



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0005818
(43) 공개일자 2011년01월19일

(51) Int. Cl.

H01M 8/12 (2006.01) *H01M 8/24* (2006.01)
H01M 8/02 (2006.01) *H01M 4/86* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7023597

(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년06월12일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년10월22일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/066737

(87) 국제공개번호 WO 2009/128849
국제공개일자 2009년10월22일

(30) 우선권주장

61/046,313 2008년04월18일 미국(US)

(71) 출원인

더 리전트 오브 더 유니버시티 오브 캘리포니아
미국 94607-5200 캘리포니아주 오클랜드 플랭크린
스트리트 1111 12층

(72) 발명자

터커, 마이클, 씨.

미국, 캘리포니아 94702, 베클리, 베클리 웨이
1415

자콥슨, 크랙, 피.

미국, 캘리포니아 94556, 모라가, 타프 드라이브
132

(74) 대리인

장명구

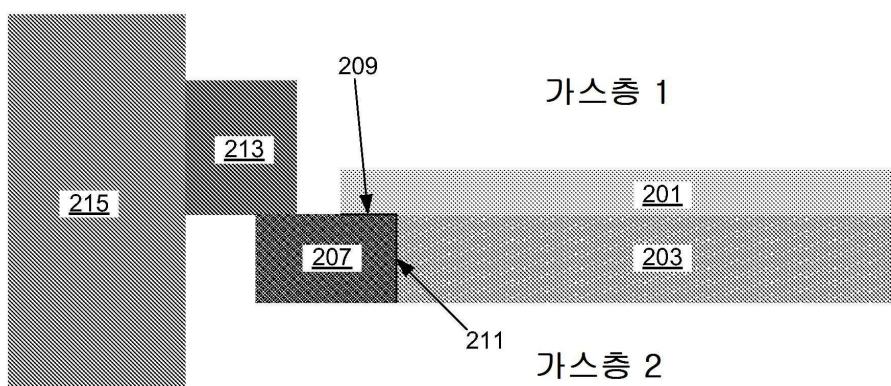
전체 청구항 수 : 총 60 항

(54) 고온 전기화학적 장치를 위한 일체형 밀봉재

(57) 요 약

본 발명은 일체형 밀봉재를 갖는 전기화학적 장치 구조물과 상기 구조물을 제작하기 위한 방법을 제공한다. 본 발명의 다양한 실시예에 따라, 상기 구조물은 얇고 지지되는 전해질 막을 포함하며, 이때, 전해질이 지지부에 대해 밀봉된다. 제작 동안, 지지부의 외곽부가 자체 밀봉(self seal)된다. 그 후, 상기 외곽부는, 가령, 외측 밀봉재를 통해, 다기관이나 그 밖의 다른 장치에 대해 독립적으로 밀봉될 수 있다. 다양한 실시예에 따르면, 상기 외측 밀봉재는 전해질과 접촉하지 않으며, 이로 인해서, 전해질에 대한 밀봉에 의해 발생하는 밀봉 물질과 밀봉 방법에 대한 제약이 사라진다.

대 표 도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

전기화학적 장치 구조물에 있어서, 상기 장치 구조물은

치밀성 전해질과,

상기 치밀성 전해질에 의해 분리되어 있는 제 1 전극과 제 2 전극,

치밀성 지지 영역과 다공성 지지 영역을 포함하는 지지부

를 포함하며,

상기 치밀성 지지 영역과 다공성 지지 영역은 치밀성 지지부/다공성 지지부의 경계부를 공유하고 서로 동일한 타입의 물질을 가지며,

상기 치밀성 전해질은 상기 치밀성 지지 영역의 일부분 또는 전체 상에 배치되어, 전해질/치밀성 지지부의 경계부를 형성하며,

상기 전해질/치밀성 지지부의 경계부와 치밀성 지지부/다공성 지지부의 경계부는 제 1 전극과 제 2 전극 사이에 기밀 밀봉재(gas tight seal)를 형성하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 타입의 물질은 금속과 서멧(cermet) 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 치밀성 지지 영역에 연결되는 외측 밀봉 부재

를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 외측 밀봉 부재는 치밀성 전해질과 물리적으로 접촉하지 않는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 5

제 3 항에 있어서, 상기 외측 밀봉 부재는 치밀성 지지부와 금속 하우징 사이에, 또는 치밀성 지지부와 다기관(manifold) 사이에 배치되는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 6

제 3 항에 있어서, 상기 치밀성 지지부는 금속 하우징 또는 금속 부재에 끼워 맞춰지며, 상기 금속 하우징 또는 금속 부재는 치밀성 전해질과 물리적으로 접촉하지 않는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 치밀성 지지 영역은 장치와 전류 또는 전압을 교환하기 위한 전기 접속점을 제공하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 다공성 전극 중 하나는 다공성 지지 영역을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,
다공성 지지 영역과 치밀성 전해질 사이에 배치되는 세라믹 또는 서멧 중간층
을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 다공성 전극 중 하나는 상기 중간층을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 상기 중간층은 치밀성 지지부/다공성 지지부의 경계부에 걸쳐 있는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 12

제 10 항에 있어서, 상기 중간층은 치밀성 지지 영역과 물리적으로 접촉하지 않는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 13

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 치밀성 지지부/다공성 지지부의 경계부는 치밀성 영역과 다공성 영역 간 경계면(sharp boundary)을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 14

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 치밀성 지지부/다공성 지지부의 경계부는 점진적 기공 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 15

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전기화학적 장치는 평판형 구조물(planar structure)인 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 16

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전기화학적 장치는 관형 구조물(tubular structure)인 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 17

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 치밀성 전해질은 치밀성 지지 영역과 다공성 지지 영역을 잇도록 배치되는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 18

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 치밀성 전해질은 안정화 지르코니아인 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 19

제 18 항에 있어서, 상기 치밀성 전해질은 이트리아-안정화 지르코니아(ytrria-stabilized zirconia)인 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 20

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 치밀성 지지 영역과 다공성 지지 영역은 서로 동일한 물질을 포

함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 21

제 20 항에 있어서, 상기 치밀성 지지 영역과 상기 다공성 지지 영역은 폐라이트 스테인리스강을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 22

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 치밀성 지지 영역은 지지부의 단부 또는 외곽부에 위치하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 23

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전기화학적 장치는 고체 산화물 연료 전지인 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 24

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전해질과 치밀성지지 영역은 상호소결(cosinter)되는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 25

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다공성 지지 영역과 상기 치밀성 지지 영역은 상호소결(cosinter)되는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 26

전기화학적 장치 구조물을 제작하는 방법에 있어서, 상기 장치 구조물은, 치밀성 지지 영역 및 다공성 지지 영역을 갖는 지지부와, 전해질과 치밀성 지지 영역 사이에 하나 이상의 일체형 기밀 밀봉재(integrated gas-tight seal)를 포함하며, 상기 방법은

소결되면 치밀성 지지 영역과 다공성 지지 영역이 형성되도록 구성된 지지 구조물 성형체(green body)를 제공하는 단계와,

상기 지지 구조물 성형체의 일부분 또는 전체를, 전해질 물질 성형체로 코팅하는 단계와,
이웃하는 다공성 지지 영역과 치밀성 지지 영역을 갖는 지지부가 형성되고, 치밀성 지지 영역과 전해질은 가스 불투과성(gas impermeable)이 되게 하고, 전해질/치밀성 지지 영역의 경계부에서 일체형 기밀 밀봉재(integrated gas-tight seal)가 형성되도록, 지지 구조물 성형체와 전해질 물질 성형체를 상호소결(cosinter)하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물을 제작하는 방법.

청구항 27

제 26 항에 있어서,

상기 지지 구조물 성형체의 일부분 또는 전체를 전해질 물질 성형체로 코팅하는 단계 전에, 지지 구조물 성형체의 일부분 또는 전체 상에 중간층 물질 성형체를 증착하는 단계

를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물을 제작하는 방법.

청구항 28

제 26 항에 있어서,

치밀성 지지 영역을, 외측 금속 밀봉재, 또는 하우징, 또는 다기관, 또는 끼움부재(fitting)로 부착하여, 상기 밀봉재, 또는 하우징, 또는 다기관, 또는 끼움부재가 전해질과 접촉하지 않게 하는 단계

를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물을 제작하는 방법.

청구항 29

제 26 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 있어서, 치밀성 지지 영역과 다공성 지지 영역은 동일한 타입의 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물을 제작하는 방법.

청구항 30

제 29 항에 있어서, 상기 타입의 물질은 금속과 서멧(cermet) 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물을 제작하는 방법.

청구항 31

제 26 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 치밀성 지지 영역과 다공성 지지 영역은 서로 동일한 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물을 제작하는 방법.

청구항 32

제 26 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 치밀성 지지 영역과 상기 다공성 지지 영역은 금속성인 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물을 제작하는 방법.

청구항 33

제 32 항에 있어서, 상기 치밀성 지지 영역과 상기 다공성 지지 영역은 페라이트 스테인리스강을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물을 제작하는 방법.

청구항 34

제 33 항에 있어서, 상기 치밀성 지지 영역과 상기 다공성 지지 영역은 구리 1-20wt%를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물을 제작하는 방법.

