro, o aceros inoxidable.

Hasta el momento, han sido descritas cuatro configuraciones de pilas SOFCs: SOFCs de diseño tubular no selladas, SOFCs con células segmentadas dispuestas en serie, SOFCs de diseño monolítico y SOFCs de configuración plana.

2.1.1. SOFCs CON ESTRUCTURA TUBULAR NO SELLADAS

En este tipo de pilas los componentes se disponen en capas finas alrededor de un tubo poroso, formado por zircona estabilizada con óxido de calcio, que actúa como soporte y está cerrado por uno de sus extremos, Figura 2 (6-8). La porosidad

del tubo está en torno al 35%, su diámetro interno puede variar entre 12 y 13 mm, con un espesor de pared variable entre 1 y 1.5 mm y una longitud que oscila entre 36 cm y 1m. Este tubo está envuelto por una capa de LaMnO_3 dopada con un 10 mol% de estroncio de espesor en torno a 1 mm que actúa como cátodo, una segunda capa impermeable al gas de 40 μm de espesor, compuesta de zircona estabilizada con un 10 mol% de itria que actúa como electrolito, y una última capa de 100 μm del material compuesto Ni/YSZ que actúa como ánodo. La característica más importante de este diseño es que no necesita sellos. Además, tiene la ventaja de que cada célula se construye como una unidad estructural, lo que permite cierta libertad en el comportamiento térmico, lo que minimiza los problemas de rotura provocados por las tensiones introducidas durante el tratamiento térmico. En este diseño el gas oxidante fluye por el interior del tubo poroso y el combustible lo hace por el exterior. Su mayor limitación estriba en la dificultad en la difusión del oxidante a través del tubo poroso.

2.1.2. SOFCS CON CÉLULAS DISPUESTAS EN SERIE SEGMENTADAS

Este tipo de pilas consiste en células segmentadas conectadas a través del separador y apoyadas sobre un tubo poroso de ZrO_2 o Al_2O_3 (9), Figura 3. El interconector o separador proporciona el sello y el contacto eléctrico entre el ánodo de una célula y el cátodo de la siguiente. En este diseño, el combustible fluye desde una célula a la siguiente por dentro del tubo poroso y el oxidante fluye por su exterior. El espesor total de este tipo de células varía entre 100 y 250 μm . En estas pilas es necesario aplicar un sello impermeable a los gases entre cada célula en las áreas de interconexión. Al igual que en el diseño anterior, el principal inconveniente es la dificultad de difusión del combustible a través del tubo poroso.

2.1.3. DISEÑO MONOLÍTICO

Este diseño consiste en finos componentes que se disponen en una estructura compacta ondulada, en la que los flujos de los gases pueden ser paralelos o perpendiculares (10, 11), Figura 4. Estas pilas están compuestas de dos tipos de multicapas cerámicas, cada una formada por tres componentes celulares: ánodo/electrolito/cátodo y ánodo/interconector/cátodo. El espesor típico de estas multicapas es de 100 μm y la distancia célula-célula es de 1 a 2 mm.

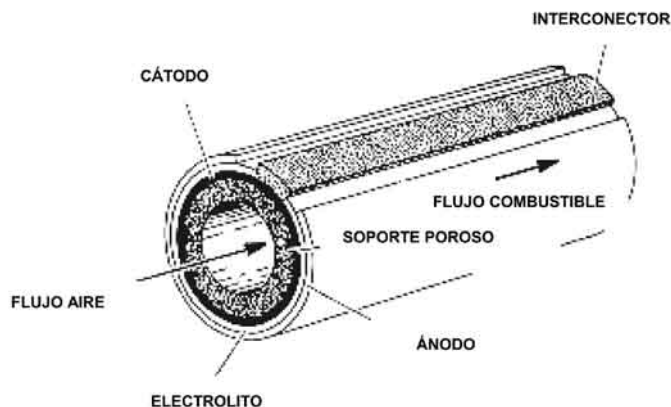


Figura 2. Esquema de una SOFC de diseño tubular.

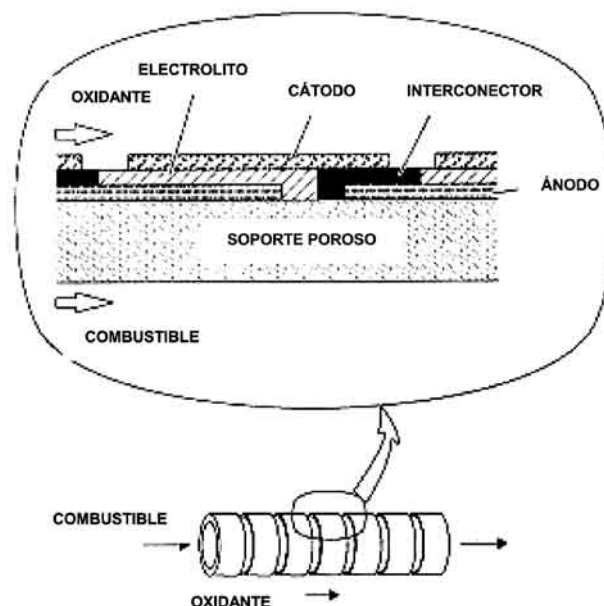


Figura 3. Diseño de una SOFC de células segmentadas dispuestas en serie.

La característica diferencial de este diseño monolítico estriba en su pequeño tamaño y su alta potencia por unidad de volumen, que resulta de su elevada superficie activa, su alta densidad de corriente y su bajo peso. Este último factor es consecuencia de la eliminación del soporte, del que sí hacen uso los modelos anteriores.

Por el contrario, el principal inconveniente de este diseño está asociado a la dificultad en la fabricación de su estructura ondulada.

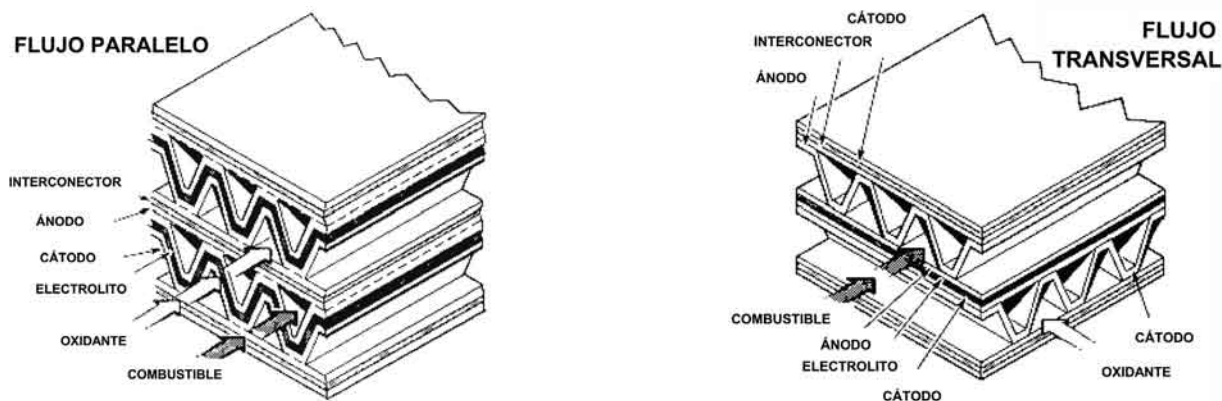


Figura 4. SOFC de diseño monolítico.

