



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

(21) **PI0710529-0 A2**



(22) Data de Depósito: 04/04/2007
(43) Data da Publicação: 16/08/2011
(RPI 2119)

(51) *Int.Cl.:*
H01M 8/24 2006.01
H01M 8/02 2006.01
H01M 8/12 2006.01

(54) Título: **UMA PILHA SOFC QUE TEM UMA INTERCONEXÃO CERÂMICA LIGADA A ALTA TEMPERATURA E MÉTODO PARA FABRICAR A MESMA**

(30) Prioridade Unionista: 05/04/2006 US 60/789,619

(73) Titular(es): Saint-Gobain Ceramics & Plastics, INC

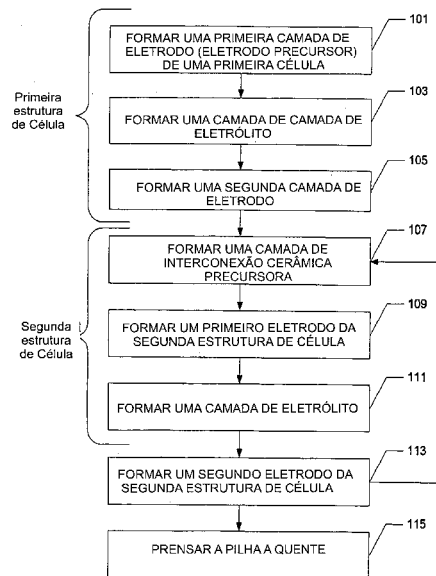
(72) Inventor(es): F. Michael Mahoney, John D. Pietras, Oh-Hun Kwon, William J. Donahue

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT US2007065984 de 04/04/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/118127 de 18/10/2007

(57) **Resumo:** UMA PILHA SOFC QUE TEM UMA INTERCONEXÃO CERÂMICA LIGADA A ALTA TEMPERATURA E MÉTODO PARA FABRICAR A MESMA. A presente divulgação é direcionada integrada, incluindo uma primeira célula que tem uma camada de catodo, uma camada de eletrólito sobrepondo-se à camada de catodo e uma camada de anodo sobrepondo-se à camada de eletrólito. A pilha SOFC inclui uma segunda célula que tem uma camada de catodo, uma camada de eletrólito sobrepondo-se à camada de catodo e um anodo sobrepondo-se á camada de eletrólito. A pilha SOFC inclui ainda mais uma interconexão cerâmica entre a primeira célula e a segunda célula, tendo a camada de interconexão cerâmica uma primeira região de ligação de alta temperatura ao longo da região interfacial entre a primeira célula e a camada de interconexão cerâmica. A camada de interconexão cerâmica também inclui uma segunda região de ligação de alta temperatura ao longo da região interfacial entre a segunda célula e a camada de interconexão cerâmica.





Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "UMA PILHA SOFC QUE TEM UMA INTERCONEXÃO CERÂMICA LIGADA A ALTA TEMPERATURA E MÉTODO PARA FABRICAR A MESMA".

CAMPO TÉCNICO

5 Na busca de, produção de energia ambientalmente amigável de alta eficiência, emergiram tecnologias de célula de combustível de óxido sólido (SOFC) como uma alternativa potencial à turbina convencional e motores a combustão. As SOFCs são definidas genericamente como um tipo de célula de combustível na qual o eletrólito é um óxido de metal sólido (geralmente não poroso ou limitado a porosidade fechada), na qual íons O^{2-} são transportados do catodo para o anodo. As tecnologias de célula de combustível e particularmente SOFCs, tipicamente têm uma eficiência maior e têm menores emissões de CO e NOx do que os motores a combustão tradicionais. As células de combustível sólido têm uma vantagem sobre outras variedades de célula de combustível. Por exemplo, as SOFCs podem usar fontes de combustível, tais como gás natural, propano, metanol, querosene, e diesel, entre outros, porque as SOFCs operam a temperaturas operacionais suficientemente altas para permitir reformação interna de combustível. No entanto, existem desafios em reduzir o custo dos sistemas SOFC para serem competitivos com motores à combustão e outras tecnologias de célula de combustível. Estes desafios incluem diminuir o custo de materiais, melhorando a degradação do ciclo de vida, e melhorando características operacionais, tais como corrente e densidade de potência.

25 Entre os muitos desafios com a fabricação de SOFCs, a formação de parâmetros de pilhas SOFC independentes e completamente integradas permanece uma notável barreira de engenharia, particularmente, pilhas SOFC utilizando uma conexão elétrica em série, ou pilhas SOFC utilizando uma variedade de matérias diferentes com processamento diferente. A este respeito, técnicas anteriores focaram no processamento de camadas de componente individuais ou uma pluralidade de camadas tendo parâmetros de processamento similares combinados com um processo de junção final para unir todos os componentes para formar uma pilha SOFC. O pro-

cesso de junção final usualmente envolve ligar as camadas individuais ou células em conjunto usando um soldador ou encapsulante de vidro e acarreta múltiplos ciclos de aquecimento. Muitas vezes as camadas e as células são meramente presas em conjunto e mantidas sob pressão. Em vista do
5 exposto, a indústria continua a ter uma necessidade de células e pilhas de células SOFC melhoradas.

RESUMO DA INVENÇÃO

A presente invenção é direcionada para uma pilha SOFC integrada. A pilha inclui uma primeira célula que tem uma camada de catodo,
10 uma camada de eletrólito sobrepondo-se à camada de catodo e uma camada de anodo sobrepondo-se à camada de eletrólito. Uma segunda célula tem uma camada de catodo, uma camada de eletrólito sobrepondo-se à camada de catodo e uma camada de anodo sobrepondo-se à camada de eletrólito. Uma interconexão cerâmica está entre a primeira célula e a segunda célula.
15 A camada de interconexão cerâmica tem uma primeira região de ligação de alta temperatura ao longo de uma região interfacial entre a primeira célula e a camada de interconexão cerâmica, e uma segunda região de ligação de alta temperatura ao longo de uma região interfacial entre a segunda célula e a camada de interconexão cerâmica.

20 Um método para formar uma pilha SOFC integrada inclui formar uma primeira estrutura de célula. A primeira estrutura de célula tem uma primeira camada de eletrodo, e uma segunda camada de eletrodo sobrepondo-se à camada de eletrólito. É formada uma camada de interconexão cerâmica sobrepondo-se á primeira estrutura de célula. É formada uma se-
25 gunda estrutura de célula. A segunda estrutura de célula tem uma primeira camada de eletrodo, uma camada de eletrólito sobrepondo-se á primeira camada de eletrodo, e uma segunda camada de eletrodo sobrepondo-se á camada de eletrólito. A primeira estrutura de célula, a camada de interconexão, e a segunda estrutura de célula são prensadas a quente em conjunto
30 para ligar integradamente a primeira estrutura de célula, a camada de interconexão e a segunda estrutura de célula para formar uma pilha de célula SOFC integrada.

