



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0030040
(43) 공개일자 2018년03월21일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 8/0271</i> (2016.01) <i>H01M 8/0232</i> (2016.01)
 <i>H01M 8/0273</i> (2016.01) <i>H01M 8/0286</i> (2016.01)
 <i>H01M 8/1226</i> (2016.01) <i>H01M 8/124</i> (2016.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 8/0271</i> (2013.01)
 <i>H01M 8/0232</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-7001104
 (22) 출원일자(국제) 2016년06월29일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2018년01월12일
 (86) 국제출원번호 PCT/AT2016/000073
 (87) 국제공개번호 WO 2017/008093
 국제공개일자 2017년01월19일
 (30) 우선권주장
 GM 209/2015 2015년07월14일 오스트리아(AT)</p> | <p>(71) 출원인
 플란제 에스이
 오스트리아, 아-6600 로이테, 메탈베르크
 플란제-슈트라쎈 71</p> <p>(72) 발명자
 샤프바우어, 볼프강
 오스트리아, 6600 로이테, 회파커슈트라쎈 9
 괴글, 마르쿠스
 오스트리아, 6682 펠스, 운터토르 6
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 민영준</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **전기화학 모듈**

(57) 요약

본 발명은 가스 투과성 중앙 영역(10)과 주변 영역(12)을 갖는 다공성 플레이트 형상 금속 캐리어 기관(8); 중앙 영역에서 캐리어 기관의 제1 측(13)에 배치되는 층상 구조물(26); 용접 연결부(18)에 의해 캐리어 기관의 주변 영역에 연결되는 적어도 하나의 금속 기밀 하우징 부품(14); 및 층상 구조물로부터 하우징 부품까지 연장하는 기밀 구역(32)을 갖는 전기화학 모듈(4)에 관한 것이다. 기밀 구역은 캐리어 기관의 제1 측 상의 층상 구조물로부터 적어도 용접 연결부까지 표면적으로 연장하는 기밀 표면 부분(30); 및 용접 연결부로서, 이에 의해 기밀 표면 부분이 하우징 부품에 기밀 방식으로 연결되며, 그것의 용접 구역(36)은 단지 캐리어 기관의 두께의 일부를 통해 연장하는, 용접 연결부를 갖는다.

대표도 - 도2a

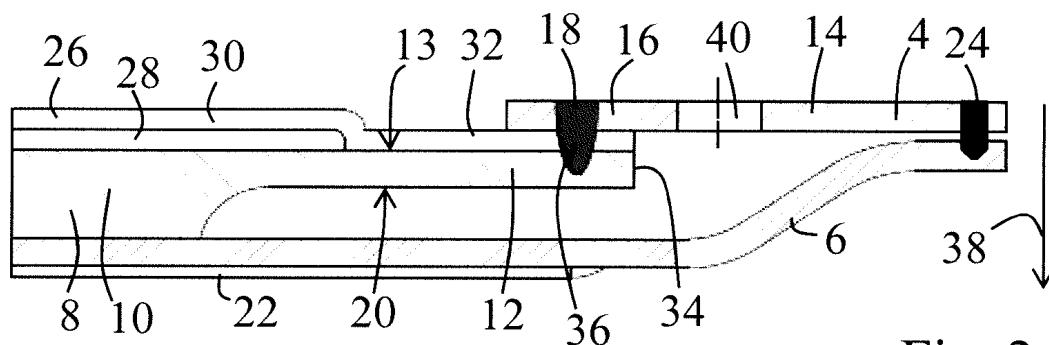


Fig. 2a

(52) CPC특허분류

H01M 8/0273 (2013.01)

H01M 8/0286 (2013.01)

H01M 8/1226 (2013.01)

H01M 2008/1293 (2013.01)

(72) 발명자

뤼팅거, 마티아스

오스트리아, 6600 로이테, 뮐러 슈트라쎄 19

비네르트, 크리스티안

오스트리아, 6600 로이테, 플란제슈트라쎄 43

브란트너, 마르코

독일, 87448 발텐호펜, 뷔르거마이스터-칼-프리트츠-슈트라쎄 6

명세서

청구범위

청구항 1

전기화학 모듈(4)로서,

가스 투과성 중앙 영역(10; 50)과 중앙 영역을 둘러싸는 주변 영역(12; 52)을 갖는 다공성 플레이트 형상 금속 캐리어 기관(8; 48; 68);

중앙 영역에서 캐리어 기관의 제1 측(13; 56))에 배치되는, 적어도 1개의 전기화학 활성층(28, 30, 44; 30'')을 갖는 층상 구조물(26);

용접 연결부(18; 18'; 18'')에 의해 캐리어 기관의 주변 영역에 연결되는 적어도 하나의 금속 기밀 하우스링 부품(14; 66); 및

층상 구조물로부터 기밀 하우스링 부품까지 연장하는 기밀 구역(32)

을 갖는 전기화학 모듈에 있어서,

기밀 구역은

캐리어 기관의 제1 측 상의 층상 구조물로부터 적어도 용접 연결부까지 표면적으로 연장하는 기밀 표면 부분(30; 30''; 41; 42); 및

용접 연결부로서, 이에 의해 기밀 표면 부분이 하우스링 부품에 기밀 방식으로 연결되며, 그것의 용접 구역(36; 36'; 36''; 70)은, 제1 측으로부터 진행하여, 두께 방향(38)으로 단지 캐리어 기관의 두께의 일부를 통해 캐리어 기관의 반대편 제2 측(20)으로 연장하는, 용접 연결부를

갖는 것을 특징으로 하는 전기화학 모듈(4).

청구항 2

제1항에 있어서,

기밀 표면 부분(30; 30''; 41; 42) 아래의 그리고 용접 연결부(18; 18'; 18'')의 용접 구역(36; 36'; 36''; 70) 아래의 캐리어 기관(8; 48; 68)은 다공성이 되도록 구성되는 것을 특징으로 하는 전기화학 모듈.

청구항 3

제2항에 있어서,

캐리어 기관(8; 48; 68)은 주변 영역(12 ;52)의 다공성 부분(64)에서 중앙 영역(10; 50)의 기공도에 대해 감소된 기공도를 갖는 것을 특징으로 하는 전기화학 모듈.

청구항 4

선행하는 항들 중 어느 한 항에 있어서,

캐리어 기관(8; 48; 68)은 Cr(크롬) 및/또는 Fe(철)에 기초하는 재료 조합으로부터 분말야금 수단에 의해 원피스로 일체형으로 제조되는 것을 특징으로 하는 전기화학 모듈.

청구항 5

제2항 내지 제4항들 중 어느 한 항에 있어서,

캐리어 기관(8; 48; 68)은 주변 영역(12; 52))의 다공성 부분(64)에서 3% 내지 20% 범위의(경계값 둘 다 포함) 기공도를 갖는 것을 특징으로 하는 전기화학 모듈.

청구항 6

선행하는 항들 중 어느 한 항에 있어서,

용접 구역(36; 36'; 36"; 70)은 제1 측(13; 56)으로부터 두께 방향(38)으로 제2 측(20)으로 캐리어 기관(8; 48; 68)이 주변 영역(12; 52))에서 갖는 두께 d 의 $20\% \leq t \leq 80\%$ 의 깊이 d 까지 연장하는 것을 특징으로 하는 전기화학 모듈.

청구항 7

선행하는 항들 중 어느 한 항에 있어서,

용접 연결부(18; 18'; 18")에 의해 연결되는 하우징 부품(14; 66)의 하우징 부분(16)은 캐리어 기관(8; 48; 68)의 주변 영역(12; 52))과 오버랩되도록 배치되며, 캐리어 기관의 제1 측(13; 56) 상에 배치되는 것을 특징으로 하는 전기화학 모듈.

청구항 8

선행하는 항들 중 어느 한 항에 있어서,

용접 구역(36; 70)은 두께 방향으로(38) 완전히 하우징 부품(14; 66)을 통해 캐리어 기관(8; 48; 68) 내로 단지 부분적으로 연장하는 것을 특징으로 하는 전기화학 모듈.

청구항 9

제1항 내지 제7항들 중 어느 한 항에 있어서,

용접 구역(36'; 36")은 캐리어 기관(8)의 주변(34)에 및/또는 하우징 부품(14)의 주변(46)에 구성되며, 두께 방향(38)으로 단지 하우징 부품의 두께의 일부를 통해 연장하는 것을 특징으로 하는 전기화학 모듈.

청구항 10

선행하는 항들 중 어느 한 항에 있어서,

하우징 부품(14)은 프레임 타입으로 구성되며, 캐리어 기관(8)의 주변 영역(12) 주위에 둘러싸는 방식으로 연장하는 것을 특징으로 하는 전기화학 모듈.

청구항 11

선행하는 항들 중 어느 한 항에 있어서,

하우징 부품(14)은 가스 통로 개구부들(40)이 제공되는 판금 프레임 플레이트이며, 판금 프레임 플레이트는 그 외주연(60)의 영역에서 인터커넥터에 연결되는 것을 특징으로 하는 전기화학 모듈.

청구항 12

선행하는 항들 중 어느 한 항에 있어서,

기밀 표면 부분은 층상 구조물(26)의 일부이며 캐리어 기관(8)의 제1 측(13)에서 층상 구조물을 지나 연장하는 전해질(30; 30'')을 갖는 것을 특징으로 하는 전기화학 모듈.

청구항 13

선행하는 항들 중 어느 한 항에 있어서,

기밀 표면 부분은 캐리어 기관(8)의 표면 기밀 부분(41)을 가지며, 상기 기밀 부분(41)은 캐리어 기관 재료로부터 형성되며 캐리어 기관 재료의 용융 상을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학 모듈.

청구항 14

선행하는 항들 중 어느 한 항에 있어서,

기밀 표면 부분은 캐리어 기관(8)에 도포되는 기밀 밀봉 화합물(42)을 갖는 것을 특징으로 하는 전기화학 모듈.