2.1.4. SOFCS DE CONFIGURACIÓN PLANA

Estas pilas consisten de una serie de células simples (ánodo/electrolito/cátodo) construidas con los materiales antes citados, apiladas en serie. Existen dos tipos de SOFCS de configuración plana: soportadas por el electrolito y soportadas por el ánodo. En las primeras, el espesor del electrolito ronda las 200 μm y actúa como soporte de la célula. En este tipo de pilas la temperatura de trabajo varía entre los 800-1000°C. En el segundo caso, el espesor del electrolito disminuye sensiblemente hasta valores tan bajos como 10 μm , permitiendo disminuir la temperatura de trabajo hasta los 600-800°C.

Las células están separadas por una lámina bipolar fina conductora de la corriente eléctrica, que constituye el interconector. En la mayoría de los diseños también existen unos distribuidores de gases de tipo externo o interno que sirven como entrada y salida de los gases. El espesor de los electrodos puede variar entre 500 y 1000 μm , dependiendo de la técnica utilizada para su deposición sobre el electrolito. El interconector forma canales por donde fluyen los gases de forma perpendicular, aunque existen diseños en los que este flujo se produce de forma paralela (12), axial, o radial (13). Asimismo, actúa como una lámina bipolar que sirve de contacto entre el ánodo de una célula y el cátodo de la siguiente.

Este diseño ofrece importantes ventajas frente a los anteriores. Uno de los más importantes es que los componentes pueden fabricarse en láminas muy delgadas, lo que permite disminuir la resistencia eléctrica y por tanto, trabajar a menor temperatura. Los beneficios de trabajar a menor temperatura incluyen un mayor abanico de posibilidades para la elección de los materiales que conforman la pila, mayor tiempo de operación, reducción de las tensiones térmicas, mayor fiabilidad y menor coste de operación. Igualmente, este diseño permite una fabricación más simple. Los dos componentes más densos que constituyen la pila, el electrolito y el separador, pueden fabricarse de manera independiente. Esto evita las dificultades que se presentan en la cosinterización del LaCrO_3 que constituye el separador, y proporciona al mismo tiempo múltiples opciones de procesamiento y una mejor calidad en el control. Las SOFCS de configuración plana requieren el uso de sellos en los bordes de las células, entre el electrolito y el interconector si son soportadas por el electrolito, y entre el ánodo y el interconector si son soportadas por el ánodo, y en aquellas en las que existan distribuidores de gases, también es necesario el uso de sellos para su unión a la pila ya sinterizada (Figura 5).

2.2. SOFC de conducción protónica

Ciertos óxidos con estructura perovskita basados en SrCeO_3 y BaCeO_3 exhiben buena conductividad protónica a elevadas temperaturas y en atmósferas que contienen hidrógeno (14). Los compuestos $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha'}$, $\text{SrCe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha'}$, $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha'}$ etc., pertenecen a esta clase de conductores y han sido propuestos como posibles candidatos a electrolitos en pilas de combustible (15). Estos materiales tienen conducción electrónica de tipo-p en atmósfera sin hidrógeno o vapor de agua. Sin embargo, cuando se introduce vapor de agua o hidrógeno a alta temperatura, la conductividad electrónica disminuye y aumenta la conductividad protónica, hasta valores en torno a $10^{-2} \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 1000°C y $10^{-3} \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 600°C. Se ha

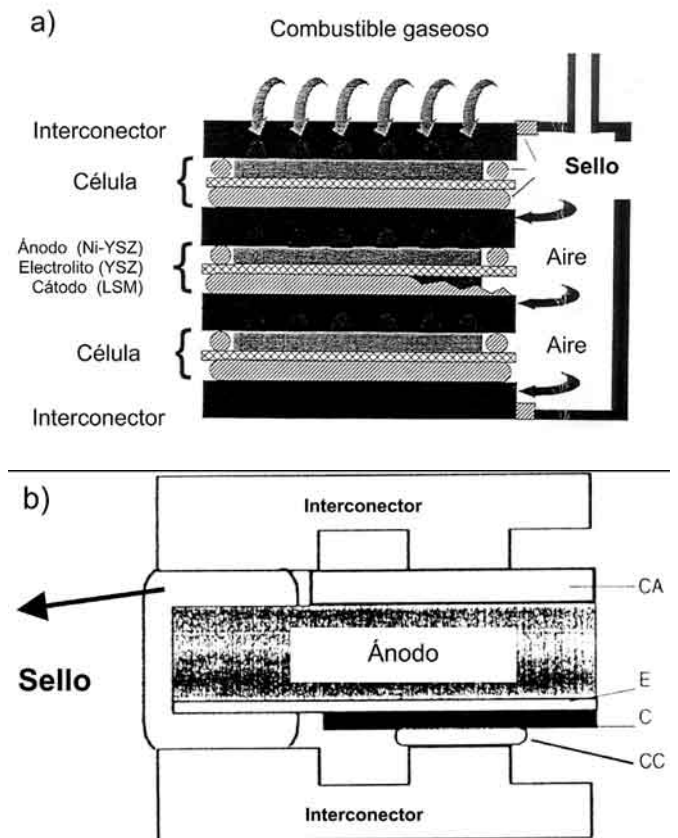


Figura 5. Diseño de una SOFC con placa bipolar y distribuidores de gases, a) soportada por el electrolito, b) soportada por el ánodo.

comprobado experimentalmente que la conducción protónica no es causada por los bordes de grano sino por todo el cristal. Estas pilas, por tanto, pueden también operar a alta temperatura (desde 600 a 1000°C) y se diferencian de las anteriores en que el vapor de agua se genera en el cátodo y no hay necesidad de eliminarlo del combustible. Sin embargo, los electrolitos conductores protónicos no alcanzan por el momento las prestaciones que ofrecen los de conducción aniónica (con conductividades incluso mayores de $1 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 1000°C (16-19).

3. MATERIALES VÍTREOS Y VITROCERÁMICOS PARA SOLDADURA DE PILAS SOFC

Como se ha comentado en la introducción, uno de los problemas importantes a los que se enfrenta la tecnología de la fabricación de pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs), es la obtención de sellos estancos para los distintos componentes de la pila.

Durante la operación de una pila SOFC de configuración plana con distribuidores externos de gases, es necesario evitar la mezcla de los gases combustibles con el gas oxidante (20). Como consecuencia, se necesita la aplicación de sellos en los bordes de las células, más concretamente entre el separador y el electrolito, y en los distribuidores externos de gases, para unirlos a la pila ya sinterizada (Figura 5).

Los principales requerimientos que debe cumplir el ma-

terial de sellado a la temperatura de trabajo de la pila (600-1000°C) son los siguientes:

- Estanqueidad frente a los gases que intervienen en el funcionamiento de la pila durante su calentamiento y operación. Las fugas provocan un notable descenso de la eficiencia de la transformación y originan tensiones mecánicas.

- Coeficiente de expansión térmica (α) compatible con los de los materiales a sellar, preferentemente con el interconector, para evitar tensiones que conducirían a la rotura del sello. Se admiten como tolerables las tensiones que surgen de una diferencia en los α de $0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. El valor adecuado del α para estos sellos varía entre $9\text{-}13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, puesto que el α de los materiales a sellar, interconector y electrolito en unos casos, e interconector y ánodo en otros, está en torno a $12.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para el interconector, y $10.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para el electrolito y el ánodo. Como ya se ha comentado, actualmente se trabaja en la obtención de materiales que permitan sustituir al YSZ para trabajar a menor temperatura. Algunos de estos materiales son el CeO_2 dopado con Gd (CGO) y el galato de lantano dopado con Sr y Mg (LSGM). Se ha establecido que los α aumentan en el sentido $\text{YSZ} < \text{LSGM} < \text{CGO}$, por lo que el sello deberá tener un α cada vez más alto conforme se desarrolle este tipo de electrolitos.