Outro método para formar um componente SOFC integrado inclui formar uma primeira estrutura de célula verde tendo uma primeira camada de eletrodo verde, uma camada de eletrólito verde sobrepondo-se à primeira camada de eletrodo verde, e uma segunda camada de eletrodo verde sobrepondo-se à camada eletrólito verde. É formada uma segunda estrutura de célula verde tendo uma primeira camada de eletrodo verde, uma camada de eletrólito verde sobrepondo-se à primeira camada de eletrodo verde, e uma segunda camada de eletrodo verde sobrepondo-se à camada de eletrólito verde. É formada uma camada de interconexão cerâmica verde disposta entre a primeira estrutura de célula verde, e a segunda estrutura de célula verde. A primeira estrutura de célula verde, a camada de interconexão cerâmica verde e a segunda estrutura de célula verde são prensadas a quente em conjunto para ligar integradamente a primeira estrutura de célula verde, a camada de interconexão verde e a segunda estrutura de célula verde para formar uma pilha de célula SOFC integrada, adensada.

Uma pilha SOFC integrada inclui uma primeira célula que tem uma primeira camada de catodo, uma primeira camada de eletrólito sobrepondo-se à primeira camada de catodo, e uma primeira camada de anodo sobrepondo-se à primeira camada de eletrólito. Uma segunda célula tem uma segunda camada de catodo, uma segunda camada de eletrólito sobrepondo-se à segunda camada de catodo e um segundo anodo sobrepondo-se à segunda camada de eletrólito. Uma camada de interconexão cerâmica está entre a primeira célula e a segunda célula. A camada de interconexão cerâmica é fundida diretamente tanto à dita primeira camada de catodo quanto à primeira camada de anodo da dita primeira célula, e a dita camada de interconexão cerâmica é fundida diretamente tanto à dita segunda camada de catodo quanto à segunda camada de anodo da segunda célula.

Uma pilha SOFC integrada inclui uma primeira célula que tem uma camada de catodo, uma camada de eletrólito conectada à camada de catodo, e uma camada de anodo conectada à camada de eletrólito. Uma segunda célula tem uma camada de catodo, uma camada de eletrólito co-

nectada à camada de catodo, e um anodo conectado à camada de eletrólito. Uma camada de interconexão cerâmica está entre a primeira célula e a segunda célula. A camada de interconexão é ligada à primeira célula e a segunda célula na ausência de encapsulantes e agentes aglutinantes.

5 Um método para fazer uma pilha SOFC integrada inclui formar uma primeira estrutura de célula. A primeira estrutura de célula inclui uma primeira camada de catodo, uma primeira camada de eletrólito sobrepondo-se à primeira camada de eletrodo, e uma segunda camada de eletrodo sobrepondo-se à primeira camada de eletrólito. É formada uma camada de
10 interconexão cerâmica sobrepondo-se à primeira estrutura de célula. É formada uma segunda estrutura de célula, para incluir uma terceira camada de eletrodo, uma segunda camada de eletrólito sobrepondo-se à terceira camada de eletrodo e uma quarta camada de eletrodo sobrepondo-se à segunda camada de eletrólito. A primeira estrutura de célula, a camada de interconexão, e a segunda estrutura de célula são prensadas a quente em conjunto
15 para ligar integradamente a primeira estrutura de célula à camada de interconexão e a segunda estrutura de célula à camada de interconexão, desta maneira formando uma pilha de célula SOFC integrada.

20 BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Fig. 1 ilustra um fluxo de processamento de acordo com uma versão da presente invenção.

A Fig. 2 ilustra uma pilha SOFC de acordo com uma versão da presente invenção.

25 Os objetivos, características e vantagens acima e outros da invenção ficarão claros pela seguinte descrição mais particular de versões preferidas da invenção, como ilustrado nos desenhos anexos nos quais caracteres de referencia semelhantes se referem às mesmas partes através de diferentes vistas. Os desenhos não estão necessariamente em escala, sendo ao
30 invés colocada ênfase na ilustração dos princípios da invenção. Todas as partes e percentuais são em volume a menos que indicado diferentemente.

MODOS PARA REALIZAR A INVENÇÃO

De acordo com uma versão, é provido um método para fazer uma pilha SOFC e pode ser produzida de acordo com o fluxo de processamento ilustrado na Fig. 2. Uma pilha SOFC inclui tipicamente uma ou mais estruturas de célula SOFC, as quais geralmente incluem um catodo, anodo e eletrólito interposto. Na etapa 101, é formada uma primeira camada de eletrodo (eletrodo precursor) de uma primeira célula. A primeira camada de eletrodo pode incluir um material de anodo ou catodo. De acordo com uma versão, o primeiro eletrodo é um catodo formado de um material óxido cerâmico ou precursor dele. De acordo com uma versão particular, o material da camada de catodo inclui lantânio e manganês, e pode incluir ainda mais, estrôncio, formando um catodo comumente referido como LSM (lantânio estrôncio manganato).

Alternativamente, a primeira camada de eletrodo pode ser um material de anodo, tal como um metal cerâmico, ou seja um material que tem uma fase cerâmica e uma fase metálica, ou um precursor dele. A fase cerâmica pode incluir zirconita e a fase metálica pode incluir níquel. Em particular, a fase de zirconita cerâmica do material de anodo é um material de zirconita tal como Zirconita estabilizada de óxido de ítrio (YSZ). O níquel geralmente é produzido através da redução o óxido de níquel incluído no material precursor de anodo, tal como uma composição cerâmica verde que é tratada a calor.

Adicionalmente, os eletrodos finais formados das estruturas de célula SOFC, tanto o anodo quanto o catodo, geralmente têm um alto volume de porosidade para permitir o transporte de espécies gasosas usadas para combustível na reação de oxidação/redução da célula de combustível. De acordo com uma versão, a porosidade percentual não é menor do que aproximadamente 15.0 % em volume, tal como não menor do que aproximadamente 20.0 % em volume, aproximadamente 50.0 % em volume, ou não menor do que aproximadamente 70.0 % em volume. Ainda, a porosidade percentual dos eletrodos das estruturas de célula está particularmente dentro de uma faixa de aproximadamente 15.0 % em volume e 70% em volume.

Geralmente, os eletrodos finais formados (anodos e catodos) das estruturas de célula SOFC têm uma espessura de não menos do que

aproximadamente 1.0 mm. De acordo com uma versão, a espessura dos eletrodos é maior, tal como não menos do que aproximadamente 1.5 mm, ou não menos do que aproximadamente 2.0 mm, ou até mesmo não menos do que aproximadamente 5.0 mm. Ainda, a espessura dos eletrodos é limitada e geralmente não é maior do que aproximadamente 50 mm.

Em outra versão, podem ser formados canais dentro dos eletrodos para facilitar melhor distribuição e remoção de gás dos eletrodos. Existe uma variedade de materiais possíveis tais como fibras que podem ser usadas para formar os canais ou vias de passagem dentro das camadas de cátodo e anodo. Geralmente as únicas limitações na seleção de materiais poderia ser que o material queimaria ou seria desgaseificado das células de combustível durante o processo de aquecimento, e que o material não é reativo com as partículas cerâmicas. Estas duas condições são adequadamente satisfeitas por materiais de base orgânica. Assim, as fibras podem ser fibras naturais; algodão, fibras de rafia, fibras de cordoalha, ou fibras animais, tais como lã, ou elas podem ser fibras fabricadas; celulose regenerada, diacetato de celulose, triacetato de celulose, poliamida, poliéster, poliacrílico, polivinil, resinas poliolefinas, fibras de carbono ou grafite, ou polímeros de cristal líquido. Alternativamente, as fibras podem ser comprimentos extrudados de material aglutinante tais como borracha sintética, termoplásticos, ou comprimentos extrudados de material plastificador tais como glicol e grupos de ftalatos. Em outra versão, o material pode ser pasta, tal como espaguete.