청구항 35

제 26 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 있어서, 지지 구조물 성형체를 제공하는 단계는 페라이트 스테인리스 강과 구리 물질을 포함하는 성형체를 제공하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물을 제작하는 방법.

청구항 36

전기화학적 장치 구조물에 있어서, 상기 장치 구조물은

치밀성 전해질과,

상기 치밀성 전해질에 의해 분리되는 제 1 전극과 제 2 전극과,

치밀성 지지 영역과 다공성 지지 영역

을 포함하며,

상기 다공성 지지 영역은 치밀성 지지 영역과 접촉상태로 상호소결(cosinter)되어 가스 불침투성 전해질/치밀성 지지부의 경계부를 형성하고,

전해질/치밀성 지지부의 경계부와 치밀성 지지부/다공성 지지부의 경계부는 제 1 전극과 제 2 전극 사이에서 기밀 밀봉재(gas tight seal)를 형성하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 37

제 36 항에 있어서, 상기 다공성 지지 영역과 치밀성 지지 영역은 동일한 타입의 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 38

제 36 항에 있어서, 상기 타입의 물질은 금속과 서멧(cermet) 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 전기화학적

장치 구조물.

청구항 39

제 36 항 내지 제 38 항 중 어느 한 항에 있어서,
치밀성 지지 영역에 연결되는 외측 밀봉 부재
를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 40

제 39 항에 있어서, 상기 외측 밀봉 부재는 치밀성 전해질과 물리적으로 접촉하지 않는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 41

제 39 항 또는 제 40 항에 있어서, 상기 외측 밀봉 부재는 치밀성 지지부와 금속 하우징 사이에, 또는 치밀성 지지부와 다기관 사이에 배치되는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 42

제 36 항 내지 제 38 항 중 어느 한 항에 있어서, 치밀성 지지부는 금속 하우징, 또는 금속 부재에 끼워 맞춰지며, 상기 금속 하우징 또는 금속 부재는 치밀성 전해질과 물리적으로 접촉하지 않는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 43

제 36 항 내지 제 38 항 중 어느 한 항에 있어서, 치밀성 지지 영역은 장치와 전류나 전압을 교환하기 위한 전기 접속점을 제공하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 44

제 36 항 내지 제 38 항 중 어느 한 항에 있어서, 다공성 전극 중 하나는 다공성 지지 영역을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 45

제 36 항 내지 제 38 항 중 어느 한 항에 있어서,
다공성 지지 영역과 치밀성 전해질 사이에 놓이는 세라믹 또는 서멧 중간층
을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 46

제 44 항에 있어서, 다공성 전극 중 하나는 중간층을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 47

제 44 항에 있어서, 상기 중간층은 치밀성 지지 영역과 물리적으로 접촉하지 않는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 48

제 36 항 내지 제 38 항 중 어느 한 항에 있어서, 치밀성 지지부/다공성 지지부의 경계부는 치밀성 영역과 다공성 영역 간의 경계면(sharp boundary)을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 49

제 36 항 내지 제 38 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 치밀성 지지부/다공성 지지부의 경계부는 점진적 기공 구조(graded pore structure)를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 50

제 36 항 내지 제 38 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전기화학적 장치는 평판형 구조물(planar structure)인 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 51

제 36 항 내지 제 38 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전기화학적 장치는 관형 구조물(tubular structure)인 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 52

제 36 항 내지 제 38 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 치밀성 전해질은 치밀성 지지 영역과 다공성 지지 영역을 잇도록 배치되는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 53

제 36 항 내지 제 38 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 치밀성 전해질은 안정화 지르코니아인 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 54

제 53 항에 있어서, 상기 치밀성 전해질은 이트리아-안정화 지르코니아(ytrria-stabilized zirconia)인 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 55

제 36 항 내지 제 38 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 치밀성 지지 영역과 다공성 지지 영역은 서로 동일한 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 56

제 54 항에 있어서, 상기 치밀성 지지 영역과 상기 다공성 지지 영역은 페라이트 스테인리스강을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 57

제 36 항 내지 제 38 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 치밀성 지지 영역은 지지부의 단부 또는 외곽부에 위치하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 58

제 36 항 내지 제 38 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전기화학적 장치는 고체 산화물 연료 전지인 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 59

제 36 항 내지 제 38 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 치밀성 지지 영역과 다공성 지지 영역 중 하나 이상이 구리를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

청구항 60

제 36 항 내지 제 38 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 치밀성 지지 영역과 다공성 지지 영역 중 하나 이상은 페라이트 스테인리스강과 구리를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 장치 구조물.

명세서**기술분야**

본 발명은 로렌스 버클리 국립 연구소의 관리와 운영을 위해 미국 에너지부에 의해 캘리포니아 대학 이사회와 맺어진 계약 DE-AC02-05CH11231에 의한 정부 지원 하에서 만들어졌다. 미국 정부는 본 발명에 대한 특정 권리를

갖는다.

[0002] 본 발명은 고온 전기화학적 장치(가령, 고체 산화물 연료 전지)의 밀봉(sealing)에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 고체-상태 전기화학적 장치는 2개의 다공성 전극(즉, 애노드와 캐소드)과 상기 전극들 사이에 놓이는 치밀성 고체 전해질 막을 포함하는 전지이다. 전형적인 산화물 연료 전지의 경우, 연료와 산화제의 혼합을 막기 위해, 폐쇄 시스템에서 따로 따로, 애노드는 연료에 노출되고 캐소드는 산화제에 노출된다.

[0004] 폐쇄 시스템을 밀봉하고 혼합을 막기 위해 외측 밀봉재가 사용된다. 어떠한 우세한 밀봉 기술도 존재하지 않지만, 예를 들어, 납땜 밀봉(braze seal), 압착 밀봉(compressive seal), 유리 밀봉(glass seal)이 있다. 장치의 배출부에서 연료와 산화제 흐름의 혼합을 허용하는 밀봉재 없는 설계도 개발되고 있지만, 산화제와 연료의 혼합은 일반적으로 바람직하지 않다. 납땜 밀봉의 장기 성능은 입증되지 않았다. 덧붙여, 납땜 밀봉의 비용은 높을 수 있으며, 전해질의 열팽창계수(CTE)에 일치하도록 납땜 밀봉재의 열팽창계수가 수정되어야 한다. 압착 밀봉재는 일반적으로 마이카(mica)로 만들어지며, 높은 누설률(leak rate)을 보여주고, 열약한 열 순환(thermal cycling) 능력을 갖는다. 유리 밀봉재는 밀봉되는 표면과 반응할 수 있으며, 또한 형편없는 열 순환 능력을 가질 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 일체형 밀봉재를 갖는 전기화학적 장치 구조물과 상기 구조물을 제작하기 위한 방법을 제공한다. 본 발명의 다양한 실시예에 따라, 상기 구조물은 얇고 지지되는 전해질 막을 포함하며, 이때, 전해질이 지지부에 대해 밀봉된다. 제작 동안, 지지부의 외곽부가 자체 밀봉(self seal)된다. 그 후, 상기 외곽부는, 가령, 외측 밀봉재를 통해, 다기관이나 그 밖의 다른 장치에 대해 독립적으로 밀봉될 수 있다. 다양한 실시예에 따르면, 상기 외측 밀봉재는 전해질과 접촉하지 않으며, 이로 인해서, 전해질에 대한 밀봉에 의해 발생하는 밀봉 물질과 밀봉 방법에 대한 제약이 사라진다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 하나의 양태는 일체형 밀봉재를 갖는 전기화학적 장치 구조물에 관한 것이다. 상기 장치 구조물은 치밀성 전해질과, 상기 치밀성 전해질에 의해 분리되어 있는 제 1 전극과 제 2 전극과, 치밀성 지지 영역과 다공성 지지 영역을 포함하는 지지부를 포함한다. 상기 치밀성 지지 영역과 다공성 지지 영역은 치밀성 지지부/다공성 지지부의 경계부를 공유하고 서로 동일한 타입의 물질을 갖는다(가령, 상기 두 영역 모두 금속으로 구성되거나 서メント으로 구성된다). 상기 치밀성 전해질은 상기 치밀성 지지 영역의 일부분 또는 전체 상에 배치되어, 전해질/치밀성 지지부의 경계부를 형성한다. 상기 전해질/치밀성 지지부의 경계부와 치밀성 지지부/다공성 지지부의 경계부는 제 1 전극과 제 2 전극 사이에 기밀 밀봉재(gas tight seal)를 형성한다.

[0007] 본 발명의 또 하나의 양태는 일체형 밀봉재를 갖는 전기화학적 장치 구조물에 관한 것이다. 상기 장치 구조물은 치밀성 전해질과, 상기 치밀성 전해질에 의해 분리되는 제 1 전극과 제 2 전극과, 치밀성 지지 영역과 다공성 지지 영역을 포함한다. 상기 다공성 지지 영역은 치밀성 지지 영역과 접촉상태로 상호소결(cosinter)되어 가스 불침투성 전해질/치밀성 지지부의 경계부를 형성한다. 전해질/치밀성 지지부의 경계부와 치밀성 지지부/다공성 지지부의 경계부는 제 1 전극과 제 2 전극 사이에서 기밀 밀봉재(gas tight seal)를 형성한다.