- Viscosidad adecuada durante el proceso de calentamiento y funcionamiento de la pila. El material de sellado debe ser lo suficientemente fluido para sellar y al mismo tiempo relajar las tensiones producidas por la incompatibilidad entre los α de los materiales. Aunque para la realización de la soldadura se pueden utilizar viscosidades tan bajas como 10^4 dPa.s , con el fin de evitar una elevada reactividad con los componentes de la pila, el intervalo adecuado de viscosidades para conseguir un buen sellado corresponde al intervalo viscoplástico del vidrio, entre $10^6\text{-}10^9 \text{ dPa.s}$. Pero al mismo tiempo, el material de sellado debe ser lo bastante viscoso, a la temperatura de trabajo, como para presentar una buena resistencia frente a las sobretensiones que se generan durante el funcionamiento de la pila. En la literatura se describe que la viscosidad a la temperatura de trabajo debe ser mayor que 10^9 dPa.s (21). El empleo de sellos de material vitrocerámico permitiría alcanzar este compromiso.

- Baja reactividad química frente a los otros componentes que constituyen la pila, en concreto, YSZ, que constituye el electrolito, y LaCrO_3 dopado con Sr o acero inoxidable, que constituyen el separador en la mayoría de los diseños.

- Alta estabilidad química a la temperatura de trabajo, tanto en atmósfera reductora como oxidante y bajo presiones parciales de oxígeno en torno a los 10^{-18} bar .

- Elevada resistencia eléctrica, para evitar corrientes parásitas que disminuirían el rendimiento de estas pilas ($\rho \geq 10^4 \Omega\text{cm}$).

- Vida útil en torno a 40000 horas (5 años) para que sea rentable desde el punto de vista económico.

Dadas las condiciones que debe cumplir el material de sellado, es aconsejable el uso de un material vítreo o vitrocerámico, frente al uso de otros posibles materiales, como los materiales cerámicos o los cementos, por los siguientes motivos:

- Los sellos vítreos o vitrocerámicos son fáciles de aplicar sobre la superficie de los materiales a sellar debido a su reblandecimiento a elevadas temperaturas, y la buena capacidad de mojado frente a los mismos para los dos tipos de pilas SOFC de configuración plana.

- A diferencia de los materiales cristalinos, los vidrios no

tienen estequiometría fija. Por tanto, se pueden hacer modificaciones en su composición que posibilitan un cambio continuo de las propiedades, en particular del coeficiente de expansión térmica (α).

- Las tensiones introducidas durante la fabricación de la pila debido a los gradientes de temperatura o a causa de las diferencias en el α , pueden relajarse a la temperatura de operación, si el sello vítreo o vitrocerámico presenta una viscosidad de 10^{12} dPa.s o inferior. El material utilizado debe tener una temperatura de transformación, T_g , por debajo de la temperatura de operación, ya que las tensiones debidas a la incompatibilidad en los valores del α aparecen por debajo de esta temperatura, a la que le corresponde una viscosidad de aproximadamente 10^{13} dPa.s .

- Las posibles roturas de estos sellos durante los ciclos térmicos a las que son sometidas estas pilas durante su funcionamiento pueden ser subsanadas por un posterior tratamiento térmico.

- En el caso particular de sellos vitrocerámicos, durante su proceso de preparación y como consecuencia de la aparición de determinadas fases cristalinas, se produce un brusco incremento en la viscosidad del material. Esta característica puede utilizarse ventajosamente durante el proceso de sellado: la baja viscosidad del vidrio inicial permite el sellado a temperaturas bajas (dentro del intervalo viscoplástico), mientras que el tratamiento a temperaturas superiores cercanas a la temperatura de trabajo de la pila provoca la precipitación de una o varias fases cristalinas que producen un incremento de la rigidez del sello, así como de su resistencia térmica, química y mecánica.

Por tanto, un control de la microestructura del material durante todo el proceso de arranque y mantenimiento de la pila permitiría obtener las propiedades finales deseadas. Es de gran importancia que las fases cristalinas presentes cumplan las mismas condiciones requeridas para el sello, y que no sufran transformaciones de fase que provoquen importantes cambios de volumen en el material.

En cuanto a la aplicación de la soldadura, se han descrito algunos métodos para unir el electrolito y el separador en las condiciones de trabajo de las SOFC (22). El uso de aglomerantes tiene la ventaja de que se puede aplicar el sello de la manera más conveniente, entre el electrolito y el interconector o entre el ánodo y el interconector dependiendo del tipo de configuración, que habrán sido previamente sinterizados de forma independiente. En este método, tanto el sello vítreo como el vitrocerámico se aplican en forma de polvo, mezclados con un aglomerante que se deposita entre las superficies a sellar a través de distintas técnicas: inmersión, pulverización, serigrafía, etc. Tras la eliminación del aglomerante por combustión, el vidrio fluye y forma una fina película que sella las superficies.

Unos pocos laboratorios, en especial en Japón, EE.UU., Alemania y Dinamarca han trabajado en el problema del sellado de SOFC. A continuación se resumen los resultados más importantes.

3.1. Sellos vítreos

3.1.1. SELLOS VÍTREOS CON P_2O_5 Y B_2O_3 COMO ÓXIDOS FORMADORES

Se han llevado a cabo algunos estudios sobre la idoneidad de los vidrios de fosfato para su aplicación como material de

sellado en pilas de combustible de óxido sólido, en las que el electrolito es YSZ y el interconector $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.22}\text{CrO}_3$ (LCC) (23). En concreto se han estudiado las propiedades térmicas, la tendencia a la formación de vidrio, la estabilidad frente a los gases y la estabilidad química frente al interconector.

Las composiciones estudiadas se basan en el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ con intervalos de composición $(12.6\text{-}15.6)\text{Al}_2\text{O}_3\text{+Cr}_2\text{O}_3$, 25.6CaO+MgO , $(53.8\text{-}61.8)\text{B}_2\text{O}_3\text{+P}_2\text{O}_5$ en % molar.

Como resultado más destacable cabe comentar que las composiciones que presentan un alto contenido en CaO en detrimento del MgO presentan una buena unión con el LCC incluso a 1000°C y no se observan reacciones perjudiciales en la interfase sello-interconector. Además, presentan un relativamente alto α , en torno a $8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ($25\text{-}500^\circ\text{C}$) muy similar al del interconector ($8.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$), una menor tendencia a las pérdidas por volatilización del P_2O_5 y la mayor tendencia a la formación de vidrio. No obstante las pérdidas por volatilización del P_2O_5 a las temperaturas de operación de las SOFC son muy elevadas, hasta un 34% en algunas composiciones (24), dando lugar a materiales porosos y no permitiendo por tanto, mantener la estanqueidad de la pila. También se observó, que el fósforo gaseoso reaccionaba con el Ni del ánodo produciendo NiP el cual, envenenaba rápidamente el ánodo provocando un completo cambio en su estructura.

Por otra parte, en la tecnología actual el interconector suele ser de una aleación de Cr y Fe. El α de estos interconectores está en torno a $12 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, por lo que la aplicación de cualquiera de los materiales estudiados daría lugar a la aparición de importantes tensiones térmicas que provocarían la rotura del sello.

Los vidrios basados en B_2O_3 como principal óxido formador muestran importantes reacciones con el interconector (LCC), tanto en atmósfera oxidante como reductora. Como resultado se produce hasta un 20% de pérdida en peso de B_2O_3 . Se ha propuesto la adición de algunos óxidos alcalinotérreos y de pequeñas cantidades de P_2O_5 , observándose un aumento de la capacidad de mojado con el interconector (LCC), aunque no de la estabilidad (25).

