



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0720735-2 A2



* B R P I 0 7 2 0 7 3 5 A 2 *

(22) Data de Depósito: 07/12/2007
(43) Data da Publicação: 14/01/2014
(RPI 2245)

(51) Int.Cl.:
H01M 8/12
H01M 8/02

(54) Título: ESTRUTURA DE VEDAÇÃO
TERMOMECÂNICA ROBUSTA PARA CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL BASEADAS EM ÓXIDO SÓLIDO.

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 12/12/2006 US 60/874,431

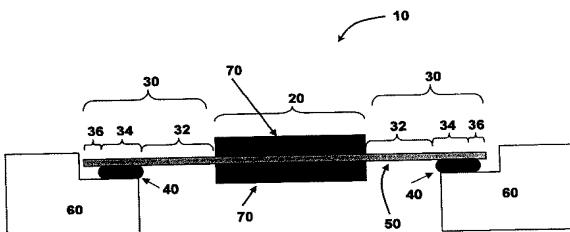
(73) Titular(es): Corning Incorporated

(72) Inventor(es): Dell J. St. Julien, Jacqueline L. Brown, Michael E. Badding, Scott C. Pollard, Steven F. Hoysan, Sujanto Widjaja, Thomas D. Ketcham

(74) Procurador(es): Tavares Propriedade Intelectual Ltda

(86) Pedido Internacional: PCT US2007025135 de
07/12/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/073328de
19/06/2008



Relatório Descritivo da Patente de Invenção
para “**ESTRUTURA DE VEDAÇÃO TERMOMECÂNICA**
ROBUSTA PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL
BASEADAS EM ÓXIDO SÓLIDO”.

5

Antecedentes da Invenção

Campo da Invenção

A presente invenção se refere, em geral, a dispositivos de célula a combustível, e mais particularmente, a dispositivos de célula a combustível baseadas em óxido sólido que utilizam projetos e/ou estruturas de vedação capazes de minimizar as falhas do dispositivo devido à tensão termomecânica.

Declaração Quanto ao Suporte Oferecido pelo Governo

15

A presente invenção foi criada com suporte do governo sob o Acordo Cooperativo 70NANB4H3036, concedido pela National Institute of Standards and Technology (NIST). O governo dos Estados Unidos possui certos direitos sobre esta invenção.

20

Fundamento Técnico

As células a combustível baseadas em óxido sólido (SOFC) têm sido o foco de pesquisas consideráveis nos últimos anos. As células a combustível baseadas em óxido sólido convertem a energia química de um combustível, tal como hidrogênio e/ou hidrocarbonetos, em eletricidade via a oxidação eletroquímica do combustível a temperaturas, por exemplo, de

cerca de 700 a cerca de 1000 °C. Uma típica SOFC compreende um eletrólito condutor de íons de oxigênio carregado negativamente intercalado entre uma camada de catodo e uma camada de anodo. O oxigênio molecular é reduzido no catodo e 5 incorporado no eletrólito, sendo que os íons de oxigênio são transportados através do eletrólito para reagir, por exemplo, com hidrogênio no anodo para formar água.

Projetos específicos, como os descritos na Patente U.S. 6,852,436, incluem estruturas de eletrodo-eletrólito 10 compreendendo uma placa de eletrólito sólida incorporando vários eletrodos positivos e negativos ligados a lados opostos de uma placa de eletrólito inorgânica, flexível e fina.

Outros projetos, como o revelado nas Patentes U.S. 5,273,837 e 5,085,455,descrevem células a combustível 15 baseadas em óxido sólido resistentes a choque térmico e placas finas inorgânicas que possuem resistência e flexibilidade tal que permite flexão sem fratura e apresentam excelente estabilidade térmica sob diversas temperaturas de operação da célula a combustível.

20 Os dispositivos SOFC são geralmente submetidos a grandes tensões termomecânicas devido às temperaturas de operação elevadas e aos rápidos ciclos de temperatura do dispositivo. Tais tensões podem resultar na deformação dos componentes do dispositivo e afetar negativamente a confiabilidade operacional e a vida útil dos 25 dispositivos SOFC.

A placa de eletrólito de um dispositivo SOFC é geralmente vedada em uma estrutura de suporte para manter o combustível e os gases oxidantes separados. Em alguns casos, a tensão termomecânica e a deformação resultante podem se concentrar na interface entre a placa de eletrólito e a vedação, resultando em uma falha da vedação, da placa de eletrólito e/ou do dispositivo SOFC. Quando uma placa cerâmica fina, flexível, é utilizada como o eletrólito em um dispositivo SOFC, há maior probabilidade de falha prematura da própria placa de eletrólito. A pressão de gás diferencial e as interações entre o dispositivo, a vedação e a estrutura de suporte devido aos gradientes de temperatura e ao descompasso das propriedades dos componentes (por exemplo, expansão e rigidez) podem acarretar aumento da tensão na vedação e na região não suportada da placa de eletrólito, adjacente à vedação. As placas de eletrólito grandes são especialmente vulneráveis à falha provocada pela fratura induzida por tensão dos vincos da placa de eletrólito.

A Publicação de Patente U.S. 2006/0003213 descreve o problema de tensão relacionado ao fissuramento da placa de eletrólito do dispositivo SOFC e revela uma placa de eletrólito com padrões projetada para compensar a deformação induzida pelo ambiente e conferir maior resistência à falha ao dispositivo. As Publicações de Patente U.S. 2003/0215689 e 2003/0224238 descrevem uma vedação de espuma de metal e um material de vedação à base de filtro de temperatura elevada que pode ser utilizado para combater o acúmulo de deformação na

região de ligação entre eletrólito, a vedação e a estrutura de suporte. No entanto, abordagens de minimização da tensão térmica alternativas e/o adicionais também podem servir de esquemas de atenuação para superar falhas termomecânicas dos dispositivos de célula a combustível.

Sendo assim, há a necessidade de abordar a integridade termomecânica das vedações de células a combustível baseadas em óxido sólido e das placas de eletrólito, e outras desvantagens associadas às células a combustível baseadas em óxido sólido, e de métodos para fabricar e operar células a combustível baseadas em óxido sólido. Essas e outras necessidades são satisfeitas pelos artigos, dispositivos e métodos da presente invenção.

Sumário da Invenção

A presente invenção se refere a eletrólitos cerâmicos e estruturas de vedação úteis para fixar uma placa de eletrólito fina em um suporte de modo a minimizar as falhas do dispositivo devido à tensão termomecânica. A presente invenção aborda pelo menos uma parte dos problemas descritos acima mediante o uso de novos projetos de eletrólito, novas estruturas de vedação e método para produzir uma célula a combustível baseada em óxido sólido.

Em uma primeira concretização, a presente invenção propõe um dispositivo de célula a combustível baseada em óxido sólido compreendendo uma estrutura de suporte e uma placa de eletrólito cerâmica em comunicação com a estrutura,

sendo que a placa de eletrólito compreende uma área ativa concentricamente posicionada no centro da placa de eletrólito cerâmica, e uma área inativa concentricamente posicionada ao redor da área ativa, sendo que a área inativa compreende uma área de largura de via concentricamente posicionada adjacente à área ativa, e uma área de vedação concentricamente posicionada ao redor da área de largura de via, sendo que a distância entre a área de vedação e a área ativa é maior do que cerca de 5 mm, e sendo que a placa de eletrólito cerâmica tem uma espessura de menos de 50 µm, de preferência menos de 45 µm.

Em uma segunda concretização, a presente invenção propõe um dispositivo de célula a combustível baseada em óxido sólido compreendendo uma estrutura de suporte e uma placa de eletrólito cerâmica em comunicação com a estrutura, sendo que a placa de eletrólito cerâmica compreende uma área ativa concentricamente posicionada no centro da placa de eletrólito cerâmica, e uma área inativa concentricamente posicionada ao redor da área ativa, sendo que a área inativa compreende uma área de largura de via concentricamente posicionada adjacente à área ativa, e uma área de vedação concentricamente posicionada ao redor da área de largura de via, sendo que a área de vedação da placa de eletrólito cerâmica é substancialmente plana, e sendo que pelo menos uma parte da placa de eletrólito cerâmica tem uma espessura de menos de 50 µm, de preferência menos de 45 µm.

Em uma terceira concretização, a presente invenção propõe um dispositivo de célula a combustível baseada em óxido sólido compreendendo uma estrutura de suporte, uma placa de eletrólito cerâmica em comunicação com a estrutura de suporte, e pelo menos um material de borda, sendo que a placa de eletrólito cerâmica compreende uma área ativa concentricamente posicionada no centro da placa de eletrólito cerâmica, e uma área inativa concentricamente posicionada ao redor da área ativa, sendo que a área inativa compreende uma área de largura de via concentricamente posicionada adjacente à área ativa, e uma área de vedação concentricamente posicionada ao redor da área de largura de via, sendo que pelo menos uma parte do pelo menos um material de borda está em contato com pelo menos uma parte da área de vedação, e sendo que o material de borda é essencialmente plano.

Em uma quarta concretização, a presente invenção propõe um método para produzir um dispositivo de célula a combustível baseada em óxido sólido, compreendendo proporcionar uma estrutura de suporte e um dispositivo compreendendo uma placa de eletrólito cerâmica, aplicar uma vedação a pelo menos uma parte da placa de eletrólito cerâmica, e então fixar o dispositivo na estrutura de suporte, de modo que a vedação tenha uma espessura uniforme.

Em uma quinta concretização, a presente invenção propõe um método para produzir um dispositivo de célula a combustível baseada em óxido sólido, compreendendo

proporcionar uma estrutura de suporte e um dispositivo compreendendo uma placa de eletrólito cerâmica, e fixar o dispositivo na estrutura de suporte usando uma vedação, de modo que a vedação tenha uma espessura uniforme, e de modo que a 5 distância entre a estrutura de suporte e o dispositivo seja constante.

Concretizações e vantagens adicionais da invenção serão expostas, em parte, na descrição detalhada, nas figuras e quaisquer reivindicações seguintes, e em parte, serão 10 extraídas da descrição detalhada ou podem ser aprendidas pela prática da invenção. As vantagens descritas a seguir serão realizadas e obtidas por meio dos elementos e combinações particularmente destacados nas reivindicações anexas. Deve-se 15 compreender que tanto a descrição geral anterior quanto a descrição detalhada seguinte são apenas exemplificativas e explanatórias, não constituindo uma restrição da invenção como revelada.

Breve Descrição dos Desenhos

Os desenhos em anexo, que são incorporados e 20 constituem uma parte deste relatório descritivo, ilustram certas concretizações da presente invenção, e, junto com a descrição, servem para explicar, sem limitação, os princípios da invenção. Números similares representam os mesmos elementos por todas as figuras.

A FIG. 1 é um diagrama esquemático ilustrando várias áreas de uma placa de eletrólito cerâmica, de acordo com várias concretizações da presente invenção.

A FIG. 2 representa um cálculo de elemento finito ilustrando a dependência da força de tração máxima sobre a área inativa da placa de eletrólito em função da largura de via para um dispositivo de célula a combustível baseada em óxido sólido sob carga de temperatura.

