



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월25일
(11) 등록번호 10-1951858
(24) 등록일자 2019년02월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/02 (2016.01) B32B 18/00 (2006.01)
C01G 45/00 (2006.01) C01G 53/00 (2006.01)
C04B 35/01 (2006.01) C23C 24/10 (2006.01)
H01M 8/12 (2016.01)
(21) 출원번호 10-2013-7020870
(22) 출원일자(국제) 2012년02월14일
심사청구일자 2016년12월19일
(85) 번역문제출일자 2013년08월07일
(65) 공개번호 10-2014-0044772
(43) 공개일자 2014년04월15일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/052518
(87) 국제공개번호 WO 2012/110516
국제공개일자 2012년08월23일
(30) 우선권주장
11001220.0 2011년02월15일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
WO2010087298 A1
JP2008081804 A

(73) 특허권자
프라운호퍼 게젤샤프트 쾰른 뢰르데룽 데어 안겐
반텐 포르슈 에. 베.
독일 80686 뮌헨 한자슈트라쎄 27 체
플란제 에스이
오스트리아, 아-6600 로이테, 메탈베르크
플란제-슈트라쎄 71
(72) 발명자
브란드너, 마르크
독일 87466 오와이-미텔베르크, 손넨비츨 18
슈미트, 요하네스
오스트리아 에이-6600 레차스차우, 와이드아시드
링 29
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인세림

전체 청구항 수 : 총 9 항

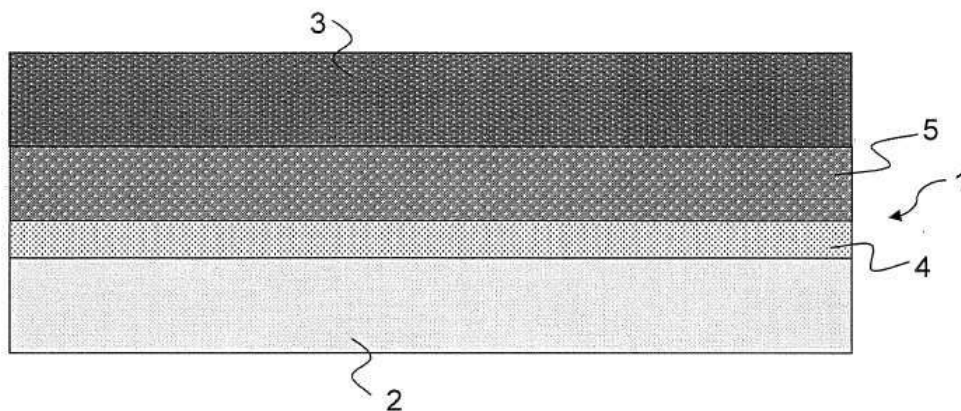
심사관 : 홍성관

(54) 발명의 명칭 층 구조부 및 고온형 연료 전지의 상호 접속부 및 음극 사이의 세라믹 층 구조체를 형성하기 위한 그의 용도

(57) 요약

본 발명은 고체 산화물 연료 전지(solid oxide fuel cell)의 상호 접속부(interconnect) 및 음극(cathode) 사이에 형성되고 상호 접속부 및 음극 사이의 사이에 세라믹 층 구조체(ceramic layer structure)를 형성하기 위해 이용될 수 있는 층 구조부에 관한 것이다. 상기 상호 접속부는 크롬을 함유하는 금속 합금(metal alloy)을 포함
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



한다. 본 발명의 목적은 상호 접속부 및 음극의 물질에 적용되는 우수한 보호기능(부식(corrosion) 및 크롬 증발(chromium vaporization)로부터), 높은 전기 전도도 및 또한 우수한 열 팽창(thermal expansion behavior)이 이루어질 수 있는 고체 산화물 연료 전지의 상호 접속부 및 음극 사이에 층 구조부를 제공하는 것이다. 층 구조부는 그린 상태(green state)에서 소결 첨가제(sintering additive)로서의 분말형 스피넬(powdery spinel) 및 적어도 하나의 금속 산화물 CuO , NiO , CoO_x 및 MnO_x ; 및 적어도 하나의 분말형 페로브스카이트(powdery perovskite)에 의해 형성된다. 즉, 크롬(chromium)은 어떠한 화합물(chemical compounds)에 포함되지 않으며, 소결 첨가제로서 금속 산화물로 포함된 스피넬 부분(portion of spinel)은 상호 접속부를 마주보는 쪽에서 시작하여 음극을 마주보는 쪽으로 감소되고, 페로브스카이트 부분(portion of perovskite)은 상호 접속부를 마주보는 쪽의 방향으로 음극을 마주보는 쪽으로부터 시작하여 감소된다.

(72) 발명자

벤스쿠트니스, 안드레아스

오스트리아 에이-6600 로이테, 알펜베드스트라세 22비

트로피멘코, 니콜라이

독일 01069 드레스덴, 루지스트라세 13

사우츨, 빅타

독일 01069 드레스덴, 올란트스트라세 4

쿠스네조프, 미하일

독일 01217 드레스덴, 칼-로스-스트라세 5에이

뤼케, 카린

독일 01217 드레스덴, 랙니츠조헤 34

미카엘리스, 알렉산더

독일 01217 드레스덴, 알타고리츠 3에이

명세서

청구범위

청구항 1

고체 산화물 연료 전지(solid oxide fuel cell)의 상호 접속부(interconnect) 및 음극(cathode) 사이에 형성된 층 구조부(layer structure)로서,

상호 접속부(2)는 크롬을 함유하는 금속 합금을 포함하며,

층 구조부(1)는 크롬의 부재 하에, 그린 상태(green state)에서 소결 첨가제(sintering additive)로서의 분말형 스피넬(powdery spinel) 및 적어도 하나의 금속 산화물 CuO , NiO , CoO_x 및 MnO_x ; 및 적어도 하나의 분말형 페로브스카이트(powdery perovskite)에 의해 형성되고,

소결 첨가제(sintering additive)로서 금속 산화물로 포함된 스피넬 부분(portion of spinel)은 상호 접속부(2)를 마주보는 쪽에서 음극(3)을 마주보는 쪽으로 갈수록 함량이 감소되며,

페로브스카이트 부분은 음극(3)을 마주보는 쪽에서 상호 접속부(2)를 마주보는 쪽으로 갈수록 함량이 감소되는, 상호 접속부 및 음극 사이에 형성된 층 구조부.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 층 구조부는 다른 농도(consistencies)를 가지는 적어도 두 개의 부분층(4, 5)으로 형성되는 것을 특징으로 하는, 상호 접속부 및 음극 사이에 형성된 층 구조부.

청구항 3

제 1항 또는 2항에 있어서,

비 화학양론적 페로브스카이트(non-stoichiometric perovskite)는 페로브스카이트 결정 구조 $\text{A}^{\text{P}}\text{B}^{\text{P}}\text{O}_3$ 의 A^{P} 격자 위치(lattice site)가 화학 원소(chemical elements) La, Sr, Ca 및 Y로 이루어진 그룹에서 적어도 하나의 금속에 의해 점유되고 B^{P} 격자 위치가 화학 원소 Mn, Ni, Co 및 Fe로 이루어진 그룹에서 적어도 하나의 금속에 의해 점유되는 페로브스카이트로 이용되는 것을 특징으로 하는, 상호 접속부 및 음극 사이에 형성된 층 구조부.

청구항 4

제 1항에 있어서,

$0 \leq x_s \leq 1.0$, $0.8 \leq y_s \leq 1.2$ 및 $0.0 \leq z_s \leq 1.0$ 인 $\text{Cu}_{x_s}\text{Ni}_{1-x_s})_{y_s}(\text{Mn}_{1-z_s}\text{Fe}_{z_s})_{2/3}\text{O}_4$ 는 스피넬(spinel)로서 포함되는 것을 특징으로 하는, 상호 접속부 및 음극 사이에 형성된 층 구조부.

청구항 5

제 1항에 있어서,

$0 \leq x_p \leq 0.35$, $0.0 \leq z_p \leq 0.03$ 인 $(\text{Ln}_{1-x_p}\text{E}_{x_p})_{1-z_p}\text{M}^{\text{P}}\text{O}_{3-\delta}$ 는 페로브스카이트로서 포함되고, 상기 Ln^{P} 는 희토류 그룹(group of rare earths)에 속하는 적어도 하나의 금속이며, 상기 E^{P} 는 알칼리 토금속 그룹(group of alkaline earth metals)에 속하는 적어도 하나의 금속이고 상기 M^{P} 는 전이 금속 그룹(group of transition metals)에 속하는 적어도 하나의 금속인 것을 특징으로 하는, 상호 접속부 및 음극 사이에 형성된 층 구조부.

청구항 6

제 1항에 있어서,

층 구조부(1)는 상호 접속부(2)를 마주보는 쪽 또는 상호 접속부(2)를 마주보는 쪽에 배치된 제 1 부분층에서 65~95.9질량%의 스피넬 분말 입자(spinel powder particles)의 일부, 4~29질량%의 소결 첨가제 분말 입자(sintering additive powder particles)의 일부 및 0.1~6질량%의 페로브스카이트 분말 입자(perovskite powder particles)의 일부를 가지는 것을 특징으로 하는, 상호 접속부 및 음극 사이에 형성된 층 구조부.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 층 구조부(1)는 음극(3)을 마주보는 쪽 또는 제 2 부분층(5)에서 0.1~45질량%의 스피넬 분말 입자(spinel powder particles)의 일부, 0.1~0.5질량%의 소결 첨가제 분말 입자(sintering additive powder particles)의 일부 및 50~99.8질량%의 페로브스카이트 분말 입자(perovskite powder particles)의 일부를 가지는 것을 특징으로 하는, 상호 접속부 및 음극 사이에 형성된 층 구조부.

청구항 8

제 1항에 있어서,

음극(3)에 직접 접촉하는 층 구조부의 영역 또는 음극(3)에 직접 접촉하는 층 구조부의 영역에 배치된 제 3 부분층은 페로브스카이트로만 형성되는 것을 특징으로 하는, 상호 접속부 및 음극 사이에 형성된 층 구조부.

청구항 9

제 1항에 있어서,

음극 물질(cathode material)에 해당하는 페로브스카이트는 층 구조부(1)에 포함되는 것을 특징으로 하는, 상호 접속부 및 음극 사이에 형성된 층 구조부.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고온형 연료 전지(high-temperature fuel cell)의 상호 접속부(interconnect) 및 음극 사이에 형성되고 상호 접속부 및 음극 사이의 세라믹 층 구조체(ceramic layer structure)를 형성하기 위해 이용될 수 있는 층 구조부(layer structure)에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고온형 연료 전지(High-temperature fuel cells)(고체 산화물 연료 전지(solid oxide fuel cells) 또는 SOFC)는 전기 에너지로 화학 에너지의 직접적인 전환을 허용한다. 상기 고온형 연료 전지의 중심 기능 유닛(central functional unit)은 음극-전해질-양극 유닛(cathode-electrolyte-anode unit)(단일 셀(single cell))이다. 음극-전해질-양극 유닛은 산소 전도성(고체) 전해질(oxygen conducting (solid) electrolyte)에 의해 서로로부터 분리되는 음극 및 양극, 두 전극을 가진다. 연료(예를 들어, H_2 , CH_4 , CO , 등)는 양극에 공급되며 산화제(oxidizing agent)(예를 들어, O_2 , 공기 등)는 단일 셀의 작용으로 음극에 공급된다. 650~1000℃의 작동 온도(operating temperature)에서, 산소 이온(oxygen ions)은 산소 이온이 연료와 반응하는 산소 전도성 전해질을 통해 음극측(cathode side)에서 전도된다. 이러한 공정에서 양극 및 음극 사이에 조성된 전압(electrical voltage)은 전기 에너지로 이용된다. 고체 산화물 연료 전지로 충분한 고전압 레벨(high electrical voltage level)을 이루기 위하여, 원칙적으로 복수의 음극-전해질-양극 유닛(단일 셀)은 서로와 연속적으로 연결된다. 이러한 목적을 위하여, 단일 셀 사이에 접속부(connection member)를 형성하는 상호 접속부 또는 분리판(bipolar plates)이 이용된다. 평면 구조상(planar construction shape)으로, 단일 셀(음극, 전해질 및 양극을 포함한) 및 상호 접속부는 각각 실질적으로 판형(plate form)으로 이루어진다. 상호 접속부는 양극에 연료 및 음극에 산화제의 전기 접속 및 가스 공급을 수행한다. 평면 구조상 이외에도, 단일 셀 및 상호 접속부의 다른 구조상이 가능하다.

[0003] 다른 요구는 상호 접속부 및 각각의 인접한 양극(제 1 단일 셀의) 및 각각의 인접한 음극(이웃하는 제 2 단일 셀의)에 상호 접속부의 결합을 만드는 것이다. 한편, 상호 접속부의 열팽창 계수(thermal coefficient of expansion)는 고체 산화물 연료 전지의 다른 구성 요소, 특히 음극 및 양극으로 우수한 열역학적 호환성(thermomechanical compatibility)을 보장하기 위해 세라믹 고체 산화물 연료 전지에 가능한 밀접하게 적용해야 한다. 게다가, 상호 접속부는 음극 및 양극 사이에 우수한 전기 접속을 확립해야 하며, 이용 중 발생하는 고온에서 산화 저항성(oxidation resistant)이 있어야 한다. 평면 구조상으로, 개방 채널(open channels)은 원칙적으로 가스 공급을 위해 판형 상호 접속부(plate-shaped interconnect)의 양측에 제공되며, 전기 접속은 채널을 형성하는 상호 접속부의 윤곽의 상면(top surfaces)을 통해 이루어진다.