La mayor parte de estos vidrios poseen temperaturas de reblandecimiento inferiores a 500°C y coeficientes de dilatación térmica que varían entre $5\text{-}15 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

Al igual que con los sellos de fosfato, los vidrios B_2O_3 como óxido formador presentan serios inconvenientes para su uso como material sellante en SOFCs. Existen graves problemas relacionados con la volatilidad de los mismos a temperaturas mayores de 500°C . Asimismo, sus T_g y T_R resultan demasiado bajos y sus α excesivamente elevados. Por otra parte, la estabilidad química de estos sellos frente al resto de componentes del sistema, especialmente el interconector, es muy baja.

Debido a todos estos factores, cabe decir que este tipo de sellos no reúnen las características necesarias para su aplicación como material de sellado en SOFCs.

3.1.2. SELLOS VÍTREOS BASADOS EN SiO_2

Se ha establecido que la presencia de SiO_2 en los límites de grano de la YSZ que compone el electrolito provoca una disminución de la conductividad iónica del mismo. De igual manera, la presencia de SiO_2 en ánodos basados en níquel produce

una disminución de su capacidad de funcionamiento. Larsen, Primfahl y Mogensen (25) han estudiado la reactividad química de los sellos vítreos basados en SiO_2 como óxido formador frente a los materiales que conforman el ánodo (Ni/YSZ) en la mayoría de las SOFCs, no observándose reacciones perjudiciales en la interfase para ninguno de los sistemas estudiados. Por otra parte, la pérdida de peso observada a 1000°C está por debajo del 1%. Los sistemas utilizados, sin especificación de composiciones son un vidrio de sílice pura (vidrio Hiralzil) y dos vidrios basados en SiO_2 , uno de baja viscosidad y otro de alta viscosidad. La idoneidad de estos sistemas para sellar SOFC de configuración plana queda en entredicho por la falta de datos.

Y. Harufuji (26), ha caracterizado dos vidrios sodocálcicos, uno sólido y otro líquido a 1000°C , que han sido utilizados para sellar una SOFC de configuración planar con distribuidores de gases internos con resultados contraproducentes. Si el sello es sólido a alta temperatura no puede tolerar las tensiones generadas como consecuencia de la diferencia en los valores del CTE α de los materiales a sellar, interconector y electrolito, y si el sello es líquido puede introducirse en los poros de los electrodos, disminuyendo la eficacia de los mismos. Además, ambos sellos poseen iones sodio muy móviles, que migran fácilmente produciendo reacciones perjudiciales con el resto de componentes de la pila.

Otro vidrio sodocálcico estudiado ha sido el vidrio Corning 0080, con $\alpha = 9.35 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, que produce buenos enlaces con YSZ, pero es inaceptable por su reacción química y física tanto con LSC como con el Ni/YSZ.

3.1.3. SELLOS VÍTREOS DE ALUMINOSILICATO

Se ha estudiado un sistema vítreo de aluminosilicato formado por SiO_2 y Al_2O_3 como principales componentes, óxidos del grupo I o II y partículas de carga dispersadas homogéneamente en la matriz vítrea para sellar una SOFC de configuración plana. La carga consiste en partículas de uno o más compuestos refractarios del grupo: $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$, zircona estabilizada, óxidos de tierras raras, $(\text{Mg,Ca})\text{SiO}_3$, Mg_2SiO_4 , CaSiO_3 , CaZrO_3 , ThO_2 , TiO_2 , MAlSi_2O_8 , donde $\text{M} = \text{Ca, Sr o Ba}$, para pilas de combustible que operen hasta 1000°C (27). Algunas composiciones de estos sistemas están reflejadas en la tabla I.

La ventaja de estos sellos se basa en su elevada viscosidad, debido a la polimerización que experimenta el sistema álcali-alúmina-silicato, que dificulta la cristalización a altas temperaturas. Los óxidos alcalinos o alcalinotérreos se añaden para controlar la viscosidad y las temperaturas de transformación vítrea (T_g) y de reblandecimiento (T_R), aunque la cantidad añadida no debe ser muy importante ya que reaccionaría con los otros componentes de la pila. También es posible adicionar pequeñas cantidades de B_2O_3 (<5 % en peso) para mejorar la adherencia. Los materiales refractarios se utilizan para adecuar el α de estos sellos a los materiales de la pila.

Los trabajos sobre este sistema son muy escasos, y en los pocos existentes no se ha llevado a cabo una caracterización exhaustiva de los vidrios de partida, limitándose simplemente a la selección de composiciones y mediciones de algunas propiedades térmicas. El establecimiento de la utilidad o no de este tipo de sellos deberá ser puesta de manifiesto mediante estudios más detallados.

TABLA I: VIDRIOS DE ALUMINOSILICATO PARA SOFC (27)

Composición (mol%)					
Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	YSZ	T _g (°C)	T _R (°C)
11.8	19.4	68.7	-	786	910
17.1	14.9	68	-	515	607
11.8	19.4	68.7	0.1	814	929

3.1.4. SELLOS VÍTREOS DE ALUMINOBOROSILICATOS

Se ha desarrollado una familia de materiales de sellado para su uso en SOFC y en otras aplicaciones en el intervalo de temperaturas entre 800-1000°C basados en el sistema SrO-La₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ (28,29). Los α para estos sistemas varían entre 8 y 13x10⁻⁶ °C⁻¹, adecuados para sellar el interconector, constituido por LSC o una aleación de Cr-Fe, y el electrolito, YSZ. A la temperatura de funcionamiento de la pila, estos sellos tienen una viscosidad entre 10⁵-10⁷ dPa.s, que les permite tolerar diferencias de aproximadamente un 20% en los valores del α de los materiales a sellar.

De todas las composiciones estudiadas las que ofrecen mejores resultados se presentan en la tabla II (en mol%).

La temperatura de transformación vítrea (T_g) de estos vidrios varía entre 500-800°C y los sistemas presentan buena estabilidad química, tanto en atmósfera oxidante como reductora a la temperatura normal de operación de la pila. También se ha estudiado la adhesión frente al electrolito (YSZ), ánodo (Ni/YSZ), cátodo (LSM) y separador (LSC) observándose buena adherencia con todos ellos. En todos los casos se observa, en las respectivas interfaces, la migración de especies químicas desde los compuestos cerámicos de la SOFC hasta el sello que aumentan la fortaleza de la unión. En la interfase con el separador, se observa una migración del cromo hacia la fase vítrea.

Asimismo, se ha estudiado la estabilidad química, térmica, y la unión y capacidad de mojado con el YSZ a 800-850°C de vidrios basados en el sistema BaO-La₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ (30), tabla III.

Las propiedades térmicas (T_g, T_R y α) y la capacidad de unión al YSZ dependen de manera importante de la relación B₂O₃ : SiO₂, y no tanto de la cantidad de BaO adicionada. Se observa que los vidrios S1-S5, preparados con distinto contenido de BaO, manteniendo constante la relación B₂O₃:SiO₂ (1:2) presentan valores de T_g y T_R comprendidos entre 668-671°C y 735-742°C respectivamente. El vidrio S4 muestra las mejores propiedades de unión con el YSZ y la mejor capacidad de mojado, además de un α muy semejante al del electrolito por debajo de su T_g ($\Delta\alpha < 3.8 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$).

Asimismo, no se observan reacciones perjudiciales en la interfase vidrio/YSZ a 800-850°C después de 100 horas.