Alternativamente, podem ser formados canais de gás dentro das camadas de eletrodos verdes sem empregar qualquer fibra ou material a ser queimado durante a sinterização. Os canais podem ser formados por pressão, moldando, ou outros meios adequados conhecidos na técnica.

O tamanho médio dos canais dentro dos eletrodos finais formados é geralmente maior do que aproximadamente 0.5 mm para reduzir queda de pressão. Em uma versão, o tamanho médio dos canais é maior do que aproximadamente 0.7 mm, tal como maior do que aproximadamente 1.0 mm, ou até mesmo maior do que aproximadamente 2.0 mm. Tipicamente o tamanho médio dos canais dentro dos eletrodos está na faixa entre aproximada-

mente 0.5 mm e aproximadamente 2.0 mm e mais particularmente dentro da faixa entre aproximadamente 0.7 mm e aproximadamente 1.5 mm.

Em referencia adicional a um método para formar uma pilha SOFC, como ilustrado na Fig. 1, formar uma primeira estrutura de célula também inclui formar um precursor de camada de eletrólito, na etapa 103. Materiais adequados para a camada de eletrólito das estruturas de célula incluem óxidos cerâmicos, tais como zirconita, óxido de cério, óxido de gálio, e outros condutores iônicos conhecidos. A condutividade do íon Oxigênio pode ser aumentada com materiais estabilizadores de óxido tais como ítrio, escândio, samário, itérbio e gadolínio. Materiais estabilizantes adequados incluem óxidos tais como, TiO_2 , CeO_2 , CaO , Y_2O_3 , MgO , Sc_2O_3 , In_2O_3 , e SnO_2 . Por exemplo, a camada de eletrólito pode ser formada de zirconita estabilizada de óxido de ítrio, zirconita aditivada de óxido de escândio, zirconita aditivada de óxido de itérbio, óxido de cério aditivado de óxido de gadolínio, ou óxido de cério aditivado de óxido de cálcio, entre outros.

A formação da primeira estrutura de célula de acordo com uma versão particular ilustrada no fluxograma da Fig. 1, é completada formando uma segunda camada de eletrodo, na etapa 105. Correspondentemente, o segundo eletrodo da primeira estrutura de célula envolve formar um catodo ou um anodo, dependendo qual tipo de eletrodo foi previamente formado como o primeiro eletrodo. Como tal a primeira estrutura de célula inclui um catodo, um anodo e uma camada de eletrólito disposta entre o anodo e o catodo.

De acordo com a Fig. 1 a formação de uma pilha SOFC inclui ainda mais uma camada precursora de interconexão cerâmica, na etapa 107. Geralmente, a camada de interconexão cerâmica fornece uma conexão elétrica entre as duas células adjacentes, e diferente nas formações de pilha SOFC paralelas, a camada de interconexão cerâmica facilita a conexão em série de células. Matérias adequados para formar a camada de interconexão cerâmica pode incluir cromo. Adicionalmente, matérias cerâmicos contendo cromo, podem incluir ainda mais elementos de terra rara, tais como cromitas de terra rara aditivada. De acordo com uma versão a camada de intercone-

xão cerâmica inclui materiais tais como, lantânio, estrôncio, cálcio, cobalto, gálio, ítrio, titanato, e magnésio. Em uma versão particular, as espécies de camada de interconexão podem incluir cerâmicas tais como LaSrCrO_3 , LaMgCrO_3 ,

- 5 LaCaCrO_3 , YCrO_3 , LaCrO_3 , LaCoO_3 , CaCrO_3 , CaCoO_3 , LaNiO_3 , LaCrO_3 , CaNiO_3 , e CaCrO_3 .

Tipicamente, a camada de interconexão cerâmica final formada geralmente tem uma espessura média de menos do que aproximadamente 100 microns. Outras versões utilizam uma camada de interconexão cerâmica mais fina, tal que ela tem uma espessura média de menos do que aproximadamente 50 microns, tal como menos do que aproximadamente 20 microns ou até mesmo menos do que aproximadamente 15 microns. Ainda a espessura média da camada de interconexão cerâmica final formada é limitada, de tal forma que ela é não menor do que aproximadamente 1.0 micron.

15 Em referencia adicional a um método para formar uma pilha SOFC esboçado no fluxograma da Fig. 1, o processo continua com a formação de um primeiro eletrodo da segunda estrutura de célula, na etapa 109, a formação de uma camada de eletrólito na etapa 111, e a formação de um segundo eletrodo da segunda estrutura de célula na etapa 113. a segunda
20 estrutura de célula, como a primeira estrutura de célula, inclui um anodo, catodo e camada de eletrólito interposta. Como tal, a segunda estrutura de célula tem uma estrutura e composição similar, senão idêntica como a aquela da primeira estrutura de célula. Geralmente, os materiais do catodo, anodo e eletrólito são os mesmos como aqueles usados para fazer as camadas
25 componentes da primeira estrutura de célula. A formação de múltiplas estruturas de células com uma camada de interconexão cerâmica interposta pode ser repetida para formar 3, 4, 5, 6 ou mais pilhas de célula. Depois da formação de uma primeira e segunda estrutura de célula com uma camada de interconexão cerâmica interposta, as camadas componentes são prensadas a
30 quente em conjunto, como mostrado na etapa 115, para formar uma pilha SOFC ligada integradamente incluindo a primeira célula, a camada de interconexão cerâmica, e a segunda célula. A pilha SOFC ligada integradamente

é feita em um todo trazendo todas as camadas em conjunto e unificando-as. Geralmente, a técnica de prensar a quente envolve uma pressão uniaxial aplicada através do uso de um pistão, para ajudar o adensamento das camadas componentes. Em uma versão a pressão máxima durante a formação da pilha SOFC é não menor do que aproximadamente 0.5 MPa, tal como não menor do que aproximadamente 3.0 MPa, 5.0 MPa, ou 8.0 MPa. A pressão de pico utilizada durante a prensagem a quente pode variar, tal como dentro de uma faixa de aproximadamente 0.5 a 10.0 MPa, tal como 1.0 a 5.0 MPa. Ainda mais, uma temperatura aplicada durante a prensagem ajuda no adensamento das camadas. A temperatura aplicada durante a prensagem a quente não é menor do que aproximadamente 1,050 °C, tal como não menor do que aproximadamente 1,000 °C, 1,100 °C, ou 1,200 °C. Adicionalmente, a temperatura aplicada durante a prensagem a quente pode não ser maior do que aproximadamente 1,800 °C, tal como não maior do que aproximadamente 1,700 °C, ou 1,600 °C, e como tal, a temperatura máxima durante a prensagem a quente pode estar dentro da faixa de entre aproximadamente 1,100 °C e aproximadamente 1,700 °C. Em uma versão, pilhas de células únicas e múltiplas células podem ser prensadas a quente em uma taxa de aquecimento de 1°C/min. a 100 °C/min. A prensagem pode ser realizada na ordem de 10 min. A 2 horas, tal como 15 min. A 1 hora. Versões particulares foram prensadas a quente por 15 a 45 min.