[0004] 매우 소수의 물질, 대체로 금속 물질만 요구 사항 때문에 상호 접속부로 고려될 수 있다. 평면 구조상으로, 특히 크롬계(chromium basis) 또는 또는 페라이트 강철(ferritic steel)(크롬을 함유하는 철계(iron basis) 합금)의 합금과 같이 높은 크롬 함량을 가지는 물질이 상호 접속부로 고려된다. 상기 물질로, 조건(condition)s이 고체 산화물 연료 전지의 이용에 공급되는 산화 분위기(oxidizing atmosphere) 하 승온(elevated temperature)에서, 특히 음극측, 상호 접속부에서, 크롬(III) 산화막(chromium(III) oxide film; Cr_2O_3)이 상호 접속부의 표면에 형성되는 문제점이 있다. 이용된 고온에 있어서, 산화 크롬(chromium oxide)은 삼산화 크롬(chromium trioxide)(CrO_3 및 산화 크롬 수산화물 $CrO_2(OH)_2/CrO(OH)_4$)을 형성하는 동안 산소 및 수증기(water vapor)와 반응한다. 크롬을 함유하는, 새로이 형성된 화합물은 고체 산화물 연료 전지의 작동 온도에서 고증기압(high vapor pressure)을 가지며, 따라서 쉽게 음극에 들어갈 수 있다. 크롬종(Cr species)은 조성물에서 변화를 야기하며 장기적으로 음극의 촉매 활성(catalytic activity)의 악화를 야기하는 음극 물질(cathode material)과 반응한다.

[0005] 크롬의 증발을 방지하기 위해 또는 최소화 하기 위해 및 상호 접속부를 위한 부식 방지로서, 상호 접속부 및 음극 사이, 특히 상호 접속부의 음극측에 전체 표면을 걸쳐 보호층(protective layer)을 제공하는 것으로 알려져 있다. 게다가, 보호층은 상호 접속부 및 음극 사이를 걸쳐 전기 접촉이 가능하도록 높은 전기 전도도(electrical conductivity)를 가져야 한다. 전기 접촉을 위해 상호 접속부 및 음극 사이에 대응하는 접촉층(contact layers)을 제공하는 것으로 더 알려져있으며, 상기 접촉층은 높은 전기 전도도를 가지며 이용 중 고온에서 음극에 우수한 결합을 보장한다. 상기 접촉층(contact layers)은 전체 표면을 걸쳐 형성될 필요가 없으나, 예를 들어 상호 접속부 및 음극 사이의 전류 전도성 접촉면(current-conductive contact surfaces)에 제공될

수 있다.

- [0006] 기관의 보호층을 위한 물질은 고온에서 탄력적이며 산화 크롬을 형성하고 침정석 상(spinel phase) 및 2차 산화물 상(secondary oxide phase)에서 형성되며, DE 10 2007 018 261 A1에서 알려져있다. DE 10 2007 018 261 A1에 기술된 제조 공정에서, 열 처리(heat treatment)는 각각 분말 형태로, 공기 또는 산소를 함유하는 대기에 존재하는 산화 구리(II)(copper(II) oxide; CuO), 산화 니켈(II)(nickel(II) oxide; NiO) 및 산화 망간(III)(manganese(III) oxide; Mn₂O₃)/산화 철(III)(iron(III) oxide; Fe₂O₃)로 이루어진다.
- [0007] 상호 접촉부(분리판)의 지지층(carrier layer) 및 보호층(protective layer)의 형성은 US 2009/155667 A1에서 알려져있다. 여기서 보호층은 적어도 하나의 삼원 산화물 시스템(ternary oxide system)으로 형성되어야 한다. 망간(Mn), 코발트(Co), 철(Fe) 및 구리(Cu) 산화물은 산화물로 지정된다. 크롬의 확산 또는 증발로 야기된 문제점은 대응되어야 한다. 그러나 문제점의 대응은 불충분하게만 이루어진다. 게다가, 보호층의 전기 전도도는 제한되며, 열 팽창(thermal expansion behavior)은 상호 접촉부 및 음극에 대하여 충분한 정도로 적용될 수 없어서 보호 기능을 악화시키는 균열(cracks)과 같은 손상이 발생할 수 있다.
- [0008] WO 2010/087298 A1에 기반하는 EP 2 393 148 A1은 연료 전지의 상호 접촉부 및 음극 사이 형성되는 두 개의 층을 가지는 구조에 관한 것이다. 여기에서, ZnO는 제 1 층(layer) 및 제 2 층의 (La, Sr)MnO₃ 페로브스카이트(perovskite)에 포함되어야 한다. 명백히 ZnMn₂O₄ 및 MnCo₂O₄와 같은 추가 산화물 성분은 제 1 층(layer)에 포함될 수 있다; 그러나, 페로브스카이트(perovskite)는 포함되어선 안된다. 결과적으로 ZnO는 제 2 층(layer)에 포함되어선 안된다. 특히, 제 1 층(layer)의 전기 전도도는 기술적 해결(technical solution)에서 문제점을 야기한다. 그러나 너무 작은 전기 전도도는 연료 전지의 효율에 매우 부정적인 영향을 주는 ZnO의 이용으로 이루어진다.
- [0009] 부온도 계수의 저항(negative temperature coefficients of resistance)을 가지는 반도체 세라믹 물질(semiconductor ceramic material) 및 서미스터(thermistor)는 DE 101 50 248 A1에 기술된다.
- [0010] 또한 EP 0 866 472 A2의 개시는 서미스터에 관한 것이다.
- [0011] T. Brylewski et al. from "Perovskite and spinel functional coatings for SOFC metallic interconnects"; MATERIALS SCIENCE FORUM, TRANS TECH PUBLICATIONS LTD-SWITZERLAND, CH, Vol. 595-598, No. Part 2, January 1, 2008 (2008-01-01), pages 813-822, XP008137667, ISSN: 0255-5476에서 스피넬(spinel) 및 페로브스카이트층(perovskite layers)을 이용하여 크롬의 증발율(vaporization rate)을 감소시키는 것이 알려져있다. 여기에서 스피넬을 위해 Mn_{1.5}O₄ 또는 MnCo₂O₄를 이용하는 것이 제안된다. 그러나, 상호 접촉부 및 음극의 물질에 적용된 열 팽창, 높은 전기 전도도 및 크롬의 확산 및 증발 문제로 충분히 전반적으로, 새로이 중요한 요구사항을 안전하게 알려진 기술 해결을 이용할 수 없다.
- [0012] "Development and characterization of a quasi-ternary diagram based on La_{0.8}Sr_{0.2}(Co, Cu, Fe)O₃ oxides in view of application as a cathode contact material for solid fuel cells" SOLID STATE IONICS, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY, AMSTERDAM; NL, Vol. 180, No. 9-10, May 29, 2009, pages 731-737, XP026097616, ISSN: 0167-2738, DOI: 10.1016/J.SSI.2009.03.006에서, 다른 조성물을 가지는 스피넬 및 페로브스카이트가 접촉층으로 고려되고 스피넬(MCF)의 보호층이 MnCo_{1.9}Fe_{0.1}O₄를 가지는 연구는 K. Montero 등에 의해 나타난다. 특히 여기에서, 페로브스카이트에서 구리의 영향력을 조사한다.
- [0013] 삭제
- [0014] 삭제
- [0015] 삭제
- [0016] 삭제

[0017]	삭제
[0018]	삭제
[0019]	삭제
[0020]	삭제
[0021]	삭제
[0022]	삭제
[0023]	삭제
[0024]	삭제
[0025]	삭제
[0026]	삭제
[0027]	삭제
[0028]	삭제
[0029]	삭제
[0030]	삭제
[0031]	삭제
[0032]	삭제
[0033]	삭제
[0034]	삭제

[0035]	삭제
[0036]	삭제
[0037]	삭제
[0038]	삭제
[0039]	삭제
[0040]	삭제
[0041]	삭제
[0042]	삭제
[0043]	삭제
[0044]	삭제
[0045]	삭제
[0046]	삭제
[0047]	삭제
[0048]	삭제
[0049]	삭제
[0050]	삭제
[0051]	삭제
[0052]	삭제

[0053]	삭제
[0054]	삭제
[0055]	삭제
[0056]	삭제
[0057]	삭제
[0058]	삭제
[0059]	삭제
[0060]	삭제
[0061]	삭제
[0062]	삭제
[0063]	삭제
[0064]	삭제
[0065]	삭제
[0066]	삭제
[0067]	삭제
[0068]	삭제
[0069]	삭제
[0070]	삭제

[0071]

삭제

발명의 내용

본 발명의 목적은 상호 접속부 및 음극의 물질로 적용되는 우수한 보호 기능(부식 또는 크롬 증발로부터), 우수한 전기 전도도 및 우수한 열 팽창 계수가 이루어질 수 있는 고체 산화물 연료 전지의 상호 접속부 및 음극 사이에 층 구조부(layer structure)를 제공하는 것이다.

또한, 제조 비용이 저렴해야 한다.

본 발명에 따라, 본 발명의 목적은 청구항 제 1항의 특징을 가지는 층 구조부로 이루어진다. 제 10항에 따라, 층 구조부(layer structure)는 세라믹 층 구조체(ceramic layer structure)를 형성하기 위해 이용될 수 있다. 본 발명의 바람직한 추가 전개는 종속항에 주어진 기술적 특징을 이용하여 이루어진다. 고체 산화물 연료 전지의 상호 접속부 및 음극 사이에 형성되는, 본 발명에 따른 층 구조부(layer structure)는 소결 첨가제(sintering additive)로서 CuO, NiO, CoO_x 및 MnO_x에서 선택된 적어도 하나의 금속 산화물 및 적어도 하나의 분말형 페로브스카이트(powdery perovskite) 뿐 아니라 분말형 스피넬을 이용하여 그린 상태(green state)에서 형성된다. 여기에서, 크롬은 어떠한 화합물(chemical compound)에 포함되지 않는다. 게다가, Zn, 특히 ZnO도 어떠한 화합물에 포함되지 않는다. 상호 접속부는 선행 기술에 따라 관습적으로 크롬을 함유하는 금속 합금(metal alloy)을 포함한다.

소결 첨가제로서 금속 산화물과 함께 포함된 스피넬의 부분은 상호 접속부를 마주보는 쪽에서 음극을 마주보는 쪽으로 갈수록 함량이 감소된다. 위치는 페로브스카이트의 부분을 위해 뒤바뀌며, 페로브스카이트의 부분은 음극을 마주보는 쪽에서 상호 접속부를 마주보는 쪽으로 갈수록 함량이 감소한다.

일부의 감소는 층 구조부(layer structure)가 다른 농도(consistencies)를 가지는 적어도 두 개의 부분층(part layers)에 형성될 때 매우 간단히 이루어질 수 있다. 그러나, 층 구조부(layer structure)의 한 측면에서 반대 측에 배치된 측면으로 연속적으로 각각의 일부의 변경 가능성이 있다.

바람직하게 비 화학양론적 페로브스카이트(non-stoichiometric perovskite)는 페로브스카이트 결정 구조 A^pB^pO₃의 A^p 격자 위치(lattice site)가 화학 원소 La, Sr, Ca 및 Y로 이루어진 적어도 하나의 금속 그룹에 의해 점유되고, B^p 격자 위치가 화학 원소 Mn, Ni, Co 및 Fe로 이루어진 적어도 하나의 금속 그룹에 의해 점유되는 페로브스카이트로서 이용된다.

전기 전도도는 비 화학양론적 페로브스카이트에 의해 더 증가될 수 있고, 다른 원소로 열 팽창 계수의 적응이 향상된다.

바람직하게 $0 \leq x_s \leq 1.0$, $0.8 \leq y_s \leq 1.2$ 및 $0.0 \leq z_s \leq 1.0$ 인 (Cu_{x_s}Ni_{1-x_s})_{y_s}(Mn_{1-z_s}Fe_{z_s})₂O₄는 스피넬로서 포함될 수 있고, 바람직하게 $0 \leq x_p \leq 0.35$, $0.0 \leq z_p \leq 0.03$ 인 (Ln^p_{1-x_p}E^p_{x_p})_{1-z_p}M^pO_{3-δ}는 페로브스카이트로서 포함될 수 있다. 여기에서, Ln^p는 희토류 그룹에 속하는 적어도 하나의 금속이며, E^p는 알칼리 토금속 그룹에 속하는 적어도 하나의 금속이고, M^p는 전이 금속(transition metals) 그룹에 속하는 적어도 하나의 금속이다.

음극에 직접 접촉하는 층 구조부(layer structure) 또는 배치된 3번째 부분층 영역이 페로브스카이트에 의해서만 형성되는 경우 바람직하다. 특히 음극에 우수한 결합은 전기 전도도 및 열 팽창 계수 둘 다에 관련하여 이루어질 수 있다.

소결로 이어지는 열 처리 후, 세라믹 층 구조체(ceramic layer structure)는 그린 강도(green strength)를 가지는 층 구조부(layer structure)의 이용에 의해 고체 산화물 연료 전지의 상호 접속부 및 음극 사이에 제조된다. 상기 세라믹 층 구조체는 하나의 스피넬상(spinel phase) 및 적어도 하나의 페로브스카이트상(perovskite phase)으로 형성된다. 그럼에도 불구하고 잇따라 지명된 금속 산화물 CuO, NiO, CoO_x 및 MnO_x의 적어도 하나의 잔여물이 포함될 수 있다.

포함된 스피넬의 부분은 상호 접속부를 마주보는 쪽에서 음극을 마주보는 쪽으로 갈수록 함량이 감소된다. 일부 스피넬의 감소는 마찬가지로 음극을 마주보는 쪽에서 상호 접속부를 마주보는 쪽으로 갈수록 함량이 감소하는

페로브스카이트의 부분과 같은 방식으로 적용된다. 세라믹 층 구조체는 상호 접속부의 계면 영역(interface region)에서 적어도 10 μ m의 두께를 너머 $\leq 25\%$ 의 다공도(porosity) 및/또는 $\leq 1\mu$ m의 평균 세공경(mean pore diameter)을 가진다. 게다가 세라믹 층 구조체의 다공도는 음극의 방향으로 확대될 수 있다.