청구항 15

전기화학 모듈(4)을 제조하는 방법으로서, 상기 방법은 다음의 단계들을 특징으로 하는 방법:

A) 주변 영역(12; 52)에 의해 둘러싸이는 적어도 중앙 영역(10; 50)에서 가스 투과성이 되도록 구성되는 다공성 플레이트 형상 금속 캐리어 기관(8; 48; 68)의 분말야금적 제조 단계;

B) 캐리어 기관의 제1 측(13; 56)에서 적어도 하나의 금속 기밀 하우징 부품(14; 66)에 대한 층상 구조물(26)의 기밀 접합 단계,

여기서 중앙 영역에서 적어도 하나의 전기화학 활성층(28, 30, 44; 30'')을 포함하는 층상 구조물이 캐리어 기관의 제1 측에 도포되며,

적어도 하나의 금속 기밀 하우징 부품은 용접 연결부(18; 18'; 18'')에 의해, 용접 구역(36; 36'; 36''; 70)이, 제1 측으로부터 진행하여, 두께 방향(38)으로 단지 캐리어 기관의 두께의 일부를 통해 캐리어 기관의 반대편 제2 측(20)으로 연장하도록, 캐리어 기관의 주변 영역에 연결되며,

캐리어 기관의 제1 측 상의 층상 구조물로부터 용접 연결부까지 표면적으로 연장하는 기밀 표면 부분(30; 30''; 41; 42)이 구성된다.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 가스 투과성(gas-permeable) 중앙 영역과 중앙 영역을 둘러싸는 주변 영역을 갖는 다공성 플레이트형 금속질 캐리어 기관(porous plate-shaped metallic carrier substrate); 중앙 영역에서 캐리어 기관의 제1 측에 배치되는 적어도 하나의 전기화학 활성층(electro-chemically active layer)을 갖는 층상 구조물(layered construction); 용접 연결부(welded connection)에 의해 캐리어 기관의 주변 영역에 연결되는 적어도 하나의 금속 기밀(氣密)(gas-tight) 하우징 부품; 및 층상 구조물로부터 기밀 하우징 부품까지 연장하는 기밀 구역(gas-tight zone)을 갖는 전기화학 모듈(electro-chemical module), 특히 연료전지 모듈(fuel cell module)에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

본 발명에 따르는 전기화학 모듈은 그 중에서도 특히 고온 연료전지로서 또는 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell)(SOFC)로서, 고체산화물 수전해전지(solid oxide electrolyser cell)(SOEC)로서, 그리고 리버서블 고체산화물 연료전지(reversible solid oxide fuel cell)(R-SOFC)로서 사용 가능하다. 예를 들면 이 예에서 상응하게 두꺼운 방식으로 구성되는 기능층들의 전해질(electrolyte), 애노드(anode), 또는 캐소드(cathode)와 같은 층상 구조물의 전기화학적 활성층들의 하나에 의해, 또는 예를 들면 세라믹 또는 금속 캐리어 기관과 같은 이들 기능층들의 하나에 의해 분리되도록 구성되는 구성요소에 의해 형성될 수 있는 기계적으로 지지가 되는 구성요소는 예를 들면 비교적 얇도록 구성된 층상 구조물의 층들을 위해 필요하다. 본 발명은 층상 구조물의 층들을 위한 지지 기능을 형성하는 분리 구성된 금속 캐리어 기관을 갖는 후자의 개념에 관한 것이다. 이러한 유형의 금속 기관 지지 시스템들(metal substrate supported systems) (MSC - 금속 지지 전지(metal supported cells))는 열적 및 산화환원 순환성의 면에서 그리고 기계적 안정성의 면에서 유리하다. 두께가 감소하고 온도가 상승함에 따라 그 전기 저항이 떨어지는 전해질은 MSCs의 경우 비교적 얇도록(예를 들면, 2 내지 10 μm 의 범위, 바람직하게는 3 내지 5 μm 의 범위의 두께를 갖는) 구성될 수 있다는 점에서, MSCs는 약 600°C 내지 800°C의 비교적 낮은 작동 온도에서 작동될 수 있다 (반면에 SOFCs는 어떤 경우에는 1000°C까지의 작동 온도에서 작동된다). 그들의 특정 이점들에 의해, MSCs는 특히 예를 들면, 승용차 또는 상용차에 전기 동력을 공급하기 위한 것과 같은 이동식 적용들을 위해 적합하다 (APU - auxiliary power unit(보조 동력 장치)).

[0003]

완전히 세라믹인 시스템들과 비교하여, 이들 금속-세라믹 MSC 시스템들(즉 적어도 부분들에서 세라믹 층상 구조물을 갖는 금속질 캐리어 기관)은 금속질 캐리어 기관이 비용 효과적이고 매우 내구성이 있는 연결 기술인 납땜(soldering)/경납땜(brazing) 및 용접(welding) 공정에 의한 접합을 가능하게 한다는 점에서 상당히 감소된 재료 비용에 의해 그리고 적층 통합(stack integration)의 면에서 새로운 가능성에 의해 구별된다. 적층 통합과 관련하여, 개별 금속 기관 지지 셀들(individual metal substrate supported cells)은 특히 적층물에서 서로 겹쳐(층층히) 배치되는 각각의 (금속질) 하우징 부품들 (예를 들면, 판금 프레임 플레이트, 인터커넥터(interconnector), 등)에 연결될 필요가 있으며, 전기적으로 직렬로 상호 연결될 필요가 있다. 적층물의 개별 셀들의 경우, 하우징 부품들은 공정 가스들의 각각의 전용 가스 공급을 제공하며, 연료 전지의 경우에 애노드로

의 연료의 공급 및 캐소드로의 산화 수단의 공급, 그리고 전기화학 반응에서 생성된 가스들의 배출을 의미한다. 또한 직렬로 적층물의 개별 셀들의 전기적 상호 연결은 이들 하우징 부품들에 의해 수행된다.

[0004] 하나의 셀에 관하여 전해질의 양측에 구성된 2개의 공정 가스 공간들의 신뢰 가능한 기밀 분리(reliable gas-tight separation)는 개별 셀들의 기능을 위해 필수적이다. 상당한 도전이 특히 금속 기관 지지 셀을 인접 하우징 부품(들)을 접합하는데 있는데, 왜냐하면 층상 구조물로부터 인접 하우징 부품(들)까지의 전이 영역이 기밀 방식으로 구성되며(적어도 공정 가스들 및 생성된 가스들에 대하여) 상기 층상 구조물의 영역에서 전해질이 공정 가스 분리를 이룩하며, 이러한 기밀도(gas-tightness)(기밀 유지)는 기계적 응력 및 온도 변화가 발생하는 경우 연장된 사용 기간 동안 보장되어야 하기 때문이다.

[0005] EP 2 174 371 B1으로부터 연료전지 제조 방법이 공지되며, 여기서는 주위 영역에 제공되는 가스 통로 개구부들을 갖는 금속 캐리어 기관이 수득되며 평면 다공성 바디가 분말야금법으로(powder-metallurgically) 제조되며, 상기 바디의 주위 영역이 일축가압성형(uniaxial pressing) 또는 압연(rolling)에 의해 기밀도에 이를 때까지 압축되며 가스 통로 개구부들이 제공된다. 전기화학 활성층들을 갖는 층상 구조물이 금속 캐리어 기관의 중앙 다공질 영역에 도포된다. EP 1 278 259 B1에는 금속 캐리어 기관이 가스 투과성이 되도록 형성되며 기관의 전체 두께를 통해 연장하는 기밀 구역을 가지며 용접 및/또는 납땜/경납땜에 의해 하우징에 고정되는 어셈블리가 기재된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 따라서, 본 발명의 목적은 금속질 캐리어 기관 및 캐리어 기관의 중앙 다공질 영역에 배치되는 적어도 하나의 전기화학 활성층을 갖는 층상 구조물을 갖는 전기화학 모듈로서, 층상 구조물과 캐리어 기관에 인접한 하우징 부품 사이의 전이 영역은 적어도 공정 가스들과 생성된 가스들에 대해 기밀이 되도록 구성되며, 이러한 기밀도는 기계적 응력 및 온도 변화의 경우라도 오랜 사용 기간에 걸쳐 보장되는, 전기화학 모듈을 비용 효과적으로 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적은 제1항에 따르는 전기화학 모듈에 의해 그리고 제15항에 따르는 전기화학 모듈을 제조하기 위한 방법에 의해 달성된다. 본 발명의 유리한 개선예들은 종속항들에 기재된다.

[0008] 본 발명에 따르면, 전기화학 모듈은 (그 주요 범위의 평면에 대하여) 가스 투과성 중앙 영역과 중앙 영역을 둘러싸는 주변 영역을 갖는 다공성 플레이트형 금속질 캐리어 기관; 중앙 영역에서 캐리어 기관의 제1 측에 배치되는, 적어도 1개, 특히 적어도 2개의 전기화학 활성층(들)(electro-chemically active layer(s))을 갖는 층상 구조물(layered construction); 용접 연결부(welded connection)에 의해 캐리어 기관의 주변 영역에 연결되는 적어도 하나의 금속 기밀(氣密)(gas-tight) 하우징 부품; 및 층상 구조물로부터 (적어도) 기밀 하우징 부품까지 연장하는 기밀 구역(gas-tight zone)을 갖는다. 여기서 기밀 구역은 캐리어 기관의 제1 측(즉 층상 구조물을 향하는 측) 상의 층상 구조물로부터 (적어도) 용접 연결부까지 표면적으로(superficially) 연장하는 기밀 표면 부분; 그리고 이에 의해 기밀 표면 부분이 하우징 부품에 기밀 방식으로 연결되는 용접 연결부를 가지며, 그리고 용접 연결부의 용접 구역은, 제1 측으로부터 진행하여, 두께 방향으로 단지 캐리어 기관의 두께의 일부를 통해 캐리어 기관의 반대편 제2 측으로 연장한다.

[0009] 본 발명에 따르면, 기밀 구역이 캐리어 기관의 제1 측에서 단지 표면적으로 연장한다는 점에서 분말야금법으로 일체 방식으로 제조되고 주변 영역에서는 기밀도(gas tightness)에 이르도록 압축되지 않는 캐리어 기관이 사용되는 것이 본 발명에 따라 가능해진다. 특히 크롬계 합금 또는 상당한 비율의 크롬을 갖는 합금에 의해 형성되는 것과 같은 가압하기 어려운 재료들의 경우, 이 때문에 상당히 작은 가압력이 필요하며, 그 결과 제조 비용이 절감되며 폐기물 비율이 감소된다. 또한, 보다 일정한 재료 특성들이 캐리어 기관의 주요 범위의 평면을 따라 달성되며, 이 때문에 특히 고온 변화 및/또는 기계적 응력에서의 균열(fissuring) 및 뒤틀림(warping)의 위험이 감소된다. 용접 구역이, 제1 측으로부터 진행하여, 단지 캐리어 기관의 두께의 일부를 통해 연장한다는 점에서, 용접 연결부는 또한 캐리어 기관 내에서 재료 특성들의 비교적 작은 변화를 단지 일으킨다. 따라서, 분말야금법 제조 공정에 의해 수득되는 캐리어 기관의 유리한 재료 특성들이 대체로 유지되는 것이 보장된다. 그와 대조적으로, (기밀이 되도록 구성되는) 용접 구역이 캐리어 기관의 전체 두께에 통해 연장하는 경우, 상당히 큰 에너지 입력이 요구되는 비교적 큰 용접 구역 때문에 캐리어 기관의 용접 동안 요구될 수도 있을 것이다. 이러한 유

형의 설계 실시형태는 상승된 제조 비용으로 이어질 수 있을 뿐만 아니라 구성요소들의 더 큰 뒤틀림, 재료 특성들에 유해한 영향을 미치는 용접 구역에 인접한 영역들의 미세구조에서의 결정립의 조대화(coarsening), 및 용접 구역의 영역에서의 기계적 및/또는 열적 응력의 경우 균열 또는 심지어 파열의 위험으로 이어질 수도 있다.

