



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년01월09일
 (11) 등록번호 10-1694134
 (24) 등록일자 2017년01월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01M 8/12 (2016.01) H01M 4/88 (2006.01)
 H01M 8/02 (2016.01) H01M 8/24 (2016.01)
 (21) 출원번호 10-2010-7023238
 (22) 출원일자(국제) 2009년03월26일
 심사청구일자 2014년03월26일
 (85) 번역문제출일자 2010년10월18일
 (65) 공개번호 10-2011-0005814
 (43) 공개일자 2011년01월19일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2009/056188
 (87) 국제공개번호 WO 2009/119771
 국제공개일자 2009년10월01일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2008-080794 2008년03월26일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2008034373 A
 JP4825215 B2
 W02007034835 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
에프씨오 파워 가부시킴가이샤
 일본 아이치켄 나고야시 지쿠사쿠 지쿠사 2-22-8
 (72) 발명자
스다 세이이치
 일본 아이치켄 나고야시 아즈타쿠 무즈노 2쵸메
 4방 1고 자이단호진 화인 세라믹스 센터 나이
조노 가오리
 일본 아이치켄 나고야시 아즈타쿠 무즈노 2쵸메
 4방 1고 자이단호진 화인 세라믹스 센터 나이
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 17 항

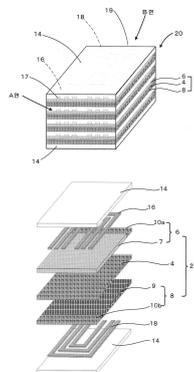
심사관 : 강연무

(54) 발명의 명칭 **적층형 고체 산화물형 연료 전지용 스택 구조체, 적층형 고체 산화물형 연료 전지 및 그 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은, 단일셀의 기계적 강도에 의존하지 않고 전체적으로 SOFC 로서의 기계적 강도를 확보할 수 있는 스택 구조를 구비한 적층형 SOFC 를 제공한다. 고체 전해질을 사이에 끼우고 대향하는 형상으로 배치된 연료극을 포함하는 연료극층과 공기극을 포함하는 공기극층을 포함하여 적층되는 복수 개의 단일셀과, 적층되는 상기 단일셀 사이에 개재되어 단일셀 사이를 분리하는 세퍼레이터와, 연료극층 및 상기 공기극층의 각 층 내에 있고, 적어도 열팽창 수축 특성에 관해서 세퍼레이터 또는 고체 전해질과 균등하며, 연료극의 돌레가장자리부 또는 공기극의 돌레가장자리부에 일체화됨과 함께 인접하는 상기 세퍼레이터 및 고체 전해질에 일체화되는 비다공질부를 포함하는 시일부를 구비하고, 연료극 및 공기극에 각각 공급되는 연료 가스 및 공기 가스의 유통이 가능하게 형성되어 있는, 스택 구조체를 사용한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

하시모토 후미오

일본 아이치켄 나고야시 나카가와쿠 오야마쵸 53반
치 에프씨오 가부시키키가이샤 나이

하시모토 다카유키

일본 아이치켄 나고야시 나카가와쿠 오야마쵸 53반
치 에프씨오 가부시키키가이샤 나이

명세서

청구범위

청구항 1

고체 전해질을 사이에 끼우고 대향하는 형상으로 배치된 연료극을 포함하는 연료극층과 공기극을 포함하는 공기극층을 포함하여 적층되는 복수 개의 단일셀과,

적층되는 상기 단일셀 사이에 개재되어 상기 단일셀 사이를 분리하는 세퍼레이터와,

상기 연료극층 및 상기 공기극층의 각 층 내에 있고, 적어도 열팽창 수축 특성에 관해서 상기 세퍼레이터 또는 상기 고체 전해질과 균등하며 상기 연료극의 돌레가장자리부 또는 상기 공기극의 돌레가장자리부에 일체화됨과 함께 인접하는 상기 세퍼레이터 및 상기 고체 전해질에 일체화되는 비다공질성의 시일부를

를 구비하고,

상기 연료극 및 상기 공기극에 각각 공급되는 연료 가스 및 공기 가스를 분리시켜서 유통 가능하게 형성되어 있고,

상기 시일부는, 소성에 의해 상기 연료극의 돌레가장자리부 또는 상기 공기극의 돌레가장자리부에 일체화됨과 함께 인접하는 상기 세퍼레이터 및 상기 고체 전해질에 일체화되어 있고,

적어도 1 개의 상기 단일셀은 지지부를 가지고 있지 않은, 고체 산화물형 연료 전지용 스택 구조체.