일부의 다공도 및 공경(pore size) 각각의 방향에서 연속적으로, 그러나 단계적으로 달라질 수 있다. 단계적인 변화로, 세라믹 층 구조체는 복수의 대응하는 부분층에 형성된다.

특히 상호 접속부 물질에 대하여, 특히 우수한 열 팽창 계수의 적용(adaptation)은 포함된 일부의 CuO 및 NiO의 적합한 선택에 의해 이루어진다.

적어도 하나의 스피넬상을 가지는 세라믹 소결층(Ceramic sintered layers)은 상호 접속부를 위한 보호층으로 증명된다. 본 발명에 따른 층(layer)은 매우 단순한 방식으로 제조될 수 있다. 대응하는 분말 입자(powder particles)만이 층을 제조하기 위해 제공되며 대응하는 기판(예를 들어, 상호 접속부 또는 음극)의 층으로서 적용된다. 층에 분말 입자의 점착은 정전기적으로 액체, 결합제(binding agent) 등에 의해 이루어질 수 있다. 비교적 개시 분말(starting powder)의 고 낭비(high waste)가 CVD, PVC 등을 발생시키는 플라즈마 용사법(plasma spraying)과 같이 비용이 집중적인(cost-intensive) 적용 과정은 층(layer)의 적용을 위해 이용되어서는 안된다. 오히려 단순한 적용 과정(예를 들어, 습식 분사 공정(wet spray processes), 롤 코팅(roll coating), 딥 코팅(dip coating), 등)은 선택될 수 있고, 층(layer)은 비교적 높은 두께로 및 높은 분말 낭비 없이 대응하는 기판에 적용될 수 있다. 이점에서, 비교적 얇은 세라믹 소결층은 소결에 의해 이루어질 수 있다. 본 발명에 따른 (그린 상태(green state)의) 층 구조부에서 스피넬 분말 입자로 소결 첨가 분말 입자의 첨가에 의하여 세라믹 소결층 구조체는 큰 층 두께를 넘어 낮은 다공도, 특히 상호 접속부를 마주보는 쪽 및 음극을 마주보는 쪽의 방향에서 증가된 다공도를 가지는 상기 입자의 소결 후 획득된다. 바람직한 특성은 이전의 세라믹 소결층의 종류로 이루어질 수 없다. 특히 층의 종류가 어떠한 소결 첨가제를 포함하지 않는 경우, 층의 소결로 얻어질 수 있는 세라믹 소결층(마찬가지로 스피넬상을 가지는)은 상당히 높은 다공도를 가진다. 게다가, 본 발명에 따라 소결 첨가제 및 스피넬이 분리된 분말 입자(즉, 서로 분리되어 존재하는 입자로서)로서 층에 그린 상태로 각각 포함되는 세라믹 소결층 구조체 특성(보호 기능, 높은 전기전도도)에 대하여 바람직하게 증명된다. 비교적 높은 층 두께를 넘어 소결된 세라믹 층 구조체에서 본 발명에 따라 이루어질 수 있는 낮은 다공도는 층의 보호 기능(크롬 증발 최소화, 부식 보호) 및 높은 전기전도도에 대하여 특히 바람직하다. 또한 세라믹 소결층 구조체의 보호 기능은 스피넬이 고체 산화물 연료 전지의 이용 및 산화 작동 대기(operating atmosphere)에 존재하는 높은 온도에서 상호 접속부로부터 제거된 크롬을 함유하는 산화물 화합물(oxide compound)과 반응하고 결합하므로 적어도 부분적으로 영향을 받는다. 상호 접속부 물질에서 방출된 크롬을 위한 차단 효과(barrier effect)를 향상시키는 더 증가된 밀도를 야기하는 크롬은 이후에 관찰되어야 할, 층 구조부 및 상호 접속부 사이 계면 영역에서 화학적으로 결합될 수 있다. 예를 들어 CrO₃는 Mn₂O₃로 MnCr₂O₄가 될 수 있다. 또한 크롬은 상호 접속부의 표면에 직접 인접한 세라믹 층 구조체의 영역에서 Cu, Ni(MnCr)₂O₄에 결합될 수 있다. 화학 반응은 소결을 야기하는 열처리로 및 실제 연료 전지 작동 동안 실행될 수 있다. 화학 반응은 화학 반응이 더 이상 실행되지 않는 포화도(degree of saturation)까지 이루어질 수 있다. 이 때 대응적으로 충분한 두께 및 치밀층(dense layer)은 세라믹 층 구조체에서 상호 접속부의 표면에 형성되고 원치 않는 크롬의 방출을 방지할 수 있다.

층의 제조에 이용된 층(그린 상태) 및/또는 분말 입자가 "적어도" 특정, 명시적으로 언급된 분말 입자(예를 들어, 스피넬 분말 입자, 소결 첨가제 분말 입자 및/또는 페로브스카이트 분말 입자)를 가지는 현재 접속(present connection)에서 언급되며, 상기 언급은 게다가(또한 명시적으로 지명된 분말 입자) 예를 들어 더욱더 분말 입자 및 선택적으로 분말 입자, 추가 재료, 물질 등의 명시적 제한이 없는 경우 이미 차단된 하나(Cr 또는 ZnO)를 제외하고 포함될 수 있는 것을 의미한다. 따라서, 세라믹 소결층 구조체가 "적어도" 특정, 명시적으로 언급된 상(예를 들어, 스피넬상, 페로브스카이트상 및/또는 금속 산화물 상)을 가지며, 세라믹 소결층 구조체가 명시적으로 지명된 상 뿐만 아니라 더 추가 상을 가질 수 있는 것이 현재 접속(present connection)에서 언급된다.

각각의 경우 각각의 재료(여기에서: 스피넬 분말 입자 및 스피넬상)가 적어도 하나의 금속(많은 경우의 적어도 두 금속에서)의 산화 화합물(oxide compound)로 형성되고 스피넬 구조상에 존재하는 것이 "스피넬"로 표현되어야 한다. 여기에서 스피넬의 일반적인 합계 식(sum formula)은 A^s 및 B^s가 각각 금속으로 이용된 스피넬 결정 구조에서 격자 위치(lattice sites)인 A^sB^sO₄일 것이다. 소결 단계 동안 스피넬상의 형성은 스피넬 분말 입자 또는 스피넬상의 스피넬 구조에 소결 첨가제의 금속 산화물을 적어도 부분적으로 형성하는 동안 이루어진다. 스피

넬 분말 입자 및 대응적으로 스피넬상은 필수적으로 정확히 화학양론적이지 않아도 된다. "소결(Sintering)"은 용융 액체상(molten liquid phase)이 층 구조부 내에 형성되는 온도 범위에서 층 구조부의 열 처리로 이 경우에 이해된다. 특히 온도는 고형 몸체 반응(solid body reactions)이 확산 공정을 통해 실행될 수 있도록 매우 높아야 한다. 특히 소결된 세라믹 층 구조체는 명백한 확산 존(diffusion zone)이 세라믹 층 구조체 및 기관(상호 접속부) 사이에 존재하는 사실에 의해 인식될 수 있다.

청구항 제 1항에 주어진 층 구조부의 특징은 층 구조부가 소결 단계가 실행되기 전, 즉 그린 상태로 존재하는 것이다. 보호 기능 및 접착에 대한 우수한 특성은 얻어진 세라믹 소결층으로 층 구조부의 소결 후에만 이루어진다. 세라믹 소결층의 특성은 그린 상태의 층 구조부에 의해 각각 결정적으로 측정된다. 그린 상태의 층 구조부는 처음 대응하는 기관(상호 접속부 및/또는 음극)으로 소결될 수 있고 그린 상태에서 이용될 수 있다. 대안적으로 방출(delivery)은 그린 상태에서 이루어질 수 있으며, 소결 공정 단계는 연료 전지 스택(fuel cell stack) (규칙적으로 다른 제조자에 의해 수행되는)을 형성하기 위해 복수의 음극, 전해질, 양극 및 상호 접속부를 함께 연결한 후에만 이루어진다. 세라믹 소결층 구조체에 대하여 상기 대안이 높은 온도에서 상호 접속부에서 물질, 특히 크롬으로, 즉, 제 1 소결을 하자마자 및 고체 산화물 연료 전지로 이용의 증가 동안 더욱더 향상되는 것을 언급해야 한다.

기관(예를 들어 상호 접속부 위, 그러나 음극 또한 가능한) 위 세라믹 소결층 구조체의 홀드부(hold)(또는 접착부(adhesion))는 소결을 야기하는 열 처리 동안 확산 화합물의 형성으로 이루어진다. 대응 방식으로, 확산 화합물은 함께 연결된 상태에서 소결에 의해 세라믹 층 구조체에 연결되는 세라믹 층 구조체 및 제 2 성분(음극 또는 상호 접속부) 사이에 형성될 수 있다. 상호 접속부로, 확산 화합물의 형성은 그 중에서도 상호 접속부에 포함되고 층 구조의 소결 동안 부분적으로 확산되며, 여기에서 반응하고 화학적으로 결합될 수 있는 크롬의 도움을 받는다. 음극으로, 확산 화합물의 형성은 음극의 물질에 층 구조부의 물질의 적합한 적용으로 조성된다.

(그린 상태의) 층 구조부로부터 얻어진 세라믹 소결층 구조체는 보호층 및/또는 접착층으로서 고려될 수 있다. 보호층으로서 효과를 위하여, 음극 측면에서 상호 접속부의 전체 표면, 바람직하게 플랫(flat)(선택적으로 외곽(contours)을 가지는) 및 선택적으로 상호 접속부의 측 표면은 보호되어야 한다(그린 상태의 층 구조부 및 대응적으로 그린 상태의 층 구조부에서 얻어진 세라믹 소결층). 접착층 기능으로, 상호 접속부의 전후 전도성 접촉면(current-conductive contact surfaces)만 보호될 수 있다. 상호 접속부 및 음극의 판형 형상(plate-like shape), 대응적으로 가능한 관 형상(tubular shape) 또는 굴곡 형상(corrugated shape)이 선호된다. 일반적으로 보호층이자 접착층의 기능을 만족시키는 단일 세라믹 소결층 구조체(single ceramic sintered layer structure)의 제공 또는 보호 및 접착 기능이 서로 보다 위에 배치된 층 화합물의 둘 이상의 부분층을 따라 적어도 부분적으로 분리되는 층 구조부의 제공 가능성이 있다. 전기 전류 전도(electrical current conduction)가 모든 부분층을 통해 상호 접속부 및 음극 사이에서 이루어지기 때문에 가능한 모든 부분층은 우수한 전기전도도를 가져야 한다. 일반적으로 층 구조부는 직접 또는 간접적으로 이미 있는 층에 기관으로서 상호 접속부 또는 음극에 적용될 수 있다. 층 구조부가 기관으로서 상호 접속부에 직접 적용되거나 선택적으로 층 구조부를 형성하는 모든 부분층이 기관으로서 상호 접속부에 보다 위해 적용되는 것이 바람직하다.

추가 개선에 있어서, 층에 포함된 분말 입자는 스피넬 분말 입자 및 소결 첨가제 입자(즉, 금속을 함유하는 추가 물질은 포함되지 않음)에 의해서만(이물질 제외) 형성된다. 이 경우, 소결 첨가제의 금속 산화물이 특히 소결 단계 동안 스피넬 분말 입자 또는 스피넬상의 스피넬 구조에 완전히 형성된다. 따라서 층 구조부의 소결로 얻어진 세라믹 소결층 구조체는 스피넬상(작은 부분을 가지는, 무시해도 좋은 추가상을 제외한)에 의해서만 형성된다. 추가 개선에 있어서, 층에 포함된 분말 입자는 스피넬 분말 입자의 65~90질량%으로 형성될 수 있고, 잔여 부분(remaining portion)은 소결 첨가제 분말 입자에 의해 형성될 수 있다. 추가 개선에 있어서, 소결 첨가제 분말 입자는 대응하는 복수의 금속 Ma에서 각각 하나 이상의 금속 산화물(또는 단일 금속 산화물(singular metal oxides))로 형성될 수 있다. 여기에서 각각의 금속 산화물은 하나의 단일 금속만을 포함하며 추가 금속으로 고체 솔루션을 형성하지 않는 각각의 경우 금속 산화물로서 이해되어야 한다. 특히 각각의 금속 산화물은 분리된 분말 입자로서 각각 존재한다.

추가 개선에 있어서, 층 구조부에 포함된 분말 입자는 바인더(binder)로부터 형성된 홀딩 매트릭스(holding matrix)에 결합될 수 있다. 여기에서 바인더는 함께 (그린 상태의) 층 구조부에서 분말 입자를 유지하기 위해 제공된다. 이 방식으로, 단순히 구성된 적용 공장은 층 구조부의 적용을 위해 이용될 수 있고, 그린 상태의 층 구조부의 처리(handling)가 촉진될 수 있다. 바인더는 소결 단계에서 증발한다. 특히, 임시 유기 바인더(organic temporary binders)는 에틸 셀룰로오스(ethyl cellulose), 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohols),

폴리비닐 부티랄(polyvinyl butyral)과 같이 소결 단계에서 제거되는 바인더로서 적합하다.

추가 개선에 있어서, 층 구조부에 포함된 분말 입자는 크롬(불순물을 제외한)을 포함하지 않는다. 이 방식으로, 세라믹 소결층 구조체에 포함된 화합물, 특히 스피넬상은 초기에 대부분 크롬을 포함하지 않는다. 따라서, 이용 중에 크롬을 포함하고 상호 접촉부로부터 방출되는, 상대적으로 높은 양의 산화 화합물을 이용할 수 있다.