Los estudios demuestran que la estabilidad química de estos sellos frente a los gases y al resto de materiales que componen las SOFCs, así como las propiedades térmicas son aceptables. Sin embargo, deben mencionarse los valores de viscosidad de estos materiales a la temperatura de operación de las pilas. Uno de los requerimientos más importantes que ha de cumplir el material de sellado es que la viscosidad a la temperatura de operación sea mayor de 10⁹ dPa.s, de modo que se evite una excesiva fluencia y desbordamiento del sello, y que el mismo resista las sobrepresiones que se generarán durante el funcionamiento. Parece factible que viscosidades

TABLA II: COMPOSICIONES SELECCIONADAS DEL SISTEMA SrO-La₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ (28,29)

Vidrio	Composición (mol%)					T _g (°C)	$\alpha \times 10^{-6} (\text{°C}^{-1})$
	SrO	La ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂		
1	26.80	3.75	17.69	46.04	5.72	560	9.69 (50-500°C)
2	41.76	3.74	16.27	27.01	11.23	700	9.20 (25-600°C)
3	35.31	3.65	14.26	18.50	28.29	740-750	8.08 (100-500°C)
4	36.31	0.06	19.25	10.88	33.20	730	8.04 (50-500°C)

TABLA III: COMPOSICIÓN DE LOS VIDRIOS DEL SISTEMA BaO-La₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ (30)

Vidrio	Composición (mol %)					
	BaO	La ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃ /SiO ₂
S1	20	5	10	21.7	43.3	0.5
S2	25	5	10	20	40	0.5
S3	30	5	10	18.3	36.7	0.5
S4	35	5	10	16.7	33.3	0.5
S5	40	5	10	15	30	0.5
A	35	5	10	12.5	37.5	0.33
B	35	5	10	20.83	29.17	0.71

en torno a 10⁷ dPa.s permitan tolerar diferencias en los α de los materiales a sellar de hasta un 20%. Sin embargo, valores tan bajos ponen en duda el mantenimiento de la integridad de la pila a la temperatura de funcionamiento.

La mayoría de los sistemas vítreos estudiados presentan inconvenientes y dificultades importantes para su aplicación como material de soldadura en pilas de combustible de óxido sólido de configuración plana. No obstante, es necesario destacar que los estudios llevados a cabo hasta la fecha sobre materiales vítreos han sido escasos e incompletos. Sería necesaria una optimización de las propiedades térmicas, químicas, mecánicas, eléctricas, etc. para utilizar estos materiales en SOFCs con éxito.

3.2. Sellos vitrocerámicos

La estabilidad química, tanto frente los materiales que componen la pila, como frente a los gases que intervienen en ella, junto con un adecuado comportamiento de la viscosidad frente a la temperatura son dos de los requisitos más importantes que debe cumplir cualquier material para ser utilizado como material de sellado en una SOFC. Por esta razón, es fundamental el estudio de las fases cristalinas que aparezcan durante el proceso de cristalización, ya que estas fases cristalinas influirán en la viscosidad y en las propiedades finales del sello.

Tres son los sistemas vitrocerámicos más estudiados hasta la fecha: vitrocerámicos de boroaluminosilicatos, de mica y de aluminosilicatos.

3.2.1. SELLOS VITROCERÁMICOS BASADOS EN BOROALUMINOSILICATOS

Eichler y col. han realizado estudios del proceso de cristalización basados en el sistema $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ con adición de otros óxidos como As_2O_3 o MgO , éste último para controlar la velocidad de cristalización (21, 31). Según los autores la viscosidad del sello debe ser de 10^6 dPa.s a la temperatura de unión (1000°C) y mayor que 10^{10} dPa.s a la temperatura de operación de la pila (850°C). Este aumento de la viscosidad será función del proceso de cristalización. El α de los componentes de la SOFC debe ser de $11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ si el interconector está basado en una aleación de cromo y hierro ($\text{CrFe}_5\text{Y}_2\text{O}_3$).

La composición de los materiales estudiados aparece en la tabla IV.

Antes de realizar el tratamiento térmico, las muestras se sinterizaron a 800°C durante 12 minutos. El sello fue tratado térmicamente según las condiciones de operación y fabricación de las SOFC, observándose que la cristalización del AF45 comienza en la superficie en torno a los 850°C . Las fases cristalinas identificadas por DRX en la superficie, en el seno de la capa vítrea y en la interfase vidrio/sustrato, han sido las siguientes:

- $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ en las formas polimórficas:
 - Hexacelsiana $\alpha_{20-1000^\circ\text{C}} = 7.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
 - Celsiana $\alpha_{20-300^\circ\text{C}} = 2.29 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
- SiO_2 en las formas polimórficas:
 - Cristobalita $\alpha_{20-300^\circ\text{C}} = 50 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
 - Cuarzo $\alpha_{20-600^\circ\text{C}} = 23 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
- MgSiO_3 (sólo a $T \geq 1000^\circ\text{C}$) en la forma polimórfica:
 - Protoenstatita $\alpha_{20-800^\circ\text{C}} = 11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

Se ha estudiado la estabilidad de estos sistemas tanto en atmósfera oxidante como reductora a la temperatura de operación, observándose pérdidas importantes de B_2O_3 y de As_2O_3 que originan materiales porosos. Puede concluirse que los vidrios estudiados no resultan adecuados para sellar las SOFC debido fundamentalmente a la porosidad de los materiales resultantes y a las fases cristalinas formadas. Durante el funcionamiento de la pila, se producirá una transformación de la estructura cristalina de la cristobalita en torno a los 200°C , dando lugar a una variación de volumen de aproximadamente un 8% originando por tanto, importantes tensiones mecánicas que conducirán inevitablemente a la rotura del sello.

También se han estudiado vitrocerámicos en el sistema $\text{SrO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (29, 30). Las composiciones que ofrecen más posibilidades para su aplicación en SOFCs aparecen en la tabla V.

La principal fase cristalina que aparece es LaBO_3 con Sr y la cristalización se produce a la temperatura de trabajo (1000°C). En la figura 6, puede observarse la buena correspondencia entre los comportamientos térmicos del sello con composición 1 y el YSZ. La diferencia en la expansión térmica es muy pequeña a temperaturas menores que la T_g .

Los sellos con composición 2 y 3 podrían utilizarse para unir distribuidores de gases de acero ($\alpha = 13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). El sello 1 es el que presenta la mejor adherencia al YSZ, LSM y Ni/YSZ. Las uniones han sido tratadas térmicamente desde temperatura ambiente hasta 1000°C en distintas atmósferas (aire y helio con un 6% de hidrógeno) presentando buena estabilidad mecánica. No se han observado delaminaciones ni roturas en el

TABLA IV : COMPOSICIÓN DE VITROCERÁMICOS DE ALUMINOBOROSILICATOS (21)

Vidrio	Composición (mol %)					
	Al_2O_3	BaO	SiO_2	B_2O_3	As_2O_3	MgO
AF45	11	24	50	14	0.5	-
AF45 (No As)	11.1	24.1	50.02	14.4	-	-
AF45+5MgO	10.4	22.8	47.5	13.3	0.5	5
AF45+10MgO	9.8	21.6	45	12.6	0.5	10

TABLA V: COMPOSICIONES DEL SISTEMA $\text{SrO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (29, 30)

Vidrio	Composición (mol %)						
	SrO	La_2O_3	Al_2O_3	B_2O_3	SiO_2	T_g ($^\circ\text{C}$)	$\alpha \times 10^{-6}$ ($^\circ\text{C}^{-1}$)
1	24.56	20.13	6.92	40.29	8.11	740-780	11.5 (25-600 $^\circ\text{C}$)
2	27.14	22.17	7.22	41.72	1.76	-	12.6 (50-570 $^\circ\text{C}$)
3	30.89	22.17	7.51	35.18	4.98	-	13.1 (50-570 $^\circ\text{C}$)