청구항 2

고체 전해질을 사이에 끼우고 대향하는 형상으로 배치된 연료극을 포함하는 연료극층과 공기극을 포함하는 공기극층을 포함하여 적층되는 복수 개의 단일셀과,

적층되는 상기 단일셀 사이에 개재되어 상기 단일셀 사이를 분리하는 세퍼레이터와,

상기 연료극층 및 상기 공기극층의 각 층 내에 있고, 적어도 열팽창 수축 특성에 관해서 상기 세퍼레이터 또는 상기 고체 전해질과 균등하며 상기 연료극의 돌레가장자리부 또는 상기 공기극의 돌레가장자리부에 일체화됨과 함께 인접하는 상기 세퍼레이터 및 상기 고체 전해질에 일체화되는 비다공질성의 시일부를

를 구비하고,

상기 연료극 및 상기 공기극에 각각 공급되는 연료 가스 및 공기 가스를 분리시켜서 유통 가능하게 형성되어 있고,

상기 시일부는, 소성에 의해 상기 연료극의 돌레가장자리부 또는 상기 공기극의 돌레가장자리부에 일체화됨과 함께 인접하는 상기 세퍼레이터 및 상기 고체 전해질에 일체화되어 있고,

모든 상기 단일셀은 지지부를 가지고 있지 않은, 고체 산화물형 연료 전지용 스택 구조체.

청구항 3

고체 전해질을 사이에 끼우고 대향하는 형상으로 배치된 연료극을 포함하는 연료극층과 공기극을 포함하는 공기극층을 포함하여 적층되는 복수 개의 단일셀과,

적층되는 상기 단일셀 사이에 개재되어 상기 단일셀 사이를 분리하는 세퍼레이터와,

상기 연료극층 및 상기 공기극층의 각 층 내에 있고, 적어도 열팽창 수축 특성에 관해서 상기 세퍼레이터 또는 상기 고체 전해질과 균등하며 상기 연료극의 돌레가장자리부 또는 상기 공기극의 돌레가장자리부에 일체화됨과 함께 인접하는 상기 세퍼레이터 및 상기 고체 전해질에 일체화되는 비다공질성의 시일부를

를 구비하고,

상기 연료극 및 상기 공기극에 각각 공급되는 연료 가스 및 공기 가스를 분리시켜서 유통 가능하게 형성되어 있고,

상기 시일부는, 소성에 의해 상기 연료극의 돌레가장자리부 또는 상기 공기극의 돌레가장자리부에 일체화됨과 함께 인접하는 상기 세퍼레이터 및 상기 고체 전해질에 일체화되어 있고,

상기 단일셀 내부에 기계적 강도를 높인 단일셀 지지부를 구비하고 있지 않은, 고체 산화물형 연료 전지용 스택 구조체.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

적어도 2 개의 적층된 상기 단일셀이 소성에 의해 일체화되어 있는, 고체 산화물형 연료 전지용 스택 구조체.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 시일부는, 상기 세퍼레이터 또는 상기 고체 전해질과 동일 조성을 갖는, 고체 산화물형 연료 전지용 스택 구조체.

청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단일셀은, 상기 고체 전해질, 상기 연료극층 및 상기 공기극층의 두께가 각각 1 μm 이상 150 μm 이하인, 고체 산화물형 연료 전지용 스택 구조체.

청구항 7

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 시일부는, 상기 연료극층 또는 상기 공기극층에 이르는 상기 세퍼레이터 또는 상기 고체 전해질의 일부를 포함하는, 고체 산화물형 연료 전지용 스택 구조체.

청구항 8

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단일셀과 이것에 조합되는 1 개 또는 2 개의 상기 세퍼레이터로 이루어지는 유닛은, 전체적으로 평판 형상인, 고체 산화물형 연료 전지용 스택 구조체.

청구항 9

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 세퍼레이터는, 란탄-크롬계 페롭스카이트형 산화물과 희토류 원소를 고용시킨 지르코니아를 포함하는, 고체 산화물형 연료 전지용 스택 구조체.

청구항 10

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 고체 산화물형 연료 전지용 스택 구조체를 구비하는, 고체 산화물형 연료 전지.

청구항 11

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 고체 산화물형 연료 전지용 스택 구조체를 구비하는, 고체 산화물형 연료 전지 시스템.