[0008] 특정 실시예에서, 상기 치밀성 지지 영역은 하우징, 시트 등으로의 기계적 부착을 위한 점을 제공한다. 예를 들어, 외측 밀봉 부재가 치밀성 지지 영역으로 연결되어, 추가적인 밀봉의 제공 및/또는 다기관, 하우징 또는 다른 장치 등으로의 장착을 제공한다. 이러한 외측 밀봉 부재는 치밀성 전해질과 물리적으로 접촉하지 않는다. 특정 실시예에 따르면, 상기 외측 밀봉 부재는 금속이고, 납땜 또는 용접된 접합부일 수 있다. 또한 특정 실시예에서, 가령, 나사고정을 통해, 치밀성 지지부는 금속 하우징에 끼워 맞춰진다. 특정 실시예에서, 치밀성 지지 영역은 장치와 전류나 전압을 교환하기 위한 전기적 접속점을 제공한다.

[0009] 다공성 지지 영역은 전극이거나 전극을 지지할 수 있다. 특정 실시예에서, 세라믹이나 서멧 중간층이 상기 다공성 지지 영역과 치밀성 전해질 사이에 배치된다. 이러한 중간층은 전극으로서 기능할 수 있다. 특정 실시예에서, 다공성 및 치밀성 지지 영역은 서로 동일한 물질(가령, 둘 모두 Ni-YSZ, 또는 Cu-YSZ, 또는 스테인리스강)로 만들어질 수 있다. 상기 장치는 임의의 기하학적 형태를 가질 수 있으며, 예로서, 평판형과 관형이 있다. 특정 실시예에서, 고체 산화물 연료 전지가 제공된다.

[0010] 본 발명의 또 다른 양태는 일체형 밀봉재를 갖는 전기화학적 장치 구조물을 제작하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은, 소결되면 치밀성 지지 영역과 다공성 지지 영역이 형성되도록 구성된 지지 구조물 성형체(green body)를 제공하는 단계와, 상기 지지 구조물 성형체의 일부분 또는 전체를, 전해질 물질 성형체로 코팅하는 단계와, a) 이웃하는 다공성 지지 영역과 치밀성 지지 영역을 갖는 지지부가 형성되고, b) 치밀성 지지 영역과 전해질은 가스 불투과성(gas impermeable)이 되게 하고, c) 전해질/치밀성 지지 영역의 경계부에서 일체형 기밀 밀봉재(integrated gas-tight seal)가 형성되도록, 지지 구조물 성형체와 전해질 물질 성형체를 상호소결(cosinter)하는 단계를 포함한다.

[0011] 특정 실시예에서, 상기 방법은 상기 지지 구조물 성형체의 일부분 또는 전체를 전해질 물질 성형체로 코팅하는 단계 전에, 지지 구조물 성형체의 일부분 또는 전체 상에 중간층 물질 성형체를 증착하는 단계를 더 포함한다. 그 후, 상기 전해질 물질 성형체는 중간층뿐 아니라 지지 구조물 성형체의 일부분 상에도 증착된다.

[0012] 특정 실시예에서, 소결 후, 치밀성 지지 영역을, 외측 금속 밀봉재, 또는 하우징, 또는 다기관, 또는 끼움부재(fitting)로 부착하여, 상기 밀봉재, 또는 하우징, 또는 다기관, 또는 끼움부재가 전해질과 접촉하지 않게 한다. 또한 상호소결 단계 동안 상기 외측 밀봉재 등도 치밀성 지지 영역으로 소결될 수 있다.

[0013] 본 발명의 이러한, 그리고 또 다른 특징들이 다음에서, 첨부되는 도면을 참조하여, 상세히 제공될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 고체 산화물 연료 전지 스택에서 사용되는 종래의 밀봉재를 개략적으로 도시한다.

도 2는 본 발명의 특정 실시예에 따르는 일체형 밀봉재를 갖는 전기화학적 장치 구조물을 개략적으로 도시한다.

도 3a-3d는 본 발명의 특정 실시예에 따르는 일체형 밀봉재를 갖는 전기화학적 장치 구조물을 개략적으로 도시한다.

도 4a-4c는 본 발명의 특정 실시예에 따르는 관형 장치 내 일체형 밀봉재의 배치를 개략적으로 도시한다.

도 4d 및 4e는 본 발명의 특정 실시예에 따르는 관형 장치 내 전극 및 전해질 층의 개략적 단면도이다.

도 5는 본 발명의 특정 실시예에 따르는 전기화학적 장치 구조물을 제조하는 공정의 단계들을 보여주는 순서도이다.

도 6은 본 발명의 특정 실시예에 따라, 치밀성 지지부가 외측 구성요소로 상호소결되는 일체형 밀봉재를 갖는 전기화학적 장치의 제작 방법을 개략적으로 도시한다.

도 7은 본 발명의 특정 실시예에 따라 일체형 밀봉재를 형성하는, 페라이트 스테인리스강 지지부 상에서 상호소결되는 YSZ 전해질 막의 이미지를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 지금부터 본 발명의 특정 실시예를 상세하게 참조할 것이다. 특정 실시예의 예시가 도면에서 도시된다. 본 발명이 이러한 특정 실시예와 관련지어 설명될 것이지만, 본 발명이 이러한 특정 실시예로 국한되는 것은 아니다. 반대로, 대체물, 변형물, 등가물이 모두 본 발명의 첨부된 청구범위에 의해 규정되는 범위에 포함되는 것으로 의도된다. 다음의 기재에서, 많은 특정 세부사항들은 본 발명의 완전한 이해를 제공하기 위해서 제시된다. 본 발명은 이러한 특정 세부사항의 일부나 전부가 없어도 실시될 수 있다. 본 발명을 불필요하게 모호하게 하지 않도록, 잘 알려진 절차의 동작들은 상세히 기재되지 않았다.

[0016] 연료 전지 적용예에서, 전기화학적 장치는, 다공성 애노드와 캐소드 사이에 끼워진 이온-전도성 전해질을 갖는 것이 일반적이다. (설명을 목적으로, 연료 전지가 전기화학적 장치의 하나의 예시로 사용되지만, 본원에서 기재되는 전기화학적 구조물은 산소 발생기, 합성가스 발생기, 수소 가스 분리 및 이와 유사한 장치를 포함하는 것

으로 이해되어야 한다)

[0017] 본 발명은 밀봉재가 일체형으로 구현되는 전기화학적 장치 구조물과 상기 구조물을 제조하기 위한 방법을 제공한다. 상기 일체형 밀봉재는 전해질의 하나의 층의 가스층(가령, 공기)을 전해질의 다른 층의 가스층(가령, 연료)과 분리한다. 상기 장치는, 다공성 지지 부재(또는 지지 영역)와 치밀성 지지 부재(또는 지지 영역)를 가지며, 고체 전해질이 놓이는 지지 층을 갖는 것이 일반적이다. 전해질, 치밀성 지지부 및 다공성 지지부를 상호 소결(cosintering)함으로써, 일체형 밀봉재가, 다공성 지지부/치밀성 지지부 경계부와 전해질/치밀성 지지부 경계부에서 존재하게 된다. 본원에서 사용될 때, “치밀성(dense)” 지지부 또는 전해질 영역은, 연결 기공(connected porosity)이 없어서 충분히 기밀한 지지부 또는 전해질을 일컫는다.

[0018] 도 1은 치밀성 전해질 상에서 외측 밀봉재로 밀봉하는 종래 장치 구조물의 통상의 설계를 도시한다. 가스층(1)과 가스층(2)이 혼합되는 것을 방지하는 것 외에, 외측 밀봉재는 장치를 다기관에 밀봉한다. 또한 외측 밀봉재는 장치를 또 다른 장치나 금속 하우징에 밀봉할 수도 있다. 전해질 상에 외측 밀봉재로 직접 밀봉시키는 것은, 밀봉재의 재료를 제한하고, 밀봉 방법을 제한한다. 예를 들어, 재료는 전해질 표면을 습윤시키고, 상기 표면에 순응적(conform)이어야 하며, 전해질과 화학적으로 친화적이어야 하고, 전해질을 열화시키지 않는 공정에 의해 제공되어야 한다. 덧붙이자면, 전해질에 바람직하지 않은 스트레스가 초래되지 않도록 외측 밀봉재와 전해질 물질의 열팽창계수(CTE)를 정합시킬 필요가 있다.