O aquecimento pode ser realizado em uma atmosfera reduzida ou, preferencialmente, em uma atmosfera não reduzida, tal como uma atmosfera oxidante. Se tratamento é realizado a calor em uma atmosfera reduzida, pode ser realizada uma etapa de oxidação subsequente. A etapa de oxidação pode ser usada para remover formadores de canais e formadores de poros. A oxidação pode resultar na oxidação de algum níquel dentro do anodo ou níquel dentro na malha de fio em vários eletrodos. Como tal, pode ser realizada uma etapa subsequente de redução

No entanto, a prensagem a quente em uma atmosfera de oxidação pode reduzir o numero de etapas de oxidação e redução adicionais. Ainda mais, a prensagem a quente pode ter lugar sem a ajuda de um molde de restrição.

Os materiais cerâmicos de partida para os eletrodos (anodo e catodo) e eletrólitos (camada de eletrólito e camada de interconexão) podem ser na forma em pó tendo um diâmetro médio de aproximadamente um micron. Cada um dos materiais para um componente de uma pilha é calcinado (sinterização parcial) isobaricamente embora não sob pressão. Depois de calcinar, os blocos calcinados resultantes são moídos por meios adequados conhecidos na técnica tal como um moinho de esferas, para formar pós. Os pós são peneirados às faixas de tamanho desejadas. Por exemplo, o pó calcinado, tal como LSM, para uma camada de base de catodo pode ser peneirada a uma faixa de tamanho de malha maior do que aproximadamente 75 microns mas menor do que aproximadamente 106 microns. Para uma camada funcional de catodo, o pó calcinado pode ser peneirado a uma faixa de tamanho de malha maior do que aproximadamente 25 microns mas menor do que aproximadamente 45 microns.

Alternativamente, a intercamada formando a camada funcional de catodo pode ser formada de um pó grandemente desaglomerado, tendo um tamanho de partícula notavelmente fino. Por exemplo, o tamanho médio de partícula pode situar-se dentro de uma faixa de aproximadamente 0.1 μm a aproximadamente 10 μm . Tipicamente, o tamanho médio de partícula do material relativamente fino não é maior do que aproximadamente 5 μm . Um pó que tem um tamanho médio de partícula dentro de uma faixa de aproximadamente 0.5 μm a aproximadamente 5 μm pode ser particularmente adequado.

Para a camada de base de anodo e a camada funcional de anodo, os pós calcinados, tais como YSZ/óxido de níquel, podem ser peneirados a uma faixa de tamanho de malha menor do que aproximadamente 150 microns e aproximadamente 45 microns, respectivamente. Um eletrodo que tem uma camada funcional e camada de base são usualmente formados do mesmo material e têm uma distribuição de tamanho de grão bimodal ou uma distribuição de tamanho de poro bimodal.

Similarmente à camada funcional de catodo, a camada funcional de anodo pode alternativamente ser formada de um pó grandemente desa-

glomerado, tendo um tamanho de partícula notavelmente fino. Por exemplo, o tamanho médio de partícula pode situar-se dentro de uma faixa de aproximadamente 0.1 μm a aproximadamente 10 μm . Tipicamente, o tamanho médio de partícula do material relativamente fino não é maior do que aproximadamente 5 μm . Um pó que tem um tamanho médio de partícula dentro de uma faixa de aproximadamente 0.5 μm a aproximadamente 5 μm pode ser particularmente adequado.

São descritas adicionalmente configurações de eletrodo no Pedido de Patente U.S. 60/757,686, arquivado em 9 de Janeiro de 2006, e Pedido de Patente U.S. 11/621,447, arquivado em 9 de Janeiro de 2007, cujos preceitos são aqui incorporados como referência.

Adicionalmente, os pós usados para formar os eletrodos podem incluir pós que tem partículas esféricas e partículas não-esféricas, tais como elípticas, no formato de agulha, ou partículas de formato irregular, ou uma combinação de partículas esféricas e não esféricas. Em referência particular a partículas não esféricas, tais partículas tipicamente têm uma dimensão maior, a qual para o propósito desta discussão será referida como o comprimento, a correspondentemente, o comprimento de tais partículas não esféricas é o mesmo como os tamanhos de malha descritos acima.

Geralmente, os eletrodos finais formados têm uma densidade de volume não maior do que aproximadamente 80%. Em particular, os eletrodos podem ter uma densidade de volume menor, tal como não maior do que aproximadamente 75%, ou mesmo aproximadamente 65% ou menor. Notavelmente, tais baixas densidades são formadas no local durante o processamento e têm um tamanho médio na ordem do tamanho médio de grão ou menor. Os formatos de poros são irregulares, em contraste aos poros baseados em formadores, que tendem a serem esféricos ou de outra forma de formato regular.

Os pós de eletrólito e interconexão podem ser peneirados a uma faixa de tamanho de malha maior do que 0.5 microns e menor do que aproximadamente 3.0 microns. Geralmente, a interconexão na forma final deve ter uma densidade de aproximadamente 95.0 microns ou maior. Dependem-

do dos materiais selecionados, o tamanho de malha para um pó pode necessitar ser ajustado para ser ajustado como necessário para atingir a densidade apropriada. Geralmente uma pilha de célula de combustível com eletrodos é composta de partículas significativamente mais grossas (aglomeradas ou não) quando comparadas aos componentes de eletrólito e interconexão. Para reduzir a taxa de adensamento dos eletrodos, os pós podem ser aglomerados antes da prensagem a quente.

Também, ao selecionar materiais apropriados, foi verificado que a taxa de deformação de sinterização poderia ser similar para o eletrólito e interconexão. A taxa de deformação de sinterização para o anodo e catodo pode ser similar uma à outra, mas a taxa deve ser diferente do que a taxa de deformação de sinterização para o eletrólito e interconexão. Em uma versão, A taxa de deformação de sinterização para o anodo e o catodo são similares uma à outra, e A taxa de deformação de sinterização para o eletrólito e interconexão são similares uma à outra mas diferentes daquela para o anodo e catodo.

Ocorre prensagem a quente com sucesso quando não existe substancialmente nenhuma expansão ou contração nas direções x-y durante a prensagem a quente, enquanto a temperatura e pressão são adequadamente ajustadas. Isto indica que as camadas na pilha são prensadas uniformemente em uma maneira unidirecional na direção z. Pensa-se que o problema de desenvolvimento de tensão entre materiais mal combinados é resolvido forçando todo o adensamento na direção z (unidirecional). A quantidade de pressão que é adequada para aplicar à pilha pode ser determinada pautando a taxa de deformação como uma função da temperatura. A plumagem resultante fornece orientação em um perfil de pressão adequado versus temperatura incluindo a temperatura na qual aplicar a pressão máxima. Um exemplo de um aparelho para monitorar a pressão, quando a prensagem a quente está ocorrendo, é divulgado em E. Aulbach, et al., "Laser-Assisted High-Resolution Loading Dilatometers and Applications, Experimental Mechanics, Vol. 44 No. 1, p. 72 (Fevereiro de 2004), cujos preceitos são incorporados aqui como referência.