청구항 12

고체 전해질을 사이에 끼우고 대향하는 형상으로 배치된 연료극을 포함하는 연료극층과 공기극을 포함하는 공기극층을 포함하는 단일셀과 적층되는 상기 단일셀 사이를 세퍼레이터에 의해 분리하는 적층형 고체 산화물형 연료 전지의 제조 방법으로서,

이하의 (a) 및 (b) ;

(a) 고체 전해질의 재료인 고체 전해질 재료 또는 세퍼레이터의 재료인 세퍼레이터 재료를 포함하는 제 1 시트를 준비하는 공정,

(b) 연료극 재료 또는 공기극 재료를 포함하는 전극 재료대와, 적어도 열팽창 수축 특성에 관해서 상기 고체 전해질 또는 상기 세퍼레이터와 균등한 비다공질성의 시일부를 형성하기 위한 시일 재료대를 갖는 제 2 시트를 준비하여 상기 제 1 시트 상에 적층하는 공정

을 반복 실시하여 적층체를 준비하는 공정과,

상기 적층체를 열처리하는 공정,

을 구비하는, 적층형 고체 산화물형 연료 전지의 제조 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 제 2 시트의 상기 시일 재료대는 상기 제 1 시트와 동일 조성을 갖는, 적층형 고체 산화물형 연료 전지의 제조 방법.

청구항 14

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,

상기 제 2 시트를, 테이프 캐스트법으로 제작하는, 적층형 고체 산화물형 연료 전지의 제조 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 제 2 시트를, 상기 전극 재료대와 상기 시일 재료대를 동시에 캐스팅함으로써 제작하는, 적층형 고체 산화물형 연료 전지의 제조 방법.

청구항 16

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,

추가로, 상기 (a) 공정 후 상기 (b) 공정에 앞서, 연료 가스 또는 공기 가스의 유통부의 패턴을 갖고 상기 제 1 시트 상에 상기 열처리에 의해서 소실되는 소실 재료로 이루어지는 소실 재료층을 부여하는, 적층형 고체 산화물형 연료 전지의 제조 방법.

청구항 17

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,

상기 세퍼레이터 재료는, 란탄-크롬계 페롭스카이트형 산화물과 희토류 원소를 고용시킨 지르코니아를 포함하는, 적층형 고체 산화물형 연료 전지의 제조 방법.

청구항 18

삭제

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 적층형 고체 산화물형 연료 전지용 스택 구조체, 적층형 고체 산화물형 연료 전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

[0002] 고체 산화물형 연료 전지 (이하, 간단히 SOFC 라고도 한다) 는, 연료극, 고체 전해질 및 공기극으로 이루어지는 유닛을 단일셀이라고 부르고, 이것을 적층함으로써 직렬 접속을 실현하여 발전 시스템을 구축하고 있다. 충분한 발전량을 얻기 위해서는 단일셀을 수 십장에서 수 백장 적층할 필요가 있지만, 이러한 고도한 적층 상태에서 장기간 안정적으로 발전하기 위해서는 단일셀의 기계적 강도가 충분히 높아야 한다. 이 때문에, 고체 전해질의 두께를 수 백 마이크로미터로 하고, 이 고체 전해질의 양면에 수 십 마이크로미터의 연료극과 공기극을 베이크하는 등의 전해질 지지형 셀이 많이 사용되고 있다.

[0003] 또한, 단일셀의 발전 특성 나아가서는 스택의 발전 특성을 향상시키기 위해서는, 단일셀의 내부 저항을 낮게 억제하는 것이 불가피하다. 단일셀에 포함되는 요소에 있어서 가장 저항이 높은 것은 전해질이기 때문에, 고체 전해질을 박막화하는 것이 검토되게 되었다 (예를 들어, 특허문헌 1).

[0004] 그래서, 고체 전해질을 대체하여 비교적 내부 저항이 작은 공기극 또는 연료극을 수 백 마이크로미터에서 수 밀리의 두께로 하여 고체 전해질을 얇게 하는 전극 지지형 셀도 검토되고 있다 (예를 들어, 특허문헌 2).

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2003-346842호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2005-85522호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 전극 지지형 셀에 있어서 기계적 강도를 담당하는 전극은 다공질로 기계적 강도를 확보하는 데에 필요한 두께는 비교적 두꺼워지고 만다. 또한, 고체 전해질의 박막화에 의해 고체 전해질 자체의 내부 저항은 저하되지만, 반대로 전극층의 내부 저항이 커져, 기대되는 것과 같은 발전 특성의 향상으로는 이어지지 않는 것이 현실이다.