[0019] 도 2는 본 발명의 특정 실시예에 따르는 일체형 밀봉재를 갖는 전기화학적 장치의 개략도이다. 치밀성 전해질(201)이 다공성 지지부(203) 상에 위치한다. 치밀성 지지부(207) 상에 위치하는 상기 치밀성 전해질(201)의 일부, 즉, 외곽부가 전해질/치밀성 지지부의 경계부(209)를 형성한다. 다공성 지지부와 치밀성 지지부는 하나의 동일한 층의 일부들이며, 다공성 지지부/치밀성 지지부 경계부(211)에서 서로 접촉하고 있다. 경계부(209 및 211)가 가스층(1)과 가스층(2)이 혼합되는 것을 막는 일체형 밀봉재를 형성한다. 가스층(1)과 가스층(2)이 혼합되는 것을 막기 위해, 치밀성 전해질이 치밀성 지지부에 대해 밀봉된다. 상기 치밀성 지지부에는 실질적으로 기공과 크랙(crack)이 없어서, 가스층(1)과 가스층(2) 사이에서 실질적으로 기밀하다. 즉, 허용될 정도의 낮은 누설률(leak rate)을 갖는다. (재료에 따라서, 상기 재료에, 연결 기공(connected porosity)이 실질적으로 없도록 하기 위해, 밀도, 즉, 고체 물질로 채워진 망의 벌크 체적의 퍼센트율은 80%, 90%, 95% 등일 수 있다) 다공성 지지부는 가스층(2)이 상기 지지부를 통해 침투할 수 있도록 충분히 다공성이어서, 전기화학적 반응이 발생할 수 있다.

[0020] 이하에서 더 설명될 바와 같이, 다공성 지지부와 치밀성 지지부가 동일한 재료 타입으로 만들어지며, 통상적으로, 두 지지부는 모두 금속으로 만들어지거나, 서멧(cermet)으로 만들어진다. 특정 실시예에서, 두 지지부 모두 동일한 재료(가령, 페라이트 스테인리스강)이다.

[0021] 도 2에서 도시된 실시예에서, 치밀성 지지부는 전해질 너머까지 뻗어서, 외측 밀봉재(213)에 부착된다. 외측 밀봉재는 금속 하우징(215)에 접합된다. 상기 외측 밀봉재는 금속인 것이 통상적이고, 외측 밀봉재는 전해질이 아닌 치밀성 지지부 상에서 밀봉하기 때문에, 금속이나 그 밖의 다른 재료를 선택하는 것이 전해질 호환성 고려사항(가령, CTE 정합)에 의해 제한되지 않는다. 도 1에서 도시된 종래의 장치에서 외측 밀봉재는 가스층(1)과 가스층(2)의 혼합의 방지와, 금속 하우징으로의 장치 장착 기능을 모두 수행한다. 이를 기능은 도 2에서 도시된 실시예에서 분리된다. 즉, 일체형 밀봉재가 가스층(1)과 가스층(2)이 혼합되는 것을 방지하며, 외측 밀봉재가 장치를 금속 하우징에 연결(또는 장착)하기 위해 사용된다.

[0022] 특정 실시예에서, 다공성 지지부는 다공성 전극이다. 전극에 의해 지지되는 전지는 애노드 지지형 또는 캐소드 지지형일 수 있다. 상기 전극 지지부는 통상적으로 금속(가령, 금속 합금), 또는 세라믹 금속 복합물(cermet)이다. 사용될 수 있는 금속의 예로는, 니켈, 구리, 철, 크롬, 티타늄, 스테인리스강 및 크롬 함유 니켈 합금이 있다. 사용될 수 있는 서멧(cermet)의 예로는, Ni-YSZ 및 Cu-YSZ가 있다. 특정 실시예에서, 지지층은 기계적 지지를 제공하지만 전극은 아니다. 예를 들어, 지지부는 저렴한 고강도 재료(가령, 금속)로 구성되고, 전극 층은 특정 목적(가령, 메탄 개질(methane reformation), 산소 환원, 또는 수소 산화)을 위해 전기촉매 활성도(electrocatalytic activity)가 높은 재료로 구성된다. (다공성 지지부와 치밀성 전해질 사이에 놓이는 중간층이 애노드로서 기능하는 구조의 예가 도 3c-3d를 참조하여 이하에서 설명될 것이다.)

[0023] 치밀성 지지부의 재료는 다공성 지지부의 것과 동일한 유형이다. 가령, 치밀성 지지부와 다공성 지지부는 금속/금속 또는 서멧/서멧이다. 금속인 경우, 치밀성 지지부와 다공성 지지부는 서로 동일한 금속(또는 합금)이거나, 서로 다른 금속(또는 합금)일 수 있다. 마찬가지로, 서멧의 경우, 치밀성 지지부와 다공성 지지부는 서로 동일한, 또는 서로 상이한 서멧일 수 있다. 상기 지지부는 치밀성 섹션과 다공성 섹션 간의 경계면(sharp boundary)

y)을 갖거나, 다공성(또는 치밀성) 부분에서부터 약간의 거리에 걸쳐 변화가 이뤄지는 점진 구조일 수 있다.

[0024] 도 3a-3d는 지지부와 전해질의 다양한 구현예의 개략적 표현을 도시하며, 여기서 본 발명에 따라, 전해질이 치밀성 지지부에 대해 밀봉된다. 도 3a는 도 2에서 도시된 바 있는 조립체를 도시하는데, 이때, 치밀성 전해질(301)이 다공성 지지부(303) 상에 놓이며, 치밀성 전해질(301)의 단부, 즉, 외곽부분이 치밀성 지지부(307) 상에 놓인다. 전해질/치밀성 지지부의 경계부(309)와 다공성 지지부/치밀성 지지부의 경계부(311)가 또한 나타난다. 치밀성 지지 영역(307)은 전해질로 덮히지 않는 노출된 영역(313)을 갖는다. 이러한 노출된 영역은, 앞서 언급된 바 있는, 외부 부재나 하우징으로의 부착을 위해 사용될 수 있다.

[0025] 앞서 나타낸 바와 같이, 특정 실시예에서, 지지부와 전해질 사이에 중간층이 놓인다. 도 3b-3d는 각각, 다공성 중간층(315)을 갖는 장치 구조를 나타낸다. 상기 다공성 중간층은 세라믹, 서벳, 또는 금속 중간층일 수 있다. 하나의 실시예에서, 다공성 중간층은 세라믹, 또는 서벳 중간층(가령, YSZ, 또는 Ni-YSZ 중간층)이며, 이러한 중간층은, 전극으로서 기능하거나, 다공성 지지부의 금속 입자를 연결함으로써 매끄럽고 연속이며 얇은 전해질 막의 분무 증착(spray deposition)을 보조하도록 기능할 수 있다(또는 둘 모두의 기능을 수행함). 본 발명의 다양한 실시예는 이러한 중간층이 존재하는 경우와 부재하는 경우를 포함한다. 상기 중간층이 존재하는 경우, 중간층은 오로지 다공성 지지 영역 중에서 그 일부분 위에 존재하거나(도 3b), 전체 다공성 지지 영역 위에 존재하거나(도 3c), 치밀성/다공성 지지부의 경계부에 걸쳐 존재할 수 있다(도 3d).

[0026] 특정 실시예에서, 도 2에서 도시된 바와 같이 치밀성 지지부가 외측 밀봉재로 연결되고, 그 후, 외측 밀봉재는 직접, 또는 추가적인 부재를 통해 하우징, 다기관, 또는 그 밖의 다른 장치(가령, 다중-셀 스택) 등으로 연결될 수 있다. 특정 실시예에서, 치밀성 지지부는, 나사 고정(threading), 압착(crimping), 하우징 내 개구로의 삽입을 통해, 또는 그 밖의 다른 타입의 접합이나 부착(가령, 용접이나 납땜)을 통해, 하우징이나 그 밖의 다른 구조로 직접 연결될 수 있다.

[0027] 통상적으로, 전해질은 치밀성 지지 영역의 표면의 내부 부분하고만 접촉되어 있으며, 상기 지지 영역의 단부 또는 외곽부는 전해질 너머까지 뻗어 있다. 치밀성 지지부의 상기 내부 부분은 전해질에 대해 밀봉되며, 이때, 외부 부분은 외측 밀봉재에 접합할 수 있다. 그러나 특정 실시예에서, 치밀성 지지부는 전해질 너머까지 뻗어 있지 않을 수 있다. 외측 밀봉재는 전해질의 반대쪽에 위치하는 지지부의 표면에 부착될 수 있다.

[0028] 일체형 밀봉재는 어떠한 장치 형태(가령, 평판형, 관형)에도 적용 가능하다. 하나의 장치가 하나, 또는 복수의 일체형 밀봉재를 포함할 수 있다. 일체형 밀봉재는 전해질의 외곽부가 지지부의 치밀성 부분 위에 놓이는 곳 어디라도 존재한다. 예를 들어, 도 4a-4c는 관형 장치의 일체형 밀봉재의 다양한 실시예를 도시한다. 영역(450)은 위에 위치하는 전해질과 접촉하는 치밀성 지지 영역의 부분을 나타낸다. 일체형 밀봉재는 장치의 외곽부(도 4a), 또는 장치의 내부 섹션(도 4b), 또는 장치의 외곽부와 내부 모두 접촉하는 영역(도 4c)에 위치할 수 있다. 하나의 장치는 하나의, 또는 복수의 일체형 밀봉재를 포함할 수 있다. 예를 들어, 도 4a에서 도시된 바와 같이 관(tube)은 한 쪽, 또는 양쪽 단부에서 일체형 밀봉재를 가질 수 있다. 마찬가지로, 장치는 장치 내부에 하나, 또는 복수의 일체형 밀봉재를 가질 수 있다. 도 4b는 이러한 2개의 내부 밀봉재를 도시한다. 또한 장치는 도 4a에서 도시된 바와 같이, 하나의 단부에서 밀봉되거나, 도 4b 또는 4c에서 도시된 바와 같이 내부 위치에서 밀봉될 수 있다. 도 4b 및 4c에서 도시된 실시예에서, 장치의 외곽부를 밀봉하기 위해 또 다른 밀봉재가 사용될 수 있다.