A FIG. 3 é um diagrama esquemático ilustrando uma área de vedação substancialmente plana tendo espessura aumentada de acordo com várias concretizações da presente invenção.

A FIG. 4 é um diagrama esquemático ilustrando uma placa de eletrólito cerâmica compreendendo um material de borda de acordo com várias concretizações da presente invenção.

A FIG. 5 representa um material de borda exemplificativo tendo uma primeira borda não-linear de acordo com várias concretizações da presente invenção.

A FIG. 6 ilustra a pressão de ruptura a 725 °C de vários dispositivos de célula a combustível baseada em óxido sólido, alguns dos quais foram preparados com um material de borda de acordo com várias concretizações da presente invenção.

A FIG. 7 ilustra a pressão de ruptura a 725 °C de vários dispositivos de célula a combustível baseada em óxido sólido, alguns dos quais foram preparados com uma placa de

eletrólito saliente de acordo com várias concretizações da presente invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção pode ser entendida mas facilmente por referência à descrição detalhada, aos desenhos, exemplos e reivindicações seguintes, e à descrição anterior e seguinte dos mesmos. No entanto, antes de as presentes composições, artigos, dispositivos e métodos serem revelados e descritos, deve-se entender que a presente invenção não se limita às composições, artigos, dispositivos e métodos específicos revelados, salvo indicação em contrário, visto que pode ocorrer uma variação dos mesmos. Também deve ser entendido que a terminologia usada na presente invenção serve apenas para a finalidade de descrever concretizações particulares e não tem a intenção de limitá-la.

A seguinte descrição da invenção é apresentada como um ensinamento capacitador da invenção em suas concretizações presentemente conhecidas. Para esse fim, os versados na técnica relevante irão reconhecer e apreciar que diversas alterações podem ser feitas nas várias concretizações da invenção descrita aqui, ao mesmo tempo obtendo os resultados benéficos da presente invenção. Também será evidente que alguns dos benefícios desejados da presente invenção podem ser obtidos pela escolha de alguns dos aspectos da presente invenção, sem utilizar outros aspectos. Logo, os versados na técnica reconhecerão que diversas modificações e adaptações da presente

invenção são possíveis, e podem até mesmo ser desejáveis sob certas circunstâncias, além de constituírem uma parte da presente invenção. Sendo assim, a descrição a seguir é apresentada como uma ilustração dos princípios da presente invenção, não sendo 5 uma limitação desta.

São revelados materiais, compostos, composições e componentes que podem ser usados para, podem ser usados em conjunto com, podem ser usados na preparação para, ou são produtos do método e composições reveladas. Esses 10 e outros materiais são revelados na presente invenção, e entende-se que quando combinações, subconjuntos, interações, grupos, etc., desses materiais são reveladas, embora a referência específica de cada uma das várias combinações e permutações individuais e coletivas desses compostos possa não ser revelada 15 de maneira explícita, cada uma delas é contemplada especificamente e descrita na presente invenção. Sendo assim, se uma classe se substituintes A, B e C for revelada, bem como uma classe de substituintes D, E e F, e um exemplo de uma concretização de combinação, A-D, for revelada, então cada uma 20 delas é contemplada individual e coletivamente. Sendo assim, neste exemplo, cada uma das combinações A-E, A-F, B-D, B-E, B-F, C-D, C-E e C-F é contemplada especificamente, e deve ser considerada revelada pela revelação de A, B e C; D, E e F; e o exemplo de combinação A-D. De maneira similar, qualquer 25 subconjunto ou combinação desses subconjuntos também é contemplada e revelada especificamente. Sendo assim, por

exemplo, o subgrupo de A-E, B-F e C-E é contemplado especificamente e deve ser considerado revelado a partir da revelação de A, B e C; D, E e F; e pelo exemplo de combinação A-D. Esse conceito se aplica a todas as concretizações desta revelação, incluindo, mas sem se limitar, a quaisquer componentes das composições e etapas nos métodos de produção e uso das composições reveladas. Sendo assim, se houver uma variedade de etapas adicionais que podem ser realizadas, entende-se que cada uma dessas etapas adicionais pode ser realizada com qualquer concretização específica ou combinação das concretizações dos métodos revelados, e que cada uma dessas combinações é contemplada especificamente e deve ser considerada revelada.

Neste relatório descritivo e nas reivindicações seguintes, será feita referência a uma série de termos que deverão ser definidos como tendo os seguintes significados:

Ao longo de toda a descrição, as formas singulares "um", "uma", "o" e "a" incluem referentes plurais, salvo expresso claramente ao contrário pelo contexto. Sendo assim, por exemplo, referências a um "componente" incluem concretizações com dois ou mais desses componentes, salvo indicação clara em contrário pelo contexto.

"Opcional" ou "opcionalmente" significam que o evento ou circunstância descrito logo a seguir pode ou não ocorrer, e que a descrição inclui casos em que o evento ou circunstância ocorre e casos em que ele não ocorre. Por exemplo,

a expressão "componente opcional" significa que o componente pode ou não estar presente e que a descrição inclui ambas as concretizações da invenção, incluindo e excluindo o componente.

As faixas podem ser expressas aqui como de 5 "cerca de" um valor específico e/ou até "cerca de" outro valor específico. Quando tal faixa é expressa, outra concretização inclui desse valor específico e/ou até o outro valor específico. De modo similar, quando os valores são expressos como aproximações, pelo uso do antecedente "cerca de", deve-se 10 entender que o valor específico forma outra concretização. Deve-se entender ainda que os pontos finais de cada uma das faixas são significativos tanto em relação ao outro ponto final quanto de forma independente dos outros pontos finais.

Como usado na presente invenção, uma "% em 15 peso", ou "porcentagem em peso" de um componente, salvo indicação específica em contrário, refere-se à razão do peso do componente para o peso total da composição na qual o componente está incluído, sendo expressa em porcentagem.

Como apresentado de forma resumida acima, a 20 presente invenção oferece novos projetos de eletrólito e uma nova estrutura de vedação capaz de reduzir e/ou impedir falhas do dispositivo devido às tensões termomecânicas. Os métodos propostos podem resultar em melhor integridade termomecânica e robustez de um dispositivo de célula a combustível baseada em 25 óxido sólido. Várias abordagens para melhorar a integridade

termomecânica dos componentes de célula a combustível são reveladas na presente invenção.

Embora os eletrólitos, vedações e métodos da presente invenção sejam descritos a seguir com respeito a uma célula a combustível baseada em óxido sólido, deve-se entender que os mesmos eletrólitos, eletrodos e métodos, ou similares, podem ser usados em outras aplicações quando existir a necessidade de vedar uma placa cerâmica em uma estrutura de suporte. Logo, a presente invenção não deve ser interpretada em sentido restritivo.

Célula a Combustível Baseada em Óxido Sólido

Uma célula a combustível baseada em óxido sólido convencional geralmente possui um conjunto de eletrodo suportado por um membro de suporte. O conjunto de eletrodo é compreendido de uma placa de eletrólito cerâmica intercalada entre um anodo e um catodo. O eletrólito cerâmico pode compreender qualquer material condutor de íons adequado para uso em uma célula a combustível baseada em óxido sólido. O eletrólito pode compreender uma cerâmica policristalina, tal como zircônia, ítria, escândia, céria, ou uma combinação destes, e pode, no cenário ideal, ser dopado com pelo menos um dopante selecionado dentre o grupo que consiste dos óxidos de Y, Hf, Ce, Ca, Mg, Sc, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, In, Ti, Sn, Nb, Ta, Mo, W, ou uma misturas destes. O eletrólito também pode compreender outros materiais de reforço e/ou processamento. Um exemplo de eletrólito é uma placa plana

compreendida de zircônia dopada com ítria, também chamada de zircônia estabilizada com ítria (YSZ). Os materiais de eletrólito de célula a combustível baseada em óxido sólido encontram-se comercialmente disponíveis (Ferro Corporation, Penn Yan, New York, EUA), podendo os versados na técnica escolher prontamente um material de eletrólito cerâmico apropriado.

Uma célula a combustível baseada em óxido sólido pode adicionalmente compreender pelo menos um anodo e pelo menos um catodo, posicionado em superfícies opostas de um eletrólito. Uma célula de combustível baseada em óxido sólido pode compreender uma única câmara, em que tanto o anodo quanto o catodo estão no mesmo lado do eletrólito. Os eletrodos podem compreender quaisquer materiais adequados para facilitar as reações de uma célula a combustível baseada em óxido sólido. O anodo e o catodo podem compreender materiais diferentes ou similares, não havendo a intenção de limitar os materiais ou o projeto. O anodo e/ou o catodo podem formar qualquer padrão geométrico adequado para uso em uma célula a combustível baseada em óxido sólido. Os eletrodos podem ser um revestimento ou material plano posicionado paralelo e na superfície do eletrólito cerâmico. Os eletrodos também podem ser dispostos em um padrão compreendendo múltiplos eletrodos independentes. Por exemplo, um anodo pode ser um único revestimento contínuo em um lado de um eletrólito ou vários elementos individuais, como tiras, posicionados em um padrão ou arranjo.

Um anodo pode compreender, por exemplo, ítria, zircônia, níquel ou uma combinação destes. Também é possível utilizar uma grande variedade de outros condutores de elétrons e íons, bem como condutores mistos de elétrons e íons.

5 Eles incluem, por exemplo, galatos de lantânio, zircônia dopada com céria ou outras terras raras, separadamente ou em combinação, cobre, ferro, cobalto e manganês. Um exemplo de anodo pode compreender um compósito cerâmico metálico (cermet) compreendendo níquel e o material eletrólito, tal como,

10 por exemplo, zircônia.

Um catodo pode compreender, por exemplo, ítria, zircônia, manganês, cobaltato, bismutato ou uma combinação destes. Exemplos de materiais de catodo podem incluir zircônia estabilizada com ítria, lantânio-estrôncio-15 manganês, e combinações destes.

O conjunto de eletrodo é geralmente conectado à estrutura de suporte por uma composição de vedação disposta entre a estrutura e a placa de eletrólito. Para esse fim, a vedação de uma célula a combustível baseada em óxido sólido pode compreender qualquer material adequado para uso na vedação de um eletrólito e uma estrutura de uma célula a combustível baseada em óxido sólido. Por exemplo, a vedação pode compreender uma composição de frita de vidro ou um metal, tal como uma espuma de metal. Uma vedação de frita de vidro pode adicionalmente compreender materiais cerâmicos e/ou materiais de reforço com coeficiente de dilatação térmica correspondente.

Normalmente, prefere-se que a vedação compreenda uma frita de vidro. Os componentes da célula a combustível baseada em óxido sólido, tal como o eletrodo, estrutura de suporte e materiais de vedação, encontram-se comercialmente disponíveis, podendo os 5 versados da técnica selecionar facilmente um material apropriado para um componente de uma célula a combustível baseada em óxido sólido.