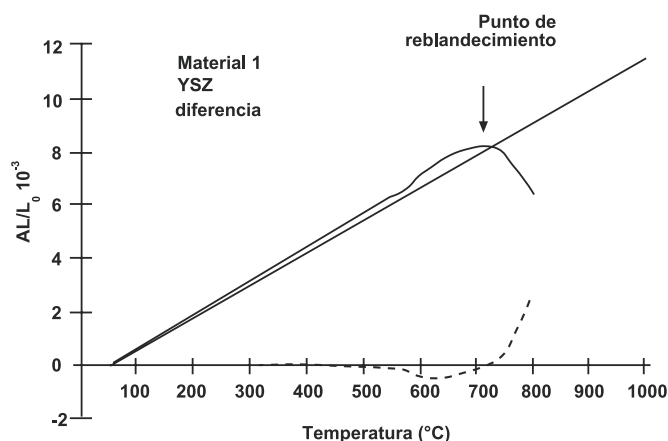


Figura 6. Comparación del comportamiento de dilatación con la temperatura del material 1 y YSZ.

sello. La viscosidad de este sello a la temperatura de operación de la pila (1000°C) es de $\sim 10^7$ dPa.s.

Por otra parte, para el sello de composición 1 se han realizado medidas de conductividad y permeabilidad entre 800°C – 1000°C a diferentes presiones parciales de oxígeno, presentando bajas conductividades ($10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 1000°C) y valores de permeabilidad despreciables ($\sim 4 \times 10^{-21} \text{ cm}^3/\text{s} \cdot \text{Pa}$ a 1000°C).

Aparte de posibles problemas de volatilización relacionados con la presencia de B_2O_3 en la composición, el principal inconveniente que plantean las composiciones seleccionadas y que limitan su uso como material de sellado en SOFCs es el valor de la viscosidad a la temperatura de trabajo.

3.2.2. SELLOS VITROCERÁMICOS DE MICA

Los vitrocerámicos de mica son materiales compuestos mecanizables que contienen fases cristalinas de mica (Fluor-Flogopita, $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{11}\text{F}_2$) en una matriz vítrea compuesta por $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MgO-F}$.

T. Abe y col. han realizado distintos experimentos sobre este tipo de sistemas, estudiando el comportamiento térmico, la adherencia y la estabilidad química del enlace con el electrolito (YSZ) y el separador ($\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.22}\text{CrO}_3$) (32). En concreto, se analizaron tres vitrocerámicos de mica comerciales: Macor, Photoveel y Macerite (HSP). Algunas características de estos sistemas se especifican en la Tabla VI.

Un mayor volumen de fase cristalina conduce a un aumento de los valores de T_R y T_g . Si se comparan los α de las muestras con el del YSZ se observa que, por debajo de T_g , la diferencia es inferior al 5%. Para la muestra B, la diferencia es inferior al 10% en todo el intervalo de temperaturas, lo que facilita la estabilidad de un posible sello. Por otra parte, los resultados revelan que los sellos A y B pueden unirse tanto al interconector como al electrolito por encima de 1000°C , mientras que el C sella a 1200°C y reacciona con el separador a 1250°C . Los sellos A y B se unen a 1050°C con el electrolito sin roturas, pero el A no presenta productos de reacción en la interfase, mientras que el B forma una capa vítrea y dos tipos de precipitados como forsterita cristalina (Mg_2SiO_4). De igual forma se ha estudiado la unión de los sellos A y B con el separador ($\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.22}\text{CrO}_3$) a 1050°C y 1150°C , respectivamente. Ambos sellos se unen al separador sin roturas. En el sello B se observa la difusión de La, Ca y Cr del separador hacia interfase, así como de Mg, Al y Si del sello hacia la interfase. La capa de la interfase más cercana al separador es una mezcla de $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$ y $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, sugiriendo que la unión entre los vitrocerámicos de mica y el separador es consecuencia de la fusión de la matriz vítrea residual y de las reacciones químicas entre sus componentes.

Boersma y col. (33) han estudiado las interacciones entre el vitrocerámico de mica comercial Macor de composición (47,2 SiO_2 , 8,5 B_2O_3 , 16,7 Al_2O_3 , 14,5 MgO , 9,5 K_2O , 6,3 F^- en % molar), y un acero inoxidable ferrítico con un 26% de Cr ($\alpha = 12 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ desde 20 a 800°C), y con el electrolito YSZ ($\alpha = 8\text{-}10 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$). La unión del Macor con el acero se ha llevado a cabo a 1100°C . Los resultados de los análisis llevados a cabo mediante MEB muestran reacciones producidas en la interfase. Se observa una difusión importante de Cr y Fe hacia el interior del sello. En cambio, en la interfase entre Macor y el electrolito no se aprecian cambios visibles.

Para ensayar estos sellos vitrocerámicos de mica se ha fabricado una célula de combustible con distribuidores de gases internos. Su dimensión es de $16 \times 16 \text{ cm}^2$ y el área efectiva de generación de 100 cm^2 ($10 \times 10 \text{ cm}^2$). La célula se compone de dos separadores ($\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.22}\text{CrO}_3$), el electrolito (8YSZ), el cátodo ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$) y el ánodo (Ni/YSZ). Estos componentes se han unido a la muestra B a 1150°C durante 3 horas. El voltaje de esta célula es de 0,95V a 1000°C . No se especifica el tiempo de operación de la pila.

3.2.3. SELLOS VITROCERÁMICOS DE ALUMINOSILICATOS

Ohara y col. (34) han estudiado la cristalización y el proceso de unión con el interconector (LSC) y electrolito (YSZ) de diferentes composiciones basadas en el sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ -

TABLA VI: PROPIEDADES DE VITROCERÁMICOS DE MICA COMERCIALES (32)

	Muestra A	Muestra B	Muestra C
Producción	Macor ^a	Photoveel ^b	Macerite (HSP) ^c
Densidad (g/cm^3 a 4°C) $\alpha \times 10^{-6}$ ($^\circ\text{C}^{-1}$)	2.52 9.4 (400 $^\circ\text{C}$) 12.3 (800 $^\circ\text{C}$)	2.59 8.5 (400 $^\circ\text{C}$) 10.5 (800 $^\circ\text{C}$)	2.67 9.6 (400 $^\circ\text{C}$) 9.4 (600 $^\circ\text{C}$)
Refractaridad ($^\circ\text{C}$)		1000	1000 700
Volumen de fracción cristalina(%)	40.3	47	70
T_g ($^\circ\text{C}$) T_R ($^\circ\text{C}$)	450 979	643 1048	650 1212

^a). Corning Glass Work Co., Ltd.

^b). Sumimoto Photon Ceramics Co., Ltd.

^c). Mitsui Mining Material Co., Ltd.

SiO_2 . La composición de SiO_2 varía entre un 40 y 80 mol % y es necesario emplear hasta un 18% de TiO_2 para asegurar una cristalización con tamaño de grano muy fino. Durante el tratamiento térmico, el material vítreo original reblandece aproximadamente a 800°C , y moja los componentes de la pila a sellar, el electrolito (YSZ) y el separador (LSC), produciendo un sello impermeable a los gases. A mayor temperatura, entre 950 y 1000°C , se produce la cristalización y aumenta la viscosidad, impidiendo que el SiO_2 reaccione con el separador y con el electrolito.

Para observar el fenómeno de unión y de cristalización durante el proceso de calentamiento, se han tratado térmicamente diferentes muestras dentro de este sistema a una velocidad de calentamiento de $200^\circ\text{C}/\text{h}$ hasta 1100°C durante 2h. La principal fase cristalina obtenida es wollastonita (CaSiO_3) cuyo $\alpha = 7.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (20- 500°C).