[0029] 도 4d는 도 4b 또는 4c의 관형 구조물의 예시적 전해질 및 전극 층의 단면도이다. 외부 전극 층(405), 치밀성 전해질(401) 및 (다공성 내부 부분(403) 및 치밀성 부분(407)을 포함하는) 내부 지지 층이 도시된다. 치밀성 부분(407)이 치밀성 전해질(401)에 대해 밀봉되며, 이때, 치밀성 전해질/치밀성 지지부의 경계부는 도면부호(409)로 지시된다. 다른 실시예에서, 치밀성 영역과 다공성 영역을 갖는 지지부가 관형 구조물의 외부 부분 상에 위치할 수 있다(가령, 도 4d의 층(405)은 치밀성 및 다공성 영역을 갖는 지지층일 수 있다). 다양한 실시예에 따르면, 또한 관형 장치는, 내부 및/또는 외부 접전기(current collector), 측매 층, 외측 밀봉재, 금속 하우징 등의 또 다른 구성요소(도면상 도시되지 않음)도 포함할 수 있다. 치밀성 영역(407)은 (가령, 내부 층(403)으로의 전기 접속을 가능하게 하는) 전기 및/또는 기계적 부착을 위한 접촉점이며, 이는 치밀성 영역(407)과 전해질(401)의 경계부에 위치하는 일체형 밀봉재에 의해 가능해진다. 상기 치밀성 영역(407)은 오목하게 형성되어 있거나 전해질(401)과 동일한 높이로 형성될 수 있으며(도 4d), 또는 전해질(401)로 넘칠 수 있다(도 4e. 이하에서 상세히 설명).

[0030] 다양한 실시예에 따르면, 장치의 외곽부(도 4a 및 4b)와 내부(도 4b 및 4c) 모두에서의 노출된 치밀성 지지 영

역은 기계적 지지부(가령, 관판(tube sheet), 또는 연결 막대(connecting rod))를 위한 부착점으로서 사용될 수 있다. 또한 앞서 언급된 바와 같이, 특정 실시예에서, 노출된 치밀성 지지 영역은, 장치와 전압이나 전류를 교환하기 위한 전기 접속점으로서 사용된다. 도 4e는 전기 연결부(417)를 갖는 관형 구조물의 단면도이다. 치밀성 부분(407)은 전기 연결(417)로 연결되고, 장치의 내부로의 전기 접속점으로서 기능한다. 이 실시예에서, 치밀성 부분(407)은 전해질(401)로 넘치며, 이는 전기 접속을 촉진시킬 수 있다. 이를 전기 접속점의 사용의 예로는, 복수의 장치를 직렬 및/또는 병렬로 연결하기 위한 전류 경로로서, 그리고 예지 전류 수집에 의해 발생되는 총 장치 전류의 제한을 경감시키기 위한 전류 추출점(current extraction point)으로서의 장치 모니터링 및 제어가 있다.

[0031] 도 5는 본 발명의 특정 실시예에 따르는 일체형 밀봉재를 갖는 전기화학적 장치 구조를 제조하는 공정의 단계들을 도시한 순서도이다. 먼저, 단계(501)에서, 지지 구조물 성형체(green body)가 제공된다. 앞서 기재된 바와 같이, 지지 구조물은 다공성 영역과 치밀성 영역을 모두 포함한다. 지지 구조물은 다공성 영역과 치밀성 영역을 모두 갖는 단일 물질이거나, 서로 인접하게 위치하는 서로 다른 물질일 수 있다. 그러나 공정 중 이 시점에서, 구조물은 성형체이다. 즉, 아직 재료를 소결시키기에 충분히 높은 온도까지로 소성되지 않았다. 지지 구조물 성형체를 제공하는 단계는 치밀성 영역과 다공성 영역을 위한 파우더 또는 입자를 준비하는 단계를 포함한다. 공극률(porosity)은 입자 크기 및/또는 기공형성제(poreformer)의 사용여부와 사용량 등의 요인에 의해 제어될 수 있다. 그 후, 가령, 치밀성 파우더(즉, 치밀성 부분이 될 파우더)와 다공성 파우더를 몰드(mold)나 다이(die)로 삽입하거나 위치시켜, 치밀성 파우더가 단부나 외곽부에 위치하게 함으로써(또는 그 밖의 다른 방식으로 적절하게 배치되게 함으로써), 지지 구조물 성형체가 형성될 수 있다. 그 후, 핸들링 강도를 얻기 위해, 지지 구조물 성형체는 초벌구이(bisque firing)되거나 다른 방식으로 처리될 수 있다.

[0032] 지지 구조물 성형체가 형성되면, 선택사항으로서, 단계(503)에서 중간층이 지지 구조물 성형체 상에 증착된다. 앞서 설명된 바와 같이, 중간층은 지지 구조물의 다공성 영역의 전부, 또는 일부를 덮을 수 있으며, 치밀성 영역/다공성 영역의 경계부에 걸쳐있을 수 있다. 전해질에 대한 밀봉을 위해, 치밀성 지지 구조물 표면의 영역이 노출된 상태로 남겨진다. 하나의 예를 들면, YSZ의 슬러리(slurry) 및 기공형성제 입자로부터의 딥코팅(dipcoating)에 의해 YSZ 중간층이 형성된다.

[0033] 그 후, 단계(505)에서, 전해질 막이, 노출된 치밀성 영역 표면의 일부, 또는 전부를 포함해, 중간층 표면(중간층이 존재하는 경우)과 지지 구조물 성형체의 희망 영역에 증착된다. 앞서 도 2를 참조하여 설명된 바와 같이, 많은 실시예에서, 전해질은 치밀성 지지부의 일부분과만 접촉하며, 상기 치밀성 지지부의 나머지는 외측 밀봉재, 다기관, 금속 하우징 등으로의 접합에 대해 자유롭다. 전해질을 증착하는 임의의 적합한 방법이 사용될 수 있다. 하나의 예로서, YSZ 전해질을 표면으로 분사하기 위해, 에어로솔 분사가 사용된다.

[0034] 그 후, 단계(507)에서 치밀성 및 다공성 영역을 갖는 지지층 구조물과, (존재하는 경우) 중간층과, 전해질이 상호소결(cosintering)된다. 이러한 절차 동안, 모든 구성요소가 수축된다. 지지 구조물의 단부 영역이 치밀해지고, 전해질이 치밀해지며, 전해질과 지지 구조물의 치밀성 단부가 기계적 상호체결(interlocking)에 의해 접합되어, 상기 경계부에서 밀봉재를 형성한다. 최종 구조물의 층들은 상호소결될 수 있다. 가령, 전해질과 치밀성 지지 영역의 상호소결이, 치밀성 지지 영역에 상호소결된 전해질 층을 생성한다. 공지된 방법과 달리, 이러한 전해질/지지 간의 밀봉재는, 추후 단계에서 생성되는 것이 아니라, 제조 동안 생성된다. 이는 저렴하고 용이한 제조에 있어서 이점을 갖는다. 덧붙여, 밀봉재는 일체형이기 때문에, 밀봉재의 성능과 수명이 증가될 것이다. 지지 구조물의 단부를 치밀화함으로써, 상호소결 단계가 치밀성 지지부와 다공성 지지부의 경계부에서 밀봉재를 생성한다. 앞서 설명된 바와 같이, 이 경계부는 급격하거나 점진적일 수 있다.

[0035] 치밀성 지지 영역과 접촉하고 있는 전해질을 효과적으로 상호소결함으로써, 둘 사이에 상당한 기계적 상호체결 효과가 생성되며, 이는 일체형의 긴밀한 밀봉재를 제공한다. 전해질과, 다공성 지지 영역과, 치밀성 지지 영역의 효과적인 상호소결은, 적정한 재료, 입자 크기, 소결 스케줄, 기공형성제/바인더 첨가제를 선택함으로써, 촉진된다. 소결 후에 다공성 영역이 다공성이고, 치밀성 영역은 거의 완전하게 치밀하도록 지지부의 입자 크기 및 성형체 밀도(green density)가 선택된다. 전해질과 유사한 수축률을 갖는 지지부의 물질이 사용될 수 있다. 지지부와 전해질 간의 CTE 정합은 미국특허 제6,605,316호 "Structure And Fabrication Techniques For Solid State Electrochemical Devices"에 기재되어 있으며, 상기 미국특허는 본원에서 참조로서 인용된다. 나타낸 바와 같이, 지지부의 재료는 전해질과의 바람직한 CTE 정합을 갖도록 선택될 수 있다. 지지부와 전해질 간의 CTE 정합(2가지 물질 간 정합)은, 종래 기술에서 필요한, 지지부, 전해질 및 밀봉 물질 간의 CTE 정합(3가지 물질 간 정합)보다 더 용이하다.

[0036] 전해질 물질의 예로는, 안정화 지르코니아가 있으며, 예를 들자면, 이트리아, 칼시아, 스칸디아, 세리아 및 이들의 조합 중 하나 이상을 약 1-11 몰%만큼 도편트로서 포함하는 지르코니아가 있다.