Durante a operação da célula a combustível, o eletrólito, a estrutura de suporte e a vedação podem ser 10 submetidos a temperaturas de operação de cerca de 600 °C a cerca de 1.000 °C. Além disso, esses componentes podem experimentar rápidos ciclos de temperatura, por exemplo, durante os ciclos de inicialização e desligamento. As tensões termomecânicas impostas sobre esses componentes podem resultar na deformação, 15 fratura e/ou falha dos componentes ou de todo o dispositivo de célula a combustível. A presente invenção oferece diversas abordagens para minimizar tal deformação, fratura e/ou falha. As várias abordagens podem ser usadas individualmente ou em combinação, conforme apropriado, e a presente invenção não se 20 limita a uma única concretização. Todas as concretizações descritas na presente invenção pretendem descrever concretizações contendo um eletrólito, um eletrólito e uma vedação e/ou um eletrólito, uma vedação e uma estrutura de suporte. Se um elemento exigido para a operação da célula a 25 combustível não for enumerado especificamente, as

concretizações que incluem e excluem o elemento devem ser consideradas como parte da invenção.

Largura de Via Aumentada

Com referência à FIG. 1, uma seção transversal 5 esquemática de um dispositivo de célula a combustível baseada em óxido sólido 10 exemplificativo é ilustrada. O dispositivo de célula a combustível 10 compreende um conjunto de eletrodo conectado e suportado por uma estrutura de suporte 60. O conjunto de eletrólito é adicionalmente composto de uma placa de eletrólito 50 contendo pelo menos um eletrodo 70 conectada a ele. 10 O pelo menos um eletrodo 70 é conectado a uma primeira parte 20 da placa de eletrólito para formar uma área ativa do conjunto de eletrodo. Vários pares de eletrodos (anodos e catodos) também podem ser utilizados. A parte restante 30 da placa de eletrólito 15 proporciona uma área inativa.

Em uma concretização, a área ativa do conjunto de eletrodo é posicionada concentricamente com a parte inativa restante 30, de modo que a área inativa 30 circunde a área ativa. Além disso, a área inativa se estende até a borda da placa de eletrólito cerâmica. Para esse fim, como usado aqui, 20 "concêntrico" ou "concentricamente" refere-se a uma área, parte ou região do conjunto de eletrodo e/ou de seus componentes, que circunda uma área, parte ou região diferente do conjunto de eletrodo e/ou seus componentes. Deve-se entender que, como 25 usado no presente documento, as áreas, partes ou regiões concêntricas não se limitam apenas às concretizações que

possuem o mesmo centro. Além disso, pelo uso do termo "concêntrico", não há a intenção de limitar-se a uma geometria ou formato. Por exemplo, as áreas podem ser círculos, quadrados ou outros padrões concêntricos adequados para o projeto de uma célula a combustível baseada em óxido sólido. Uma área pode ter a mesma geometria do que as outras áreas, ou não. Além disso, o desenho ou formato de uma área concêntrica específica não precisa ser uniforme, podendo ser, por exemplo, um elipsóide alongado, um retângulo ou um desenho com um limite constantemente variável.

A área inativa 30 também pode compreender várias regiões inativas concêntricas da placa de eletrólito. Por exemplo, uma parte da área inativa adjacente à área ativa (ou ao centro da placa de eletrólito, como ilustrado) é geralmente chamada de área de largura de via 32. A área de largura de via pode se estender da área ativa para fora, até a parte da área inativa em contato com a vedação 40, chamada de área de vedação 34. Para além da área de vedação 34, a área inativa pode, opcionalmente, compreender uma área saliente 36, que, quando presente, estende-se até a borda periférica da placa de eletrólito. Se nenhuma área saliente estiver presente, a área de vedação pode se estender até a borda periférica da placa.

Como usado na presente invenção, "largura da via" refere-se à distância entre a área ativa e a área de vedação de uma placa de eletrólito, no ponto em que a área ativa e a área de vedação estão mais próximas uma da outra. Quando a largura de

via de uma placa de eletrólito é pequena, os modos de encurvamento resultantes da deformação termomecânica não podem ser distribuídos facilmente e podem resultar na fratura da vedação ou da placa de eletrólito na área de vedação ou adjacente à área de largura da via. Sem querer se limitar à teoria, acredita-se que aumentar a largura de via da placa de eletrólito pode permitir que os modos de encurvamento sejam distribuídos para uma parte maior da placa de eletrólito, evitando, dessa forma, a fratura e/ou falha do componente. A FIG. 2 ilustra a diminuição prevista na tensão principal máxima com o aumento da largura da via.

A placa de eletrólito cerâmica da presente invenção compreende uma largura de via de mais de cerca de 5 mm, por exemplo, mais de cerca de 5, 5,5, 6, 6,5, 7, 9, 11, 15 ou 20 mm, de preferência maior do que cerca de 7 mm, por exemplo, maior do que cerca de 7, 7,2 7,5, 7,8, 8, 9, 11, 15, 20 ou 30 mm. Em uma concretização, a placa de eletrólito cerâmica tem uma largura de via de cerca de 5,5 mm. Em outra concretização, a placa de eletrólito cerâmica tem uma largura de via de cerca de 7,5 mm. Os valores descritos e reivindicados na presente invenção se referem à largura mínima da via. As dimensões da área de largura da via podem variar ao longo da superfície da placa do eletrólito e podem ser maior do que os valores descritos em pelo menos uma parte da área de largura da via.

A placa de eletrólito cerâmica de acordo com qualquer concretização da presente invenção pode ter qualquer

espessura adequada para uso em uma célula a combustível baseada em óxido sólido. A placa de eletrólito cerâmica pode ser menor do que cerca de 50 µm, por exemplo, menor do que cerca de 50, 48, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, ou 5 µm, de preferência menor do que cerca de 30 µm, por exemplo, menor do que cerca de 30, 28, 25, 20, 15, 10, 8, ou 5 µm, ou mais preferencialmente, menor do que cerca de 20 µm, por exemplo, menor do que cerca de 20, 18, 15, 12, 10, 8, 6, ou 5 µm. Para esse fim, em outra concretização, a área de largura de via aumentada da presente invenção também pode ser expressa como um múltiplo da espessura da placa de eletrólito. Por exemplo, a largura da via pode ser de cerca de 10 a cerca de 2.000 vezes, por exemplo, cerca de 10, 12, 15, 20, 50, 100, 150, 200, 300, 500, 700, 900, 1200, 1500, 1800, ou 2000 vezes a espessura da placa de eletrólito, de preferência de cerca de 400 a cerca de 600 vezes, por exemplo, cerca de 400, 420, 440, 480, 500, 520, 540, 580, ou 600 vezes a espessura da placa de eletrólito. Em uma concretização, a placa de eletrólito tem cerca de 50 µm de espessura e a largura da via é de cerca de 25 mm. Em outra concretização, a placa de eletrólito tem cerca de 20 µm de espessura e a largura da via é de cerca de 10 mm.

Planeza do Eletrólito

Outra abordagem para impedir a deformação e/ou falha dos componentes da célula a combustível baseada em óxido sólido consiste em utilizar uma placa de eletrólito cerâmica que é plana ou substancialmente plana na área de vedação. A

tensão proveniente das descontinuidades ou defeitos de superfícies, como vinhos e/ou deformações na área de vedação de uma placa de eletrólito cerâmica, pode ser difícil de distribuir, podendo resultar em fratura e/ou falha da placa de eletrólito e/ou da vedação durante os ciclos de temperatura ou a operação da célula a combustível. Tal tensão pode ser reduzida ou eliminada se a área de vedação da placa de eletrólito for plana ou pelo menos substancialmente plana. Como usado neste documento, uma placa de eletrólito cerâmica substancialmente plana, ou parte 10 ou área de uma placa de eletrólito substancialmente plana, refere-se a uma placa ou parte desta tendo uma superfície que não compreende uma ou mais dobras com uma amplitude maior do que cerca de 300 µm e um comprimento de onda menor do que cerca de 1 cm. Um vinco, caso esteja presente, deve ter uma 15 amplitude (pico para vale) de cerca de 300 µm ou inferior, por exemplo, cerca de 1, 3, 8, 10, 25, 40, 80, 100, 120, 150, 180, 210, 230, 250, 270, ou 300 µm ou menos, e um comprimento de onda maior do que cerca de 1 cm, por exemplo, maior do que cerca de 1, 1.5, 2, 4, 8, 10, ou 30 cm. É preferível que a placa de eletrólito 20 cerâmica não compreenda vinhos com amplitude maior do que cerca de 100 µm e um comprimento de onda menor do que cerca de 4 cm. É mais preferível que a placa de eletrólito cerâmica não compreenda nenhum vinco.

Um vinco na área de vedação da placa de eletrólito, caso esteja presente, pode variar de amplitude e/ou comprimento de onda ao longo da área de vedação da placa de 25

eletrólito, contanto que a amplitude seja de cerca de 300 µm ou menos e o comprimento de onda seja maior do que cerca de 1 cm. A tensão dos vincos e/ou deformações com baixa amplitude a alto comprimento de onda (baixa frequência), de acordo com 5 apresente invenção, pode ser distribuída mais facilmente para outras áreas da placa de eletrólito cerâmica, impedindo assim a deformação e a falha.

Em uma concretização, a placa de eletrólito cerâmica da presente invenção é fixada em uma estrutura de suporte com uma vedação, e a área de vedação da placa de eletrólito não compreende nenhum vinco com amplitude maior do que cerca de 300 µm e um comprimento de onda menor do que cerca de 1 cm. Em outra concretização, a placa de eletrólito cerâmica é fixada em uma estrutura de suporte com uma vedação, 10 e a área de vedação da placa de eletrólito é substancialmente plana e não compreende nenhum vinco com amplitude maior do que cerca de 100 µm e um comprimento de onda menor do que cerca de 4 cm. Em outra concretização, o eletrólito cerâmico é fixado em uma estrutura de suporte com uma vedação, e a área de 15 vedação da placa de eletrólito é plana e não compreende nenhum vinco e/ou deformação detectável.

A amplitude de um vinco, se presente, também pode ser expressa como um múltiplo da espessura da placa de eletrólito cerâmica. Dessa maneira, a amplitude de um vinco, se 20 presente deve ser menor do que cerca de 50 vezes, por exemplo, menor do que cerca de 50, 40, 30, 20, 10, 5 ou 2 vezes a espessura

da placa de eletrólito, de preferência, menor do que cerca de 25 vezes, por exemplo, menor do que cerca de 25, 24, 22, 20, 18, 15, 12, 10, 7, 5 ou 2 vezes a espessura da placa de eletrólito. Em uma concretização, a placa de eletrólito cerâmica não compreende um 5 ou mais vinhos com uma amplitude maior ou igual a cerca de 50 vezes a espessura da placa de eletrólito. Em uma concretização específica compreendendo uma placa de eletrólito de 20 µm fixada em uma estrutura de suporte, a placa de suporte não compreende um ou mais vinhos com uma amplitude maior ou igual a cerca de 1 mm. Em outra concretização, a placa de eletrólito cerâmica não compreende um ou mais vinhos com uma amplitude maior ou igual a cerca de 25 vezes a espessura da placa de eletrólito. Em uma concretização específica compreendendo uma placa de eletrólito de 20 µm fixada em uma estrutura de 10 suporte, a placa de suporte não compreende um ou mais vinhos com uma amplitude maior ou igual a cerca de 500 µm.