[0010] 고온 연료 전지로서 또는 고체산화물 연료전지(SOFC)로서 바람직한 적용 외에도, 본 발명에 따르는 전기화학 모듈은 고체산화물 수전해전지(SOEC)로서, 그리고 리버서블 고체산화물 연료전지(R-SOFC)로서 사용 가능하다. 본 발명에 따르는 전기화학 모듈을 이용하여 구현 가능한 금속 기판 지지형 고온 연료전지들(SOFCs)의 구성 및 기능이 이하에서 논의될 것이다. 이러한 금속 기판 지지형 SOFCs는 본 발명에 따르는 전기화학 모듈에 대한 바람직한 적용을 형성한다. 금속 기판 지지형 전지(MSC)는 170 μm 내지 1.5 mm 범위의, 특히 250 μm 내지 800 μm 범위의 바람직한 두께를 갖는 다공성 플레이트형 금속 캐리어 기판으로 구성되며, 그 위에 가스 투과성 중앙 영역에서 전기화학 활성층들로서 애노드(anode), 전해질(electrolyte), 및 캐소드(cathode)를 가지며 선택적으로 추가 층들(예를 들면, 캐리어 기판과 애노드 사이의 예를 들면 세륨-가돌리늄 옥사이드 또는 란타늄-크롬 옥사이드 등의 확산 장벽, 예를 들면 전해질과 캐소드 사이의 세륨-가돌리늄 옥사이드의 확산 장벽)을 갖는 층상 구조체가 도포된다. 본 발명에 따르는 전기화학 모듈의 경우, 모든 전기화학 활성층들이 여기에 도포될 필요가 없으며; 오히려, 층상구조물은 단지 1개의 전기화학 활성층(예를 들면, 애노드), 바람직하게는 2개의 전기화학 활성층들(예를 들면, 애노드 및 전해질)을 또한 가질 수 있으며, 추가 층들, 특히 전기화학 셀을 완성하기 위한 추가 층들이 단지 이어서 도포된다. 층상 적층물의 층들의 도포는 바람직하게는 PVD(물리 기상 증착)에 의해, 예를 들면 스퍼터링에 의해, 및/또는 열 코팅법들에 의해, 예를 들면 화염 용사 또는 플라즈마 용사, 및/또는 예를 들면 스크린 프린팅, 습식 분말 코팅, 등과 같은 습식화학법들에 의해 수행된다. 복수의 이들 방법들은 전기화학 셀의 전체 층상 구조물이 구현되기 위하여 또한 조합으로 사용될 수 있다. 바람직하게는, 애노드는 캐리어 기판 다음에 있는 전기화학 활성층이며, 반면에 캐소드는 캐리어 기판으로부터 멀어지는 쪽을 향하는 전해질의 측에 구성된다. 그러나, 대안으로 2개의 전극들의 역배치도 또한 가능하다.

[0011] (예를 들면 이트륨 옥사이드로 충분히 안정화된 니켈 및 지르코늄 디옥사이드로 구성되는 복합물로 형성되는) 애노드와 (예를 들면 $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_3$ 와 같은 혼성 전도성을 갖는 페로브스카이트(perovskite)들로 형성된) 캐소드는 둘 다 가스 투과성이 되도록 구성된다. 산소 이온들에 대해서는 전도성이지만 전자들에 대해서는 전도성이 아닌 금속 산화물로부터의 고체 세라믹 재료(예를 들면 이트륨 옥사이드로 충분히 안정화된 지르코늄 디옥사이드)로부터의 기밀 고체 전해질은 애노드와 캐소드 사이에 구성된다. 대안으로, 고체 전해질은 또한 양성자들에 대해 전도성이지만 전자들에 대해서는 전도성이 아닐 수 있으며, 이것은 SOFCs의 영저 세너레이션(younger generation)(예를 들면, 금속 산화물로부터의 고체 전해질, 특히 바륨-지르코늄 옥사이드, 바륨-세륨 옥사이드, 란탄-팅스텐 옥사이드, 또는 란타늄-니오븀 옥사이드)와 관련된다. SOFC의 작동 동안 애노드에는 연료(예를 들면, 수소 또는 선택적으로 완전한 또는 부분적으로 개질된 상태(prereformed state)의 메탄, 천연가스, 바이오가스, 등과 같은 종래의 탄화수소)가 공급되며, 애노드 내의 상기 연료는 전자들을 배출하는 동안 촉매작용 방식으로 산화된다. 전자들은 연료 셀로부터 (방향)전환되며 전기 컨슈머(electrical consumer)에 의해 캐소드로 흐른다. 산화 수단(예를 들면, 산소 또는 공기)은 캐소드에서 전자들을 흡수함에 의해 환원된다. 전기 회로는 산소 이온들에 전도성인 전해질의 경우 전해질에 의해 캐소드에서 형성된 산소 이온들은 애노드로 흐르며 각각의 경계면(interface)들에서 연료와 반응한다는 점에서 폐쇄된다.

[0012] 예를 들면 물의 수소와 산소로의 전환과 같이 전류를 사용하는 동안 산화환원 반응이 강제되는 고체산화물 수전해전지(solid oxide electrolyser cell)(SOEC)의 경우, 금속 기판 지지 셀(metal substrate supported cell)(MSC)은 위에서 설명된 구성에 대응하도록 구성된다. 여기서, 애노드로서 SOFC와 관련하여 위에서 기술된 층은 캐소드에 대응하며, 그 반대도 마찬가지이다. 리버서블 고체산화물 연료전지(reversible solid oxide fuel cell)(R-SOFC)는 SOEC 및 SOFC 둘 다로서 작동 가능하다.

[0013] 본 명세서에서 "기밀(gas tight)"은 특히 표준으로서 충분한 기밀도(gas-tightness)에서 누설율(leakage rate)이 $< 10^{-3} \text{ hPa} \cdot \text{dm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 이다 (hPa: hectopascal, dm^3 : cubic(입방) decimetre, cm^2 : square(제곱) centimetre, s: second)(차압(pressure differential) $\text{dp} = 100 \text{ hPa}$ 에서 Dr. Wiesner company, Remscheid, type: Integra DDV의 측정 장치 및 압력증가법을 사용하여 공기 하에서 측정됨). 이러한 타입의 기밀도는 특히 기밀 구역의 영역에서 그리고 층상 구조물의 영역에서 구현된다.

[0014] 주변 영역은 특히 가스 투과성 중앙 영역 주위에 둘러싸는 방식으로 배치된다. 예를 들면 높은 크롬 함량(예를 들면 상표명 Crofer[®] 22 H, Crofer[®] 22 APU, ZMG[®] 232L으로 시판되는)을 갖는 강철 종류로부터의 판금 플레이

트 부품으로서 구성될 수 있는 적어도 하나의 하우징 부품은 바람직하게는 마찬가지로 주변 영역 주위에 둘러싸는 방식으로 연장하며 주변 영역의 전체 둘레를 따라 용접 연결부에 의해 후자에 연결된다. 용융된 구조물에 의해 형성되며 본 발명에 따라 단지 캐리어 기관의 두께의 일부를 통해 연장하는 용접 구역은 예를 들면 조명현미경 또는 주사전자현미경(SEM) 하에서 용접 연결부를 통한 횡단면에 형성된 현미경 사진(micrograph)에 의해 인식 가능하다.

[0015] 개선예에 따르면, 중앙 영역과 주변 영역은 모노리식(monolithic) 방식으로, 즉 일체형으로(integrally) 구성되며, 이것은 이들이 경우에 따라 또한 물질적으로 일체(통합) 연결(예를 들면, 납땜/경납땜, 용접 등)에 의해 상호 연결되는, 복수의 상호 연결된 부품들이 아니라는 것을 의미하는 것으로 이해된다. 개선예에 따르면, 캐리어 기관은 Cr(크롬) 및/또는 Fe(철)에 기초하는, 즉 전체에서 Cr과 Fe의 비율이 적어도 50 중량%인, 재료 조합으로부터 분말야금 수단에 의해 일체형으로 제조된다. 분말야금 및 일체형 제조는 캐리어 기관의 미세구조(microstructure)에 의해 인식 가능하며 이것은 그것의 주요 범위의 전체 평면을 가로질러 기밀 구역 아래에서, 개별 입자들이, 소결의 정도에 의존하면서, 다소 뚜렷한 소결 넥들(sintering necks)에 의해 상호 연결되는 전형적인 소결된 구조를 갖는다. 특히, 전체에서 Cr 및 Fe의 비율은 적어도 80 중량%, 바람직하게는 적어도 90 중량%이다. 특히, 캐리어 기관은 AT 008 975 U1에 따라 제조될 수 있으며, 따라서 Fe > 50 중량%를 갖는 Fe-계 합금으로 구성되며, Cr 15 내지 35 중량%; Ti(티타늄), Zr(지르코늄), Hf(하프늄), Mn(망간), Y(이트륨), Sc(스칸듐), 희토류 금속들로 이루어진 군으로부터의 하나 또는 복수의 원소(들) 0.01 내지 2 중량%; Mo(몰리브덴) 및/또는 Al(알루미늄) 0 내지 10 중량%; Ni(니켈), W(텅스텐), Nb(니오븀), Ta(탄탈륨)으로 이루어진 군으로부터의 하나 또는 복수의 금속(들) 0 내지 5 중량%; O(산소) 0.1 내지 1 중량%; 나머지가 Fe 및 불순물인 것으로 구성되며, Y, Sc, 희토류 금속들로 이루어진 군으로부터의 적어도 하나의 금속, 및 Cr, Ti, Al, Mn으로 이루어진 군으로부터의 적어도 하나의 금속은 혼성 산화물(mixed oxide)을 형성한다. 캐리어 기관이 형성되기 위하여, 바람직하게는 <150 μm , 특히 <100 μm 의 입도(particle size)를 갖는 분말 부분이 사용된다. 이러한 방식으로, 표면 거칠기가 기능층들을 위한 준비가 된 코팅 능력을 보장하도록 충분히 낮게 유지될 수 있다. 또한, 입도는 더 작게 선택될수록, 캐리어 기관은 더 얇게 형성될 수 있다. 소결 공정 후, 다공성 기관은 바람직하게는 20 내지 60%, 특히 40 내지 50%의 기공도(porosity)를 갖는다. 상기 다공성 기관은 바람직하게는 170 μm 내지 1.5 mm 범위의, 특히 250 μm 내지 800 μm 범위의 두께를 갖는다.