[0007] 어느 경우에서든, 상기한 종래 기술은, 단일셀 단위로 기계적 강도를 확보하고자 하는 것이었다. 따라서, 단일셀을 구성하는 어떠한 요소의 두께에 의해서 기계적 강도를 확보하게 되어서, 추가적으로, 각 요소의 열팽창률이 서로 다른 것에 기인하여 내열충격성도 저하되고 말았다. 현재까지로는, 이러한 과제를 해결한, SOFC 에 있어서의 스택 구조는 제공되어 있지 않다.

[0008] 그래서, 본 발명은, 단일셀의 기계적 강도에 의존하지 않고 전체적으로 SOFC 로서의 기계적 강도를 확보할 수 있는 스택 구조를 구비한 적층형 SOFC 를 제공하는 것을 하나의 목적으로 한다. 또한 본 발명은, 나아가, 내부 저항을 효과적으로 저감하여 양호한 발전 특성을 얻을 수 있는 스택 구조를 구비한 적층형 SOFC 를 제공하는 것을 다른 하나의 목적으로 한다. 그리고 본 발명은, 내열충격성을 향상시킬 수 있는 스택 구조를 구비한 적층형 SOFC 를 제공하는 것을 또다른 하나의 목적으로 한다. 그리고 또 본 발명은, 간단하게 스택할 수 있는 스택 구조를 갖는 적층형 SOFC 를 제공하는 것을 또다른 목적의 하나로 한다. 또한, 본 발명은, 이러한 적층형 SOFC 를 제조하기 위한 제조 방법을 제공하는 것도 하나의 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은 「단일셀에서의 기계적 강도를 확보한다」라는 기존의 기술 상식에 의존하지 않고, 스택 구조체로서 SOFC 로서의 기계적 강도를 확보하도록 함으로써, 단일셀에 있어서의 기계적 강도를 확보하기 위한 전극이나 고체 전해질 등의 셀 요소의 두께에 구속받지 않으면서 SOFC 로서의 구조를 구축할 수 있다는 지견을 얻었다. 본 발명자들은, 이러한 지견에 기초하여 본 발명을 완성하였다. 본 발명에 의하면 다음의 수단이 제공된다.

[0010] 본 발명에 의하면, 고체 전해질을 사이에 끼우고 대향하는 형상으로 배치된 연료극을 포함하는 연료극층과 공기극을 포함하는 공기극층을 포함하여 적층되는 복수 개의 단일셀과, 적층되는 상기 단일셀 사이에 개재되어 상기 단일셀 사이를 분리하는 세퍼레이터와, 상기 연료극층 및 상기 공기극층의 각 층 내에 있고, 적어도 열팽창 수축 특성에 관해서 상기 세퍼레이터 또는 상기 고체 전해질과 균등하며, 상기 연료극의 둘레가장자리부 또는 상

기 공기극의 돌레가장자리부에 일체화됨과 함께 인접하는 상기 세퍼레이터 및 상기 고체 전해질에 일체화되는 비다공질부를 포함하는 시일부를 구비하고, 상기 연료극 및 상기 공기극에 각각 공급되는 연료 가스 및 공기의 유통이 가능하게 형성되어 있는, 고체 산화물형 연료 전지용 스택 구조체가 제공된다.

[0011] 본 발명의 스택 구조체에서는, 상기 단일셀은, 상기 고체 전해질, 상기 연료극층 및 상기 공기극층의 두께가 각각 1 μm 이상 150 μm 이하인 것이 바람직하다. 이들 요소가 어느 것이나 이 범위의 두께이면, 용이하게 일체화하여 단일셀을 형성할 수 있다. 또한, 이 단일셀을 적층하는 스택 구조체에 있어서 강도를 확보할 수 있다. 또한, 상기 단일셀이 그 내부에 기계적 강도를 높인 단일셀 지지부를 구비하고 있지 않은 것이 바람직하다. 기계적 강도를 높인 단일셀 지지부를 구비하고 있으므로 오히려 스택 구조체를 구축하기 어려워지기 때문이다. 또한, 상기 시일부는, 상기 세퍼레이터 또는 상기 고체 전해질과 동일 조성을 갖는 것이 바람직하다. 그리고, 상기 시일부는, 상기 연료극층 또는 상기 공기극층에 이르는 상기 세퍼레이터 또는 상기 고체 전해질의 일부를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 이상의 스택 구조체는, 상기 단일셀과 이것에 조합되는 1 개 또는 2 개의 상기 세퍼레이터로 이루어지는 유닛이 전체적으로 평판 형상이어도 된다. 또, 상기 세퍼레이터는, 란탄-크롬계 페롭스카이트형 산화물과 희토류 원소를 고용시킨 지르코니아를 포함하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 이러한 것들만으로 이루어진다.