Em ainda outra concretização, uma parte periférica da placa de eletrólito e a parte externa da área inativa podem se estender para além, ou sobrepor, a vedação, como 20 ilustrado na FIG. 1. Uma placa de eletrólito que sobrepõe ou se estende para fora a partir da área ativa, passando além da vedação, pode reduzir ou eliminar as deformações induzidas pela tensão e/ou a falha decorrente da presença de defeitos e/ou imperfeições localizadas na borda da placa de eletrólito cerâmica. Sem uma 25 parte saliente, tais defeitos e/ou imperfeições seriam posicionados dentro da área de vedação e poderiam ser submetidos a tensões

que ultrapassariam as tolerâncias do material da placa de eletrólito. Em uma configuração com saliência, a tensão na área de vedação é aplicada a uma parte mais estável, fora da borda, da placa de eletrólito cerâmica. A parte saliente da placa de eletrólito cerâmica pode se estender, ou projetar-se, pela área de vedação em cerca de 0,1 mm a cerca de 50 mm, por exemplo, cerca de 0,1, 0,3, 0,8, 1, 2, 4, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 48 ou 50 mm. Em uma concretização, a placa de eletrólito se projeta sobre a área de vedação em cerca de 5 mm.

10

Espessura da Área de Vedação

Em uma terceira abordagem, a deformação e falha relacionadas à tensão podem ser reduzidas e/ou prevenidas utilizando uma placa de eletrólito cerâmica com uma área de vedação substancialmente plana 34 com uma espessura maior do que a espessura da área ativa 20, como ilustra a FIG. 3. A espessura da área de vedação pode ser de cerca de 1,1 vez, cerca de 1,5 vez, cerca de 2 vezes a espessura da área ativa, ou mais. O termo espessura da área ativa, utilizado aqui, pretende descrever a espessura da placa de eletrólito cerâmica e não inclui a espessura de uma camada de eletrodo depositada sobre pelo menos uma superfície da placa de eletrólito cerâmica. A alteração na espessura da área ativa para a área de vedação pode compreender qualquer geometria adequada, tal como, por exemplo, um degrau, uma conicidade, ou combinação destas. Prefere-se que a alteração na espessura compreenda um desenho, tal como uma

25

conicidade gradual, que não crie um ponto de tensão na placa de eletrólito cerâmica.

Em uma concretização, a espessura da área de vedação de uma placa de eletrólito cerâmica é de cerca de 30 µm, ou cerca de 1,5 vezes a espessura de 20 µm da área ativa da placa de eletrólito. Em outra concretização, a espessura da área de vedação da placa de eletrólito cerâmica é de cerca de 60 µm, ou cerca de 2 vezes a espessura de 30 µm da área ativa da placa de eletrólito. Uma vez que a espessura da placa de eletrólito, e, portanto, da área ativa, pode variar, a espessura desejada da área de vedação pode variar igualmente.

Material de Borda

Em uma quarta abordagem, a deformação e falha relacionadas à tensão podem ser reduzidas e/ou prevenidas utilizando um eletrólito cerâmico fino e pelo menos um material de borda substancialmente plano disposto entre a vedação e a placa de eletrólito cerâmica. Pelo menos uma parte do material de borda pode estar em contato com pelo menos uma parte da área de vedação da placa de eletrólito cerâmica. Com referência à FIG. 4, um material de borda 80 pode entrar em contato com pelo menos uma parte da área de vedação 34 da placa de eletrólito 50 e pode aperfeiçoar a planeza e aumentar a espessura e rigidez aparente da placa de eletrólito, cujas vantagens são descritas aqui. O pelo menos um material de borda pode ser fixado na placa de eletrólito usando qualquer método adequado, tal como, por exemplo, impressão, cementação, fixação com um material à base

de frita, ou combinação destes. Um material de borda pode ser aplicado a uma parte da área de vedação de uma superfície de uma placa de eletrólito, à toda a área de vedação de uma superfície de uma placa de eletrólito, à área de vedação de ambas 5 as superfícies de uma placa de eletrólito, ou uma combinação destes.

O termo "substancialmente plano", em relação a um material de borda, refere-se aos mesmos valores de amplitude e comprimento de onda que os descritos para uma placa de eletrólito substancialmente plana. Um material de borda substancialmente plano não compreende um ou mais vincos com amplitude maior do que cerca de 300 µm e um comprimento de onda menor do que cerca de 1 cm. Um vinco, caso esteja presente, deve ter uma amplitude (pico para vale) de cerca de 300 10 µm ou inferior, por exemplo, cerca de 1, 3, 8, 10, 25, 40, 80, 100, 15 120, 150, 180, 210, 230, 250, 270, ou 300 µm ou menos, e um comprimento de onda maior do que cerca de 1 cm, por exemplo, maior do que cerca de 1, 1.5, 2, 4, 8, 10, ou 30 cm. É preferível que o material de borda não compreenda vincos com amplitude 20 maior do que cerca de 100 µm e um comprimento de onda menor do que cerca de 4 cm. É mais preferível que o material de borda não compreenda nenhum vinco.

Um vinco no material de borda, se presente, pode variar de amplitude e/ou comprimento de onda, contanto que 25 a amplitude seja de 300 µm ou menos, e o comprimento de onda maior do que cerca de 1 cm.

Em uma concretização, o material de borda da presente invenção não compreende nenhum vinco com amplitude maior do que cerca de 300 µm e comprimento de onda menor do que cerca de 1 cm. Em outra concretização, o material de borda da presente invenção é substancialmente plano e não compreende nenhum vinco com amplitude maior do que cerca de 100 µm e comprimento de onda menor do que cerca de 4 cm. Em ainda outra concretização, o material de borda da presente invenção é plano e não compreende nenhum vinco e/ou deformação detectável.

A espessura do material de borda da presente invenção pode ser de cerca de 1 µm a cerca de 10.000 µm, por exemplo, cerca de 1, 2, 4, 8, 10, 20, 40, 100, 250, 500, 1000, 2000, 4000, 8000, 9000, ou 10000 µm, de preferência, de cerca de 15 1 µm a cerca de 20 µm, por exemplo, cerca de 1, 2, 4, 8, 10, 14, 16, 18, 19 ou 20 µm, ou mais preferencialmente, de cerca de 1 µm a cerca de 3 µm, por exemplo, cerca de 1, 1,2, 1,5, 2, 2,5, 2,8, 2,9 ou 3 µm.

O material de borda da presente invenção pode 20 compreender qualquer material adequado para uso em uma célula a combustível baseada em óxido sólido que possa ser substancialmente plano. O material de borda pode compreender um metal, tal como prata, paládio, uma composição cerâmica, tal como, por exemplo, a mesma composição que a placa de 25 eletrólito cerâmica, ou uma combinação destes. Caso sejam utilizados vários materiais de borda, eles podem compreender

composições similares ou variadas. Não é necessário que todos os materiais de borda compreendam a mesma composição ou geometria.

Um material de borda individual também pode compreender várias camadas, por exemplo, duas, três, quatro ou mais camadas. Cada uma das várias camadas de um material de borda individual, se presente, pode compreender composições similares ou variadas. Em uma concretização, um material de borda individual é uma camada única e não compreende várias camadas. Em outra concretização, um material de borda individual compreende três camadas, em que cada uma das três camadas compreende o material cerâmico da placa de eletrólito. Em outra concretização, um material de borda individual compreende duas camadas, sendo que uma camada compreende o material cerâmico da placa de eletrólito e a segunda camada compreende prata. Em ainda outra concretização, vários materiais de borda são posicionados em superfícies opostas da placa de eletrólito cerâmica e cada material de borda compreende várias camadas.

O material de borda da presente invenção pode ter qualquer módulo compatível com o desenho e os componentes da célula a combustível baseada em óxido sólido na qual ele é utilizado. O material de borda deve, de preferência, ter um módulo igual ou inferior ao da placa de eletrólito cerâmica, mais preferencialmente, um módulo inferior ao da placa de eletrólito cerâmica.

O material de borda da presente invenção pode adicionalmente compreender um promotor de adesão. Um promotor de adesão pode compreender qualquer material adequado capaz de aperfeiçoar a adesão de uma vedação a uma placa de eletrólito. O promotor de adesão pode compreender um óxido metálico de transição, tal como, por exemplo, NiO. O promotor de adesão, se presente, pode ser aplicado diretamente à superfície de um material de borda ou à parte da superfície da placa de eletrólito na qual o material de borda será fixado. Os materiais de borda, como cerâmicas e/ou metais, e promotores de adesão encontram-se comercialmente disponíveis (Ferro Corporation, Penn Yan, New York, EUA; Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri, EUA) e os versados na técnica serão capazes de selecionar facilmente um material de borda e/ou promotor de adesão apropriado.

Um material de borda, caso esteja presente, também pode projetar-se sobre a área de vedação do dispositivo de forma similar à descrita para uma placa de eletrólito saliente. Em uma concretização, uma placa de eletrólito cerâmica é posicionada de modo que pelo menos uma parte dela se projete sobre a área de vedação, e um material de borda é fixado em uma superfície da placa de eletrólito e está em contato com pelo menos uma parte da parte saliente da placa de eletrólito cerâmica. A FIG. 4 ilustra uma seção transversal de uma concretização exemplificativa, em que dois materiais de borda individuais são posicionados em lados opostos da placa de eletrólito cerâmica.

Na FIG. 4, os materiais de borda estão em contato com a placa de eletrólito saliente, e os materiais de borda se projetam sobre a área de vedação aproximadamente pela mesma extensão que a placa de eletrólito. Os materiais de borda também se estendem para a área 5 de largura de via da placa de eletrólito.

Geometria de Borda Ondulante

Em uma quinta abordagem, a deformação e falha relacionadas à tensão podem ser reduzidas e/ou prevenidas utilizando um material de borda substancialmente plano 80, como descrito na presente invenção, tendo uma largura variável, como ilustra a FIG. 5. A largura de tal material de borda pode variar ao longo de seu comprimento em qualquer padrão geométrico adequado para uso em uma célula a combustível baseada em óxido sólido. O material de borda pode compreender uma 10 primeira borda posicionada em proximidade à estrutura de suporte 60 e uma segunda borda posicionada em proximidade à área de largura de via 32 da placa de eletrólito cerâmica 50, sendo que a 15 primeira borda é não-linear e sendo que pelo menos uma parte de pelo menos um material de borda está em contato com a área de 20 vedação e pelo menos uma parte do pelo menos um material de borda está em contato com a área de largura de via. O material de borda pode opcionalmente compreender uma segunda borda não-linear. Uma segunda borda não-linear, se presente, pode ter o mesmo padrão, ou diferente, da primeira borda não-linear. Uma 25 segunda borda não-linear pode ter um padrão não-linear, enquanto que a primeira borda é linear. Sem se limitar à teoria, acredita-se

que um material de borda tendo uma borda não-linear é capaz de distribuir melhor as tensões na área de vedação e na borda tanto do material de borda quanto da placa de eletrólito cerâmica. A borda não-linear de um material de borda pode compreender 5 qualquer padrão adequado para uso em uma célula a combustível baseada em óxido sólido. A borda não-linear de um material de borda pode compreender um padrão de repetição regular, um padrão não repetido irregular, ou uma combinação destes. É preferível que a borda não-linear do material de borda não 10 compreenda um ângulo agudo ou mudança de passo.