추가 개선에 있어서, 스피넬 분말 입자는 원소 Cu(구리), Ni(니켈), Mn(망간), Co(코발트) 및 Fe(철)로 이루어진 그룹에서 적어도 하나의 금속, 특히 적어도 두 개의 금속의 산화 화합물이다. 여기에서 스피넬은 스피넬 결정 구조에 존재할 수 있는 단일 금속(예를 들어, Mn, Co)의 금속 산화물로, 적어도 두 개의 금속의 금속 산화물에 의해 형성되는 것을 고려해야 한다. 일반적으로, 전이 금속의 금속은 스피넬 분말 입자로 매우 적합하며, 특히 지명된 그룹의 화학 원소로 특히 우수한 결과가 보호 기능 및 전기 전도도로 이루어지며, 상기 화학 원소는 추가적으로 얻는 비용이 저렴하다. 여기에서 적어도 몇몇 지명된 금속 Cu, Ni, Mn, Co 및 Fe는 스피넬 결정 구조의 A^s 격자 위치 및 추가적으로 또는 대안적으로 B^s 격자 위치 둘 다에 각각 결합될(seated) 수 있다. 추가 개선에 있어서, 스피넬 결정 구조의 A^s 격자 위치 및 B^s 격자 위치는 Cu, Ni, Co 및 Fe로 이루어진 그룹의 적어도 두 원소에 의해 50% 이상, 특히 80% 이상(이용가능한 A^s 및 B^s 격자 위치의)을 차지한다. 특히 스피넬 분말 입자의 산화 화합물은 상기 그룹의 금속으로만(불순물을 제외한) 형성된다. 추가 개선에 있어서, As 격자 위치는 Cu 및/또는 Ni가 계속하여 점유하고, Bs 격자 위치는 Mn 및/또는 Fe(불순물을 제거한)에 의해 점유된다. 주어진 바람직한 원소 및 원소의 일부는 세라믹 소결층 구조체의 스피넬상을 위해 똑같이 바람직하다.

추가 개선에 있어서, 소결 첨가제 분말 입자의 금속 산화물은 스피넬 분말 입자의 스피넬 구조로 소결 첨가제의 금속 화합물의 형성이 소결 동안 촉진되도록 선택될 수 있고, 따라서 낮은 다공도는 세라믹 소결층 구조체에서 높은 층 두께를 통해 이루어진다. 즉, 추가 개선에 있어서 소결 첨가제 분말 입자에 포함된 적어도 하나의 금속 Ma가 스피넬 분말 입자의 산화 화합물의 적어도 하나의 금속의 적어도 몇몇, 특히 적어도 두 개의 금속의 적어도 몇몇과 일치하는 것으로 이루어질 수 있다. 이점에서, 특히 스피넬 분말 입자의 산화 화합물에 포함된 모든 금속(불순물을 제외한)은 소결 첨가제 분말 입자에 포함될 수 있다. 특히 소결 첨가제 분말 입자에 포함된 금속 및 스피넬 분말 입자의 금속과 일치하는 금속은 스피넬 분말 입자와 같이 동일한 화학양론적 양비(stoichiometric quantity ratio)로 존재해야 한다. 게다가, 추가적으로 소결 첨가제 분말 입자는 더욱 더 금속을 포함할 수 있다. 추가 개선에 있어서, 그룹 Cu, Ni, Mn, Co 및 Fe로 이루어진 그룹에서 적어도 하나의 금속은 소결 첨가제 분말 입자에 포함되어야 한다. 특히 소결 첨가제 분말 입자는 상기 그룹 금속의 금속 산화물(특히 각각의 금속 산화물)로만(불순물을 제외한) 형성될 수 있다.

추가 개선에 있어서, 층 구조부는 적어도 두 개의 금속의 산화 화합물의 페로브스카이트 분말 입자를 가질 수 있다. 이 점에서 페로브스카이트 분말 입자의 첨가는 층 구조부의 소결로 얻어진 세라믹 소결층 구조체가 스피넬상 뿐만 아니라 페로브스카이트상 및 또한 규칙적으로 금속 산화물 상을 가지는 결과를 가진다. 그런 상태의 층의 페로브스카이트 분말 입자의 제공 및 따라서 세라믹 소결층 구조체의 페로브스카이트의 제공은 규칙적으로 페로브스카이트로 형성된 음극에 우수한 결합을 허용한다. 특히 세라믹 층 구조체 및 음극 사이의 점착 확산 화합물(adhering diffusion compound)의 형성은 촉진된다. 또한, 페로브스카이트는 높은 고유 전기 전도도(specific electrical conductivity)에 의해 특성화된다. 세라믹 소결층 구조체에서 페로브스카이트 일부가 증가(그런 상태의 층 구조부의 페로브스카이트 분말 입자의 대응적으로 높은 일부로 이루어질 수 있는)하므로, 음극 방향의 세라믹 층 구조체의 다공도는 증가할 수 있다. 특히 페로브스카이트 분말 입자의 조성물 및 따라서 페로브스카이트상의 조성물은 음극의 우수한 결합이 촉진되도록 선택될 수 있다. 즉, 특히 음극의 페로브스카이트에 존재하는 동일한 조성물 또는 유사한 조성물이 선택되는 경우이다. 세라믹 소결층 구조체는 추가 개선에 따라 얻어질 수 있고, 일반적으로 보호층 및 접촉층 둘 다로서 이용될 수 있다. 추가 개선에 있어서, 세라믹 소결층 구조체는 접촉층으로서 이용될 수 있다. 특히 음극의 결합은 직접 세라믹 소결층 구조체를 통해 이루어진다.

각각의 경우, "페로브스카이트"는 각각의 물질이 적어도 두 개의 금속의 산화 화합물로 형성되고 페로브스카이트 결정 구조(perovskite crystal structure)로 존재하는 것을 표현하기 위한 것이다. 페로브스카이트의 일반 합계 식(general sum formula)은 $A^pB^pO_3$ 이며, 여기서 A^p 및 B^p 는 각각 금속으로 점유된 페로브스카이트 결정 구조의 각 격자 위치이다. 페로브스카이트 분말 입자 및 대응적으로 페로브스카이트상은 정확히 화학양론적일 필요가 없다. 추가 개선에 있어서, 페로브스카이트 분말 입자 및 페로브스카이트상 둘다는 각각 차아화학양론적 페로브스카이트(hypostoichiometric perovskite)이다. 여기에서, 특히 A^p 격자 위치는 아래에 차지된다(under-

occupied). 따라서, 전기 전도도는 더 증가되고 열 팽창의 적응을 향상시킬 수 있다.

"금속 산화물 상(metal oxide phase)"은 페로브스카이트 분말 입자가 스피넬 분말 입자 및 소결 첨가제 분말 입자 뿐만 아니라 그린 상태의 층 구조부에 포함될 때 형성될 수 있다. 금속 산화물 상은 적어도 몇몇의 스피넬 분말 입자, 몇몇의 소결 첨가제 분말 입자 및 몇몇의 페로브스카이트 분말 입자의 적어도 하나의 반응 생성물에 의해 형성될 수 있다. 세라믹 소결층 구조체 내 금속 산화물 상의 상대 부분 및 금속 산화물 상의 다른 개시 분말 부분은 조성물 및 개시 분말의 상대 부분에 대한 의존도가 크게 달라질 수 있다(금속 산화물 상이 형성되지 않는 경우가 발생할 수 있음). 또한 금속 산화물 상의 결정 구조 및/또는 조성물은 국부적으로 변할 수 있다. 또한 페로브스카이트상 및 금속 산화물 상을 가질 수 있는 세라믹 소결층 구조체의 보호층은 스피넬상 및 금속 산화물 상이 크롬을 포함하는 산화 화합물과 반응하고 화학적으로 결합하며 고체 산화물 연료 전지의 이용 및 산화적 작동 분위기에 존재하는 고온에서 상호 접촉부로부터 방출되므로 적어도 부분적으로 영향을 받는다.

추가 개선에 따라, 페로브스카이트 분말 입자에서(및 따라서 페로브스카이트 상에서), 페로브스카이트 결정 구조의 A^p 격자 위치는 희토류 및/또는 알칼리 토금속 그룹에 속하는 적어도 하나의 금속으로 점유되고, B^p 격자 위치는 전이 금속 그룹에 속하는 적어도 하나의 금속으로 점유된다. 여기에서, 특히 우수한 결과는 A^p 격자 위치가 원소 La, Sr, Ca 및 Y로 이루어진 그룹에서 적어도 하나의 금속으로 점유되고 B^p 격자 위치가 원소 Mn, Cu, Ni 및 Fe로 이루어진 그룹에서 적어도 하나의 금속으로 점유될 때 보호 기능 및 전기 전도도로 이루어질 수 있다.

추가 개선에 있어서, (그린 상태의)층 구조부는 서로 붙어서 형성된 적어도 두 개의 부분에 의해 형성되고, 제 1 부분층은 제 2 부분층보다 페로브스카이트 분말 입자의 하부(lower portion)(특히 부분이 없는(no portion) 또는 거의 부분이 없는)를 가진다. 따라서, 얻어진 세라믹 소결층 구조체 제 1 부분층이 제 2 부분층 보다 페로브스카이트상의 하부를 가지는, 적어도 2개의 부분층을 가진다. 또한 대응하는 방식으로, 증가하는 페로브스카이트 부분을 가지는 둘 이상의 부분층이 제공될 수 있다. 따라서, 페로브스카이트 경사도(perovskite gradient)는 상호 접촉부에 결합된 또는 결합될 부분층이 낮은 페로브스카이트 부분(특히 페로브스카이트 부분이 없는)을 가지고 음극에 결합된 또는 결합될 부분층이 높은 페로브스카이트 부분을 가지도록 세라믹 소결층 구조체에서 이루어질 수 있다. 때문에 다공도 경사도(porosity gradient)는 상호 접촉부 영역의 낮은 다공도에서 음극 영역의 높은 다공도로 이루어질 수 있다. 이러한 방식으로, 제 1 부분층은 제공되는 보호 기능 및 열 팽창계수로 상호 접촉부에 이상적으로 적용될 수 있다. 음극에 결합되는 부분층은 물질 특성, 열 팽창 계수 및 확산 화합물의 우수한 형성으로 음극에 이상적으로 적용될 수 있다. 또한, 가능한 연속되는 상기 특성의 우수한 변환은 복수의 부분층에서 이루어질 수 있다. 바람직하게 상호 접촉부에 직접 결합된 부분층은 음극 측에서 상호 접촉부의 전체 표면을 보호한다. 제공은 위에서 형성되고 상호 접촉부의 전기 전도성 접촉면만 보호하는 접촉층으로서 제공될 수 있는 적어도 하나의 부분층으로 구성될 수 있다.

세라믹 소결층 구조체에서 다른 상의 부분 및 화학양론(stoichiometry)은 그린 상태의 층 구조부로 개시 분말의 양 비 및 화학양론의 영향을 받을 수 있다. 특히 스피넬상 및 페로브스카이트상의 부분은 그린 상태의 층 구조부 내 스피넬 개시 분말 및 페로브스카이트 개시 분말의 양비와 매우 일치할 수 있다. 또한 스피넬상의 화학양론은 스피넬 분말 입자의 화학양론과 매우 일치할 수 있고, 페로브스카이트상의 화학양론은 페로브스카이트 분말 입자의 화학양론에 매우 일치할 수 있다. 즉, 소결 동안 발행하는 확산 공정 및 고체 몸체 반응(solid body reactions) 때문에 소결 첨가제 분말 입자의 부분이 스피넬상에 형성되며 스피넬 분말 입자 및 페로브스카이트 분말 입자의 소결 첨가제 분말 입자의 부분이 금속 산화물 상 또는 금속 산화물 상에 형성되거나 상기 부분이 이러한 금속 산화물로 형성되는 것은 부분 및 화학양론 둘 다로 이루어질 수 있다. 추가 개선에 있어서, 층 구조부에 포함된 분말 입자는 적어도 스피넬 분말 입자의 65~95.8질량% 부분, 소결 첨가제 분말 입자의 4~19질량% 부분 및 페로브스카이트 분말 입자의 0.1~6질량% 부분에 의해 제 1 부분층의 영역에 형성된다. 특히 얻어질 수 있는 세라믹 소결층 구조체는 특히 조성물 범위가 크롬에 대한 보호 기능에 대하여 바람직하기 때문에 보호층을 형성할 수 있다. 상호 접촉부 및 음극 사이 층 구조부는 일반적으로, 그러나 독점적으로 보호층 및 접촉층으로서 둘 다로 이용될 수 있다. 특히, 페로브스카이트 분말 입자는 부분층에 포함되어선 안된다.

추가 개선에 있어서, 층에 포함된 분말 입자는 적어도 페로브스카이트 분말 입자의 50~99.8질량% 부분, 스피넬 분말 입자의 0.1~45질량% 부분 및 소결 첨가제 분말 입자의 0.1~45질량%의 부분에 의해 제 2 부분층의 영역에서 형성된다. 특히 이로부터 얻어진 세라믹 소결층 구조체는 특히 상기 조성물 범위가 가능한 우수한 음극의 접합에 대하여 바람직하기 때문에 접촉층을 형성할 수 있다. 상호 접촉부 및 음극 사이의 층은 일반적으로, 그러나 독점적으로 보호층 및 접촉층 둘 다로서 이용될 수 있다.