[0037] 특정 실시예에서, 지지부의 다공성 영역과 치밀성 영역에 대해 동일한 물질을 이용하는 것이 효과적인 상호 소결에 도움이 된다. 예를 들어, 두 영역 모두에 대해 스테인리스강 금속이 사용될 수 있다. 다공성 지지 영역과 치밀성 지지 영역에 대한, 입자 크기와, 기공형성제의 첨가 여부 및 첨가량과, 성형체 밀도가 상이할 수 있다.

[0038] 소결 단계 후, 선택사항으로서, 단계(509)에서, 지지부의 치밀성 영역이 외측 밀봉재, 금속 하우징, 끼움부재(fitting) 등에 맞춰 형상되거나 부착될 수 있다. 앞서 언급된 바와 같이, 통상적으로 치밀성 지지부는, 전해질과 접촉하지 않는 노출된 영역을 갖는다. 예를 들어, 도 3a-3d의 영역(313)이 있다. 특정 실시예에서, 이 영역은 외측 밀봉재, 다기관 등에 끼워지는 것을 보조하도록 형태가 정해질 수 있다. 지지부의 노출된 치밀성 영역은, 완전 형상 소결(net-shape sintering), 또는 기계가공, 또는 소결 후 그 밖의 다른 형상법에 의해 형상되고, 잠금(fastening), 용접, 납땜, 확산 접합(diffusion bonding)에 의한 다른 부품의 추가에 의해 형상될 수 있다. 예를 들어, 도 4a의 관의 치밀성 단부는 나사 고정되거나, 장치를 정렬하고 장치가 다기관 또는 제2의 장치 등의 외부 표면에 접합하는 것을 보조하는 립(lip), 돌출부, 오목부 등을 포함한다. 이는 영구적인 접합 방법이거나, 추가적인 생산 단계 동안 기계적 무결(mechanical integrity)을 제공하도록 보조할 수 있다. 예를 들어, 치밀성 지지부는, 표면으로부터 돌출되어 있으며, 다기관이나 제2의 장치 내 슬롯과 상호체결되는 편을 가질 수 있다. 이로써, 추후의 납땜, 용접, 압착, 또는 그 밖의 다른 단계 동안 안정성과 정렬이 제공될 수 있다. 마찬가지로, 도 4b의 내부 치밀성 지지 섹션이, 다른 장치, 다기관, 전기 도관 등으로의 전기적, 또는 기계적 연결을 촉진하는 돌출부나 오목부를 가질 수 있다.

[0039] 특정 실시예에서, 외부 물체가 치밀성 지지부와 소결-접합할 물질로 만들어진 경우, 소결 동안, 치밀성 지지 영역은 외부 물체와 접촉한다. 예를 들어, 도 3a의 관은 상기 관의 치밀성 영역 내부에 배치되는 플레이어 또는 나사산 관형 끼움부재를 가질 수 있다. (도 5의 블록(507)을 참조하여 앞서 설명된) 소결 단계 동안, 끼움부재와 치밀성 지지부 물질이 호환되는 경우, 관이 상기 끼움부재 상으로 수축되고 상기 끼움부재로 부착될 것이다. 이 방법에 대해 금속이 특히 적합할 수 있다. 상호 소결에 의해, 관형 구조물을 외부 물체로 접합하는 개략적 예시가 도 6에서 도시되어 있으며, 여기서 소결 전과 후의 관형 장치의 단면도가 나타난다. 다공성 및 치밀성 금속 지지 파우더가 관형태로 몰딩된다. 치밀성 전해질 파우더(본 예시에서는 YSZ 파우더)가 치밀성 지지 파우더의 일부와 다공성 지지 파우더 위에 놓인다. 외부 부품, 가령, 다기관, 끼움부재, 잠금재(fastener), 밀봉재 등이 치밀성 지지부의 내부에 배치된다. 전체 구조물이 상호 소결되어, 치밀성 지지 파우더를 치밀화하고, 이를 끼움부재에 접착시킨다.

[0040] 앞서 설명된 방법에 의해, 고온 전기화학적 장치가 밀봉되거나 전해질과 호환되지 않는 물질로 접합될 수 있다.

[0041] 예시

[0042] 다음의 예시는 본 발명의 다양한 양태를 설명하기 위한 것이며, 어떤 형태로든 본 발명을 제한하기 위한 것이 아니다.

[0043] 예시1: 페라이트 스테인리스강 지지부 상의 YSZ 전해질과 일체형 밀봉재

[0044] 얇고, 완전 치밀성의 이트리아-안정화 지르코니아(YSZ) 전해질 층이 페라이트 스테인리스강 지지부 상으로 상호 소결되었다. 최종 구조물의 단면은 도 7에서 도시된다. 소결 후, 지지부의 메인 몸체는 다공성이고, 지지부의 단부는 거의 완전 치밀도(full density)를 갖도록 지지부의 입자 크기와 생형체 밀도(green density)가 선택되었다. 이미지는 지지부의 단부뿐 아니라 메인 몸체의 작은 부분까지 보여준다. YSZ는, 금속 지지부의 다공성 부분과 치밀성 부분에 걸쳐 있는 연속적인 치밀성 층이 되도록 상호소결되었다. YSZ와 치밀성 금속 간에 유의미한 기계적 상호체결(mechanical interlocking)이 이뤄져서, 경계부에서 기밀한 밀봉재가 생성되었다. 상기 치밀성 YSZ 막, 다공성 금속, 치밀성 금속 지지부의 섹션 사이에 다공성 YSZ 중간층이 삽입되었다. 이 층은 매끄럽고, 연속적이며, 얇은 YSZ 막의 에어로솔 분사 중착을 보조한다.

[0045] 다음의 방법에 따라 도 7에서 도시된 구조물이 제작되었다. 유사한 구조물을 얻기 위한 그 밖의 다른 방법이 본 발명의 범위 내에 있다.

[0046] 1. 금속 지지 물딩 파우더 생산하기

수-분무되는 폐라이트 스테인리스강의 입자가 아크릴계 바인더 및 폴리에틸렌 글리콜 6000 기공형성제와 혼합되고 분쇄되며, 150 μm 의 덩어리까지 체가름하였다. 지지부의 다공성 부분에 대한 금속 입자는 25-38 μm 였으며, 바인더(17vol%) 및 기공형성제(59vol%)와 혼합되었다. 소결 후 유지되는 적정 공극률과 호환되는 낮은 생형체 밀도를 만들기 위해, 이러한 매개변수가 선택되었다. 치밀성 부분에 대한 금속 입자는 <25 μm 였으며, 바인더(17vol%) 및 기공형성제(26vol%)와 혼합되었다. 상호소결 후, 거의 완전한 치밀도를 가능하게 하도록, 그리고 YSZ 막과 다공성 금속 지지부의 수축률(~20-24% 선형 수축률)과 유사한 상호소결 동안의 총 수축률이 가능하도록, 이러한 매개변수가 선택되었다.

[0048] 2. 금속 지지부 성형체 생성하기

치밀성 부분이 될 관의 단부 부분만 파우더를 포함하도록 관형 몰드에 금속 지지부 물딩 파우더가 충전되었다. 냉간 정수압 성형법(cold isostatic pressing)에 의해, 상기 파우더가 압축되었다.

[0050] 3. 중간층 증착하기(선택적 과정)

핸들링 강도를 얻기 위해 금속 지지부를 초벌구이한 후, YSZ의 슬러리와 아크릴계 기능제(performer)에 딥코팅 함으로써, 다공성 YSZ 중간층이 증착되었다.

[0052] 4. YSZ 전해질 막 증착하기

중간층 표면과 치밀성 지지부 성형체의 노출된 영역에 에어로솔 분사함으로써, 전해질 막이 증착되었다.

[0054] 5. 상호소결하기

1300°C의 환원 분위기에서 전체 구조물이 상호소결되었다. 이러한 공정 동안, 모든 구성요소는 수축되고, 지지관의 단부가 치밀화되며, 전해질은 치밀화되고, 기계적 상호체결에 의해 전해질과 치밀성 관의 단부가 서로 접합되어, 경계부에서 기밀한 밀봉재가 생성되었다.

[0056] 예시2: 밀봉 품질 평가

예시1에서 요약된 절차에 따라, 일체형 밀봉재를 갖는 몇 개의 관이 제작되었다. 스테인리스강 뚜껑(cap)과 다기관이, 노출된 치밀성 금속 관 단부에 납땜되었다. 전해질은 납땜부와 접촉하지 않았다. 그 후, 관 내부에서 10psi 공기로, 그리고 관 외부에서 아세톤으로 기포 테스트(bubble test)함으로써, 밀봉재의 기밀성(hermeticity)이 평가되었다. 일체형 밀봉재의 모든 영역이 기밀하였다.