A primeira borda ou uma segunda borda de um material de borda de largura variável pode compreender pelo menos uma variação com um comprimento de onda de cerca de 0,5 mm a cerca de 100 cm, por exemplo, cerca de 0,5 mm, 1 mm, 15 4 mm, 10 mm, 20 mm, 40 mm, 80 mm, 100 mm, 500 mm, 1 cm, 10 cm, 25 cm, 50 cm ou 100 cm, de preferência de cerca de 3 mm a cerca de 3 cm, por exemplo, cerca de 3 mm, 7 mm, 10 mm, 15 mm, 20 mm, 40 mm, 80 mm, 100 mm, 500 mm, 750 mm, 1 cm, 2 cm, 2.5 cm ou 3 cm. A pelo menos uma variação também pode 20 ter uma amplitude de cerca de 0,5 mm a cerca de 5 cm, por exemplo, cerca de 0,5 mm, 1 mm, 4 mm, 10 mm, 20 mm, 40 mm, 80 mm, 100 mm, 500 mm, 1 cm, 2 cm, 3 cm, 4 cm, 4,5 cm, ou 5 cm, de preferência de cerca de 5 mm a cerca de 2 cm, por exemplo, cerca de 5 mm, 6 mm, 8 mm, 10 mm, 20 mm, 40 mm, 80 mm, 100 mm, 500 mm, 750 mm, 1 cm, 1,5 cm ou 2 cm.

Em uma concretização, a primeira borda do material de borda de largura variável compreende um padrão de repetição tanto com um comprimento de onda como uma amplitude de cerca de 1 cm. Em outra concretização, a primeira borda do material de borda de largura variável compreende um padrão sinusoidal. Em ainda outra concretização, tanto a primeira borda quanto a segunda borda do material de borda de largura variável são não-lineares e/ou sinusoidais.

Em outra concretização, a segunda borda do material de borda de largura variável compreende um padrão de repetição com um comprimento de onda ou periodicidade local. A segunda borda do material de borda de largura variável compreende um padrão de repetição com um comprimento de onda ou periodicidade local, em que a área ativa compreende mais de um eletrodo e sendo que a segunda borda compreende pelo menos uma variação com uma periodicidade que é aproximadamente o período do espaçamento celular, uma periodicidade que é aproximadamente ($\pm 0,1$) o múltiplo do período do espaçamento celular ou uma fração inteira, por exemplo $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{7}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{9}$, e $\frac{1}{10}$ do período do espaçamento celular.

Fabricação do SOFC

A presente invenção pretende abranger a fabricação de uma célula a combustível baseada em óxido sólida compreendendo cada uma das abordagens aqui mencionadas para reduzir e/ou eliminar a deformação e falha dos componentes da

célula a combustível, individualmente e em diversas combinações.

A presente invenção oferece um método para produzir uma célula a combustível baseada em óxido sólido, 5 compreendendo proporcionar uma placa de eletrólito cerâmica, uma estrutura de suporte e uma vedação, sendo que a placa de eletrólito cerâmica tem uma espessura menor do que cerca de 50 µm, por exemplo, menor do que cerca de 50, 48, 45, 40, 35, 30, 10 25, 20, 15, 10, ou 5 µm, de preferência menor do que cerca de 30 µm, por exemplo, menor do que cerca de 30, 28, 25, 20, 15, 10, 8, ou 5 µm, ou mais preferencialmente, menor do que cerca de 20 µm, por exemplo, menor do que cerca de 20, 18, 15, 12, 10, 8, 6, ou 5 µm; e fixar a placa de eletrólito cerâmica na estrutura de suporte com uma vedação, de modo que a placa de eletrólito 15 cerâmica tenha uma largura de via maior do que cerca de 5 mm, por exemplo, maior do que cerca de 5, 5,5, 6, 6,5, 7, 9, 11, 15 ou 20 mm, de preferência maior do que cerca de 7 mm, por exemplo, maior do que cerca de 7, 7,2 7,5, 7,8, 8, 9, 11, 15, 20 ou 30 mm.

A placa de eletrólito cerâmica também pode ser 20 fixada na estrutura de suporte de modo que a placa de eletrólito cerâmica tenha uma largura de via de cerca de a 2.000 vezes, por exemplo, cerca de 10, 12, 15, 20, 50, 100, 150, 200, 300, 500, 700, 900, 1200, 1500, 1800, ou 2000 vezes a espessura da placa de eletrólito, de preferência de cerca de 400 a cerca de 600 vezes, 25 por exemplo, cerca de 400, 420, 440, 480, 500, 520, 540, 580, ou 600 vezes a espessura da placa de eletrólito. Em uma

concretização, a placa de eletrólito cerâmica é fixada na estrutura de suporte de modo que a placa de eletrólito tenha uma largura de via cerca de 500 vezes a espessura da placa de eletrólito. Em outra concretização, a placa de eletrólito cerâmica é fixada na estrutura de suporte de modo que a placa de eletrólito tenha uma largura de via cerca de 2.000 vezes a espessura da placa de eletrólito.

A presente invenção também propõe um método para produzir uma célula a combustível baseada em óxido sólido, compreendendo proporcionar uma placa de eletrólito cerâmica plana ou substancialmente plana, uma estrutura de suporte e uma vedação; e fixar a placa de eletrólito cerâmica plana ou substancialmente plana na estrutura de suporte com a vedação. A placa de eletrólito cerâmica plana ou substancialmente plana não compreende um ou mais vinhos com amplitude maior do que cerca de 300 µm e comprimento de onda menor do que cerca de 1 cm. Um vinco, caso esteja presente, deve ter uma amplitude (pico para vale) de cerca de 300 µm ou inferior, por exemplo, cerca de 1, 3, 8, 10, 25, 40, 80, 100, 120, 150, 180, 210, 230, 250, 270, ou 300 µm ou menos, e um comprimento de onda maior do que cerca de 1 cm, por exemplo, maior do que cerca de 1, 1.5, 2, 4, 8, 10, ou 30 cm. É preferível que a placa de eletrólito cerâmica não compreenda vinhos com amplitude maior do que cerca de 100 µm e um comprimento de onda menor do que cerca de 4 cm. É mais preferível que a placa de eletrólito cerâmica não compreenda nenhum vinco.

Em uma concretização, uma placa de eletrólito cerâmica substancialmente plana é fixada em uma estrutura de suporte usando uma vedação à base de frita de vidro. Em outra concretização, uma placa de eletrólito cerâmica substancialmente plana é fixada em uma estrutura usando uma vedação de frita de vidro, de modo que pelo menos uma parte da placa de eletrólito cerâmica se projete sobre a área de vedação, estendendo-se para além da área de vedação da placa de eletrólito em direção à estrutura.

A presente invenção também propõe um método para produzir uma célula a combustível baseada em óxido sólido, compreendendo proporcionar uma estrutura de suporte, uma vedação e uma placa de eletrólito cerâmica substancialmente plana com espessura variável; e fixar a placa de eletrólito cerâmica substancialmente plana na estrutura de suporte usando a vedação, de modo que pelo menos uma parte da placa de eletrólito cerâmica em contato com a vedação tenha uma espessura maior do que a espessura de pelo menos uma parte da área ativa da placa de eletrólito cerâmica. Em uma concretização, uma placa de eletrólito cerâmica substancialmente plana é fixada em uma estrutura usando uma vedação, de modo que a espessura da parte da placa de eletrólito cerâmica em contato com a vedação seja de 1,5 vezes a espessura da área ativa da placa de eletrólito cerâmica.

A presente invenção também propõe um método para produzir uma célula a combustível baseada em óxido sólido,

compreendendo proporcionar uma estrutura de suporte, uma vedação, uma placa de eletrólito cerâmica e pelo menos um material de borda substancialmente plano; e fixar a placa de eletrólito cerâmica na estrutura de suporte usando a vedação, de modo que o pelo menos um material de borda fique em contato com pelo menos uma parte da área de vedação da placa de eletrólito cerâmica.

A espessura do material de borda da presente invenção pode ser de cerca de 1 μm a cerca de 10,000 μm , por exemplo, cerca de 1, 2, 4, 8, 10, 20, 40, 100, 250, 500, 1000, 2000, 4000, 8000, 9000 ou 10000 μm , de preferência de cerca de 1 μm a cerca de 20 μm , por exemplo, cerca de 1, 2, 4, 8, 10, 14, 16, 18, 19 ou 20 μm , ou mais preferivelmente de cerca de 1 μm a cerca de 3 μm , por exemplo, cerca de 1, 1,2, 1,5, 2, 2,5, 2,8, 2,9 ou 3 μm .

O material de borda pode compreender qualquer material adequado para uso em uma célula a combustível baseada em óxido sólido que possa ser substancialmente plano. O material de borda pode compreender um metal, tal como prata, paládio, uma composição cerâmica, tal como, por exemplo, a mesma composição que a placa de eletrólito cerâmica, ou uma combinação destes. Caso sejam utilizados vários materiais de borda, eles podem compreender composições similares ou variadas. Não é necessário que todos os materiais de borda compreendam a mesma composição ou geometria.

Um material de borda individual também pode compreender várias camadas, por exemplo, duas, três, quatro ou mais camadas. Cada uma das várias camadas de um material de borda individual, caso esteja presente, pode compreender 5 composições similares ou variadas. Em uma concretização, um único material de borda de camada é posicionado entre a placa de eletrólito cerâmica e uma frita de vidro. Em outra concretização, um material de borda de múltiplas camadas, compreendendo três camadas, é posicionado em uma superfície da placa de eletrólito cerâmica antes de fixar a placa de eletrólito cerâmica na vedação. 10 Em ainda outra concretização, um material de borda compreendendo um promotor de adesão é posicionado entre a placa de eletrólito cerâmica e a vedação, de modo que tanto o material de borda quanto a placa de eletrólito cerâmica se 15 projetem sobre a área de vedação.

A presente invenção também propõe um método para produzir uma célula a combustível baseada em óxido sólido, compreendendo proporcionar uma estrutura de suporte, uma vedação, uma placa de eletrólito cerâmica e um material de borda 20 substancialmente plano tendo pelo menos uma borda não-linear; e fixar a placa de eletrólito cerâmica na estrutura de suporte usando a vedação, de modo que o material de borda seja posicionado entre a placa de eletrólito cerâmica e a vedação e de modo que pelo menos uma parte da borda não-linear do material de borda 25 seja posicionada na área de vedação da placa de eletrólito cerâmica. Em uma concretização, o material de borda tem uma

borda não-linear compreendendo um padrão de onda repetido com um comprimento de onda e uma amplitude de cerca de 1 cm, e o material de borda é posicionado entre a placa de eletrólito cerâmica e a vedação de modo que pelo menos uma parte da borda não-linear esteja em contato com pelo menos uma parte da área de vedação da placa de eletrólito.