En cuanto a posibles reacciones en la interfase, se produce una buena unión, con ausencia de porosidad entre el sello y el electrolito (YSZ). En el sello no se observan fugas ni deformaciones. No se observan reacciones entre el sello y los componentes de la SOFC.

A priori este sistema ofrece buenas perspectivas. Sin embargo, a nuestro juicio presenta ciertos inconvenientes. Entre ellos, que la principal fase cristalina, la wollastonita, tiene un α demasiado bajo. Este factor puede dar lugar a que durante los arranques y paradas de las pilas durante su funcionamiento surjan importantes tensiones térmicas que destruyan el sello. Asimismo, no se especifican las composiciones estudiadas y tampoco si la unión con el interconector es buena, lo que resulta un factor determinante para el correcto sellado de las SOFCs.

Por otra parte, Conradt y Gease han estudiado vidrios de los sistemas $\text{BaO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (B-C-A-S) y $\text{BaO-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (B-C-M-A-S), analizando los coeficientes de expansión térmica, el proceso de cristalización, las propiedades de mojado y el proceso de unión del sello al separador, que en este caso está compuesto por acero inoxidable ($\alpha = 11\text{-}12 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) (35).

Se ha investigado la región de formación de vidrio a partir del diagrama de fases ternario BaO-CaO-SiO_2 (B-C-S), incluyendo la adición de un 5 % de Al_2O_3 , que favorece la formación

de vidrio. El α de los vidrios seleccionados varía entre 9 y $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Un esquema de la zona de composiciones en el sistema B-C-S se muestra en la Figura 7. Se ha observado que no todos los vidrios del sistema poseen buenas propiedades de sellado con el acero. Por ejemplo, las composiciones más cercanas al compuesto CS no resultan adecuadas ya que presentan α demasiado bajos. Asimismo, las composiciones localizadas cerca de los compuestos B_2S_3 y C_2BS_3 presentan cristalización demasiado rápida y no se adhieren bien al acero (el área más interesante se señala con trama en el diagrama de la correspondiente figura 7). Dentro de este área, las muestras presentan un buen sellado con el acero y un elevado α . El C_2BS_3 tiene un $\alpha = 11.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, por lo cual las composiciones seleccionadas deberían estar comprendidas en el triángulo BS_2 - B_2S_3 - C_2BS_3 .

Para caracterizar el proceso de unión del sello al separador, estos mismos autores han estudiado las reacciones que se producen en la interfase a 1100°C (36). Para ello, han formulado distintas composiciones dentro de la zona seleccionada incluyendo NiO, CoO y CuO (< 8% en peso) y distintas cantidades de V_2O_5 (< 20% en peso), observándose que las adiciones de NiO, CoO y V_2O_5 aumentan la velocidad de cristalización dando lugar a materiales porosos que no permiten mantener la estanqueidad de las pilas. Sin embargo, la adición de pequeñas cantidades de CuO favorece el transporte de Cr desde la superficie del acero hasta la matriz vítrea impidiendo la formación de fases de cromato perjudiciales en la interfase y fortaleciendo la unión entre el interconector y el sello. Para el resto de composiciones estudiadas se observan importantes problemas de corrosión en el acero que constituye en este caso el interconector. Hasta el momento este sistema es el que ofrece las mejores propiedades potenciales para actuar como material sellante en SOFCs.

Aunque la investigación en el campo de los sellos para pilas de combustible de óxido sólido es escasa, los trabajos publicados hasta la fecha, indican que los materiales vitrocerámicos ofrecen buenas perspectivas, siendo los aluminosilicatos y los vitrocerámicos de mica los sistemas que presentan mayor potencialidad.

Los autores de este trabajo han formulado composiciones, en el campo primario de cristalización de distintos silicatos de bario en los sistemas Al_2O_3 -BaO-SiO₂ y RO- Al_2O_3 -BaO-SiO₂ siendo R=Ca, Zn o Mg, para su potencial aplicación en el sellado de SOFCs (37). Los materiales vitrocerámicos obtenidos presentan coeficientes de expansión térmica adecuados para la soldadura con el acero que constituye el interconector y los distribuidores de gases de SOFC. En el futuro se abordarán investigaciones con el fin de conseguir una cristalización controlada y obtener microestructuras más homogéneas.

5. CONCLUSIONES

La revisión aquí realizada pone de manifiesto que en el diseño y desarrollo de un material vitrocerámico para la soldadura de SOFC, en primer lugar, se deberán evitar composiciones en las que existan compuestos volátiles a alta temperatura: B_2O_3 , As_2O_3 y P_2O_5 , así como óxidos alcalinos, puesto que su presencia conlleva la degradación del propio sello y de los componentes de la pila.

Los vitrocerámicos basados en el sistema Al_2O_3 -BaO-SiO₂, junto con la adición de otros óxidos alcalinotérreos y los vitro-

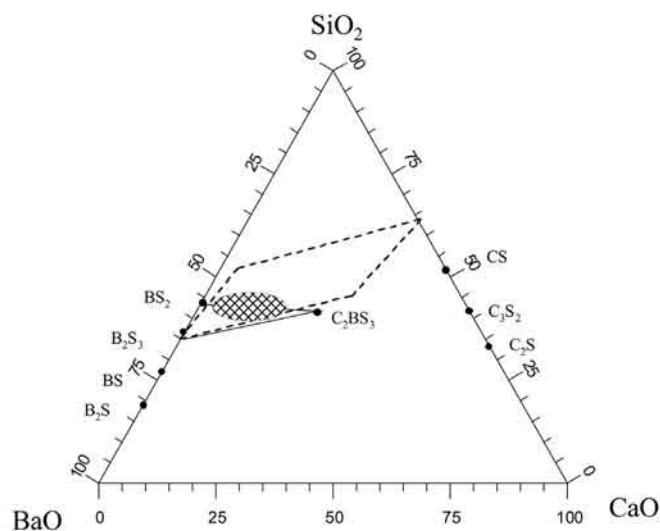


Figura 7. Zona dentro de la región de formación de vidrio del sistema BaO-CaO-SiO₂ con mejores propiedades para el sellado de SOFC.

cerámicos de mica, son los que en principio, presentan unas mejores propiedades para ser aplicados como material sellante en SOFCs, si bien hasta la fecha no se han llevado a cabo estudios completos sobre la aplicabilidad de estos materiales.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la CICYT (MAT200-0952-C02-01).

BIBLIOGRAFÍA

1. W. Nernst. "Über Die Elektrolytische Leitung Fester Körper Bei Sehr Hohen Temperaturen". Z. Elektrochem. 6, 41-43 (1889).
2. E. Baur, H. Preis. "Über Brennstoff-Ketten Mit Festleitern". Z. Elektrochem. 43, 727-32 (1937).
3. M. J. Pascual. "Materiales vítreos para el sellado de pilas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC)". Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid (2002).
4. J. Ralph, A. Schoeler, M. Krumpelt. "Materials for Lower Temperature Solid Oxide Fuel Cells". J. Mater. Sci. 36, 1161-1164 (2001).
5. V. Kozhukharov, N. Brashkova, M. Ivanova, J. Carda, M. Machkova. "Ceramic Materials for SOFCs: Current Status", Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio. 41 [5] 471-480 (2002).
6. Nguyen Q. Minh. "Ceramic Fuel Cells". J. Am. Ceram. Soc. 76 [3] 563-88 (1993).
7. Westinghouse Electric Corp., "Solid Oxide Fuel Cell Power Generation System. The Status of the Cell Technology-A Topics Report," Rept. N° DOE/ET/17089-15, U.S. Dept. of Energy, Washington, DC, 1984.
8. J. T. Brown. "High-Temperature Solid-Oxide Fuel Cell". Energy. 11, 209-29 (1986).
9. A.O. Isenberg. "Energy conversion via Solid Oxide Electrolyte Electrochemical cells at High Temperatures". Solid State Ionics. 34, 431-37 (1981).
10. J.P. Ackerman, J.E. Young. "Solid Oxide Fuel Cell Having Monolithic Cross Flow Core and Manifolding". U.S. Pat. N°4476198, Oct.9 (1984).
11. R. B. Poepfel, J. T. Dusek. "Solid Oxide Fuel Cell Having Monolithic Cross Flow Core and Manifolding," U.S. Pat. N°4476196, Oct.9 (1984).
12. J.E. Herceg. "Integral Manifolding Structure for Fuel Cell Core Having Parallel Gas Flow." U.S. Pat. N° 4476197, Oct.9 (1984).
13. R. C. Ruhl. "Solid Electrolyte Fuel Cell and Assembly". U.S. Pat. N° 4770955, Sep.13 (1988).