[0058] 예시3: 스테인리스강 지지부에 Cu 첨가하기

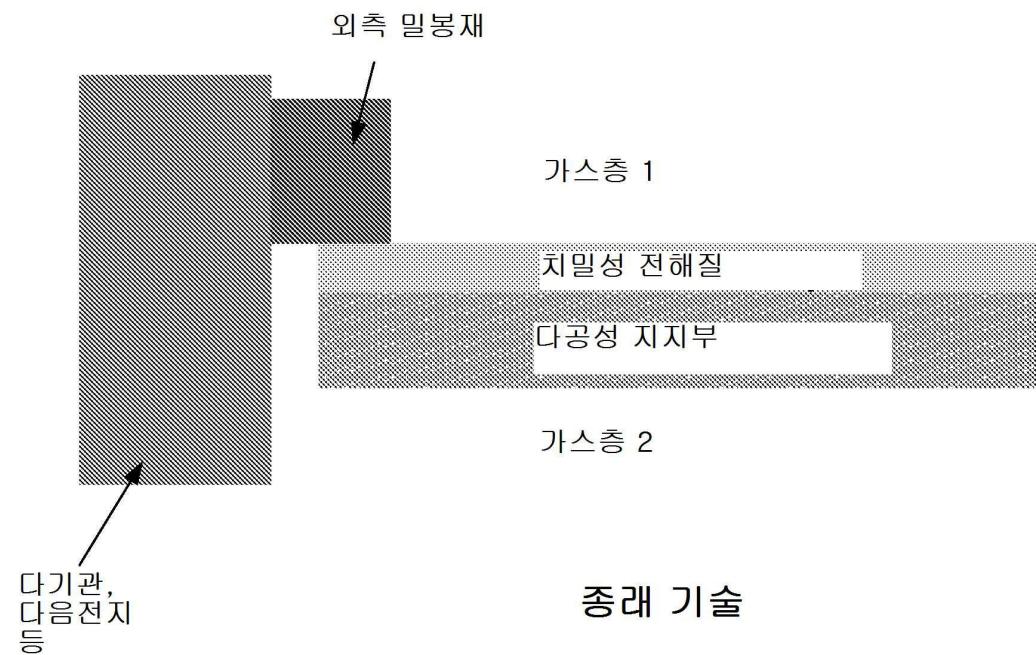
스테인리스강 지지부의 Cu 첨가의 효과를 증명하기 위해, 2가지 종류의 지지부가 제작되었다. 상기 지지부들은 예시 1에서 설명된 것과 유사하게 제작되었다. 제 1 지지부는 P434L 38-45 μm 의 스테인리스강 파우더 10g과, 아크릴계 용액 2g(물의 15wt%)과, 아크릴계 기공형성제 비드(53-76 μm) 1.5g과, PEG6000 0.5g을 포함했다. 제 2 지지부는 스테인리스강의 10wt%가 Cu 파우더로 대체된 것을 제외하고 제 1 지지부와 동일하였다. 두 지지부의 시료가 모두 1100°C 내지 1300°C까지로 소결되었다. 1100°C에서의 소결 후, Cu가 함유된 시료는 4.5% 수축되었고, Cu가 함유되지 않은 시료는 3.6% 수축되었다. 1300°C에서 소결된 시료의 전도율은 습한 H₂ 분위기에서 측정되었다. Cu가 함유된 시료는 10.8kS/cm를 제공하였고, Cu가 함유되지 않은 시료는 5.6kS/cm를 제공하였다. 소결 후, Cu-함유 지지부의 스테인리스강-풍부 영역과 Cu-풍부 영역의 혼합이 관찰되었으며, 이는 2개의 상태의 불완전한 합금화를 나타낸다.

이 예시로부터, 스테인리스강 지지부에 소량의 Cu를 첨가하는 것이 소결의 초기 스테이지에서 증가된 수축률을

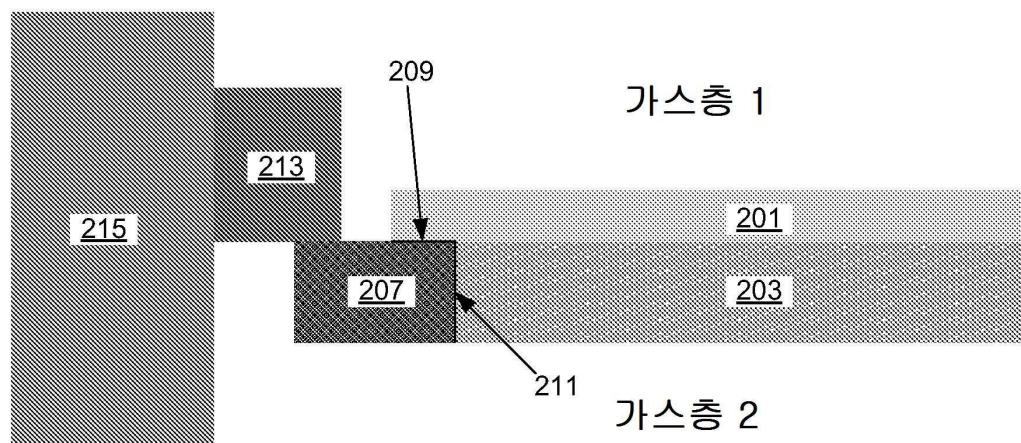
제공할 수 있고, 최종 소결된 지지부의 개선된 전도율을 제공할 수 있음이 자명하다. 증가된 수축률은 전해질 막과 치밀성(또는 다공성) 지지 영역 간의 수축률 정합을 개선시키기 위해 사용될 수 있다. 개선된 전도율은 다공성 지지부를 통과하는 평면 전도(in-plane conduction)를 개선시킬 수 있으며, 이는 특히 지지부의 치밀성 영역에서 유용한데, 지지부의 치밀성 영역이 장치와 전류를 교환하기 위한 접속부로서 사용되는 경우에 그렇다. 또한, 특히, 치밀성 지지 영역이 Cu를 함유하고 이웃 장치, 하우징, 전류 연결부 등에 강제로 접촉하고 있는 경우, Cu의 연성(ductility)이 접촉 저항(contact resistance)과 밀봉도 개선시킬 것이다.