A presente invenção também propõe um método para produzir uma célula a combustível baseada em óxido sólido, compreendendo proporcionar uma estrutura de suporte, uma vedação, uma placa de eletrólito cerâmica e um material de borda substancialmente plano tendo pelo menos uma borda não-linear; e fixar a placa de eletrólito cerâmica na estrutura de suporte usando a vedação, de modo que o material de borda seja posicionado entre a placa de eletrólito cerâmica e a vedação e de modo que pelo menos uma parte da borda não-linear do material de borda seja posicionada entre a área de vedação da placa de eletrólito cerâmica e a área ativa da placa. Em uma concretização, o material de borda tem uma borda não-linear, em que o dispositivo de célula a combustível baseada em óxido sólido tem uma área ativa compreendendo mais de um eletrodo e em que a borda não-linear compreende pelo menos uma variação com uma periodicidade que é aproximadamente o período do espaçamento celular, uma periodicidade que é aproximadamente um múltiplo do período do espaçamento celular ou uma fração inteira, por exemplo $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{7}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{9}$, e $\frac{1}{10}$ do período do espaçamento celular.

Os inventores observaram que, quando a dilatação térmica da estrutura de suporte for maior do que o eletrólito com células, à temperatura ambiente, as múltiplas células podem impor um padrão de vincos periódico que se estende pela largura de via a partir da área ativa em uma placa de eletrólito fina. Os inventores acreditam, sem ter a intenção de se limitar à teoria, que ao corresponder aproximadamente a borda não-linear ao período ou a um múltiplo ou fração inteira do espaçamento celular, a borda não-linear pode impor um padrão regular aos vincos e reduzir a tensão / deformação na região de largura de via do eletrólito, melhorando a confiabilidade.

Vedaçāo de Espessura Uniforme

Outro método no qual a deformação e falha relacionadas à tensão podem ser reduzidas e/ou prevenidas consiste em fixar uma placa de eletrólito cerâmica em uma estrutura de suporte de forma a proporcionar uma vedação com espessura uniforme. Sem ter a intenção de se limitar à teoria, uma vedação com espessura uniforme criará menos tensão sobre a vedação e/ou a placa de eletrólito cerâmica do que uma vedação com espessura variável. Uma maneira de formar uma vedação de espessura uniforme consiste em aplicar a vedação a pelo menos uma parte da placa de eletrólito cerâmica antes de montar a placa de eletrólito e a estrutura de suporte. A fabricação de um dispositivo de célula a combustível baseada em óxido sólido usando uma vedação com espessura uniforme pode resultar em uma distância uniforme ao longo do dispositivo entre a estrutura

de suporte e a placa de eletrólito cerâmica, dessa forma reduzindo e/ou eliminando pelo menos uma parte da tensão sobre os componentes da célula a combustível. A vedação da presente invenção pode ser qualquer vedação adequada para uso em uma 5 célula a combustível baseada em óxido sólido, tal como uma vedação de espuma de metal, feltro ou frita de vidro. Prefere-se que a vedação seja vedação de frita de vidro. Os materiais de vedação encontram-se comercialmente disponíveis, podendo os versados na técnica escolherem facilmente um material de 10 vedação apropriado para uma célula a combustível baseada em óxido sólido.

Em uma concretização, a presente invenção propõe um método para produzir uma célula a combustível baseada em óxido sólido, compreendendo proporcionar uma 15 estrutura de suporte e um dispositivo compreendendo uma placa de eletrólito cerâmica, aplicar uma vedação a pelo menos uma parte da placa de eletrólito cerâmica, e então fixar o dispositivo na estrutura de suporte, de modo que a vedação tenha uma espessura uniforme. Em outra concretização, uma vedação é aplicada a pelo 20 menos uma parte da placa de eletrólito cerâmica e pelo menos uma parte da estrutura de suporte antes de fixar a placa de eletrólito na estrutura de suporte. Em outra concretização, a vedação da presente invenção é aplicada de modo que tenha uma espessura uniforme e de modo que a distância entre a estrutura de 25 suporte e o dispositivo compreendendo a placa de eletrólito cerâmica seja consistente.

Desvolatilização da Vedação

A vedação da presente invenção pode, como opção compreender pelo menos um componente volátil, e, após entrar em contato com a placa de eletrólito cerâmica, a vedação pode ser aquecida por um tempo e temperatura suficientes para volatilizar pelo menos uma parte do componente volátil na vedação, antes de vedar o dispositivo. O componente volátil pode ser qualquer material adicionado a uma vedação ou material de vedação antes do uso, tal como um aditivo de processamento.

Um exemplo de componente volátil é um solvente orgânico utilizado na preparação de uma vedação de frita de vidro. O tempo e temperatura podem compreender aquecimento a uma temperatura suficiente para volatilizar pelo menos uma parte do pelo menos um componente volátil, mas insuficiente para amolecer e/ou fundir a vedação e, dessa forma, vedar o dispositivo. O aquecimento pode compreender aquecimento a uma temperatura de cerca de 100 °C a cerca de 300 °C, por exemplo, cerca de 100, 150, 200, 250 ou 300 °C, de preferência a uma temperatura de cerca de 150 °C a cerca de 250 °C, por exemplo, cerca de 150, 175, 200, 225 ou 250 °C, por um período de pelo menos cerca de 1 hora.

Em uma concretização, uma vedação compreende um solvente orgânico com um ponto de ebulação de cerca de 200 °C, e a vedação é aquecida a uma temperatura de cerca de 250 °C por um período de cerca de 1 hora para desvolatilizar o solvente orgânico, após aplicação à placa de

eletrólito cerâmica e antes de vedar a placa de eletrólito cerâmica na estrutura de suporte.

Embora várias concretizações da presente invenção tenham sido ilustradas nos desenhos em anexo e 5 descritas na descrição detalhada, deve-se entender que a invenção não se limita às concretizações reveladas, mas é capaz de inúmeras reorganizações, modificações e substituições, sem divergir do espírito da invenção, conforme exposto e definido pelas reivindicações seguintes.

10 Exemplos

Para ilustrar em detalhes os princípios da presente invenção, os exemplos a seguir são apresentados de modo a fornecer aos versados na técnica uma revelação e descrição completa de como os artigos, dispositivos e métodos 15 aqui reivindicados são produzidos e avaliados. A intenção é que sejam meramente exemplos da invenção, sem limitar o âmbito do que os inventores contemplam como sendo a invenção. Esforços foram reunidos para assegurar a precisão dos números (por exemplo, quantidades, temperaturas, etc.); no entanto, alguns 20 erros e desvios devem ser levados em conta. Salvo indicação em contrário, a temperatura é em °C ou é a temperatura ambiente, e a pressão é a pressão atmosférica ou próximo desta. Existem numerosas variações e combinações das condições de processo que podem ser usadas para otimizar a qualidade e desempenho do 25 produto. Somente a experimentação sensata e rotineira será necessária para otimizar tais condições de processo.

Exemplo 1 – Material de BordaSubstancialmente Plano

Em um primeiro exemplo, dois conjuntos de dispositivos de célula a combustível baseada em óxido sólido foram preparados, um conjunto (A) tendo um material de borda de acordo com várias concretizações da presente invenção, e o segundo conjunto (B) não tendo material de borda. A placa de eletrólito cerâmica fina ($20 \mu\text{m}$) e a vedação de todos os dispositivos tinham composição e construção similares. A pressão de ruptura de cada dispositivo preparado foi determinada a 725°C , e comparada, como ilustra a FIG. 6. Uma redução na probabilidade de falha pode ser rapidamente observada nos dispositivos de célula a combustível compreendendo um material de borda.

Exemplo 2 – Projeção da Placa de EletrólitoSubstancialmente Plana

Em um segundo exemplo, quatro conjuntos (C, D, E, F) de dispositivos de célula a combustível baseada em óxido sólido foram preparados. Todos os dispositivos preparados neste exemplo compreendiam uma placa de eletrólito YSZ de $20 \mu\text{m}$ de espessura. O primeiro conjunto (C) de dispositivos compreendia uma vedação, uma estrutura de suporte plana ($\text{ângulo de } 0^\circ$) e uma placa de eletrólito projetada. O segundo conjunto (D) de dispositivos compreendia uma vedação, uma estrutura de suporte plana ($\text{ângulo de } 0^\circ$) e uma placa de eletrólito cerâmica que não se projetava sobre a área de vedação. As vedações tanto do primeiro

quanto do segundo conjunto de dispositivos foram pré-aquecidas para remover quaisquer componentes voláteis de acordo com a presente invenção. O terceiro conjunto (E) de dispositivos compreendia uma vedação, uma estrutura de suporte inclinada (ângulo de 2,5°) e uma placa de eletrólito cerâmica que não se projetava sobre a área de vedação. O quarto conjunto (F) de dispositivos compreendia uma vedação, uma estrutura de suporte inclinada (2,5°) e uma placa de eletrólito cerâmica projetada. As 5 vedações tanto do terceiro quanto do quarto conjunto de dispositivos não foram pré-aquecidas para remover quaisquer componentes voláteis.

A pressão de ruptura a 725 °C foi determinada para cada um dos dispositivos fabricados e os resultados foram comparados na FIG. 7. Os resultados na FIG. 7 demonstram que 10 um aumento na probabilidade de sobrevivência de um dispositivo sob pressões elevadas pode ser alcançado quando uma placa de eletrólito se projeta sobre a área de vedação.

Várias modificações e variações podem ser feitas nas composições, artigos, dispositivos e métodos descritos 15 aqui. Outras concretizações das composições, artigos, dispositivos e métodos descritos aqui ficarão evidentes ao considerar o relatório descritivo e a prática das composições, artigos, dispositivos e métodos revelados aqui. A intenção é de que o relatório e os exemplos sejam considerados ilustrativos.

REIVINDICAÇÕES

1. – Dispositivo de célula a combustível baseada em óxido sólido, compreendendo:

uma estrutura de suporte; e

uma placa de eletrólito cerâmica em comunicação com a estrutura de suporte, compreendendo:

uma área ativa, posicionada concentricamente no centro da placa de eletrólito cerâmica; e

uma área inativa, posicionada ao redor da área ativa, compreendendo:

uma área de largura de via, posicionada adjacente à área ativa, e

uma área de vedação, posicionada ao redor da área de largura de via;

15 caracterizado pelo fato de que a distância entre a
área de vedação e a área ativa é maior do que cerca de 5 mm, e
pelo fato de que pelo menos uma parte da placa de eletrólito
cerâmica tem uma espessura menor do que cerca de 50 μm .

2. – Dispositivo de célula a combustível baseada
20 em óxido sólido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
pelo fato de que a distância entre a área de vedação e a área ativa
é maior do que cerca de 7 milímetros.

3. – Dispositivo de célula a combustível baseada em óxido sólido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a largura de via compreende pelo menos cerca de 500 vezes a espessura da placa de eletrólito cerâmica.

4. – Dispositivo de célula a combustível baseada em óxido sólido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a área de vedação da placa de eletrólito cerâmica é substancialmente plana.

5 5. – Dispositivo de célula a combustível baseada em óxido sólido, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a placa de eletrólito cerâmica tem uma espessura menor do que 30 µm.