[0016] 하나의 개선예에 따르면, 기밀 표면 부분 아래의(즉 제2 측을 향하는 방향으로) 그리고 용접 연결부의 용접 구역 아래의 캐리어 기관은 다공성이도록 구성된다. 특히, 상기 캐리어 기관은 이 다공성 부분에서 계속 가스 투과성이다. 이러한 방식으로, 필수적으로 가스 투과성으로 구성되는 다공성 중앙 영역으로부터 상기 캐리어 기관의 주변 영역까지 주변 영역을 포함하여 캐리어 기관의 대체로 동일한 재료 특성들이 달성된다. 또한, 균열과 같은 재료 약화 및 재료 피로의 위험을 수반하는 갑작스런 전이(non-gradual transition)가 방지된다. 분말야금적으로 제조된 캐리어 기관의 경우 따라서 주변 영역이 고체 재료로서 기밀 방식으로 압축되는 것이 필요한 것은 아니며, 이것은 Cr을 함유하는 분말의 어려운 가압 및 처리 능력의 관점에서 유리하다. 하나의 개선예에 따르면, 캐리어 기관은 주변 영역의 다공성 부분에서(즉 기밀 구역의 영역들을 제외하고) 중앙 영역의 기공도에 비해 감소된 기공도를 갖는다. 분말야금적으로 제조된 캐리어 기관의 경우, 이것은 예를 들면 주변 영역을 압축함에 의해, 특히 일축가압성형(uniaxial pressing) 또는 프로파일(성형) 압연(profiled rolling)에 의해 수행될 수 있다. 바람직하게는 중앙 영역과 주변 영역 사이의 연속적인 전이부가 압축 공정 동안 생성되며, 그 때문에 캐리어 기관에서 발생하는 텐션(tension)이 방지된다. 증가된 밀도에 의해 수반되는 이러한 감소된 기공도는 기밀 표면 부분의 구성을 위해 유리하다. 후자가 이에 도포될 커버층에 의해 형성되는 경우, 예를 들면, 그 기밀 구성은 감소된 기공도에 의해 가능해지며 그 부착(adherence)은 개선된다. 그러나, 표면 부분이 표면 용융(superficial fusing)에 의해 생성되는 경우, 국부적으로 발생하는 부피 변화는 감소된 기공도에 의해 최소화된다. 하나의 개선예에 따르면, 캐리어 기관은 주변 영역의 다공성 부분에서 3% 내지 20% 범위의(경계값 둘 다 포함), 바람직하게는 4% 내지 12% 범위의(경계값 둘 다 포함) 기공도(porosity)를 갖는다. 기밀도(gas-tightness)(기밀 유지)는 이들 기공도 범위 내에서 전형적으로 아직 제공되지 않는다.

[0017] 하나의 개선예에 따르면, 용접 구역은 제1 측으로부터 두께 방향으로 제2 측으로 캐리어 기관이 주변 영역에서 갖는 두께 d의 $20\% \leq t \leq 80\%$ 의 깊이 t까지 연장한다. 바람직하게는, 깊이 t는 두께 d의 $30\% \leq t \leq 50\%$ 이다. 이들 범위들 내에서, 한편으로는 하우징 부품과 캐리어 기관 사이의 충분히 높은 강도의 연결부가 달성되며, 다른 한편으로는 용접 동안 에너지 입력이 낮게 유지되며, 캐리어 기관은 적어도 부분들에서 그것의 최초 구조로 유지된다.

[0018] 하나의 개선예에 따르면, 용접 연결부에 의해 연결되는 하우징 부품의 하우징 부분은 캐리어 기관의 주변 영역

과 오버랩(overlap)되도록 배치되며, 캐리어 기관의 제1 측 상에 배치되며; 특히, 겹쳐지는 영역(overlapping region)에서의 하우징 부분은 평면 방식으로 캐리어 기관의 주변 영역에 지지된다. 이러한 타입의 설계 실시형태에 의해, 하우징 부품과 캐리어 기관 사이의 용접 연결부의 기계적 안정성은 향상되며, 동시에 용접 과정을 용이하게 한다.

[0019] 하나의 개선예에 따르면, 용접 구역은 두께 방향으로 완전히 하우징 부품을 통해 캐리어 기관 내로 단지 부분적으로 연장한다. 특히, 용접 구역은 캐리어 기관의 주요 범위의 평면에 실질적으로 수직하도록 또는 두께 방향으로 각각 연장한다. 이러한 유형의 용접 연결부는 캐리어 기관의 주변 영역과 하우징 부품 사이의 겹치는 배치의 경우 겹쳐지는 영역에서 특히 간단히 제조 가능하다. 하나의 개선예에 따르면, 용접 구역은 캐리어 기관의 주변에 및/또는 하우징 부품의 주변에 구성되며, 두께 방향으로 단지 하우징 부품의 두께의 일부를 통해 연장한다. 특히, 상기 용접 구역은 두께 방향으로 연결될 영역에서 하우징 부품의 두께의 $20\% \leq T \leq 80\%$ 의 깊이 T까지 연장하며, 깊이 T는 바람직하게는 이 두께의 $30\% \leq T \leq 50\%$ 이다. 이러한 방식으로, 에너지 입력은 용접 동안 특히 낮게 유지되며, 이 때문에 구성요소들의 뒤틀림(warping)의 위험이 훨씬 더 감소된다.

[0020] 하나의 개선예에 따르면, 하우징 부품은 프레임 타입으로 구성되며, 캐리어 기관의 주변 영역 주위에 둘러싸는 방식으로 연장한다. 이러한 방식으로, 캐리어 기관 어셈블리의 둘러싸는 기밀 접합, 후자의 기계적 장착, 및 상기 캐리어 기관 어셈블리의 전기적 접촉은 신뢰 가능한 그리고 기계적으로 응력에 견디는(stressable) 방식으로 보장된다. 하나의 개선예에 따르면, 하우징 부품은 가스 통로 개구부들이 제공되는 판금 프레임 플레이트이며, 판금 프레임 플레이트는 그 외주연의 영역에서 인터커넥터에 연결되며, 이것은 특히 기밀 연결부이다(예를 들면, 선택적으로 또한 판금 프레임 플레이트와 인터커넥터 사이에 겹쳐지는 영역을 갖는 용접 연결부). 가스 통로 개구부들은 여기서 공정 가스들을 공급 및 배출하는 기능을 한다. 마찬가지로 하우징의 일부인 인터커넥터는 각 경우 서로 겹쳐져서 배치되며 각각 전기화학 셀을 갖는 2개의 캐리어 기관 어셈블리들 사이의 적층물에 배치된다. 상기 인터커넥터는 구조물(예를 들면, 마디 형상(burl-shaped), 리브 형상(rib-shaped), 또는 웨이브 형상(wave-shaped)에 의해 양측에 전기화학 셀의, 또는 캐리어 기관의 중앙 영역의 실질적으로 전체 영역에 걸쳐 공정 가스들의 공급 및 배출을 각각 이룬다. 또한, 각각 하나의 전기화학 셀을 갖는 인접한 캐리어 기관 어셈블리들은 상기 인터커넥터에 의해 직렬로 전기적으로 상호 접촉된다. 바람직하게는, 인터커넥터는 상응하게 형성된 금속질 판금 플레이트 부품에 의해 또한 형성된다. 따라서 전해질의 일측의, 특히 관련 캐리어 기관을 향하는 측의 기밀 가스 공간은 캐리어 기관 어셈블리가 둘러싸는 그리고 기밀 방식으로 프레임 형상 하우징 부품에 접합되며, 차례로 프레임 형상 하우징 부품은 둘러싸는 그리고 기밀 방식으로 인터커넥터에 접합된다는 점에서 달성된다. 이것은 하우징의 타입이 프레임 형상 하우징 부품에 의해 그리고 인터커넥터에 의해 형성되며, 기밀 공정 가스 공간이 이러한 방식으로 구현된다는 것을 의미한다. 가스 통로 개구부들의 영역에서의 각각의 요구되는 가스의 경로의 설정 및 밀봉은 전형적으로 별개의 인서트들, 밀봉물들에 의해 그리고 밀봉 화합물(예를 들면 글래스 솔더(glass solder))의 타겟화된 도포(targeted application)에 의해 획득된다.

[0021] 제2 대안에는 캐리어 기관이 결국 마찬가지로 하우징 부품을 형성하는 인터커넥터에 기밀 방식으로 직접 접합되며 인터커넥터에 대해 상기 기술된 특징들에 대응하도록 구성될 수 있다는 점에 있다. 이 변형예의 경우, 상응하게 큰 방식으로 구성되는 캐리어 기관의 주변 영역은 위에서 설명된 바와 같이 프레임 형상 하우징 부품의 기능을 가질 수도 있으며; 특히 기밀 표면 부분은 층상 구조물로부터 용접 연결부까지 연장할 수도 있으며, 이에 의해 주변 영역은 인터커넥터(하우징 부품)에 연결된다. 바람직하게는, 예를 들면, 펀칭, 커팅, 엠보싱, 또는 유사한 방법들에 의해 주변 영역에 통합되는 가스 통로 개구부들이 또한 주변 영역에 제공될 수 있을 것이다. 바람직하게는, 캐리어 기관 내에 구성되는 가스 통로 개구부들의 (예를 들면, 원통형) 벽들이 또한 기밀이 되도록 구성된다. 특히, 가스 통로 개구부들의 기밀 벽들이 결국 가스 통로 개구부들 주위에 둘러싸는 방식으로 구성되는 기밀 표면 부분에 기밀 방식으로 인접하며, 그 때문에 누설이 없는 공정 가스의 경로가 보장된다. 가스-통로 개구부들의 벽들의 기밀 구성에 예를 들면 이들 가스 통로 개구부들이 레이저빔 커팅, 전자빔 커팅, 이온빔 커팅, 워터젯 커팅, 또는 마찰에지 커팅과 같은 열적 공정들에 의해, 이들 공정들이 캐리어 기관 재료의 표면 용융으로 이어지는 동안, 통합되며, 그 때문에 고화 후 벽들을 따라 표면적으로 연장하고 캐리어 기관 재료의 용융 상(melt phase)을 가지며, 특히 전적으로 캐리어 기관 재료의 용융 상으로부터 형성된다는 점에서 달성된다.

[0022] 제3 변형예는 캐리어 기관의 주변 영역에 위에서 설명된 바와 같은 방식으로 가스 통로 개구부들이 제공되며, 가스 통로 개구부들 밖에서 둘러싸는 그리고 기밀 방식으로 프레임 형상 하우징 부품에 접합된다는 점에 있다. 이 경우, 프레임 형상 하우징 부품은 제1 변형예에 대해 위에서 설명한 바와 같이, 둘러싸는 그리고 기밀 방식으로 인터커넥터에 접합된다.