A prensagem a quente para formar pilha SOFC ligada integralmente é conseguida geralmente em um ciclo térmico. Para o propósito desta divulgação, um ciclo térmico descreve um ciclo de temperatura no qual o processo é iniciado em uma temperatura inicial e é terminado quando a câmara de processamento retorna a sua temperatura inicial. Tipicamente, a temperatura inicial é uma temperatura baixa, tal como temperatura ambiente ou uma temperatura geralmente menor do que 75 °C, tipicamente menor do que 50 °C, tal como temperatura ambiente ou entre 10-30 °C. Alternativamente, a temperatura inicial está abaixo das temperaturas de calcinação e sinterização. A aplicação da prensagem a quente para formar uma pilha SOFC ligada integralmente em um ciclo térmico produz uma pilha SOFC completamente integrada

De acordo com uma versão, a formação a prensagem a quente de uma pilha SOFC que tem estruturas de célula com uma interconexão cerâmica interposta é facilitada pela prensagem de materiais cerâmicos verdes. Materiais cerâmicos verdes são geralmente entendidos na técnica para referir-se a materiais cerâmicos que não sofreram tratamento térmico, tipicamente sinterização, para efetuar adensamento pleno. Como tal, a prensagem a quente das camadas componentes das estruturas de célula e a camada de interconexão cerâmica interposta pode ser submetida a matérias cerâmicos verdes, tais como pós cerâmicos. O adensamento pleno, ou sinterização, das camadas componentes da pilha SOFC incluindo a camada de interconexão cerâmica em um ciclo térmico de um processo de prensagem a quente aperfeiçoa a eficiência de processamento da formação de pilha SOFC. De acordo com uma versão, depois do processamento, a camada de interconexão cerâmica tem uma estrutura densa tal que a porosidade percentual da camada de interconexão cerâmica não é maior do que aproximadamente 5% em volume. Correspondentemente, a porosidade final da camada de interconexão cerâmica pode ser menor, tal como não maior do que aproximadamente 3 % em volume, 2 % em volume, ou 1 % em volume. Ainda mais, depois de sofrer prensagem a quente, a espessura da camada de interconexão cerâmica formada é geralmente não maior do que aproxima-

damente 100 microns de espessura. De acordo com uma versão a espessura da camada de interconexão cerâmica é não maior do que aproximadamente 75 microns, tal como não maior do que aproximadamente 50 microns, 40 microns, 30 microns, ou não maior do que 20 microns.

5 Além de formar uma camada de interconexão cerâmica densa através de um único ciclo de prensagem a quente, a combinação do tratamento de pressão e alta temperatura ajuda a formação de uma região de ligação a alta temperatura. Referindo-se à Fig. 2, é ilustrada uma versão particular de uma pilha SOFC 200 que tem uma primeira estrutura de célula
10 202, uma segunda estrutura de célula 204, e uma camada de interconexão cerâmica interposta 206. Como descrito de acordo com versões prévias, a primeira estrutura de célula 202 inclui uma primeira camada de eletrodo 208, camada de eletrólito 210, e uma segunda camada de eletrodo 212. A segunda estrutura de célula 204 inclui uma primeira camada de eletrodo 214, uma
15 camada de eletrólito 216, e uma segunda camada de eletrodo 218. Notadamente, a Fig. 2 ilustra uma primeira região de ligação de alta temperatura 220 ao longo da região interfacial da camada de interconexão cerâmica 206 e a segunda camada de eletrodo 212 da primeira estrutura de célula 202.

A Fig. 2 ilustra ainda mais uma segunda região de ligação de
20 alta temperatura 222 ao longo da região interfacial da camada de interconexão cerâmica 206 e a segunda camada de eletrodo 222 da segunda estrutura de célula 204. A primeira região de ligação de alta temperatura 220 e a segunda região de ligação de alta temperatura 222 geralmente são ligações de difusão nas quais as espécies materiais das duas camadas adjacentes
25 difundem uma na outra sob a pressão e alta temperatura da prensagem a quente.

Geralmente, as regiões de ligação de alta temperatura 220 e 222 que formam regiões de difusão ao longo da região interfacial da camada de interconexão cerâmica 206 tem uma espessura média de pelo menos
30 aproximadamente 10 microns. Em uma versão, as regiões de difusão têm uma espessura média de não menos do que aproximadamente 25 microns, tal como não menos do que aproximadamente 50 microns, ou não menos do

que aproximadamente 75 microns, ou mesmo não menos do que aproximadamente 100 microns. Dependendo da espessura da camada de interconexão cerâmica 206, as regiões de difusão tem uma espessura média não maior do que aproximadamente 300 microns.

5 É também observado que as camadas das pilhas SOFC muitas vezes têm tamanhos de grão variando bastante, correspondendo a tamanhos de partícula de material bruto. Tais diferenças podem ser ordem de magnitude ou mesmo maior. Enquanto em abordagens de sinterização sem pressão, convencionais, tais estruturas tendem a fraturar nas interfaces de
10 camada, a prensagem a quente como descrita aqui, foi formada para superar problemas e produzir pilhas SOFC usáveis intatas.

A formação de uma região de ligação de alta temperatura facilita a formação de uma pilha SOFC "free standing" com estruturas de célula ligadas integradamente sem o uso de colas cerâmicas, encapsulantes ou agentes de ligação. Adicionalmente, a formação de uma pilha SOFC que tem
15 estruturas de célula ligadas integralmente via ligação de alta temperatura de uma camada de interconexão cerâmica, pode ser de particular significância, e resulta na geração de uma estrutura ligada de difusão que geralmente não requer encapsulantes, soldador, ou outros agentes aglomerantes aplicados
20 externamente para integridade estrutural. Ou seja, ligações de difusão adquiridas através de processamento de alta pressão/alta temperatura geralmente não estão presentes nas estruturas apoiadas em processamento de baixa temperatura que usam agentes aglomerantes para formar estruturas formadas de camadas de componentes sinterizados (i. é, não verdes). Ainda mais,
25 a formação de pilhas SOFC de acordo com versões neste facilitam a produção de pilhas formadas que têm contornos e dimensões desejados, tais como bordas e paredes substancialmente retas, requerendo pequena ou nenhuma usinagem de pós-processamento.

A matéria acima divulgada é para ser considerada ilustrativa, e
30 não restritiva, e as reivindicações anexas intentam cobrir todas tais modificações, aperfeiçoamentos, e outras versões, que caem dentro do verdadeiro escopo da presente invenção. Assim, na máxima extensão permitida por lei,

o escopo da presente invenção é para ser determinado pela interpretação permissível mais ampla das reivindicações que seguem e suas equivalentes, e não deve ser restrito ou limitado pela descrição detalhada acima.