본 발명에 따른 층 구조부를 이용하여 제조된 세라믹 소결층 구조체(ceramic sintered layer structure)는 적어도 하나의 스핀넬상(spinel phase)을 가진다. 게다가, 두께는 적어도 국부적으로(층 길이로) 적어도 $10\mu\text{m}$ 로 관찰되며(각각 적어도 하나의 섹션(section)에서), $\leq 25 \text{ vol.}\%$, 특히 $\leq 20 \text{ vol.}\%$ 의 다공도는 적어도 $10\mu\text{m}$ 의 두께를 통해 관찰된다. 여기에서 영역은 상호 접속부의 표면에 직접 인접한다. 특히 세라믹 소결층 구조체는 그린 상태로 존재하는 진술한 층 구조부의 소결에 의해 얻어질 수 있고, 상기 층 구조부는 위에 기술된 하나 이상의 추가 개선 및/또는 변형(variant)에 따라 선택적으로 형성될 수 있다. 위에 기술된대로, 특히 세라믹 소결층 구조체는 세라믹 소결층 구조체의 우수한 보호 기능 및 우수한 전기 전도도에 의해 특성화된다. 특히 $\leq 25\%$ 의 다공도를 가지는 적어도 $10\mu\text{m}$ 의 세라믹 소결층 구조체의 두께는 처음 대응적으로 층 두께가 고려되는 소결 공정 때문에 층의 부피 감소로 그린 상태에서 적용되므로 이루어질 수 있다. 세라믹 소결층 구조체의 제조의 세부 사항은 세라믹 소결층 구조체에 대하여 아래에 설명된 제조 공정 뿐 아니라 그린 상태의 층 구조부 위의 통로에서 얻어질 수 있다.

추가 개선에 있어서, 세라믹 소결층 구조체는 적어도 국부적으로 $10\mu\text{m}$ 의 두께를 가져야하며, 적어도 $10\mu\text{m}$ 의 두께를 통해 $\leq 15 \text{ vol.}\%$, 특히 $\leq 10 \text{ vol.}\%$ 의 다공도를 가져야한다. 특히 낮은 다공도는 본 발명에 따른 세라믹 소결층 구조체, 특히 기관(예를 들어, 상호 접속부)의 계면(interface)에 직접 인접한 고도 영역(height region) 또는 두께 영역에서 발생해야한다.

절대적으로 세라믹 소결층 구조체가 전체 크기를 통해 불균일한 두께를 가지는 것은 불필요하다. 특히 두께의 변화는 세라믹 층 구조체가 울퉁불퉁한 표면 윤곽을 가지는 기관에 적용될 때 발생할 수 있다. 특히 세라믹 층 구조체의 두께는 전체 영역을 통해 $\leq 800\mu\text{m}$, 바람직하게 $\leq 100\mu\text{m}$ 이어야 한다. 추가 개선에 있어서, 세라믹 층 구조체는 $20\sim 70\mu\text{m}$, 특히 $20\sim 50\mu\text{m}$ 의 두께를 가져야하며, 여기서 두께 영역(thickness regions)은 적어도 전기 전도성 접촉면의 영역에 존재해야한다. 특히 두께 영역은 전체 층 크기를 통해 계속 존재해야 한다. 특히 상술한 두께 영역에서, 적어도 다공도는 적어도 $10\mu\text{m}$ 의 두께를 통해, $\leq 25 \text{ vol.}\%$, 특히 $\leq 20 \text{ vol.}\%$ (국부적으로 또는 바람직하게 전체 층 크기를 통해)로 관찰되어야 한다. 각각의 가스가 전도되는 전기 전도성 접촉면 사이 영역에서, 특히 증가된 부분 사이에서 형성된 오목부(recesses)에서, 선택적으로 두께는 또한 전후 전도성 접촉면의 영역에서보다 더 적을 수 있거나 대안적으로 더 높을(적용 과정에 의존하여) 수 있다. 특히 주어진 영역 내 층 구조부는 세라믹 층 구조체에 의한 우수한 보호 기능의 보장, 세라믹 층 구조체의 강건성(robustness) 및 또는 세라믹 층 구조체의 제조에 대하여 바람직하다. 층 두께는 각각의 개시 분말의 서스펜션(suspension) 또는 페이스트(paste)가 제조되고 이후 기관에 적용되므로 안전한 공정 및 저렴한 비용으로 단순하게 제조될 수 있다.

본 발명에 따라 형성된 세라믹 소결층 구조체로, 작은 평균 공경(pore diameter)은 종래의 세라믹 소결층과 대조적으로 이루어진다. 주어진 최대 다공도(maximum porosities)의 대안에 있어서, 세라믹 소결층 구조체는 적어도 부분적으로 및 적어도 $10\mu\text{m}$ 의 두께를 통해 $\leq 1\mu\text{m}$, 특히 $\leq 0.8\mu\text{m}$ 의 평균 공경을 가진다. 이러한 방식으로 얻어진 세라믹 소결층 구조체는 매우 조밀할 수 있고, 또한 여기에 포함된 결정자(crystallites)는 상대적으로 작을 수 있다. 다공도는 보호 기능 및 전기 전도도에 대하여 특히 바람직하다.

또한, 본 발명에 따른 세라믹 소결층 구조체에서, 스핀넬상의 작은 평균 입경(grain size)은 종래의 세라믹 소결층과 비교로 이루어질 수 있다. 추가 개선에 있어서, 스핀넬상은 적어도 부분적으로 세라믹 소결층 구조체에서(세라믹 소결층으로) 및 적어도 $10\mu\text{m}$ 의 두께를 통해 $\leq 2\mu\text{m}$, 특히 $\leq 1.5\mu\text{m}$ 의 평균 입경을 가질 수 있다. 스핀넬상의 미세-결정체(fine-crystalline)는 세라믹 소결층 구조체의 보호 기능 및 전기전도도에 대하여 바람직하다.

추가 개선에 있어서, 세라믹 소결층 구조체는 적어도 $10\mu\text{m}$ 에 이르는 전체 층 두께를 통해 $\leq 25\text{vol.}\%$, 특히 $\leq 20\text{vol.}\%$ 의 다공도를 가진다. 또한 추가 개선에 있어서, 스핀넬상의 평균 공경 및/또는 평균 입경에 대하여 상술한 특성은 적어도 $10\mu\text{m}$ 의 전체 층 두께를 통해 각각 관찰될 수 있다. 추가 개선에 있어서, 스핀넬상의 다공도, 평균 공경 및/또는 평균 입경의 특성은 세라믹 소결층의 전체 층 크기를 통해 존재할 수 있다. 세라믹 소결층 구조체가 두개 이상의 부분층을 가지는 경우(아래 상세하게 기술될), 위에 주어진 스핀넬상의 다공도, 평균 공경 및/또는 평균 입경의 특성은 적어도 매우 적은 부분을 가지거나 또는 적어도 거의 페로브스카이트상이 없는 제 1 부분층에 존재한다. 다공도를 측정하기 위해 이용될 수 있는 각각의 측정 과정에서, 평균 공경 및 평균 입경은 아래에, 부분적으로 도 7 및 도 8에 설명될 것이다.

추가 개선에 있어서, 스핀넬상의 화학식 $0 = x_s = 1.0$, $0.8 = y_s = 1.2$ and $0.0 = z_s = 1$ 인 $(\text{Cu}_{x_s}\text{Ni}_{1-x_s})_{y_s}(\text{Mn}_{1-z_s}\text{Fe}_{z_s})_2\text{O}_4$ 에 따라 형성될 수 있다; 0. 다음의 조건은 만족될 수 있다: $0.5 = x_s = 0.9$, $0.8 = y_s = 1.2$ and

0.0 = z_s = 0.5.

추가 개선에 있어서, 그린 상태의 층을 위해 이용되는 스피넬 분말 입자의 조성물은 주어진 추가 조성물 범위 내, 특히 주어진 좁은 조성물 범위 내에 있어야한다.

이용된 페로브스카이트상은 화학식 $(Ln^{p}_{1-xp}E^{p}_{xp})_{1-zp}M^{p}O_{3-\delta}$ 에 따라 비 화학양론적 페로브스카이트로부터 형성되어야하며, 상기 화학식에서 Ln^p 는 희토류 그룹에 속하는(그룹 Y, La에서) 적어도 하나의 금속이며, E^p 는 알칼리 토금속 그룹에 속하는(특히 그룹 Ca, Sr에서) 적어도 하나의 금속이고, M^p 는 전이 금속의 그룹에 속하는(특히 그룹 Mn, Cu, Ni, Co 및 Fe에서) 적어도 하나의 금속이다. 여기서 " δ "는 페로브스카이트 결정 구조의 Bp 격자 위치 및 선택적으로 또한 Ap 격자 위치의 균형을 야기하는 결정 위치에서 산소 공공(oxygen vacancies)을 나타낸다.

스린 상태에서 층 구조부를 위해 이용되는 페로브스카이트 분말 입자의 조성물은 주어진 조성물 범위 내에 있어야한다.

추가 개선에 있어서, 세라믹 소결층 구조체는 적어도 하나의 금속 산화물 상(metal oxide phase)을 가질 수 있다. 금속 산화물 상은 위에 지면된 스피넬상(spinel phase) 및 위에 지명된 페로브스카이트상(perovskite phase)에서 결정학적으로 구별될 수 있는 상(phase)이다. 특히, 금속 산화물 상은 일반적으로 희토류(rare earths), 알칼리 토금속(alkaline earth metals) 및 전이 금속(transition metals)로 이루어진 그룹에서 금속을 가질 수 있는 금속 산화물의 고용체(solid solution)에 의해 형성된다. 특히 고용체(solid solution)는 소결 첨가제에 포함된 금속 M^a 의 적어도 두개의 금속, 특히 소결 첨가제에 포함된 금속 M^a 의 모든 금속의 금속 산화물을 포함한다. 즉, 금속 산화물 상 자체는 개시 분말의 조성물 및 부분에 의존하여 하나 이상의 결정학적 상(crystallographic phase)을 가질 수 있다. 즉, 금속 산화물 상의 각 결정학적 상은 적어도 두 개의 금속의 금속 산화물의 고용체에 의해 형성된다. 그래서, 일반적으로 금속 산화물 상의 상은 페로브스카이트 결정 구조(perovskite crystal structure) 또는 스피넬 결정 구조(spinel crystal structure)를 포함한다. 그러나, 금속 산화물 상이 "페로브스카이트상" 및 "스피넬상"과 다른 금속 조성물을 포함하기 때문에, 금속 산화물 상은 "페로브스카이트상" 및 "스피넬상"으로서 설계된 상으로부터 결정학적으로 구별될 수 있다. 즉 "페로브스카이트상"은 결정 구조 및 조성물에 대한 페로브스카이트 분말 입자에 의해 대체로 특징화된다. 따라서, "스피넬상"은 결정 구조 및 조성물에 대한 스피넬 분말 입자에 의해 대체로 특징화된다. 즉, "적어도 두 개의 금속의 금속 산화물의 고용체"는 혼합된 산화 화합물이 균일한 결정학적 상을 형성하도록 적어도 두 개의 금속의 원자가 대응하는 혼합 산화 화합물(mixed oxide compound)과 함께 혼합되도록 이해된다.

추가 개선에 있어서, 금속 산화물은 $0 = x_a = 0.1$, $0 = y_a = 0.05$, $(z_{a1}+z_{a2}+z_{a3}) = 1$ and $(z_{a4}+z_{a5}) = 1$ 인 화학식 $((Ln^{a}_{0.1.5})_{1-x_a}(E^{a}_{0})_{x_a})_{y_a}-(CuO)_{z_{a1}}-(NiO)_{z_{a2}}-(CoO)_{z_{a3}}-(Fe_2O_3)_{z_{a4}}-(Mn_2O_3)_{0.5y_a+z_{a5}}$ 에 따라 형성될 수 있고, 상기 화학식에서 Ln^a 는 희토류 그룹에 속하는 적어도 하나의 금속이며 E^a 는 알칼리 토금속의 그룹에 속하는 적어도 하나의 금속이다. 특히 Ln^a 및 E^a 는 금속 산화물 상의 페로브스카이트 분말 입자로부터 형성된다. 특히 Ln^a 및 E^a 는 그룹 La, Y, Ca, Sr의 원소이다. 즉 괄호(parentheses)에 주어진 각각의 금속 산화물이 각각의 금속 산화물(및 따라서 각각의, 구별 가능한 결정학적 상)로 존재하지 않으나 금속 산화물이 추가 금속의 적어도 하나의 추가 금속 산화물로 고용체를 각각 형성하는 각각의 괄호 사이의 방식(dashes)에 의해 표현된다. 즉, 정확히 하나 또는 복수의 결정학적 상은 적어도 두 개의 금속의 금속 산화물의 고용체를 각각 형성하는 화학식 내에 발생할 수 있다.

세라믹 소결층 구조체가 두 개 이상의 상을 포함하는 경우, 바람직하게 상의 결정자(crystallites)는 세라믹 소결층 구조체 내에 미세하게 및 대체로 통계적으로 분포된다.

추가 개선에 있어서, 세라믹 소결층 구조체는 제 1 부분층 보다 페로브스카이트 높은 부분(higher portion)을 가지는 제 2 부분층으로 서로 붙어서 형성된 적어도 두 개의 부분층에 의해 형성되며 즉 높은 다공도를 가질 수 있다. 본 발명에 따른, 두개의 부분층을 가지는 세라믹 층 구조체의 측정은 페로브스카이트상을 가지는 제 2 부분층이 규칙적으로 적어도 페로브스카이트상을 가지지 않는 제 1 부분층의 다공도의 범위에 있는 것을 나타낸다. 그러나, 제 2 부분층의 다공도는 상호 접촉부에 증명하는 측면에 있는 제 1 부분층보다 높아야한다. 특히 제 2 부분층의 다공도는 $\leq 50\text{vol.}\%$ 이어야한다. 제 1 부분층에서, 특히 스피넬상의 부분은 $90\sim 99.8\text{vol.}\%$, 금속 산화물 상의 부분은 $0.1\sim 5\text{vol.}\%$ 및 페로브스카이트상의 부분은 $0.1\sim 5\text{vol.}\%$ 이다. 제 2 부분층에서, 특히 스피넬상의 부분은 $0.1\sim 50\text{vol.}\%$, 금속 산화물 상의 부분은 $0.1\sim 5\text{vol.}\%$ 및 페로브스카이트상의 부분은

50~99.8vol.%이다. 또한 제 2 부분층 또는 제 3 부분층은 선택적으로 페로브스카이트상에 의해서만 형성될 수 있다. 이러한 제 3 부분층은 음극의 표면에 직접 접촉할 수 있고 음극 표면에 연결될 수 있다.