- [0023] 하나의 개선예에 따르면, 기밀 표면 부분은 층상 구조물의 일부이며 캐리어 기관의 제1 측에서 층상 구조물을 지나 연장하는 전해질을 갖는다. 특히, 상기 전해질은 용접 연결부까지 연장한다. 상기 전해질은 전형적으로 2 내지 10 μm 범위의, 바람직하게는 3 내지 5 μm 의 두께를 갖는다. 상기 전해질은 용접 연결부를 넘어, 특히 캐리어 기관의 외주연까지 또한 연장할 수 있다 (언급된 3 내지 5 μm 의 두께 범위에서 용접 연결부의 설정 동안의 열전달은 전해질에 의해 눈에 띄는 영향을 받지 않는다). 전해질이 요구되는 기밀 특성들을 가지며 층상 구조물을 구현하기 위해 필요하다는 점에서, 전체 기밀 표면 부분, 또는 그렇지 않으면 단지 그 부분을 구현하기 위해 상기 전해질을 사용하는 것이 유리하다.
- [0024] 하나의 개선예에 따르면, 기밀 표면 부분은 캐리어 기관의 표면 기밀 부분(superficial gas-tight portion)을 가지며, 상기 기밀 부분은 캐리어 기관 재료로부터 형성되며 캐리어 기관 재료의 용융 상(melt phase)을 포함한다. 이것은 특히 표면에 가까운 캐리어 기관의 영역에서 캐리어 기관의 재료의 용융 상의 형성으로 이어지는 표면 후처리 단계에 의해 달성된다. 이러한 표면 후처리 단계는 다공성 캐리어 기관 재료의 국부적인 표면 용융에 의해, 즉 용융 온도보다 높은 온도로의 짧은 국부적인 가열에 의해 수득될 수 있으며, 기계적, 열적, 또는 화학적 방법 단계들에 의해, 예를 들면 연마, 블래스팅, 또는 레이저빔, 전자빔, 또는 이온빔의 적용에 의해 수행될 수 있다. 바람직하게는 용융 상을 갖는 표면 부분은 고에너지 양성자들, 전자들, 이온들 또는 다른 적절한 집중 가능한 에너지원들의 번들형 빔들(bundled beams)을 주변 영역의 표면 상으로 특정 충돌 깊이가 달성될 때까지 충돌함에 의해 수득된다. 국부적인 용융과 용융 후 급속 냉각에 의해, 감지할 수 없는(미세한) 또는 극히 작은 잔류 기공도를 각각 갖는 개질된 금속 구조가 이 영역에 형성된다. 용융 상을 갖는 이러한 개질된 구조는 예를 들면 두께 방향을 따라 구성되는 캐리어 기관을 통한 절단면의 현미경 사진의 조명현미경으로부터의 이미지 또는 주사전자현미경(SEM)으로부터의 이미지에서 소결된 구조에 의해 구별되는 캐리어 기관의 그것과 쉽게 구별 가능하다. 용융(fusing)은 한 번 또는 그렇지 않으면 순서대로 여러 번 수행될 수 있다. 용융 깊이는 기밀도의 요구사항에 적응되며; 적어도 1 μm , 특히 15 μm 내지 50 μm (경계값 둘 다 포함), 특히 바람직하게는 20 μm 내지 40 μm (경계값 둘 다 포함)의 용융 깊이(fusing depth)가 적절한 것으로 발견되었다. 따라서, 캐리어 기관의 표면으로부터 측정된 용융 상을 갖는 표면 부분은 이러한 용융 깊이에 의해 캐리어 기관 내로 연장한다. 다른 상들, 예를 들면, 비정질 구조들이 용융 상 옆에 용융 상을 갖는 표면 부분에 또한 존재할 수 있다. 특히 바람직하게는, 용융 상을 가지는 표면 부분은 완전히 캐리어 기관 재료의 용융 상으로부터 형성된다. 용융 공정은 낮은 표면 거칠기의 매우 스무스한 표면(smooth surface)으로 이어진다. 이것은, 층상 구조물로부터 진행하여, 바람직하게는 적어도 용융 상을 갖는 표면 부분의 일부에 걸쳐 연장하는 전해질과 같은 기능층들에 대한 준비가 된 코팅 능력을 가능하게 한다. 이러한 표면 후처리 단계는 예를 들면 WO 2014/187534 A1에 기재된다.
- [0025] 하나의 개선예에 따르면, 기밀 표면 부분은, 예를 들면 글래스 솔더, 메탈 솔더, 또는 무기 페이스트와 같은, 캐리어 기관에 도포되는 기밀 밀봉 화합물을 가지며, 이것은 경우에 따라 또한 전기화학 모듈의 작동 동안 단지 경화한다.
- [0026] 기밀 표면 부분은, 특히 전해질, 캐리어 기관 재료로부터 형성되며 용융 상을 갖는 캐리어 기관의 기밀 표면 부분, 및/또는 기밀 밀봉 화합물의 조합으로부터의 복수의 기밀 부분들에 의해 또한 형성될 수 있다. 플레이트 형상 캐리어 기관의 주요 범위의 평면에 대해, 이들 부분들은 다층들로 서로 겹쳐지도록 또한 구성될 수 있으며; 그러나, 경우에 따라 이러한 오버랩 영역들은 단지 부분들에서만 제공될 수 있다.
- [0027] 본 발명은 또한 전기화학 모듈을 제조하는 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 다음의 단계들을 갖는다:
- [0028] A) 주변 영역에 의해 둘러싸이는 적어도 중앙 영역에서 가스 투과성이 되도록 구성되는 다공성 플레이트 형상 금속 캐리어 기관의 분말야금적 제조 단계;
- [0029] B) 캐리어 기관의 제1 측에서 적어도 하나의 금속 기밀 하우징 부품에 대한 층상 구조물의 기밀 접합 단계,
- [0030] 여기서 중앙 영역에서 적어도 하나의 전기화학 활성층을 포함하는 층상 구조물이 캐리어 기관의 제1 측에 도포되며,
- [0031] 적어도 하나의 금속 기밀 하우징 부품은 용접 연결부에 의해, 용접 구역이, 제1 측으로부터 진행하여, 두께 방향으로 단지 캐리어 기관의 두께의 일부를 통해 캐리어 기관의 반대편 제2 측으로 연장하도록, 캐리어 기관의 주변 영역에 연결되며,
- [0032] 캐리어 기관의 제1 측에서 층상 구조물로부터 용접 연결부까지 표면적으로 연장하는 기밀 표면 부분이 구성된다.

[0033] 본 발명에 따르는 방법에 의해, 본 발명에 따르는 전기화학 모듈에 대해 위에서 기술된 바와 같은 동일한 이점들이 실질적으로 달성 가능하다. 전기화학 모듈에 대해 위에서 기술된 개선예들 및 선택적인 추가 특징들은 현재 청구된 제조 방법과 관련하여 대응하는 방식으로 또한 구현 가능하며, 상기 언급된 이점들로 이어진다. "기밀 접합(gas-tight bonding)"과 관련하여 수행될 개별 단계들은(단계 B 참조) 상이한 순서로 수행될 수 있다. 기밀 표면 부분이 캐리어 기관의 외주연을 향하는 방향으로 용접 연결부를 넘어 연장하는 경우, 기밀 표면 부분은 바람직하게는 하우징 부품이 용접 연결부에 의해 캐리어 기관의 주변 영역에 연결되기에 앞서 형성될 수 있다.

[0034] 캐리어 기관의 다양한 영역들의 기공도를 측정하기 위하여, 플레이트 형상 캐리어 기관의 주요 범위의 평면에 수직한 연마된 횡단면들이 제조되며 부분들을 다이아몬드 와이어 톱에 의해 캐리어 기관으로부터 톱으로 자르며, 이들 부분들은 매립 수단(예를 들면 에폭시 수지)에 고정되며, 그리고 경화 후 (연속적으로 더 섬세한 샌드페이퍼를 사용하여) 연마된다. 이어서, 시료들이 연마 서스펜션을 사용하여 연마되며, 그리고 최종적으로 전해 연마된다. 이들 시료들은 주사전자현미경(SEM) 및 BSE (back-scattered electrons) 검출기(detector)(BSE 검출기 및/또는 4-사분면 환형 검출기(4-quadrant-ring detector))에 의해 분석된다. 주사전자현미경으로서, Zeiss사의 전계방출장치(field emission apparatus) "Ultra Plus 55"가 여기서 사용된다. 평가될 측정 영역 내의 SEM 이미지는 각 경우 입체분석법에 의해 정량적으로 평가되며 (사용된 소프트웨어: "Leica QWin"), 평가될 측정 영역 내에 캐리어 기관의 부분의 가능한 균질한 조각이 존재하는 것에 유의해야 한다. 평가될 전체 측정 면적에 대한 기공의 단위 면적당 비율이 기공도(porosity)의 측정과 관련하여 측정된다. 이러한 단위 면적당 비율은 동시에 기공들의 부피%의 기공도에 대응한다. 평가될 측정 영역 내에 단지 부분적으로 있는 이들 기공들은 측정 방법의 경우에 고려되지 않는다. 다음의 설정들이 SEM 이미지에 대해 사용된다: 틸팅각(tilting angle): 0°, 20 kV의 가속 전압, 약 10 mm의 작동 간격, 및 250의 배율(장치에 따라), 약 600 μm의 수평 픽처 에지가 결과한다. 여기서, 매우 양호한 이미지 선명도에 특징값이 배치된다.

발명의 효과

[0035] 본 발명은 금속질 캐리어 기관 및 캐리어 기관의 중앙 다공질 영역에 배치되는 적어도 하나의 전기화학 활성층을 갖는 층상 구조물을 갖는 전기화학 모듈로서, 층상 구조물과 캐리어 기관에 인접한 하우징 부품 사이의 전이 영역은 적어도 공정 가스들과 생성된 가스들에 대해 기밀이 되도록 구성되며, 이러한 기밀도는 기계적 응력 및 온도 변화의 경우라도 오랜 사용 기간에 걸쳐 보장되는, 전기화학 모듈을 비용 효과적으로 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0036] 본 발명의 또 다른 이점들 및 편리한 점들은 첨부된 도면들을 참조로 예시적인 실시형태들의 이하의 설명에 의해 유래되며, 도면들에서는 본 발명의 시각화를 이유로 비율들은 항상 임의의 척도이다.

도 1은 본 발명에 따르는 2개의 전기화학 모듈을 갖는 적층물을 단면도로 도시하며;

도 2a 내지 도 2h는 인터커넥터에 연결되며, 각 경우 기밀 구역의 상이한 변형예들을 갖는 본 발명에 따르는 전기화학 모듈을 단면도로 도시하며;

도 3은 통합된 가스 통로 개구부들을 갖는 금속 캐리어 기관을 사시도로 도시하며;

도 4는 이에 표면적으로 용융된 캐리어 기관 재료를 갖는 금속 캐리어 기관의 주변 영역의 SEM 이미지를 연마된 횡단면에서 도시하며;

도 5a 내지 도 5b는 표면 용융 전(도 5a)과 표면 용융 후(도 5b)의 금속 캐리어 기관의 주변 영역의 표면의 SEM 이미지들을 도시하며; 그리고

도 6a 내지 도 6b는 용접 구역의 한 번은 비교적 작음(도 6a) 그리고 한 번은 비교적 큼(도 6b) 침투 깊이를 갖는, 용접 구역의 영역에서 본 발명에 따르는 2개의 전기화학 모듈들의 조명현미경 이미지들을 연마된 횡단면에서 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 도 1은 개략적인 도시로 본 발명에 따르는 2개의 전기화학 모듈(electro-chemical module)들(4)을 갖는 적층물(stack)(2)을 도시하며, 전기화학 모듈 각각은 인터커넥터(interconnector)(6)에 연결된다. 전기화학 모듈들

(4)은 각각 가스 투과성 중앙 영역(10)과 중앙 영역에 비하여 더 압축되는 주변 영역(12)을 갖는 분말야금적으로 제조되는 다공성(porous) 플레이트 형상 금속 캐리어 기관(8), 및 캐리어 기관(8)의 제1 측(13) 상으로 배치되고 그 내부 프레임 영역(16)의 겹치는 영역에서 둘러싸는 용접 연결부(18)에 의해 캐리어 기관(8)의 주변 영역(12)에 연결되는 금속제 판금 프레임 플레이트(14)를 갖는다. 여기서 주변 영역(12)은 중앙 영역(10)보다 더 낮은 기공도(porosity)를 갖지만, 이것은 계속 가스 투과성(gas-permeable)이 되도록 구성된다. 캐리어 기관(8)의 제2 측에는, 그 중앙 영역에서 리브형 구조(ribbed structure)(22)를 갖는 인터커넥터(6)가 각 경우 캐리어 기관(8)에 부분들에서 지지되며, 인터커넥터(6)와 판금 프레임 플레이트(14)는 각각 그 주변 영역들에 의해 둘러싸는 방식으로 서로 지지되며 용접 연결부(24)에 의해 둘러싸는 방식으로 서로 연결된다. 도 1에서 보는 방향은 리브형 구조(22)의 범위의 방향을 따라 진행한다.