10 6. – Célula a combustível baseada em óxido sólido, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que a placa de eletrólito cerâmica não compreende um ou mais vincos com uma amplitude maior do que (i) cerca de 300 µm e com um comprimento de onda menor do que cerca de 1 cm; ou (ii) cerca de 50 vezes a espessura da placa de eletrólito.

15 7. – Célula a combustível baseada em óxido sólido, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que a placa de eletrólito cerâmica não compreende um ou mais vincos com uma amplitude igual ou maior que cerca de 25 vezes a espessura.

20 8. – Dispositivo de célula a combustível baseada em óxido sólido, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a área de vedação tem uma espessura, e pelo fato de que a espessura da área de vedação é maior do que a espessura da área ativa.

25 9. – Dispositivo de célula a combustível baseada em óxido sólido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado

pelo fato de que a referida placa de eletrólito cerâmica inclui pelo menos um material de borda, pelo fato de que pelo menos uma parte do material de borda está em contato com pelo menos uma parte da área de vedação, e pelo fato de que o material de borda é substancialmente plano.

10. – Dispositivo de célula a combustível baseada em óxido sólido, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por adicionalmente compreender um segundo material de borda, em que pelo menos uma parte do segundo material de borda está em contato com pelo menos uma parte da área de vedação disposta opostamente ao pelo menos um material de borda, e em que o segundo material de borda é substancialmente plano.

11. – Dispositivo de célula a combustível baseada em óxido sólido, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o pelo menos um material de borda tem um módulo inferior ao da placa de eletrólito cerâmica.

12. – Dispositivo de célula a combustível baseada em óxido sólido, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a espessura do pelo menos um material de borda é menor do que cerca de 20 µm.

13. – Dispositivo de célula a combustível baseada em óxido sólido, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o pelo menos um material de borda compreende prata, paládio ou uma combinação destes.

14. – Dispositivo de célula a combustível baseada em óxido sólido, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o pelo menos um material de borda compreende uma multiplicidade de camadas.

5 15. – Dispositivo de célula a combustível baseada em óxido sólido, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que cada um dentre o pelo menos um material de borda e o segundo material de borda compreende uma multiplicidade de camadas.

10 16. – Dispositivo de célula a combustível baseada em óxido sólido, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma camada compreende um promotor de adesão.

15 17. – Dispositivo de célula a combustível baseada em óxido sólido, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o promotor de adesão compreende pelo menos um óxido de metal de transição.

20 18. – Dispositivo de célula a combustível baseada em óxido sólido, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a área inativa adicionalmente compreende uma área projetada, concentricamente posicionada ao redor da área de vedação na periferia da placa de eletrólito cerâmica.

25 19. – Dispositivo de célula a combustível baseada em óxido sólido, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o pelo menos um material de borda

tem uma segunda borda posicionada em proximidade à área de largura de via, em que a segunda borda é não-linear e em que pelo menos uma parte de pelo menos um material de borda está em contato com a área de largura de via.

5 20. – Dispositivo de célula a combustível baseada em óxido sólido, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que a segunda borda é não-linear, e pelo fato de que a borda não-linear compreende pelo menos uma variação com um comprimento de onda de cerca de 0,5 mm a
10 cerca de 100 cm e uma amplitude de cerca de 0,5 mm a cerca de 5 cm.

15 21. – Dispositivo de célula a combustível baseada em óxido sólido, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que a área ativa compreende mais de um eletrodo e em que a borda não-linear compreende pelo menos uma variação com um comprimento de onda que é um período do espaçamento celular, um comprimento de onda que é um múltiplo do período do espaçamento celular ou uma fração inteira do período do espaçamento celular.