REIVINDICAÇÕES

1. Pilha SOFC integrada compreendendo:

5 uma primeira célula que tem uma camada de catodo, uma camada de eletrólito sobrepondo-se á camada de catodo e uma camada de anodo sobrepondo-se á camada de eletrólito;

uma segunda célula que tem uma camada de catodo, uma camada de eletrólito sobrepondo-se á camada de catodo e um anodo sobrepondo-se á camada de eletrólito; e

10 uma camada de interconexão cerâmica entre a primeira célula e a segunda célula, tendo a camada de interconexão cerâmica uma primeira região de ligação de alta temperatura ao longo de uma região interfacial entre a primeira célula e a camada de interconexão cerâmica, e uma segunda região de ligação de alta temperatura ao longo de uma região interfacial entre a segunda célula e a camada de interconexão cerâmica.

15 2. Pilha SOFC de acordo com a reivindicação 1, caracterizado em que a camada de interconexão cerâmica inclui cromo.

3. Pilha SOFC de acordo com a reivindicação 2, caracterizado em que a camada de interconexão cerâmica inclui um elemento de terra rara.

20 4. Pilha SOFC de acordo com a reivindicação 3, caracterizado em que a camada de interconexão cerâmica inclui um elemento selecionado de um grupo consistindo em lantânio, estrôncio, cálcio, cobalto, gálio, óxido de ítrio, e magnésio.

25 5. Pilha SOFC de acordo com a reivindicação 4, caracterizado em que a camada de interconexão cerâmica inclui LaSrCrO_3 .

30 6. Pilha SOFC de acordo com a reivindicação 1, caracterizado em que a primeira e segunda regiões de ligação de alta temperatura inclui

uma ligação de difusão entre a camada de interconexão cerâmica da respectiva primeira célula e segunda célula.

5 7. Pilha SOFC de acordo com a reivindicação 6, caracterizado em que a primeira região de ligação de alta temperatura e a segunda região de ligação de alta temperatura incluem espécies de camada de interconexão cerâmica e espécies de uma camada adjacente à camada de interconexão cerâmica da respectiva primeira célula e segunda célula.

10 8. Pilha SOFC de acordo com a reivindicação 1, caracterizado em que a camada de interconexão cerâmica tem uma espessura de menos do que aproximadamente 100 microns.

9. Pilha SOFC de acordo com a reivindicação 8, caracterizado em que a camada de interconexão cerâmica tem uma espessura de menos do que aproximadamente 50 microns.

15 10. Pilha SOFC de acordo com a reivindicação 9, caracterizado em que a camada de interconexão cerâmica tem uma espessura de menos do que aproximadamente 30 microns.

11. Pilha SOFC de acordo com a reivindicação 1, caracterizado em que a camada de interconexão cerâmica inclui uma porosidade percentual de menos do que aproximadamente 5.0 % do volume.

20 12. Pilha SOFC de acordo com a reivindicação 11, caracterizado em que

a camada de interconexão cerâmica inclui uma porosidade percentual de

menos do que aproximadamente 3.0 % do volume.

25 13. Pilha SOFC de acordo com a reivindicação 12, caracterizado em que

a camada de interconexão cerâmica inclui uma porosidade percentual de

menos do que aproximadamente 2.0 % do volume.

30 14. Pilha SOFC de acordo com a reivindicação 1, caracterizado em que a camada de catodo da primeira célula e a camada de catodo da segunda célula inclui um óxido cerâmico.

15. Pilha SOFC de acordo com a reivindicação 14, caracterizado em que a camada de catodo da primeira célula e a camada de catodo da segunda célula incluem lantânio e manganês.

5 em que
16. Pilha SOFC de acordo com a reivindicação 15, caracterizado a camada de catodo da primeira célula e a camada de catodo da segunda célula incluem estrôncio.

10 em que
17. Pilha SOFC de acordo com a reivindicação 1, caracterizado a camada de eletrólito da primeira célula e da segunda célula incluem óxido cerâmico.

15 em que
18. Pilha SOFC de acordo com a reivindicação 17, caracterizado o óxido cerâmico inclui zirconita.

15 em que
19. Pilha SOFC de acordo com a reivindicação 18, caracterizado a zirconita é estabilizada com um estabilizador de óxido de terra rara.

20 em que
20. Pilha SOFC de acordo com a reivindicação 18, caracterizado em que o estabilizador inclui óxido de ítrio.

21. Pilha SOFC de acordo com a reivindicação 1, caracterizado em que a camada de anodo da primeira célula e da segunda célula incluem um metal cerâmico.

25 em que
22. Pilha SOFC de acordo com a reivindicação 21, caracterizado o metal cerâmico inclui uma fase metálica e uma fase cerâmica, a fase cerâmica inclui um óxido.

30 em que
23. Pilha SOFC de acordo com a reivindicação 22, caracterizado em que o óxido inclui zirconita e a fase metálica inclui níquel.

24. Método para formar uma pilha SOFC integrada compreendendo:

formar uma primeira estrutura de célula, a primeira estrutura de célula tendo uma primeira camada de eletrodo, uma camada de eletrólito sobrepondo-se á primeira camada de eletrodo, e uma segunda camada de eletrodo sobrepondo-se á camada de eletrólito;

5 formar uma camada de interconexão cerâmica sobrepondo-se á primeira estrutura de célula;

 formar a uma segunda estrutura de célula, a segunda estrutura de célula tendo uma primeira camada de eletrodo, uma camada de eletrólito sobrepondo-se á primeira camada de eletrodo, e uma segunda camada de eletrodo sobrepondo-se á camada de eletrólito;

10 prensar a quente a primeira estrutura de célula, e a segunda estrutura de célula em conjunto para ligar integradamente a primeira estrutura de célula, a camada de interconexão e a segunda estrutura

de célula para formar uma pilha de célula SOFC integrada.

15 25. Método de acordo com a reivindicação 24, caracterizado em que a pressão a quente inclui prensar a primeira estrutura de célula, a camada de interconexão, e a segunda estrutura de célula em conjunto para formar uma estrutura ligada integradamente em um ciclo térmico.

20 26. Método de acordo com a reivindicação 24, caracterizado em que a pressão a quente é conduzida a uma pressão não menor do que aproximadamente 0.5 MPa.

 27. Método de acordo com a reivindicação 24, caracterizado em que a pressão a quente é conduzida a uma temperatura não menor do que aproximadamente 1,050 °C.

25 28. Método de acordo com a reivindicação 27, caracterizado em que a pressão a quente é conduzida a uma temperatura não menor do que aproximadamente 1,100 °C.

 29. Método de acordo com a reivindicação 28, caracterizado em que a pressão a quente é conduzida a uma temperatura não menor do que

30 30. Método de acordo com a reivindicação 24, caracterizado em que a pressão a quente é conduzida a uma temperatura não menor do que

aproximadamente 1,800 °C.

31. Método de acordo com a reivindicação 30, caracterizado em que a pressão a quente é conduzida a uma temperatura não menor do que aproximadamente 1,700 °C.

5 32. Método de acordo com a reivindicação 24, caracterizado em que a camada de interconexão cerâmica conecta eletricamente a primeira estrutura de célula e a segunda estrutura de célula.

10 33. Método de acordo com a reivindicação 24, caracterizado em que prensar a quente inclui formar uma primeira região de ligação a alta temperatura entre a camada de interconexão cerâmica e uma camada de eletrodo adjacente na primeira estrutura de célula e uma segunda região de ligação a alta temperatura entre a camada de interconexão cerâmica e uma camada de eletrodo adjacente na segunda estrutura de célula.