[0038]

층상 구조물(layered construction) 및 기밀 구역(gas-tight zone)의 구성이 도 2a를 참조로 이하에서 설명될 것이며, 도 2a는 본 발명에 따르는 전기화학 모듈(4)을 단면도로 도시하며 층상 구조물과 기밀 구역의 영역에서 더 높은 정도의 상세를 가지며 (도 1의 비율과는 다른 비율로), 현재 인터커넥터(6)의 리브형 구조(22)의 범위의 방향에 횡방향인 보는 방향으로 상기 전기화학 모듈(4)은 인터커넥터(6)에 연결된다. 도 1에서와 같은 동일한 참조부호들은 동일 또는 등가의 구성요소들에 대해 사용된다. 현재 캐리어 기관(8)에 배치되는 애노드(anode)(28), 애노드(28)에 배치되는 전해질(30)을 갖는 층상 구조물(26)이 중앙 영역(10)에서 캐리어 기관(8)의 제1 측에 도포되며, 전형적으로 애노드(28)와 캐리어 기관(8) 사이에 제공되는 확산방지층(diffusion barrier layer)은 도시되지 않는다. 층상 구조물(26)로부터 판금 프레임 플레이트(14)까지 연장하는 기밀 구역(32)이 형성되며 기밀 전해질(30)은 중앙 영역(10)과 애노드(28)를 지나 제1 측(13)에서 캐리어 기관(8)의 표면을 따라 판금 프레임 플레이트(14)와 겹치는 영역으로 연장된다 (현재 심지어 캐리어 기관(8)의 외주연(34)까지). 전해질(30)에서 판금 프레임 플레이트(14)까지의 둘러싸는 기밀 전이부는 용접 연결부(18)에 의해 설정된다. 제1 측(13)으로부터 두께 방향(38)으로 진행하여, 용접 연결부의 용접 구역(36)은 반대편 제2 측(20)을 향하는 방향으로 단지 캐리어 기관(8)의 두께의 일부를 통해 연장한다. 플레이트 형상 캐리어 기관(8)의 주요 범위의 평면에 수직인 방향은 여기서는 두께 방향(38)으로서 지칭된다. 판금 프레임 플레이트(14)에서 형성되는 가스 통로 개구부(40)는 도 2a에 또한 도시된다.

[0039]

본 발명의 또 다른 실시형태들이 도 2b 내지 도 2h를 참조로 이하에서 설명될 것이며, 도시의 방식은 인터커넥터(6)의 리브형 구조(22)와 가스 통로 개구부(40)가 도시되지 않는다는 점을 제외하고는 도 2의 것과 대체로 대응된다. 기밀 구역의 구성의 다른 변형예들만 이하에서 논의될 것이며, 동일한 참조부호들은 동일한 구성요소들에 대해 사용되며, 구성은 도 1a 및 도 2a에 관하여 존재하는 차이점들의 정도로 단지 설명된다. 도 2b의 예시적인 실시형태의 경우에서, 캐리어 기관(8)의 기밀 부분(41)은 캐리어 기관(8)의 주변 영역(12)에서 제1 측(13) 상에 표면적으로 추가적으로 구성되며 캐리어 기관 재료로부터 형성되며, 상기 부분(41)은 캐리어 기관 재료의 용융 상을 가지며 캐리어 기관(8)의 외주연(34)까지 연장한다. 이러한 기밀 표면 부분(41)은 캐리어 기관 재료의 표면 용융에 의해 제조된다. 따라서, 2개의 기밀층들(gas-tight layers), 구체적으로 기밀 전해질(30)과 표면 기밀 부분(41)은 서로 겹쳐져서 배치된다. 도 2c의 실시형태의 경우, 기밀 밀봉 화합물로부터 형성되며 마찬가지로 캐리어 기관(8)의 외주연(34)까지 연장하는 밀봉층(sealing layer)(42)은 전해질(30)과 캐리어 기관(8)의 주변 영역(12) 사이에 제공된다. 제조와 관련해서, 밀봉 화합물은 전해질 재료(30)가 도포되기에 앞서 주변 영역(12)에서 캐리어 기관(8)의 제1 측(13)에 도포된다. 기밀 전해질(30)과 밀봉층(42)은 서로 겹쳐져 구성되는 2개의 기밀층들을 형성한다. 도 2a에 대한 또 다른 변경은 도 2c의 전기화학 모듈의 경우, 캐소드(44)가 전해질(30) 위에 이미 제공된다는 것에 있으며, 전형적으로 전해질(30)과 캐소드(44) 사이에 제공되는 확산방지층은 도시되지 않는다. 도 2b에 대한 변경에서, 도 2d의 용접 연결부(18')의 용접 구역(36')은 둘러싸는 방식으로 판금 프레임 플레이트(14)의 내주연(46)에 구성되며, 두께 방향(38)으로 단지 판금 프레임 플레이트의 두께의 일부를 통해 (그리고 따라서 또한 캐리어 기관(8)의 두께의 일부를 통해) 연장한다. 도 2b에 대한 변경에서, 도 2e의 용접 연결부(18'')의 용접 구역(36'')이 캐리어 기관(8)의 외주연(34)에 둘러싸는 방식으로 구성되며, 단지 판금 프레임 플레이트(14)의 두께의 일부를 통해 (그리고 따라서 또한 단지 캐리어 기관(8)의 두께의 일부를 통해) 두께 방향(38)으로 연장한다. 도 2b에 대한 변경에서, 도 2f의 전해질(30'')은 마찬가지로 제1 측(13)에서 캐리어 기관(8)의 표면을 따라 중앙 영역(10)과 애노드(28)를 지나 연장하지만, 상기 전해질(30'')은 판금 프레임 플레이트(14)의 내주연(46)에 도달하기 전에 그리고 용접 연결부(18)에 도달하기 전에 종료한다. 추가적으로, 도 2b에 도시된 것에 대응하는 표면 기밀 부분(41)이 제공된다. 따라서, 서로 겹쳐져서 배치되는 2개의 기밀층들은 단지 부분들로 제공된다. 도 2f와 관련하여 설명된 바와 같은 동일한 변경이 도 2g에 제공되지만, 도 2d에 대한 변경으로서 제공된다. 도 2f와 관련하여 설명된 바와 같은 동일한 변경이 도 2h에 제공되지만, 도 2e에 대한 변경으로서 제공된다. 도 2a 내지 도 2h에 의해 명백한 바와 같이, 층상 적층물의 수

와 구성의 파라미터들의 결합, 전해질의 구성, 표면 기밀 부분의 구성, 밀봉층의 구성, 및 용접 구역의 구성 및 배치를 위한 또 다른 가능성들이 여전히 존재한다. 특히, 1개 내지 3개의 기밀층들(전해질, 밀봉층, 표면 기밀 부분)이 제공될 수 있으며, 예를 들면 이것은 완전히 또는 그렇지 않으면 단지 부분적으로 겹쳐진다.

[0040] 그 위에 층상 적층물이 도포될 수 있는 가스 투과성 중앙 영역(50)을 가지며, 중앙 영역에 관하여 더 압축되는 주변 영역(52)을 갖는 분말야금적으로 제조되는 다공성 플레이트 형상 금속 캐리어 기관(48)의 또 다른 변형예가 도 3에 도시된다. 주변 영역(52)은 중앙 영역의 기공도보다 더 낮은 기공도를 갖지만, 여전히 가스 투과성이 되도록 구성된다. 2개의 상호 대향측을 따라 있으며 각각 주변 영역(52)을 통해 연장하는 가스 통로 개구부들(54)이 주변 영역(52)에 제공된다. 캐리어 기관 재료로부터 형성되며 캐리어 기관 재료의 용융 상을 갖는 캐리어 기관(48)의 표면 기밀 부분(58)이 제 1측(56), 즉 도포될 층상 적층물을 향하는 측에 구성되며, 이 부분(58)은 캐리어 기관(48)의 외주연(60)까지 연장한다. 이러한 표면 기밀 부분(58)은 캐리어 기관 재료를 표면적으로 용융시킴에 의해 제조된다. 기밀 개구부들(54)의 원통형 벽(62)은 또한 기밀이 되도록 구성되며, 이것은 예를 들면 레이저 커팅에 의해 전자를 통합시킴에 의해 달성 가능하다. 벽들(62)은 기밀 방식으로 표면 기밀 부분(58)에 인접한다.

[0041] 예를 들면, 레이저 가공에 의해 제조되는 표면 기밀 부분(58)은 미세구조에 의해(현재: 용융 상) 그리고 도 4의 SEM 이미지에 의해 볼 수 있는 바와 같이 기공도의 차이에 의해 그 아래에 놓이는 다공성 부분(64)으로부터 구별 가능하다. 표면 기밀 부분을 제조하기 위한 레이저 가공 전(도 5a)과 후(도 5b)의 분말야금적으로 제조되며 사전압축된 주변 영역의 표면의 도 5a 및 도 5b의 SEM 이미지들에 의해, 표면 거칠기가 상당히 감소되며, 또한 전해질 또는 밀봉층의 개선된 부착 특성으로 이어진다. 판금 프레임 플레이트(66)와 다공성 분말야금 캐리어 기관(68) 사이의 용접 연결부의 조각이 연마된 횡단면에서 각 경우 도 6a 및 도 6b에 도시된다. 용접 연결부의 용접 구역(70)은 하나의 예에서 각 영역에서 캐리어 기관(68)의 두께 d의 약 20% (도 6a)의 깊이 t로 그리고 하나의 예에서 두께 d의 약 70% (도 6b)의 깊이 t로 연장한다 (약 $\pm 5\%$ 분산 범위 포함). 도 6a의 용접 연결부의 용접 파라미터들은 $P = 550 \text{ W}$, $z_f = 0 \text{ mm}$, $\varnothing_{\text{fibre}} = 400 \mu\text{m}$, $\varnothing_{\text{spot}} = 400 \mu\text{m}$, $v_s = 4 \text{ m/min}$ (min: minute)이며, 도 6b에 대한 것들은 $P = 600 \text{ W}$, $z_f = 0 \text{ mm}$, $\varnothing_{\text{fibre}} = 400 \mu\text{m}$, $\varnothing_{\text{spot}} = 400 \mu\text{m}$, $v_s = 4 \text{ m/min}$ 이며, 여기서 P는 레이저 출력이며, z_f 는 초점 위치이며, $\varnothing_{\text{fibre}}$ 파이버 직경이며, $\varnothing_{\text{spot}}$ 은 스폿 직경이며, v_s 는 빔 속도이다.