도면

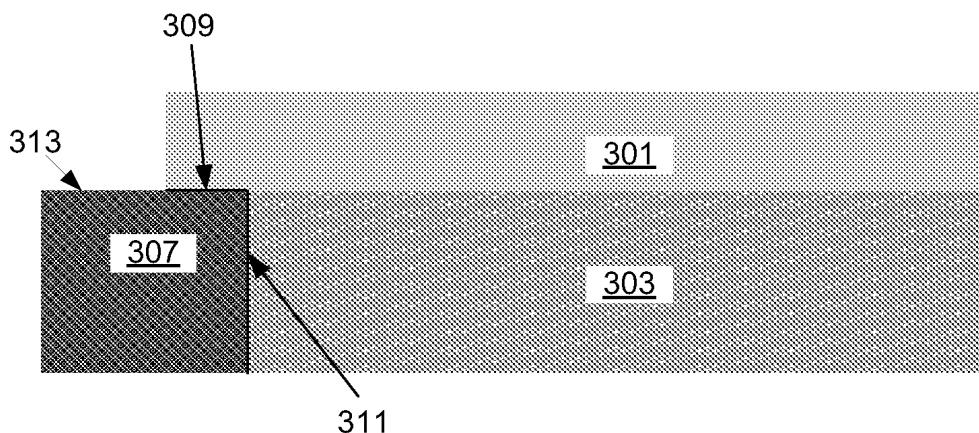
도면1



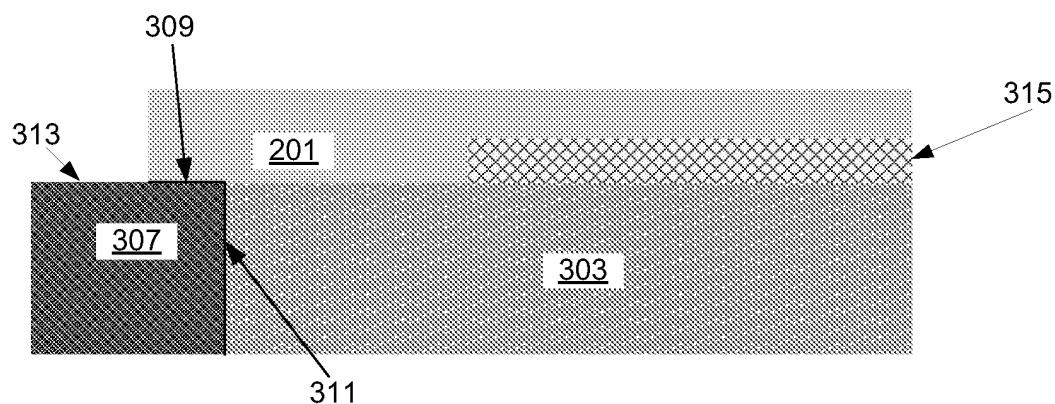
도면2



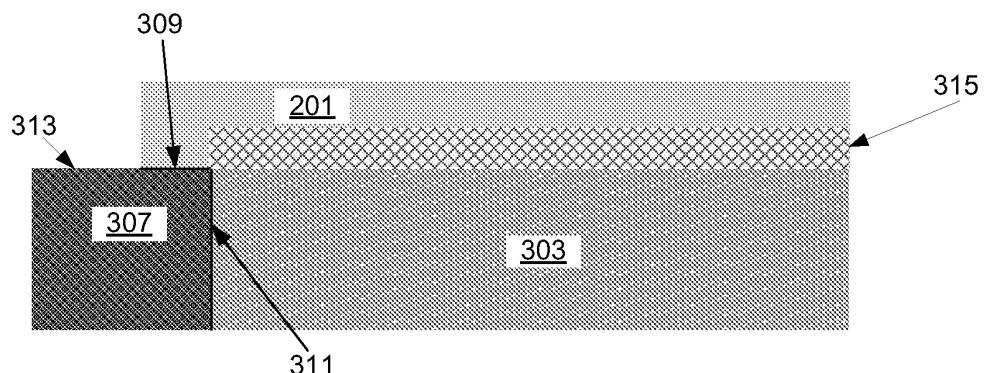
도면3a



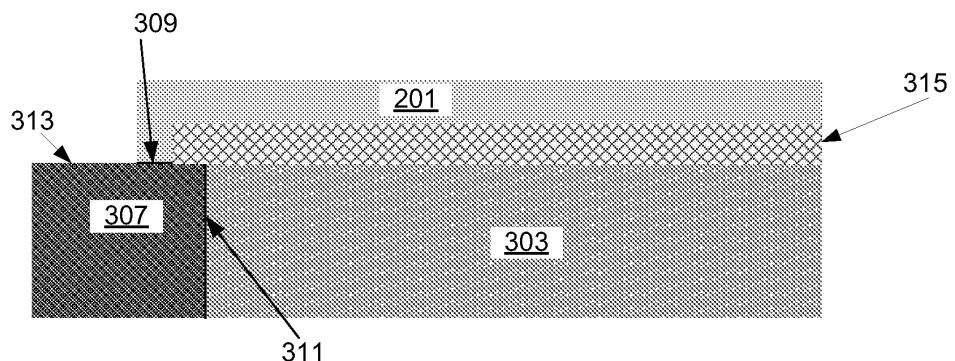
도면3b



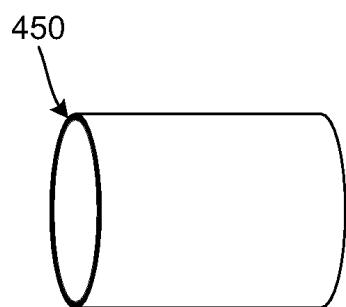
도면3c



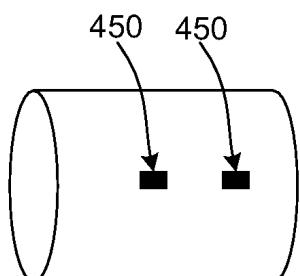
도면3d



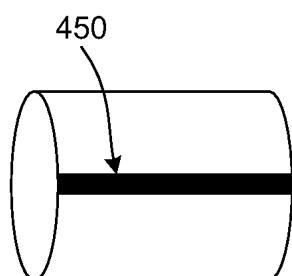
도면4a



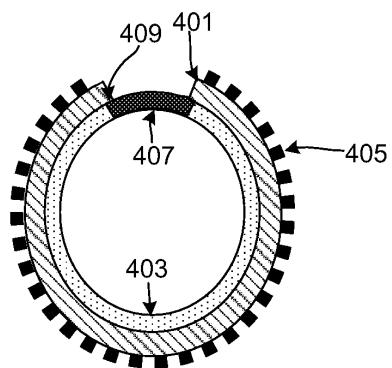
도면4b



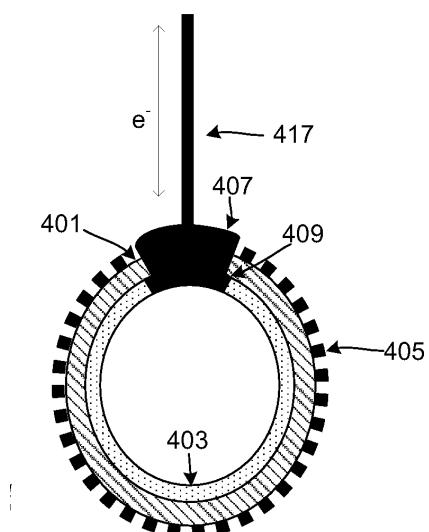
도면4c



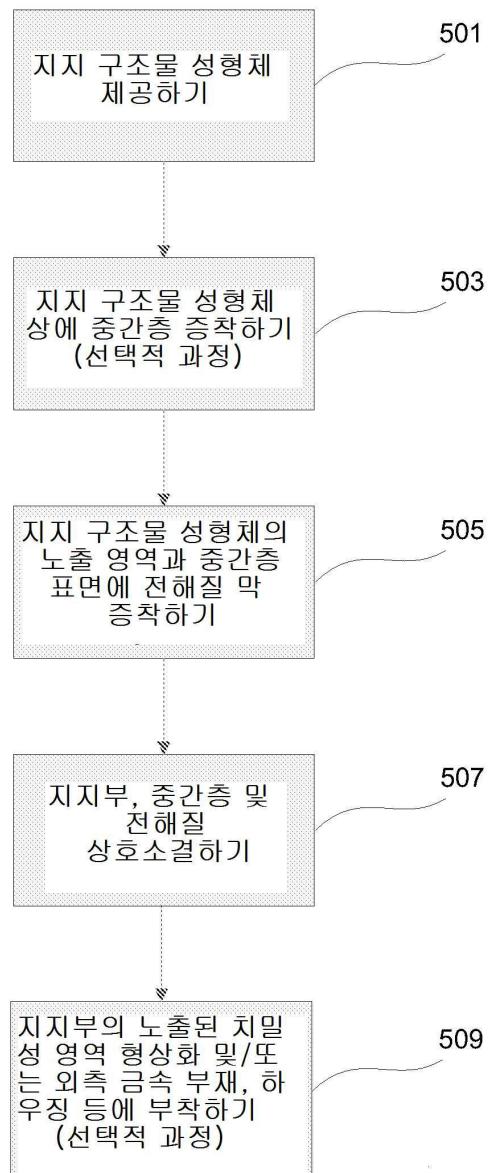
도면4d



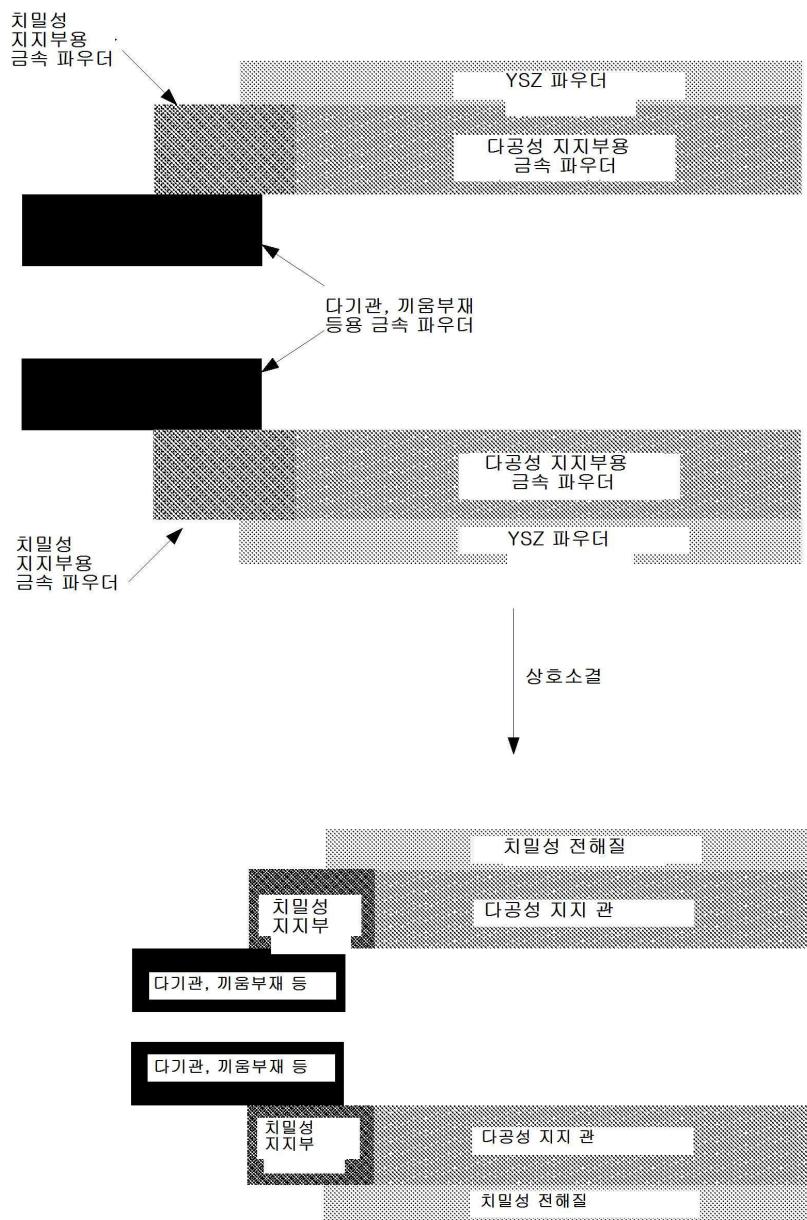
도면4e



도면5



도면6



도면7