다른 상의 각각의 부피 부분을 측정하기 위해 이용될 수 있는 측정 과정은 아래에 설명될 것이다.

추가 개선에 있어서, 세라믹 소결층 구조체는 850℃의 온도에서 적어도 25S/m(S: 지멘스(Siemens))dm 전기 전도도를 가질 수 있다. 참고 사항은 측정 과정에 대한 도 6의 설명으로 이루어진다.

다음의 단계는 제조에서 수행될 수 있다:

A) 분말 입자 및 액체의 페이스트(paste)를 제조하며; 상기 분말 입자는 적어도 스피넬 분말 입자 및 소결 첨가제 분말 입자를 포함하고, 상기 소결 첨가제는 적어도 하나의 금속 Ma의 금속 산화물로 형성되며, 다음에 지명된 적어도 하나의 산화물 NiO, CuO, CoO_x 및 MnO_x이 포함되고; 및

B) 고체 산화물 연료 전지의 상호 접속부 또는 음극으로 형성된 기관에 층로서 페이스트를 적용한다;

C) A) 및 B) 단계를 반복하고; 작은 부분 및 추가적으로 페로브스카이트 분말 입자를 가지는 적어도 하나의 스피넬 분말 입자 및 소결 첨가제 분말 입자의 분말 입자는 제 2 부분층을 형성하기 위해 페이스트에 포함된다.

방법 단계는 성공적으로 감소되는 스피넬 및 소결 첨가제 부분 및 성공적으로 증가되는 페로브스카이트 부분으로 여러번 반복된다.

그린 상태의 층 구조부가 제조될 수 있다.

제조에서, 그린 강도(green strength)의 층 구조부는 층 구조부를 이용하여 세라믹 소결층 구조체를 얻기 위해 열 처리로 소결된다.

제조 과정은 그린 상태의 층 구조부 및 세라믹 소결층 구조체 둘 다 쉽게 제조될 수 있고 비용이 저렴한 장점을 가진다. 페이스트(또는 서스펜션(suspension))의 제조를 통해, 개시 분말은 단순히 처리되며 기관에 층 형태(layer form)로 적용될 수 있다. 높은 볼륨(high volumes)에서 제조가 가능하다. 실질적으로 폐기 분말(powder waste)은 제조 과정에서 발생하지 않는다. 제조 과정을 이용하여 제조된 세라믹 소결층 구조체는 보호 기능 및 전기 전도도에 대하여 우수한 특성을 가진다.

추가 개선에 있어서, 소결 단계는 적어도 상호 접속부, (그린 상태의)층 구조부 및 음극을 함께 연결한 후, 특히 고체 산화물 연료 전지(복수의 각각의 셀의)의 전체 스택(total stack)을 연결한 후 이루어질 수 있다. 이러한 방식에서, 음극에 상호 접속부의 연결 및 층 구조부의 소결은 제조 효율 및 에너지 소모에 대하여 바람직한 하나의 단계로 이루어진다. 대안의 추가 개선에 있어서, 소결 단계는 기관, 특히 상호 접속부만 층 구조부와 함께 소결되므로 분리되어 이루어질 수 있다. 추가 개선에 있어서, 선택적으로 높은 소결 온도가 이용될 수 있다.

특히 페이스트의 제조를 위해 이용된 분말 입자(스피넬 분말 입자, 소결 첨가제 분말 입자 및 선택적으로 페로브스카이트 분말 입자)는 0~10 μ m, 특히 1.5~3.5 μ m의 평균 입경(mean grain size)을 가진다. 액체(liquid)는 용매(예를 들어, 물, 에탄올, 등.) 및/또는 바인더(binder)에 의해 형성될 수 있다. 층로서 페이스트의 적용 후(즉, 단계 B)), 추가적으로 건조 단계는 이용된 용매 및/또는 바인더에 의존하여 약간 증가된 온도(예를 들어, 50~150℃의 온도)에서 수행될 수 있는 건조 단계로 액체 성분(특히 용매)을 증발시키기 위해 이루어진다. 때문에 얻어진 층 구조부는 특히 바인더가 이용될 때 다루어질 수 있고, 특히 압축될 수 있고, 운반될 수 있고, 등. 상대적으로 문제가 없다. 선택적으로, 소결 단계 전, 위에 설명한 대로 개시 분말의 다른 조성물 및/또는 부분을 가질 수 있는 복수의 부분층이 적용될 수 있다. 즉, 건조 단계는 각각의 부분층의 모든 적용 후 수행될 수 있다.

추가 개선에 있어서, 습식 분말 분무 공정은 층로서 페이스트의 적용을 위해 이용될 수 있다(즉, 단계 B)). 즉, 특히 액체 페이스트는 노즐을 이용하여 미세하게 원자화되고(압축 공기(compressed air)를 공급하는 동안), 각각의 기관(상호 접속부 및/또는 음극)에 적용된다. 층로서 페이스트의 적용이 매우 쉽게 또는 비용이 저렴하게 달성될 수 있는 대안의 과정은 예를 들어 스크린 프린팅 공정(screen printing processes), 기관의 딥 코팅(dip coating), 롤 코팅(roll coating) 및 탬포프린트 공정(tampoprint processes)이다.

저-소결 조성물(low-sintering composition)은 (그린 상태의)층 구조부저 소결 개시 분말의 본 발명에 따른 선택에 의해 이루어질 수 있다. 특히 음극 및 상호 접속부 사이에서 물질 연속성을 가지는 접속은 층 구조부를 통해 700~950℃의 소결 온도에서 미리 이루어질 수 있다. 특히 소결 온도의 적합한 범위는 700~1100℃이다.

800~1050℃의 온도가 바람직하다. 소결은 1~20시간, 특히 1~5시간을 통해 상기 온도 범위에서 수행되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0072]

본 발명의 추가 이점 및 기능은 다음의 구체예의 기술 및 개시된 도면에 관하여 야기된다.

도 1은 도식 형상으로, 예를 들어 예시 2에 따라 제조될 수 있는 층 구조부이다;

도 2는 판형 상호 접속부(plate-shaped interconnect)의 부분적인 도식도이다;

도 3은 상대적인 설명으로서 단면도(cross-section)에서 상호 접속부에 적용된 세라믹 소결층 구조체의 전자 주사 현미경 이미지(scanning electron microscope image)이다;

도 4는 본 발명의 구체예에 있어서 본 발명에 따른 세라믹 소결층 구조체의 구조의 도식적 표현(schematic representation)이다;

도 5는 단면도(cross-section)에서 상호 접속부에 적용된 본 발명에 따른 세라믹 소결층의 제 1 부분층의 구체예의 전자 주사 현미경 이미지(SEM 이미지)이다;

도 6은 단면도에서 본 발명에 따른 세라믹 소결층 구조체 예시의 제 2 부분층 구체예의 SEM 이미지이다;

도 7은 세라믹 소결층의 다른 조성물의 전기전도도가 온도에 의존하는 것을 보여주는 도식(diagram)이다;

도 8은 측정 과정의 설명을 위한 본 발명에 따른 세라믹 층 구조체 예시의 SEM 이미지이며; 및

도 9는 측정 과정의 설명을 위하여 도 7에 나타난 SEM 이미지의 그레이 스케일 스펙트럼(gray scale spectrum)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0073]

도 2에서, 직사각형에 가까운 형성을 가지는 판형 상호 접속부(plate-shaped interconnect, 2)의 부분을 도식적으로 나타낸다. 상호 접속부(interconnect, 2)의 하나의 표면(14.1)은 음극(미도시)의 이용으로 연결되며, 다른 표면은 양극(미도시)에 연결된다. 음극측(cathode side) 및 양극측(anode side)에서 가스 공급은 각각의 경우 양극측이 양 측에서 서로 병렬로 있고 완전한 웹(webs, 10)에 의해 서로 분리되는 채널(channels, 8)을 가지므로 상호 접속부(2)에서 이루어진다. 즉, 실질적으로 음극측 표면(14.1)의 채널(8)은 양극측 표면(16)의 채널(8)에 수직으로 연장된다. 나타난 상호 접속부(2)의 구조에서, 전류 전도성 접촉 표면(current-conductive contact surfaces)은 사이에 배치된 층을 통해 복수의 연료 전지의 스택을 서로 연결한 후 음극 또는 양극에 연결되는 웹(10)의 상부 표면(top surface)에 의해(및 선택적으로 마진(margin)을 형성하는 다소 넓은 웹(14)의 상부 표면(12)의 표면의 일부 또는 전체에 의해) 형성된다. 지금까지 설명된대로, 바람직하게 층 구조부는 산화 분위기(oxidizing atmosphere)의 이용으로 노출되는, 음극측(채널(8), 웹(10), 상부 표면(12), 등)에서 상호 접속부(2)의 전체 표면을 보호한다. 선택적으로, 상호 접속부(2)의 측표면(side surfaces, 15) 또한 보호될 수 있다.

[0074]

접촉층으로서만 이용된 층로, 대조적으로 상부 표면(12)만을 보호하는데 충분하다. 나타난 완전한 웹(throughgoing webs, 10)의 대안으로, 다른 외곽이 분리된 웹(segmented webs), 노브(knobs) 또는 증진된 다른 부분과 같은 각각의 표면(14.1, 16)을 넘어 각각의 가스를 분포하기 위해 상호 접속부(2)의 표면(14.1, 16)에 이용될 수 있는 것은 도 2에 언급된다.

[0075]

비교를 위해 도 3에서, 상호 접속부(2)에 적용된 세라믹 소결층(ceramic sintered layer, 18)의 SEM 이미지는 단면도에 나타낸다. 본 발명에 따른 세라믹 소결층 구조체(ceramic sintered layer structure)와 대조적으로, Cu-Ni-Mn 스피넬(구리 니켈 망간 스피넬(copper nickel manganese spinel))의 스피넬 분말 입자만 그린 상태에 관련된 층에 개시 분말로서 세라믹 소결층(18)을 제조하기 위해 이용된다. 층(18)의 소결에 의해 얻어진 세라믹 소결층(18)은 주요 부분(predominant portion)으로서 스피넬상 및 작은 부분으로서 망간을 포함하는 산화 화합물(oxide compound)의 2차 산화물상(secondary oxide phase)을 가진다.

[0076]

도 3을 참조하여 인식할 수 있는 대로, 비교적 얇고, 직접 상호 접속부(2)의 계면(interface, 20)에 매우 밀접된(즉, 낮은 다공도) 섹션/영역(22)을 가진다. 섹션/영역(22)는 매우 높은 다공도를 두꺼운 비교적 얇은 섹션/영역(24)에 인접한다.

[0077]

본 발명의 구체예에 따른 세라믹 소결 층 구조부(26)의 구조는 도 4의 단면도에 도식적으로 나타낸다.