[0042] 제조 실시예

[0043] AT 008 975 U1과 관련하여 위에 기술된 바와 같은 전체 조성 및 입도를 갖는 해당하는 주요 분말들을 사용하여, 캐리어 기관이 분말야금방식으로 제조되었다 (즉, 주요 분말의 가압성형 및 소결의 단계들을 포함). 그 후, 캐리어 기관은 0.8 mm의 두께와 약 45 부피%의 기공도를 갖는다. 소결 공정 후에 그리고 요구되는 구성으로 커팅 후에, 기관은 1500 t까지의 가압력을 갖는 일축프레스(uniaxial press)의 도움으로 둘러싸는 주변 영역에서 압축된다. 이 공정 단계 후, 이러한 압축된 주변 영역은 8 부피%의 잔류 기공도를 갖는다. 압축 단계에 이어서, 이러한 주변 영역은 이에 적용된 디스크 레이저 및 3D 레이저 광학장치의 도움으로 제1 측에서 표면적으로 용융된다. 150 μm 의 스폿 직경(spot diameter)에서 400 mm/s의 빔 속도에서의 150 W의 레이저 출력이 이러한 공정 단계를 위한 파라미터로서 사용되었다. 가공될 영역(현재 제1 측의 주변 영역의 전체 표면)은 전체 영역이 가공되도록 사행 방식으로(in a meandering manner) 덮인다. 그 다음에 예를 들면 마그네트론 스퍼터링과 같은 PVD 법에 의해 세륨-가돌리늄 옥사이드로 구성되는 확산방지층의 도포가 수행된다. 이 처리 단계 후, 이트륨 옥사이드로 충분히 안정화된 니켈 및 지르코늄 디옥사이드로 구성되는 복합물로 형성되는, (연료전지(fuel cell)로서 작용하는 경우) 전기화학 활성셀(electro-chemically active cell)을 위해 필요한 애노드(anode)가 스크린 프린팅에 의해 도포된다. 다층 단계 애노드는 겹치는 영역이 형성되도록 캐리어 기관의 표면적으로 용융된 주변 영역에서 종료한다. 애노드는 환원 분위기에서 $T > 1000^\circ\text{C}$ 로 소결 단계에 의해 소결된다. 이어서, 이트륨 옥사이드로 충분히 안정화된 지르코늄 디옥사이드의 전해질 층이 PVD법(가스 유동 스퍼터링)에 의해 전체 영역에 걸쳐 그 위에 도포된다. 예를 들면 LSCF ((La,Sr)(Co,Fe)O₃)와 같은 혼성 전도성을 갖는 전극 재료들의 사용을 위해, 확산 장벽(diffusion barrier)(세륨-가돌리늄 옥사이드)가 추가적으로 요구된다. 후자는 마찬가지로 PVD법에 의해 (예를 들면 마그네트론 스퍼터링에 의해) 매우 얇게 도포될 수 있다. 차압법(differential pressure method)에 따라 특정 누설율을 측정한 후, 전극 재료 LSCF((La,Sr)(Co,Fe)O₃)가 도포된다. 이것은 보통 마찬가지로 스크린 프린팅 단계에 의해 수행된다. 캐소드 층을 위해 필요한 소결 단계는 전기화학 셀이 작동되는 경우 원위치에서 수행된다. 그 후, 전기화학 전지(electro-chemical cell)가 판금 프레임 플레이트로의 통합을 위해

준비된다. 코팅된 캐리어 기판이 장치의 도움으로 여기에 배치된다. 판금 프레임 플레이트가 각각의 컷아웃(cutout)에 의해 층상 적층물이 또한 배치되는 (제1) 측에서 이 캐리어 기판 상으로 가능한 틈이 없도록 텐션 핏팅된다(tension-fitted). 둘러싸는 용접 시임(weld seam)은 마찬가지로 3D 스캐닝 광학장치와 디스크 레이저의 도움으로 구현된다. 레이저 출력은 캐리어 기판의 두께와 판금 프레임 플레이트의 두께에 상응하도록 적응되어야 한다. 이러한 도포에 따른 전기화학 전지는 600 W 레이저 출력, 400 μm 스폿 직경, 및 4000 mm/min 빔속도의 설정 파라미터들을 사용하여 통합될 수 있다.

도면

도면1

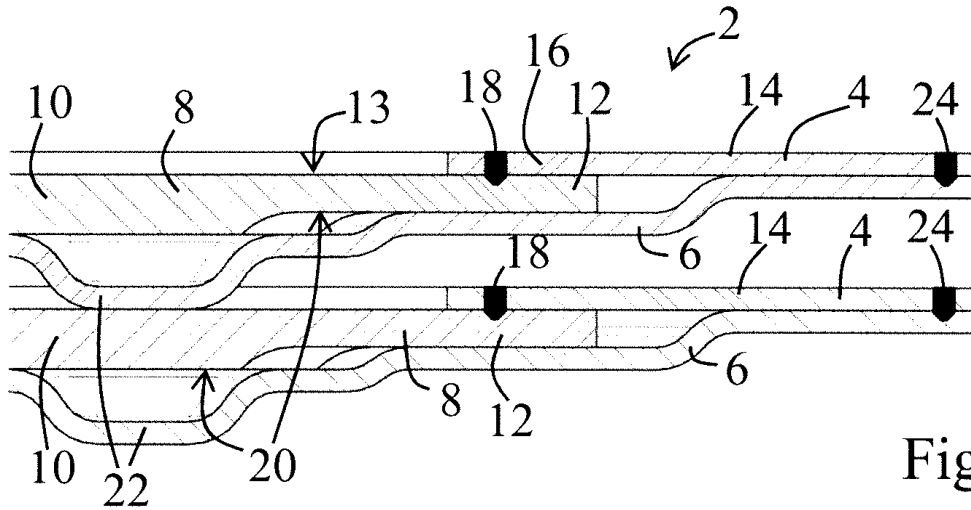


Fig. 1

도면2a

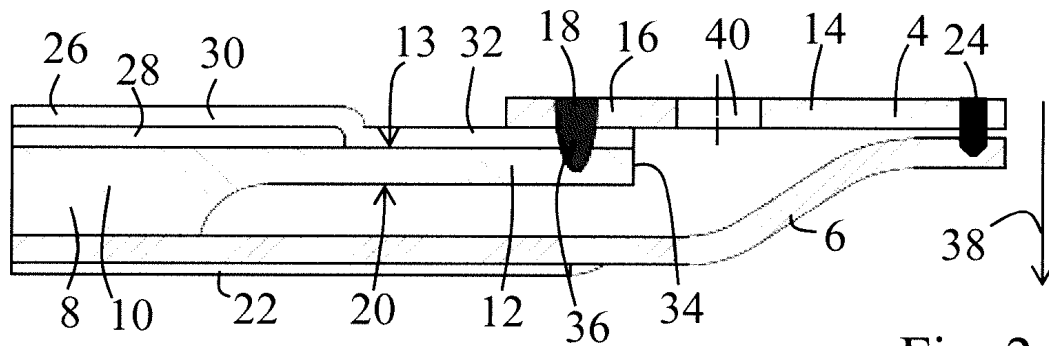
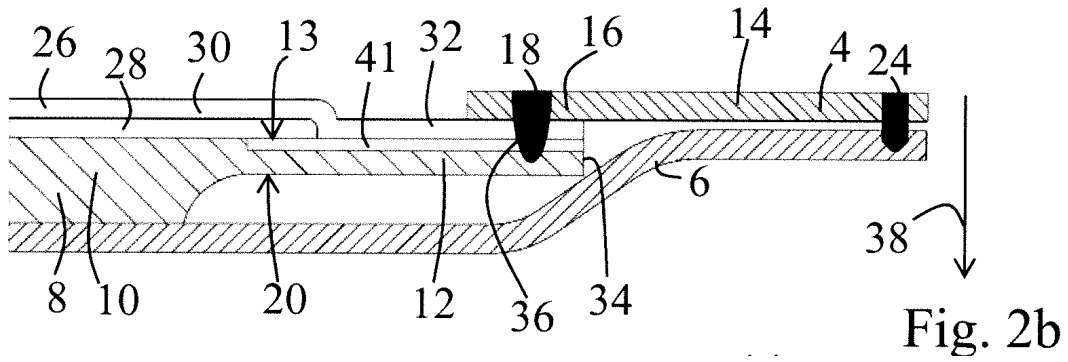
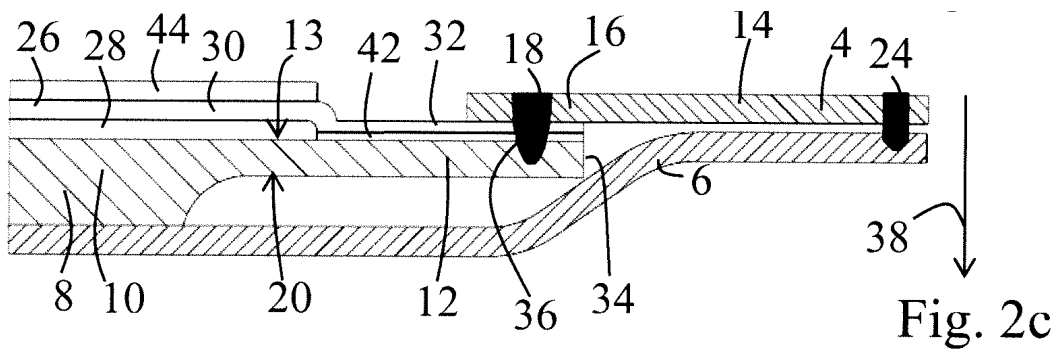