15 34. Método de acordo com a reivindicação 33, caracterizado em que a primeira região de ligação de alta temperatura e segunda região de ligação de alta temperatura inclui uma primeira região de ligação de difusão e segunda região de ligação de difusão entre a camada de interconexão cerâmica e as respectivas camadas de eletrodo adjacentes.

20 35. Método de acordo com a reivindicação 24, caracterizado em que a camada de interconexão cerâmica inclui uma espessura não maior do que aproximadamente 100 microns.

36. Método de acordo com a reivindicação 35, caracterizado em que a camada de interconexão cerâmica tem uma espessura não maior do que aproximadamente 50 microns.

25 37. Método de acordo com a reivindicação 24, caracterizado em que a camada de interconexão cerâmica inclui uma porosidade percentual não maior do que 5% do volume.

38. Método de acordo com a reivindicação 24, caracterizado em que a camada de interconexão cerâmica inclui cromo.

30 39. Método de acordo com a reivindicação 38, caracterizado em que a camada de interconexão cerâmica inclui ainda mais, um elemento de terra rara.

40. Método de acordo com a reivindicação 39, caracterizado em que a camada de interconexão cerâmica inclui LaSrCrO_3 .

41. Método para formar um componente SOFC integrado compreendendo:

5 formar uma primeira estrutura de célula verde tendo uma primeira camada de eletrodo verde, uma camada de eletrólito verde sobrepondo-se á primeira camada de eletrodo verde, e uma segunda camada de eletrodo verde sobrepondo-se á camada eletrólito verde;

10 formar uma segunda estrutura de célula verde tendo uma primeira camada de eletrodo verde, uma camada de eletrólito verde sobrepondo-se á primeira camada de eletrodo verde, e uma segunda camada de eletrodo verde sobrepondo-se á camada eletrólito verde;

15 formar uma camada de interconexão cerâmica verde disposta entre a primeira estrutura de célula verde, e a segunda estrutura de célula verde; e

20 prensar a quente a primeira estrutura de célula verde, a camada de interconexão cerâmica verde e a segunda estrutura de célula verde em conjunto para ligar integradamente a primeira estrutura de célula verde, a camada de interconexão verde e a segunda estrutura de célula verde para formar uma pilha de célula SOFC adensada.

42. Método de acordo com a reivindicação 41, caracterizado em que a pressão a quente é completada a uma temperatura não menor do que aproximadamente $1,050\text{ }^\circ\text{C}$.

25 43. Método de acordo com a reivindicação 42, caracterizado em que a pressão a quente é completada a uma temperatura não menor do que aproximadamente $1,100\text{ }^\circ\text{C}$.

44. Método de acordo com a reivindicação 41, caracterizado em que a pressão a quente inclui formar uma camada de interconexão cerâmica adensada.

30 45. Método de acordo com a reivindicação 44, caracterizado em que a camada de interconexão cerâmica adensada tem uma porosidade percentual não maior do que 5.0% do volume.

46. Método de acordo com a reivindicação 45, caracterizado em que a camada de interconexão cerâmica adensada tem uma porosidade percentual não maior do que 3.0 % do volume.

5 47. Método de acordo com a reivindicação 44, caracterizado em que a camada de interconexão cerâmica adensada tem uma espessura menor do que aproximadamente 100 microns.

48. Método de acordo com a reivindicação 47, caracterizado em que a camada de interconexão cerâmica adensada tem uma espessura menor do que aproximadamente 50 microns.

10 49. Pilha SOFC integrada compreendendo:

uma primeira célula que tem uma primeira camada de catodo, uma primeira camada de eletrólito sobrepondo-se à primeira camada de catodo e uma primeira camada de anodo sobrepondo-se à primeira camada de eletrólito;

15 uma segunda célula que tem uma segunda camada de catodo, uma segunda camada de eletrólito sobrepondo-se à segunda camada de catodo e um segundo anodo sobrepondo-se à segunda camada de eletrólito;
e

20 uma camada de interconexão cerâmica entre a primeira célula e a segunda célula, em que a dita camada de interconexão cerâmica é fundida diretamente tanto à dita primeira camada de catodo quanto à primeira camada de anodo da dita primeira célula e a dita camada de interconexão cerâmica é fundida diretamente tanto à dita segunda camada de catodo quanto à segunda camada de anodo da dita segunda célula.

25 50. Pilha SOFC integrada compreendendo:

uma primeira célula que tem uma camada de catodo, uma camada de eletrólito conectada à camada de catodo, e uma camada de anodo conectada à camada de eletrólito;

30 uma segunda célula que tem uma camada de catodo, uma camada de eletrólito conectada à camada de catodo e um anodo conectado à camada de eletrólito; e

uma camada de interconexão cerâmica entre a primeira célula e

a segunda célula, em que a dita camada de interconexão é ligada à dita primeira célula e a dita segunda célula na ausência de encapsulantes e agentes aglutinantes.

5 51. Método para fazer uma pilha SOFC integrada compreendendo:

formar uma primeira estrutura de célula, a primeira estrutura de célula inclui uma primeira camada de catodo, uma primeira camada de eletrólito sobrepondo-se à camada de eletrodo, e uma segunda camada de eletrodo sobrepondo-se à primeira camada de eletrólito;

10 formar uma camada de interconexão cerâmica sobrepondo-se à primeira estrutura de célula;

formar uma segunda estrutura de célula, a segunda estrutura de célula inclui um terceira camada de eletrodo, uma segunda camada de eletrólito sobrepondo-se à terceira camada de eletrodo e uma quarta camada de eletrodo sobrepondo-se à segunda camada de eletrólito; e

15 prensar a quente a primeira estrutura de célula, a camada interconectada, e a segunda estrutura de célula em conjunto para ligar integralmente a primeira estrutura de célula à camada de interconexão segunda estrutura de célula à camada DCE interconexão, desta maneira formando
20 uma pilha de célula SOFC integrada.

52. Método de acordo com a reivindicação 51, caracterizado em que prensar a quente inclui formar uma primeira região de ligação a alta temperatura entre a camada de interconexão cerâmica e uma camada de eletrodo adjacente na primeira estrutura de célula e uma segunda região de
25 ligação a alta temperatura entre a camada de interconexão cerâmica e uma camada de eletrodo adjacente na segunda estrutura de célula.