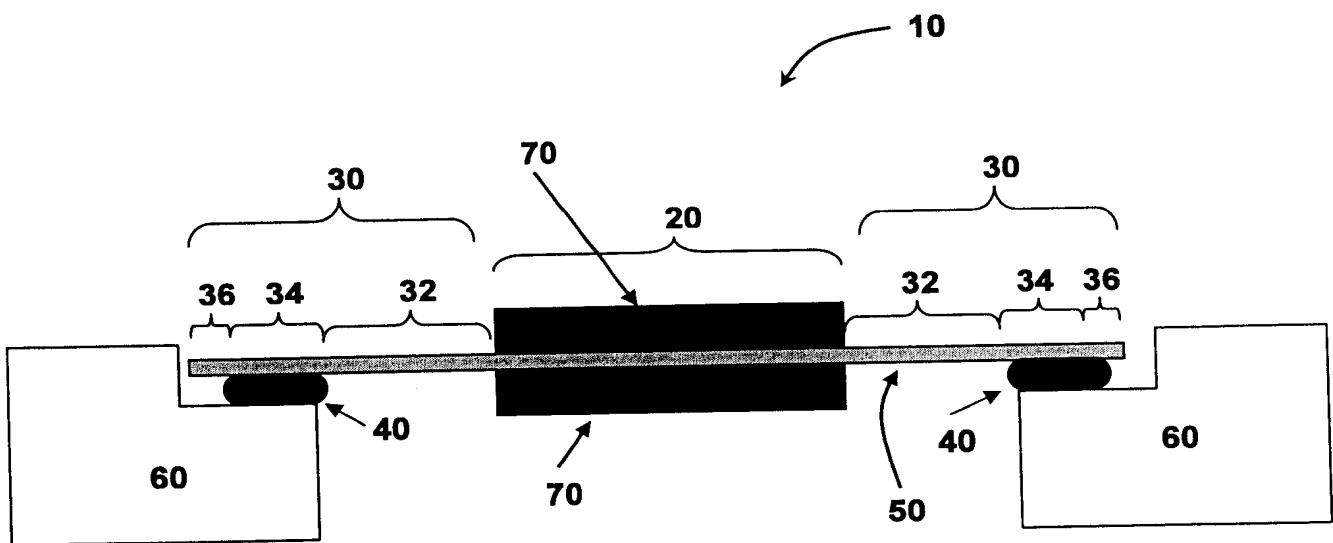


FIG. 1

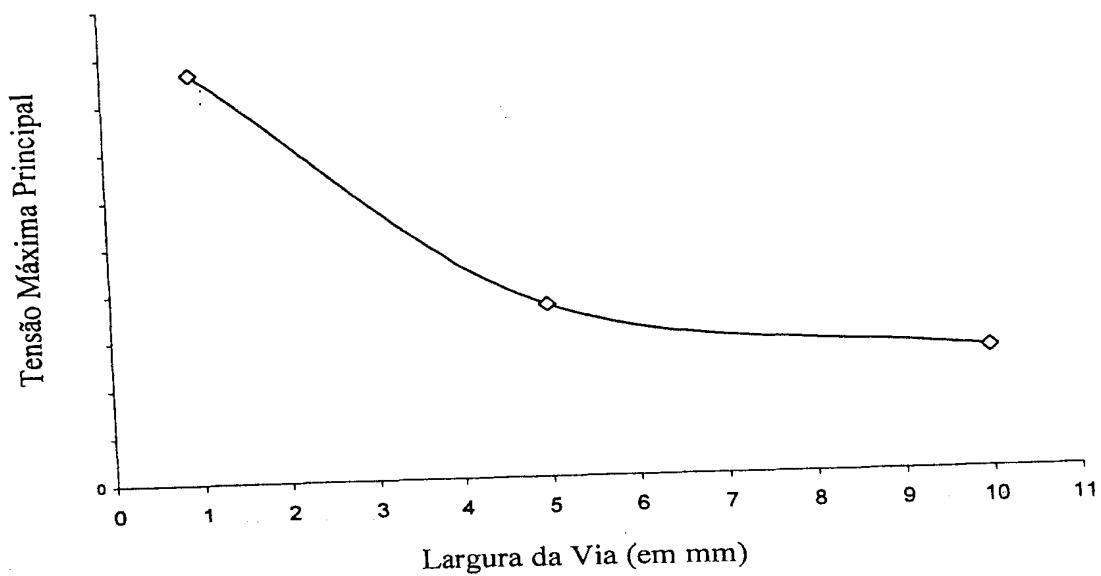


FIG. 2

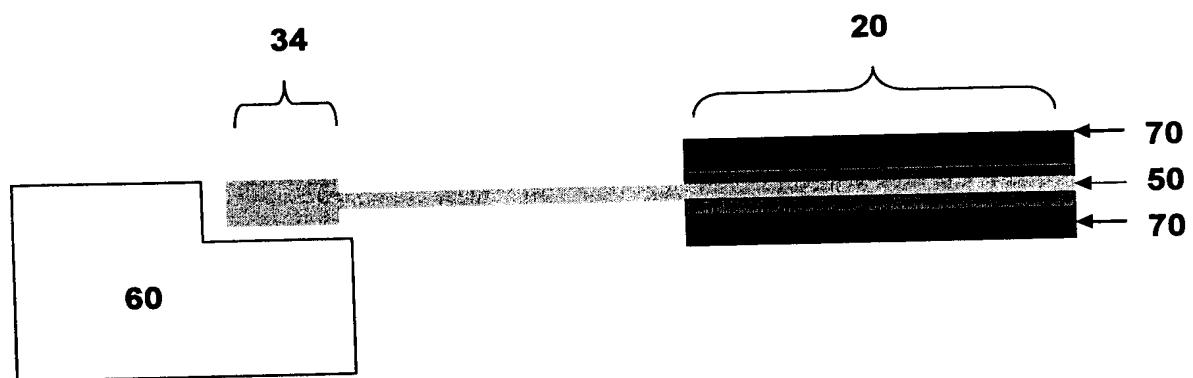


FIG. 3

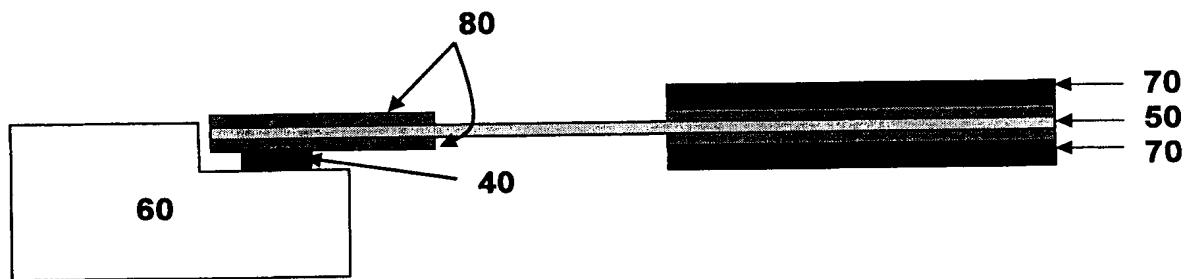


FIG. 4

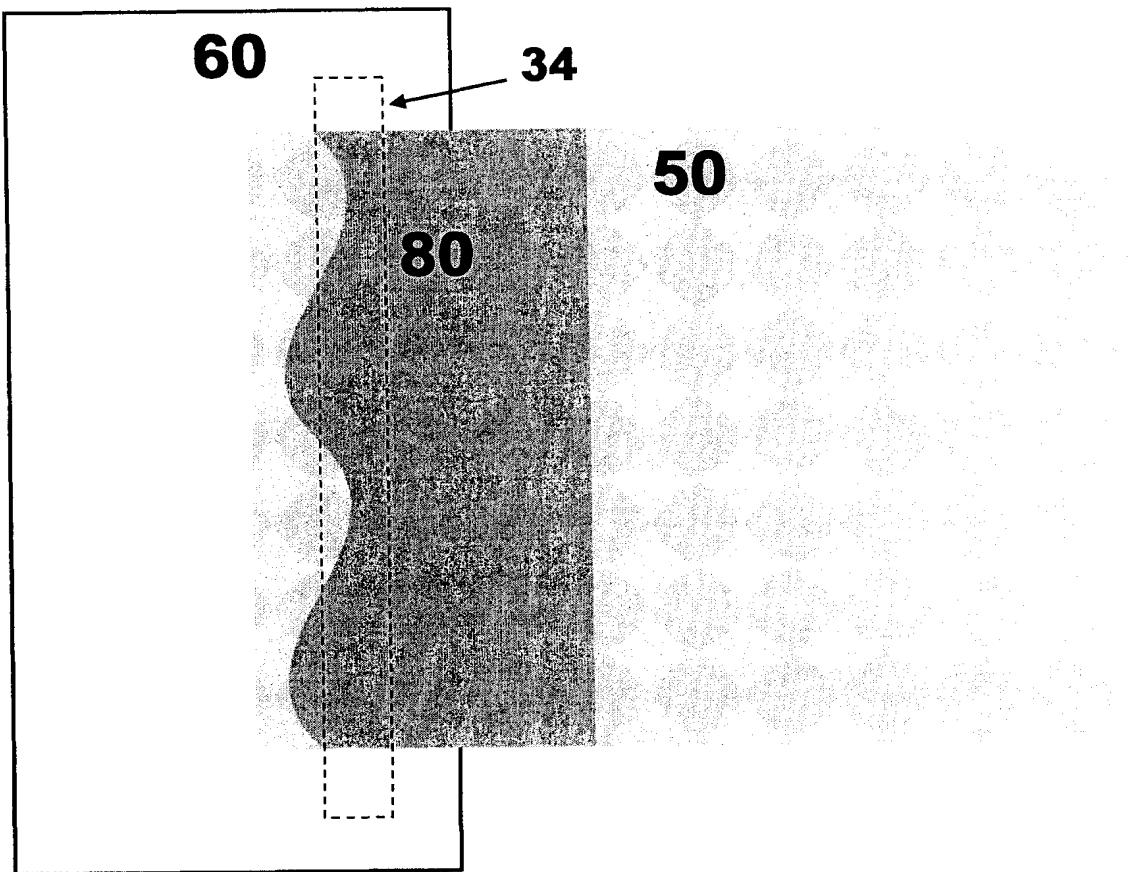
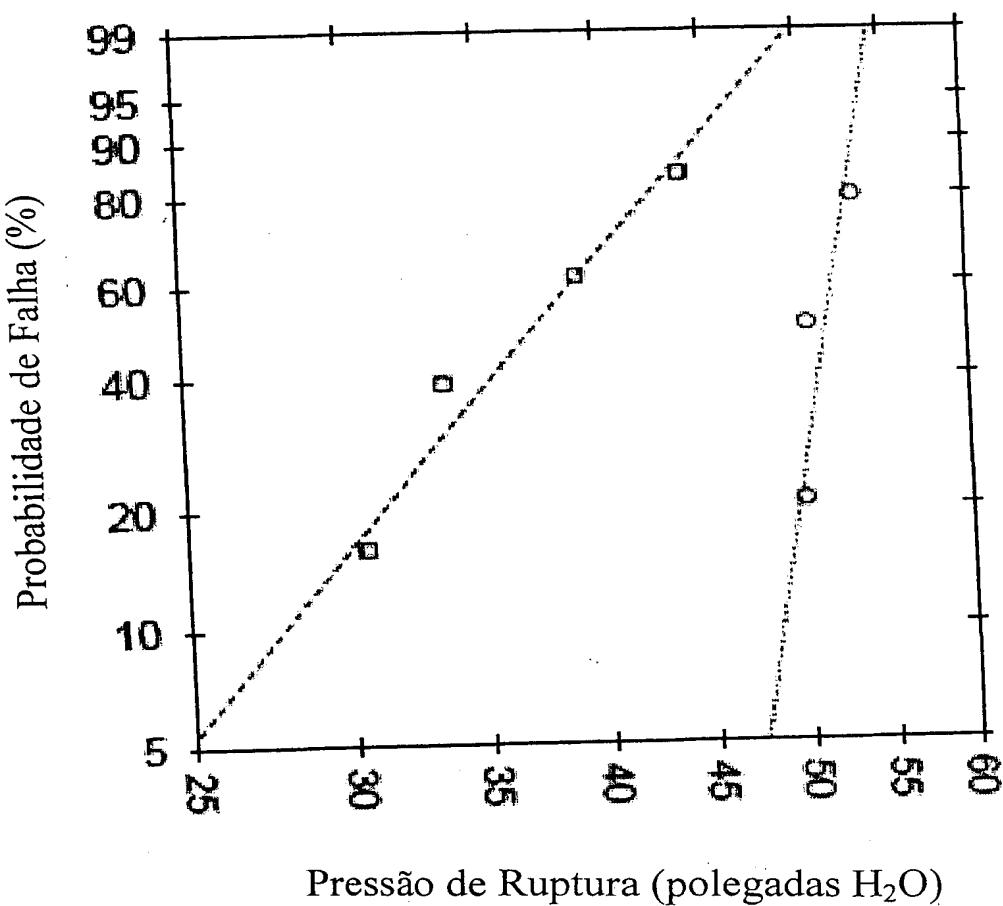


FIG. 5



Resumo dos Dados

◻ Sem borda: (4 Amost.) Média = 36,8; Des.Pad. = 5,93; m = 6,40; S₀ = 39,3

○ Com Borda: (3 Amost.) Média = 51,2; Des.Pad. = 1,74; m = 32,4; S₀ = 51,9

FIG. 6

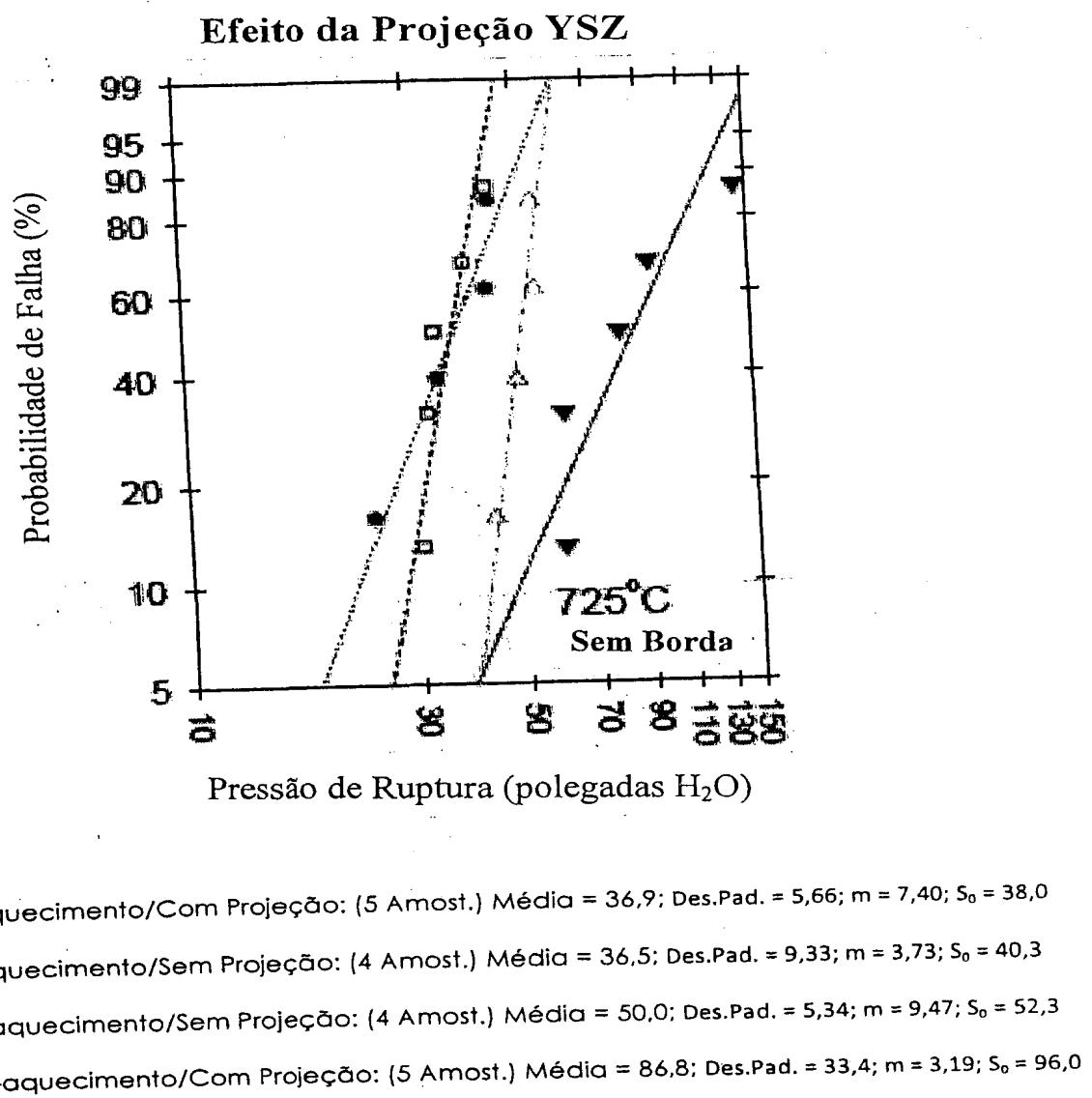


FIG. 7

RESUMO

Patente de Invenção para “**ESTRUTURA DE VEDAÇÃO TERMOMECÂNICA ROBUSTA PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL BASEADAS EM ÓXIDO SÓLIDO**”.

É revelada uma célula a combustível baseada em óxido sólido compreendendo uma placa de eletrólito cerâmica fina com uma largura de via aumentada. Também são reveladas células a combustível baseadas em óxido sólido, compreendendo:

uma placa de eletrólito cerâmica substancialmente plana, uma placa de eletrólito cerâmica substancialmente plana com uma área de vedação de espessura maior do que a área ativa da placa de eletrólito, uma placa de eletrólito cerâmica que se projeta sobre a área de vedação, uma placa de eletrólito cerâmica e pelo menos um material de borda substancialmente plano, e um material de borda com uma borda não-linear. São revelados ainda métodos para produzir uma célula a combustível baseada em óxido sólido de acordo com as concretizações reveladas. Também são revelados método para produzir uma célula a combustível baseada em óxido sólido, em que a vedação tem uma espessura uniforme, em que a vedação é aquecida para remover um componente volátil antes da vedação, e em que a distância entre a estrutura de suporte e a placa de eletrólito cerâmica do dispositivo é constante.