Fig. 2a

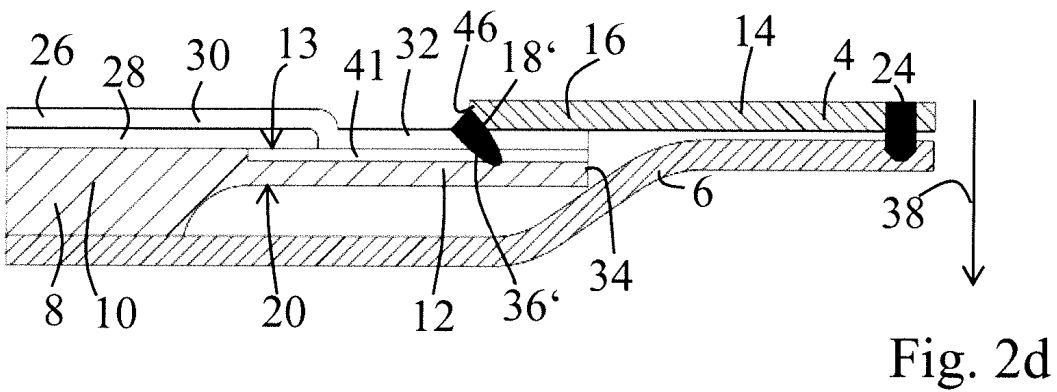
도면2b



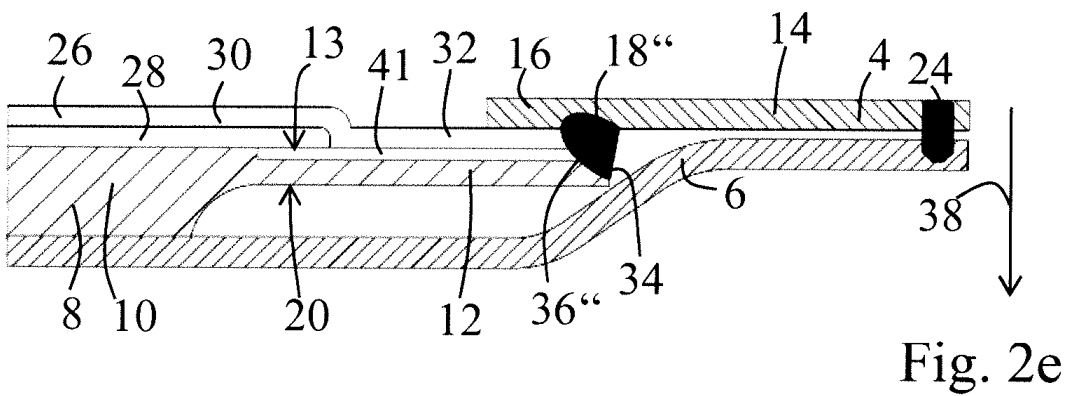
도면2c



도면2d



도면2e



도면2f

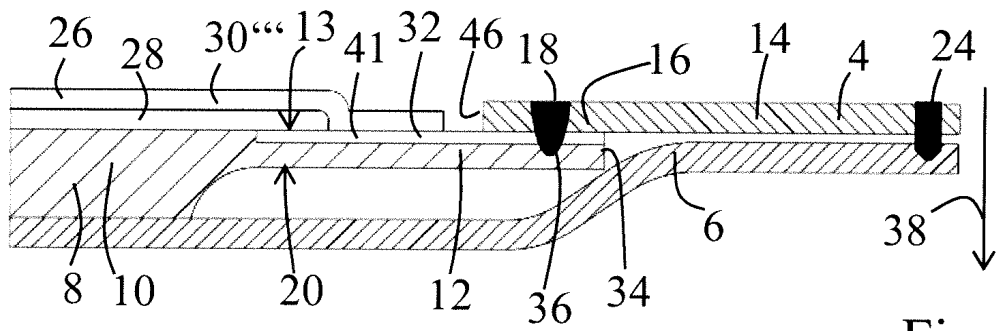


Fig. 2f

도면2g

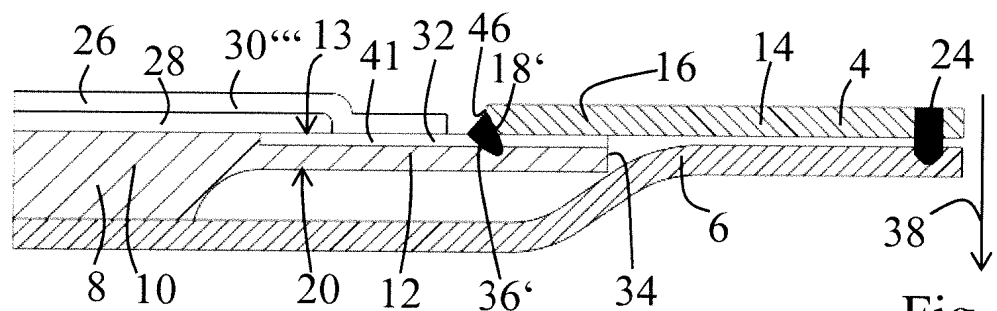


Fig. 2g

도면2h

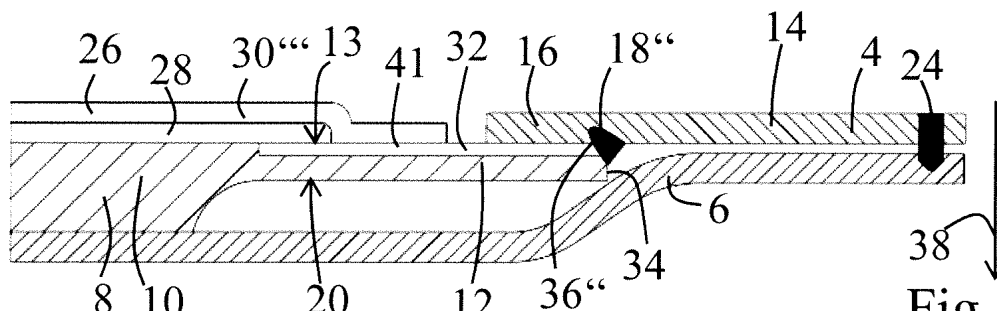


Fig. 2h

도면3

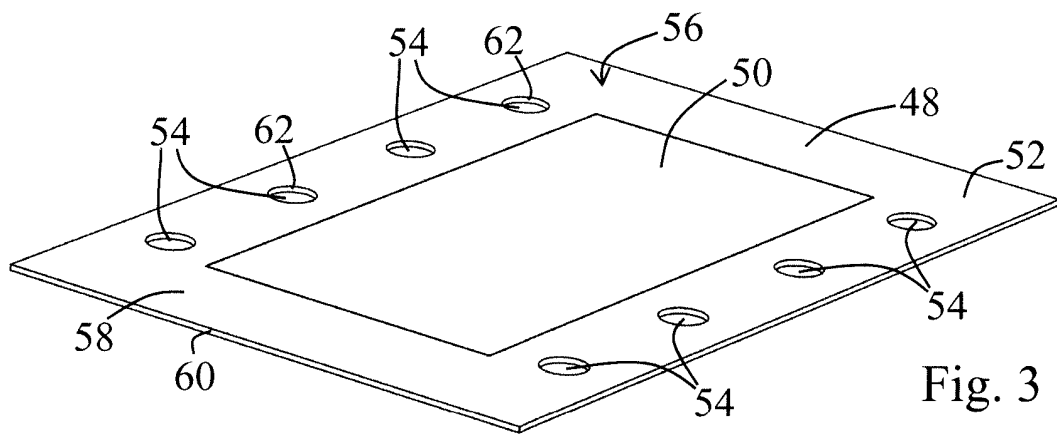


Fig. 3

도면4

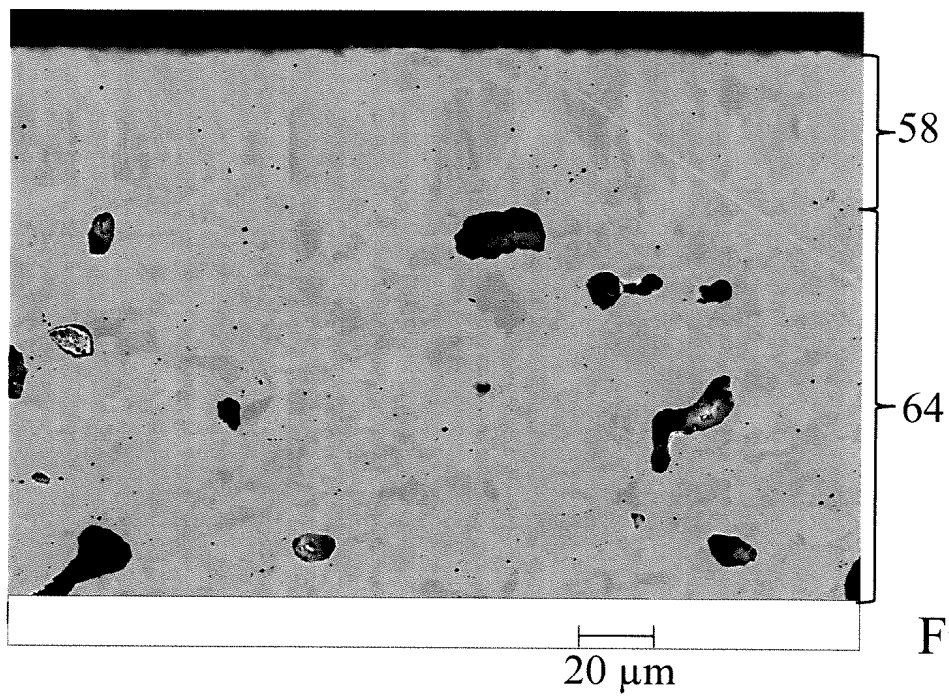
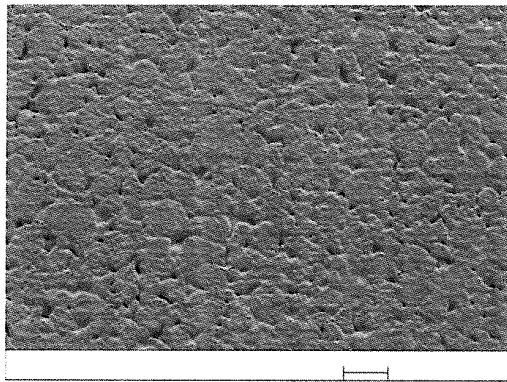


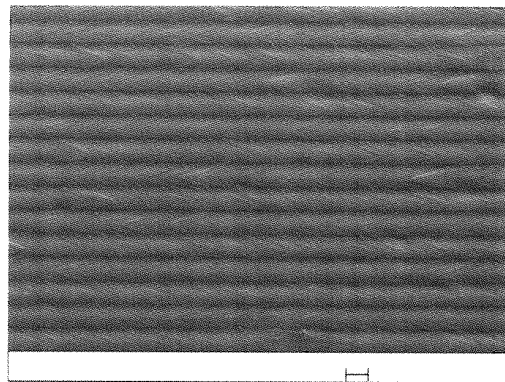
Fig. 4

도면5



100 μm

Fig. 5a



100 μm

Fig. 5b

도면6

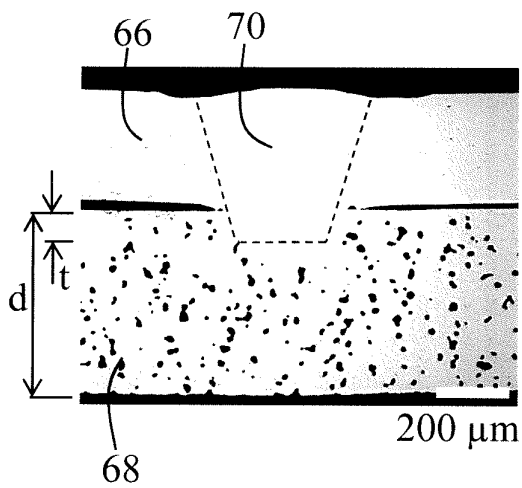


Fig. 6a

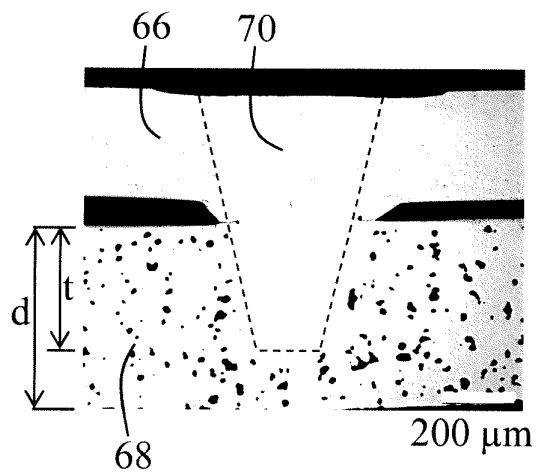


Fig. 6b