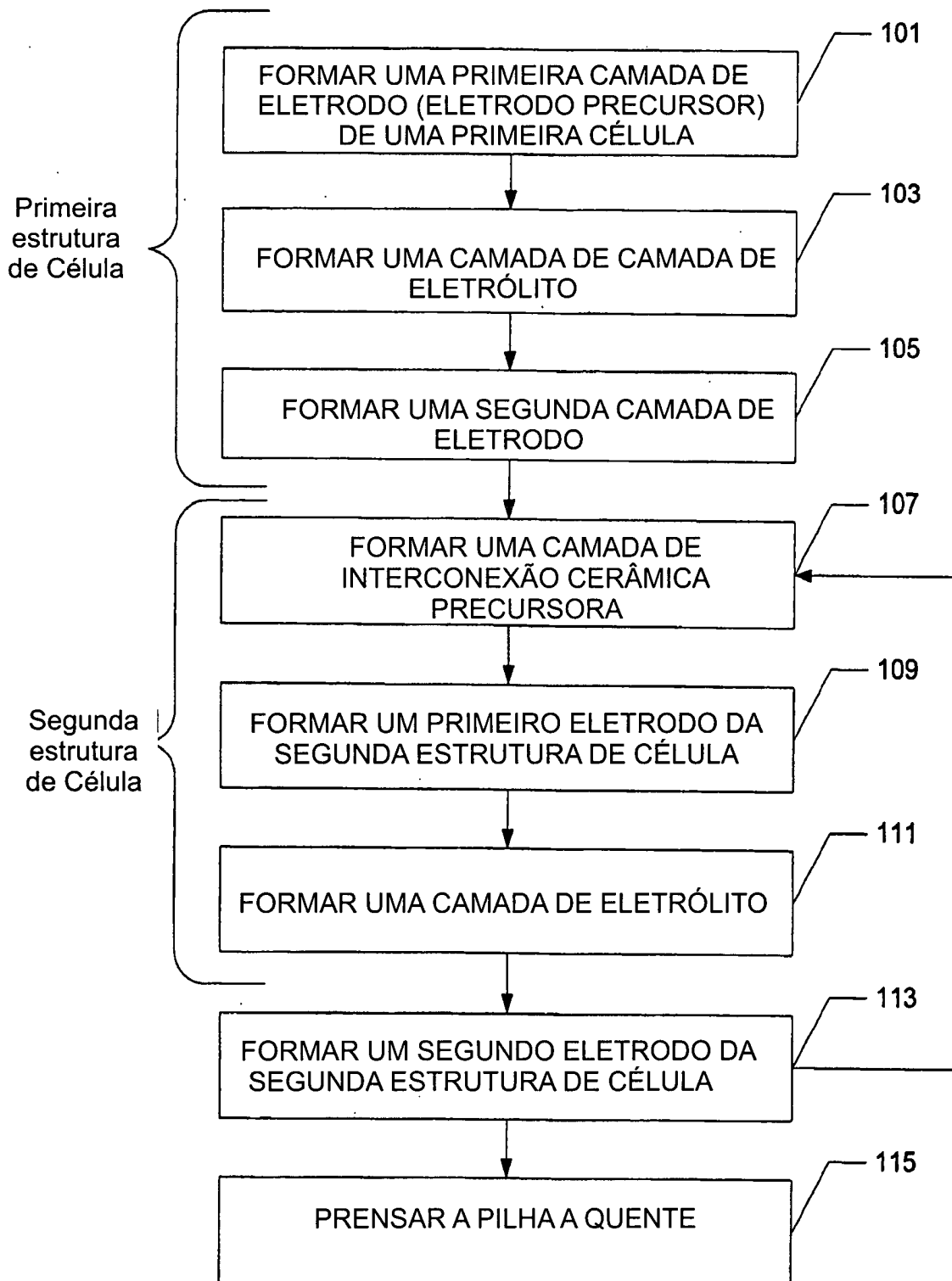


FIG. 1

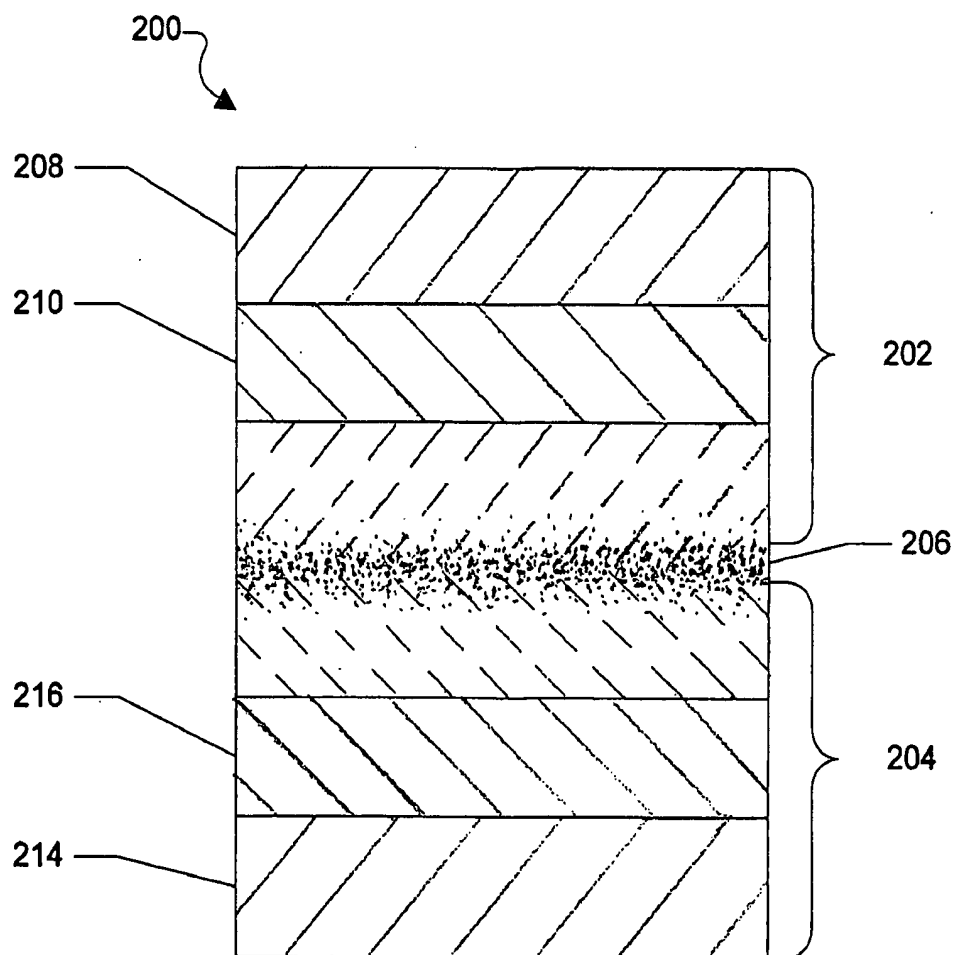


FIG. 2

RESUMO

Patente de Invenção: **"UMA PILHA SOFC QUE TEM UMA INTERCONEXÃO CERÂMICA LIGADA A ALTA TEMPERATURA E MÉTODO PARA FABRICAR A MESMA"**.

5 A presente divulgação é direcionada integrada, incluindo uma primeira célula que tem uma camada de catodo, uma camada de eletrólito sobrepondo-se à camada de catodo e uma camada de anodo sobrepondo-se à camada de eletrólito. A pilha SOFC inclui uma segunda célula que tem uma camada de catodo, uma camada de eletrólito sobrepondo-se á camada
10 de catodo e um anodo sobrepondo-se á camada de eletrólito. A pilha SOFC inclui ainda mais uma interconexão cerâmica entre a primeira célula e a segunda célula, tendo a camada de interconexão cerâmica uma primeira região de ligação de alta temperatura ao longo da região interfacial entre a primeira célula e a camada de interconexão cerâmica. A camada de interconexão cerâmica também inclui uma segunda região de ligação de alta temperatura ao longo da região interfacial entre a segunda célula e a camada de interconexão cerâmica.
15