14. R. L. Cook, R.C. MacDuff, A.F.Sammells. "Perovskite Solid Electrolytes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells". J. Electrochem.Soc. 137, 3309-10 (1990).
15. H. Iwahara, H. Uchida, S.Tanaka. "High-Temperature-Type Proton Conductive Solid Oxide Fuel Cells Various Fuels". J. Appl. Electrochem. 16, 663-68 (1986).
16. H.Uchida, H.Yoshikawa, H. Iwahara. "Dissolution of Water Vapor or (Hydrogen) and Proton Conduction in Sr CeO₃ -Based Oxides at High Temperature". Solid State Ionics. 35, 229-34 (1989).
17. H.Iwahara, H.Uchida, K. Morimoto. "High-Temperature Solid Electrolyte fuel Cells Using Perovskite-Type Oxide Based on BaCeO₃". J. Electrochem. Soc. 137, 462-65 (1990).
18. N. Bonanos, K.S. Knight, B. Ellis. "Perovskite solid electrolytes: Structure, transport properties and fuel cell applications". Solid State Ionics. 79, 161-170 (1995).
19. N. Sata, H. Yugami, Y. Akiyama, H. Sone, N. Kitamura, T.Httori, M. Ishigame. "Proton conduction in mixed pervskite-type oxides". Solid State Ionics. 125, 383-387 (1999).
20. C.Bagger, P.V.Hendriksen, M.Mogensen, pp. 691 en Proceedings of the First European Solid Oxide Fuel Cell Forum. Ed. U.Bossel. Lucerne (Switzerland) 1994.
21. Eichler, G. Solow, P. Otschik, W.Schaffrath. "BAS (BaO-Al₂O₃-SiO₂)-glasses for high temperature applications". J. Eur.Ceram. Soc. 19, 1101-1104 (1999).
22. N.N.Sinhdeo, R.K.Shukla. "Solder glass processing", pp. 169-207 en *Glass Science and Techonology vol. 2*. Academic Press Inc. 1984.
23. P.H.Larsen, P.F. James. "Chemical stability of MgO/CaO/Cr₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-phosphate glasses in solid oxide fuel cell environment". Journal of Materials Science. 33, 2499-2507 (1998).
24. P.H. Larsen, S.Primdahl, M. Mogensen. " Influence of sealing material on Ni/YSZ Solid Oxide Fuel Cell Anodes" en Proceedings of the 17th RisØ International Symposium on Materials Science: High Temperature Electrochemistry Ceramics and Metals. 1996.
25. P.H.Larsen, C.Bagger, M.Mogensen, J.G.Larsen. "Stacking of Planar SOFCs", pp. 69-78 en Proc. Electrochem. Soc., 95-1 (Solid Oxide Fuel Cells) (SOFC-IV), 1995.
26. Y. Harufuji. Jpn Kokai Tokkyo JP 04-47, 672 (17 Feb, 1992).
27. J.G.Larsen, P.H. Larsen, C. Bagger. " High temperature sealing material". European Patent Application. EP 1010675 A1.(1999).
28. I. D. Bloom, K. L. Ley. "Compliant sealants for solid oxide fuel cells and other ceramics". United States Patent N° 5,453,331. 26 Sep (1995).
29. K. L. Ley, M. Krumpelt, R. Kumar, J.H. Meiser, I. Bloom. "Glass-ceramic sealants for solid oxide fuel cells: Part I. Physical properties". J. Mater. Res. 11 [6] 1489-1493 (1996).
30. Sung-Bum Sohn, Se-Young Choi, Gyeong-Ho Kim, Hue-Sup Song y Goo-Dae Kim. "Stable sealing glass for planar solid oxide fuel cell". Journal of Non Crystalline Solids. 297 [2-3] 103-112 (2002).
31. C. Günther, G. Hofer, W.Kleinlein. "The stability of the sealing glass AF 45 in H₂/H₂O- and O₂/N₂- atmospheres", pp. 746-756 en Proc. Electrochem. Soc, 97-40 (SOFC), 1997.
32. T. Yamamoto, H. Itoh, M. Mori, N. Mori, T. Abe. " Application of mica glass-ceramics as gas-sealing materials for SOFC", pp. 245-54 en Proc.-Electrochem. Soc, 95-1 (SOFC), 1995.
33. R.J. Boersma, N.M. Sammes, Y.Zhang. "Measurement of properties of sealant materials for solid oxide fuel cell systems." J. Am. Ceramic Soc. 34 [1] 242-247 (1998).
34. Yoshinori Sakaki, Masatoshi Hattori, Yoshimi Esaki, Satoshi Ohara. "Glass-ceramics sealants in CaO-Al₂O₃-SiO₂ system". JFCC Rev. 9, 80-85 (1999).
35. P. Geasee, R. Conradt. " Investigation of glasses from the system BaO-CaO-Al₂O₃-SiO₂ used as sealants for the SOFC" en Proc. Int. Congr Glass. Volume 2. Extended Abstracts. Edinburgh. Scotland, 1-6 July (2001).
36. P. Geasee, I. Kreutzer, y R. Conradt. " Interface reactions between barium base sealant glasses and high chrom steel for SOFCs application" en CD Proceedings, 2002 Glass Odissey, 6th ESG Conference June 2-6, Montpellier (France), 2002.
37. C.Lara, M.J.Pascual, y A.Durán. "Sellos vitrocerámicos del sistema SiO₂-BaO-RO para pilas de combustible de óxido sólido (SOFC)". VII Congreso Nacional de Materiales. Madrid. Oct-16-18, 2002.

Recibido: 26.02.03
Aceptado: 20.03.03



FE DE ERRATAS

En el artículo «Efecto de la estequiometría y de la temperatura de cocción en el desarrollo de la fase Al₂TiO₅», publicado en la página 65 del número 42-2 (2003) del Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, se produjo un error de imprenta al omitirse la afiliación del segundo de los autores a su centro de investigación, esto es: «(2) Universidade Federal de Saõ Carlos - DEMa». En consecuencia, a todos los efectos reproducimos correctamente, a continuación, la cabecera de dicha página del boletín tal y como debería haberse publicado:

BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE
Cerámica y Vidrio
A R T I C U L O
◆ ◆ ◆

Efecto de la estequiometria y de la temperatura de cocción en el desarrollo de la fase Al₂TiO₅

A. P. FONSECA ⁽¹⁾, J. BAPTISTA ⁽²⁾

⁽¹⁾Universidade do Vale do Paraíba – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento
CEP: 12.244-000, São José dos Campos, SP, Brasil

⁽²⁾ Universidade Federal de Saõ Carlos - DEMa