- [0078] 즉, 세라믹 소결층(26)의 상세한 SEM 이미지는 도 6 및 도 6에 나타낸다. 세라믹 층 구조체(26)는 서로 붙어서 형성된 두 개의 부분층(4, 5)에 의해 형성된다. 제 1 부분층(28)은 상호 접속부(2)에 직접 적용되고, 산화 분위기로 노출되는 음극 측에서 전체 표면을 통해 상호 접속부(2)를 보호한다. 제 2 부분층(5)는 제 1 부분층(4)에 적용되고 상호 접속부의 전류 전도성 접촉 표면(예를 들어 상호 접속부(2)의 웹의 상부 표면)만 보호한다. 제 2 부분층(5)는 접촉층으로 제공된다.
- [0079] 상호 접속부(2)는 적어도 90질량% 크롬의 부분을 가지는 크롬 기반의 합금으로 형성된다. 음극(3)은 페로브스카이트 결정 구조를 가지는 란타늄 스트론튬 망가나이트(lanthanum strontium manganite; LSM)에서 형성된다. 제 1 부분층(4)을 제조하기 위해, 각각 다음의 금속 산화물의 Cu-Ni-Mn 스피넬의 스피넬 분말 입자(spinel powder particles) 및 소결 첨가제 분말 입자(sintering additive powder particles)는 개시 분말: CuO, NiO, Mn₂O₃로 이용된다. 페이스트(paste)는 층로서 상호 접속부(2)에 적용되는 개시 분말(바인더(binder) 및 용매(solvent)와 혼합한)로부터 제조되고 건조된다. Cu-Ni-Mn 스피넬의 스피넬 분말 입자, La-Sr-Mn의 페로브스카이트 분말 입자(란타늄 스트론튬 망간 페로브스카이트(lanthanum strontium manganese perovskite)) 및 Co₃O₄의 소결 첨가제 분말 입자는 제 2 부분층(5)을 제조하기 위해 개시 분말로 이용된다. 페이스트는 층로서 상호 접속부(2)에 적용되는 개시 분말(바인더(binder) 및 용매(solvent)와 혼합한)로부터 제조되고 건조된다. 음극(3)은 그런 상태의 층(layer)에 적용되고 950℃의 공기 분위기(air atmosphere)에서 소결된다.
- [0080] 도 4에서, 상호 접속부(2)에 적용된 세라믹 소결층 구조체(26)의 SEM 이미지는 제 1 부분층(4)을 상부 섹션(upper section)에만 나타내고 상호 접속부(2)을 하부 섹션(lower section)에만 나타낸 도 4 내의 단면도에 나타낸다. 세라믹 소결 제 1 부분층(ceramic sintered first part layer, 4)은 스피넬상(불순물로 존재할 가능성이 있는 추가 상(phases)을 제외한)에 의해서만 형성된다. 제 1 부분층은 상호 접속부(2)의 경계면에서 직접 매우 밀집된(즉, 매우 낮은 다공도를 가지는) 섹션/영역(38)을 가지며, 상기 섹션/영역은 상호 접속부(2)에 우수한 물질 연속성을 확립한다. 도 3에 나타난 대응하는 섹션/영역(22)보다 비교적 얇고, 상대적으로 얇은 섹션/영역(38)은 30μm이상의 다공도를 가지는 상대적으로 두꺼운 섹션(40)에 인접하고, 마찬가지로 약 섹션/영역(38)만큼 낮으며 도 3에 나타난 대응 섹션/영역(24)보다 더 낮은 다공도를 가진다. 이러한 특성은 제 1 부분층(4)의 보호 기능 및 전기 전도도 둘다에 대하여 바람직하다. 도 6에서, 세라믹 소결층 구조체(26)의 제 2 부분층(5)의 SEM 이미지를 나타낸다. 또한 제 2부분층은 스피넬 상 뿐 아니라 페로브스카이트상 및 금속 산화물상을 가진다. 제 2 부분층은 제 1 부분층보다 약간 높은 다공도를 가진다. 음극(3)에 세라믹 소결층 구조체(26)의 우수한 물질 적용 및 우수한 결합은 페로브스카이트상에 의해 가능하다.
- [0081] 음극 물질에 따라, 음극 물질에 완전히 또는 많이 대응하는 페로브스카이트상이 세라믹 소결층 구조체(26)에 형성되도록 다른 페로브스카이트는 그런 상태에 있는 본 발명에 따른 층 구조부에, 특히 음극(3)에 직접 인접한 부분층에 페로브스카이트 분말 입자로서 첨가될 수 있다. 공통 음극 물질은 예를 들어, 각각 페로브스카이트 결정 구조(perovskite crystal structure)를 가지는 란타늄 스트론튬 망가나이트(lanthanum strontium manganite; LSM), 란타늄 스트론튬 코발타이트(lanthanum strontium cobaltite; LSC), 란타늄 스트론튬 코발트 페라이트(lanthanum strontium cobalt ferrite; LSCF)이다. 따라서 상기 물질은 페로브스카이트 분말 입자(perovskite powder particles)로서 음극(3)에 인접한 층(또는 부분층)에 첨가될 수 있다.
- [0082] 도 7에서, 다른 소결층 구조부 조성물의 전기전도도가 온도에 의존하는 것을 나타낸다. 즉, 값 " $1000/\text{temperature}(1000/\text{온도})$ "은 단위[K⁻¹]에서 낮아지는 스케일(lower scale)로 x축에 입력되며, 온도는 단위 ℃에서 증가하는 스케일로 입력된다. 단위 S/cm(S: 지멘스(Siemens))에서 전도도 σ 는 y축에 입력된다. 각각의 조성물을 가지는 층은 전도도 측정을 위한 샘플(samples)로서 절연체(insulator)로 제조되고, 전도도는 4-지점 측정(four-point measurement)으로 측정된다. 4개의 접촉은 샘플이 각각 4개의 접촉점 주변에 백금 권선(platinum wire wound)을 가지므로 형성되고, 샘플에 접촉은 접촉 제제(예를 들어, 골드 페이스트(gold paste))에 의해 강화된다. (42)로 설계된 측정 곡선은 Cu-Ni-Mn-Fe 스피넬의 스피넬 상으로 형성되고 1050℃에서 3시간 동안 소결된, 본 발명에 따른 스크린-프린트 세라믹 소결층(screen-printed ceramic sintered layer)에서 측정된다. (44)로 설계된 측정 곡선은 Cu-Ni-Mn-Fe 스피넬의 스피넬상에 의해 형성되고 950℃에서 3시간 동안 소결된, 본 발명에 따른 스크린-프린트 세라믹 소결층 구조체에서 측정된다. 여기에서 전기 전도도는 1050℃에서 소결된 샘플 보다 다소 작다. 즉, 소결 온도는 적어도 상호 접속부, 음극 및 선택적으로 연료 전지의 추가 원소를 더 포함하는 조립된 스택(assembled stack)에서 층 구조부가 소결될 때 규칙적으로 950℃로 제한되는 것이 고려되어야한다. (46)으로 설계된 측정 곡선은 Cu-Ni-Mn-Fe 스피넬의 스피넬상, La-Sr-Mn 페로브스카이트의 페로브스카이트상 및 금속 산화물상에 의해 형성되고 950℃에서 3시간 동안 소결된, 본 발명에 따른 스크

린 프린트 세라믹 소결층 구조체에서 측정된다. (48)로 설계된 측정 곡선은 1050℃에서 3시간 동안 소결되고 Cu-Ni-Mn 스피넬의 스피넬 상의 우세한 부분 및 망간을 포함하는 산화 화합물의 2차 산화물상의 작은 부분을 포함하는 스크린 프린트 세라믹 소결 비교층(screen-printed ceramic sintered comparison layer)에서 측정된다. (50)으로 설계된 측정 곡선은 950℃에서 3시간 동안 소결되고 La-Sr-Mn 페로브스카이트의 페로브스카이트 상에서 형성되는 스크린 프린트 세라믹 소결층에서 측정된다.

[0083] 도 7에서 나타낸대로, (48) 및 (50)으로 설계된 측정 곡선의 전기전도도는 각각의 경우 본 발명에 따른 층 구조부로 보다 많이 열등하다.

[0084] 본 발명에 따른 층 구조부의 제조를 위한 구체예는 아래에 설명될 것이다.

[0085] 예시 1:

[0086] 조성물 $\text{Cu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 및 1.5~3.5 μm 의 평균 입자 크기를 가지는 30g의 스피넬 분말은 에탄올 용액(ethanolic solution)에서 1.520g의 CuO, 0.9516g의 NiO 및 5.0283g의 Mn_2O_3 (소결 첨가제 분말) 뿐만 아니라 조성물 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 및 1.5~3.5 μm 의 평균 입자 크기를 가지는 1.935g의 페로브스카이트 분말과 혼합되고, 그 후 롤러 벤치(roller bench) 또는 유성형 볼 밀(planetary ball mill)로 균질화된다. 균질 분말(homogeneous powder)은 건조되고 스크리닝(screened)된다. 스크리닝 분말(screened powder)은 에틸 셀룰로오스가 바인더로서 미리 첨가되는 테르피네올(terpineol)을 포함하는 용매와 혼합되며 이후에 점성이 높고 페이스트가 유동가능(flowable)하도록 3중 롤러로 균질화(three-piece roller)된다. 페이스트는 스크린 프린팅 또는 마스크 프린팅(mask printing) 또는 롤 코팅(roll coating)과 같은 후막 기술(thick film technology)로 상호 접속부의 적어도 하나의 접촉 웹(contact webs)(전류 전도성 접촉면)에 적용된다. 그러나, 접촉 웹 및 가스 채널이 코팅되는 상호 접속부(2)의 완전한 코팅은 바람직하다. 또한 구성요소 에지(component edges)의 코팅은 각각의 경우에 편리할 수 있다. 요구 사항에 따라, 층 두께는 20~50 μm 이 될 수 있다. 100℃에서 건조되는 동안, 테르피네올(terpineol)을 포함하는 용매는 증발하고, 분말 입자 및 결합제 에틸 셀룰로오스의 제 1 부분층(그린 상태)이 형성될 수 있다.

[0087] 곧이어 제 2 부분층(5)는 제 1 부분층(4) 위에 형성된다. 제 2 부분층을 형성하기 위하여, 조성물 $\text{Cu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 및 1.5~3.5 μm 의 평균 입자 크기를 가지는 30g의 스피넬 분말은 제 1 부분층(4)에 대하여 기술된대로 페이스트를 제조하기 위해 0.41g의 CuO, 0.02g의 NiO 및 0.135g의 Mn_2O_3 (소결 첨가제 분말) 뿐만 아니라 조성물 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 및 1.5~3.5 μm 의 평균 입자 크기를 가지는 45.5g의 페로브스카이트 분말로 이용된다. 제 1 부분층과 같이 제 2 부분층(5)은 음극 또는 선택적으로 음극(3)의 표면에 형성될 수 있다.

[0088] 층 구조부(26)의 소결(sintering)은 상호 접속부 생성(interconnect production)의 단부(end) 또는 스택 어셈블리(stack assembly)(스택(stack)과 함께 연결된)의 구조 내 필요 조건에 의존하여 이루어질 수 있다.

[0089] 예시 2:

[0090] $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-x}$, $\text{Cu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 및 금속 산화물 (CuO, Mn_2O_3 , NiO, Co_3O_4)은 개시 물질로 이용된다. 제 1 부분층(4)의 제조를 위하여, 조성물 $\text{Cu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 및 1.5~3.5 μm 의 평균 입자 크기를 가지는 30g의 스피넬 분말은 에탄올 용액(ethanolic solution)에서 1.008g의 CuO, 0.631g의 NiO 및 2.234g의 Mn_2O_3 와 혼합되고, 그 후 롤러 벤치(roller bench) 또는 유성형 볼 밀(planetary ball mill)로 균질화된다. 균질 분말(homogeneous powder)은 건조되고 스크리닝(screened)된다. 스크리닝 분말(screened powder)은 에틸 셀룰로오스가 바인더로서 미리 첨가되는 테르피네올(terpineol)을 포함하는 용매와 혼합되며 이후에 점성이 높고 페이스트가 유동가능(flowable)하도록 3중 롤러로 균질화(three-piece roller)된다. 페이스트는 스크린 프린팅 또는 마스크 프린팅(mask printing) 또는 롤 코팅(roll coating)과 같은 후막 기술(thick film technology)로 상호 접속부의 적어도 하나의 접촉 웹(contact webs)(전류 전도성 접촉면)에 적용된다. 그러나, 접촉 웹 및 가스 채널이 코팅되는 상호 접속부(2)의 완전한 코팅은 바람직하다. 코팅에 따라, 층 두께는 20~200 μm 이어야 한다.

[0091] 제 2 부분층(5)을 제조하기 위하여, 조성물 $\text{Cu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 를 가지는(1.5~3.5 μm 의 평균 입자 크기를 가지는) 20g

의 스피넬 분말은 에탄올 용액(ethanolic solution)에서 24.5335g의 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-x}$ 및 2.42g의 Co_3O_4 와 혼합되고, 그 후 롤러 벤치(roller bench) 또는 유성형 볼 밀(planetary ball mill)로 균질화된다. 균질 분말(homogeneous powder)은 건조되고 스크리닝(screened)된다. 스크리닝 분말(screened powder)은 에틸 셀룰로오스가 바인더로서 미리 첨가되는 테르피네올(terpineol)을 포함하는 용매와 혼합되며 이후에 점성이 높고 페이스트가 유동가능(flowable)하도록 3중 롤러로 균질화(three-piece roller)된다.

[0092] 페이스트는 스크린 프린팅 또는 마스크 프린팅(mask printing) 또는 롤 코팅(roll coating)과 같은 후막 기술(thick film technology)로 연료 전지의 음극에 적용된다. 그러나, 완전한 코팅은 바람직하다. 바람직하게 층 두께는 코팅에 따라 20~100 μm 의 범위에 있다. 이러한 층 구조부(10)는 두 개의 부분층(4,5)으로 도식적으로 도 1에 나타낸다.

[0093] 층 구조부(1)의 건조 후, 제조된 상호접속판(interconnect plates) 및 코팅된 연료 전지는 스택(stack)을 형성하기 위해 교대로 조립된다. 가스 공급 장치로 금속판에 삽입 후, 스택은 2~6시간 동안 800~950 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게 930 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열되고, 이후 이용을 위해 준비된다.

[0094] 다음에서, 측정 과정은 다공도, 평균 공경, 세라믹 소결층의 각각의 상의 부분 및 세라믹 소결층 구조체의 스피넬 상의 평균 입경(mean grain size)을 측정하기 위해 설명될 것이다. 특히 측정 과정은 각각 주어진 범위 데이터 및 한계값을 이용할 수 있다. 첫째, 모든 측정 과정을 위해 이용될 수 있는 샘플 제조가 기술된다. 이러한 목적을 위하여, 본 발명에 따른 세라믹 소결층 구조체로 각각 코팅된 상호 접속부의 단면 연마 영역(cross-section polished areas)은 세라믹 소결층 표면에 수직으로(및 층 표면(layer plane)에 수직으로) 제조된다. 이러한 목적을 위해, 단편(pieces)은 다이아몬드 실톱(diamond wire saw)을 이용하여 상호 접속부의 밖으로 잘라지고, 상기 단편은 삽입 수단(embedding means)(예를 들어 에폭시 수지)로 고정되고 경화(hardening)(연속적으로 각각 미세한 샌드 페이퍼(finer sand paper)를 이용하여) 후 갈아진다. 그 후, 샘플은 연마 서스펜션(polish suspension)을 이용하여 연마되고, 마지막으로 전기분해로 연마된다. 매우 얇은 금 박막(gold film)은 SEM에서 이후의 분석을 위해 스퍼터링 공정(sputtering process)을 통해 적용되고, 전기 전도성 지표면(electrically conductive ground surface)이 생성된다.

[0095] 다음에서, 측정 과정은 세라믹 소결층 구조체 내 각각의 상(vol.%로)의 부분을 측정하기 위해 기술될 것이다. 측정은 결정학적 구조가 각각의 결정자(crystallites)의 국부적으로 및 매우 바람직한 적응을 측정할 수 있는 EBSD 분석(EBSD: 전자 후방산란 회절법(electron backscatter diffraction))을 이용하여 이루어진다. 측정을 위하여, 샘플의 이미지는 EBSD 검출기(현재의 경우 이용된 SEM: 자이스(Zeiss)의 "울트라 플러스(Ultra Plus) 55"로 고해상도 전자 주사 현미경(SEM)으로 얻어진다. 샘플의 이미지를 얻기 위하여, 샘플은 주요 전자빔(primary electron beam)보다 낮게 70 $^{\circ}\text{C}$ 의 틸트각(tilt angle)으로 위치한다. 몇몇의 전자(electrons)는 샘플과 상호작용의 과정에서 회절된다. EBSD 검출기는 전자를 기록하며 회절 이미지(diffraction image)를 나타낸다. 예기되는 결정학적 상은 저장되는 각각의 상에 대하여 가능한 회절 이미지로 데이터베이스(database)에서 선택된다. 이런 방식으로, 결정학적 상 및 매우 바람직한 적응은 데이터베이스와 비교에 의해 샘플의 각 측정점에 할당될 수 있다. 세라믹 소결층 구조체에서 상의 맵(map)은 검출(probe)의 분석에 의해 제조된다. 각각의 상의 표면 부분은 입체학적 공정(stereological processes)을 이용하여 이미지로부터 측정될 수 있다. 기공은 각각의 상의 표면 부분의 측정에서 고려되지 않는다. 동시에 측정된 상의 표면 부분은 상기 상의 vol.%로 부분에 대응한다.

[0096] 세라믹 소결층 구조체의 스피넬 상의 평균 입경을 측정하기 위한 측정 과정은 위에 설명한 동일한 환경(각각의 상의 부분을 측정하기 위한 측정 과정에 대한) 및 선택적으로 동일한 SEM 이미지를 이용하여 수행된다. 측정을 위해, 스피넬 상이 존재하는 SEM 이미지의 영역만 측정된다. 상기 영역 내 스피넬 상의 평균 입경 측정은 ASTM E112-96에 따라 소프트웨어 모듈(software module) "QX-Grain"을 이용하여 수행된다.

[0097] 다음에 있어서, 측정 과정은 세라믹 소결층 구조체의 다공도 및 평균 공경을 측정하기 위해 도 7 및 도 8에 설명된다. SEM 이미지는 이용되는 위에 주어진 SEM 및 BSE 검출기(BSE: 후방 산란 전자(backscattered electrons))(BSE 검출기 또는 4 상한 고리 검출기(4-quadrant ring detector)로 검사될 샘플을 촬영한다. 이용된 설정은 약 150 μm 의 수평 이미지 에지(horizontal image edge)를 야기하는 0 $^{\circ}$ 의 틸트각(Tilt angle), 20kv의 가속 전압(acceleration voltage), 약 10mm의 작동 거리(working distance) 및 1000배의 배율(1000-fold magnification)이다. 즉, 특정 값(special value)은 매우 우수한 이미지 선명도(image sharpness)에 놓인다. SEM 이미지에서 광도(brightness) 및 대조(contrast)의 설정 및 임계값(threshold value)의 고정은 다공도 및 평균 공경의 측정 매개변수(measurement parameters)의 실질적인 영향을 받는다. 매개변수의 설정은 다음에 설

명되는 대로 이루어진다. 실질적으로 SEM 이미지는 나타낸대로, 예를 들어 본 발명에 따라 얻어진 세라믹 소결층 구조체의 도 8에 나타낸 SEM이미지에 대하여 층 바로 밑에 위치한 금속 기관 및 층 위에 위치한 내장 수단(embedding means)의 동일한 부분을 포함한다. 광도 및 대조는 전체 그레이 스케일 스펙트럼(gray scale spectrum)이 이상적으로 256 스텝(steps)으로 이용되도록 선택된다. 즉, 실질적으로 가우시안 커브 피크(Gaussian curve peak) - S - 가 세라믹 소결층 구조체의 코팅 물질(coating material)에 의해 형성되고, 높은 그레이 스케일 범위(높은 광도에 대응)에서 두 개의 피크 - M - 가 금속 기관(여기에서: 상호 접촉부)에 의해 형성되며 강도 - P - 가 내장 수단으로 가득찬 기공(적어도 부분적으로) 및 세라믹 소결층 구조체 위에 제공된 내장 수단에 의해 임계값 - SW - 아래에 있는 도 9를 참조하여 볼 수 있다. 전체 SEM 이미지의 평균 그레이 단계값(mean gray stage value)은 항상 수행되는 측정에서 150~200, 규칙적으로 170~190의 좁은 범위 내에 있다.

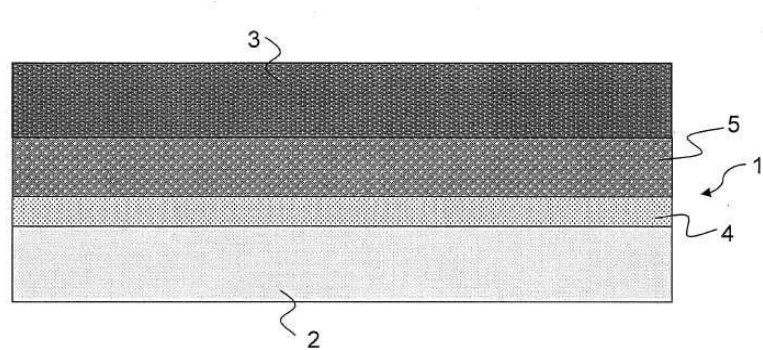
[0098] 다음의 순서는 임계값(threshold value)의 위치를 측정하기 위해 이용된다. 가우시안 커브는 가우시안 커브가 도 9(즉, 밝은 그레이 단계(brighter gray stages)의 측면)의 오른쪽에 배치된 강도 분포의 측면(flank)에 적합(또는 적응)하도록 코팅 물질의 강도 분포 - S - 에 배치된다. 도 9에서 볼 수 있듯이, 코팅 물질의 강도 분포 - S - 의 좌측면(left flank)(어두운 그레이 단계의 측면에 대응)은 비대칭이며 우측면(right flank) 보다 런아웃(run-out)에서 높은 강도 값을 따른다. 우측면(right flank)에서 증가되는 강도는 미리 각각의 층에 포함된 기공에 의해 야기된다. 따라서, 임계값(threshold value) - SW - 는 코팅 물질에 의해 야기된 강도 부분이 아닌 기공에 의해 야기된 좌측면의 비대칭이 다공도 및 평균 공경을 측정하기 위해 고려되도록 측정된다. 임계값 - SW - 는 가우시안 커브가 위에 언급한 대로 코팅 물질의 강도 분포 - S - 의 최대 값의 적어도 0.5%가 좌측면의 측면에 떨어지는 코팅 물질의 강도 분포로 배치되도록 코팅 물질의 강도 분포 - S -의 좌측면에 배치된다. 임계값 - SW - 아래의 그레이 스케일을 가지는(즉, 임계값보다 어두운), 측정된 측정 표면 내 모든 영역은 기공으로 확인되며 임계값 - SW -의 측정에 의해 다공도(및 평균 공경)를 측정하기 위해 이용된다. 즉 임계값은 개별적으로 각 SEM 이미지를 얻기 위해 고정되어야 한다. 규칙적으로 직사각형인 측정된 측정 표면은 SEM 이미지에서 세라믹 소결층 구조체에 의해 보호된 영역 내에 완전히 배치된다. 측정 표면은 특히 SEM 이미지의 전체 폭(즉, 150 μ m)을 포함한다. 측정 표면의 높이는 다공도 또는 평균 공경(또는 다른 매개변수)이 측정되는 영역 높이에 대응한다. 예를 들어, 상기 높이가 세라믹 소결층 구조체가 적어도 10 μ m의 두께를 통해 각각의 극한값(limit value) 아래의 다공도 및 평균 공경을 가지든지 아니든지 측정되는 경우, 측정되는 측정 표면은 특히 10 μ m의 높이를 가질 수 있으며(또는 약간 더), 체크(check)는 특성이 세라믹 소결층 구조체 내 적어도 하나의 높이 섹션(height section) 또는 두께 섹션(thickness section)에 존재하든지 세라믹 소결층 구조체의 다른 높이 또는 두께 영역에서 측정되는 측정 표면의 배치에 의해 만들어질 수 있다. SEM 이미지는 각각의 경우 입체학적 방법(stereological methods)(이용된 소프트웨어(software): "Leica QWin")을 이용하여 측정되는 측정 표면 내에서 정량적으로 측정된다.

[0099] 다공도(porosity)를 측정하는 측정 과정에 있어서, 부분적으로 측정되는 측정 표면 내에만 있는 기공이 고려된다. 측정되는 전체 측정 표면에 관련된 기공의 표면 부분은 다공도 측정의 진행 내에서 측정된다. 동시에 상기 표면 부분은 vol.%의 다공도에 대응한다. 평균 공경(mean pore diameter)의 측정은 ASTM E112-96에 따라 소프트웨어 모듈 "QX-Grain"을 이용하여 수행된다.

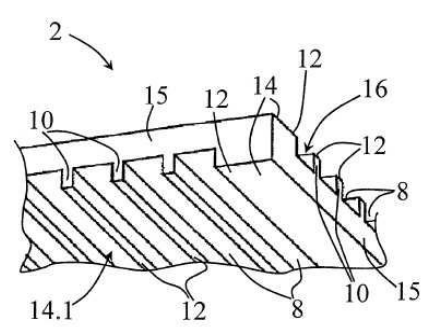
[0100]

도면

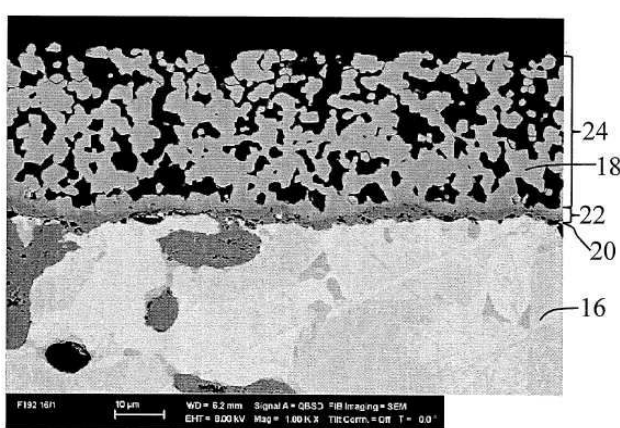
도면1



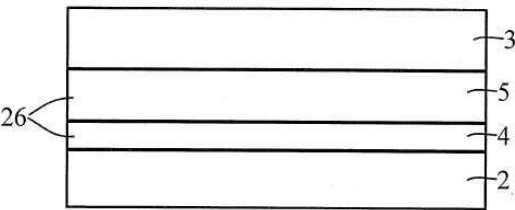
도면2



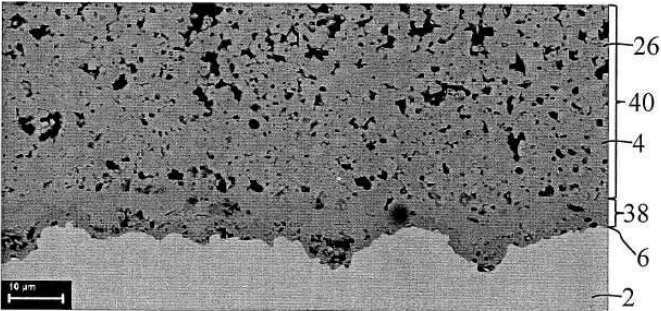
도면3



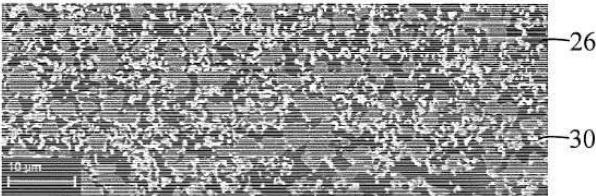
도면4



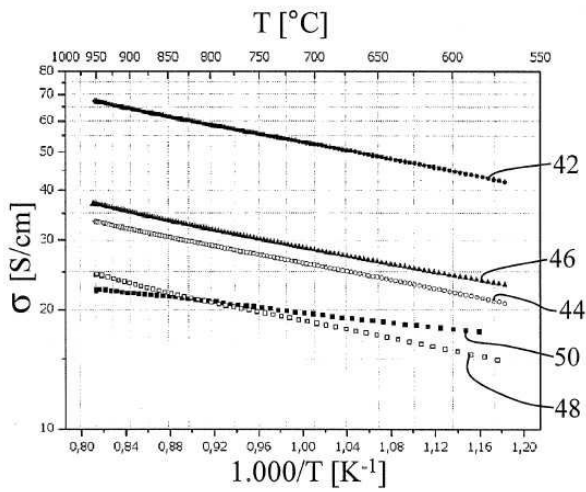
도면5



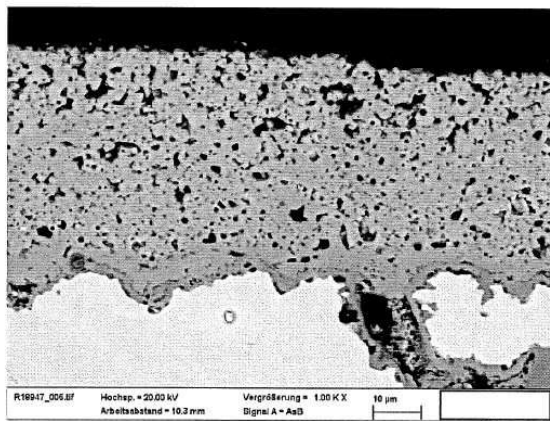
도면6



도면7



도면8



도면9