[0012] 본 발명에 의하면, 이상 설명한 고체 산화물형 연료 전지용의 스택 구조체를 구비하는, 고체 산화물형 연료 전지도 제공된다. 또한, 본 발명에 의하면, 이상 설명한 고체 산화물형 연료 전지용의 스택 구조체를 구비하는, 고체 산화물형 연료 전지 시스템이 제공된다.

[0013] 본 발명에 의하면, 고체 전해질을 사이에 끼우고 대향하는 형상으로 배치된 연료극을 포함하는 연료극층과 공기극을 포함하는 공기극층을 포함하는 단일셀과 적층되는 당해 단일셀 사이를 세퍼레이터에 의해 분리하는 적층형 고체 산화물형 연료 전지의 제조 방법으로서, 이하의 (a) 및 (b) ;

[0014] (a) 고체 전해질의 재료인 고체 전해질 재료 또는 세퍼레이터의 재료인 세퍼레이터 재료를 포함하는 제 1 시트를 준비하는 공정, (b) 연료극 재료 또는 공기극 재료를 포함하는 전극 재료대 (帶) 와, 적어도 열팽창 수축 특성에 관해서 상기 고체 전해질 또는 상기 세퍼레이터와 균등한 비다공질부 재료를 형성하기 위한 비다공질 재료대를 갖는 제 2 시트를 준비하여 상기 제 1 시트 상에 적층하는 공정을 반복 실시하여 적층체를 준비하는 공정과, 상기 적층체를 열처리하는 공정을 구비하는, 적층형 고체 산화물형 연료 전지의 제조 방법이 제공된다.

[0015] 본 발명의 제조 방법에서는, 상기 제 2 시트의 상기 비다공질 재료대는 상기 제 1 시트와 동일 조성을 갖는 것도 바람직하다. 또한, 상기 제 2 시트를 테이프 캐스트법으로 제작하는 것이 바람직하다. 그리고 또, 상기 제 2 시트를, 상기 전극 재료대와 상기 비다공질 재료대를 동시에 캐스팅함으로써 제작하는 것도 바람직하다. 또한, 상기 (a) 공정 후 상기 (b) 공정에 앞서, 연료 가스 또는 공기 가스의 유통부의 패턴을 갖고 상기 제 1 시트 상에 상기 열처리에 의해서 소실되는 소실 재료로 이루어지는 소실 재료층을 부여하는 것도 바람직하다. 그리고, 상기 세퍼레이터 재료는, 란탄-크롬계 페롭스카이트형 산화물과 희토류 원소를 고용시킨 지르코니아를 포함하고 있는 것도 바람직하다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1 은 본 발명의 적층형 SOFC 용 스택 구조체의 일례를 나타내는 도면이다.
- 도 2 는 본 발명의 적층형 SOFC 용 스택 구조체의 다른 일례를 나타내는 도면이다.
- 도 3 은 본 발명의 적층형 SOFC 용 스택 구조체의 다른 일례를 나타내는 도면이다.
- 도 4 는 본 발명의 적층형 SOFC 용 스택 구조체의 제조 공정을 나타내는 도면이다.
- 도 5 는 본 발명의 적층형 SOFC 용 스택 구조체의 적층 공정의 일례를 나타내는 도면이다.
- 도 6 은 소성하여 얻어진 구조체의 단면을 나타내는 도면이다.
- 도 7 은 소성하여 얻어진 구조체의 단면의 조성을 EDX 에 의해 평가한 결과를 나타내는 도면이다.
- 도 8 은 소성하여 얻어진 소결체의 밀도 측정 결과를 나타내는 도면이다.
- 도 9 는 얻어진 소결체의 단면을 주사형 전자 현미경으로 관찰한 결과 (YSZ 0 질량% 및 1 질량% 첨가) 를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 발명을 실시하기 위한 형태
- [0018] 본 발명은, 적층형 SOFC 용의 스택 구조체, 이 스택 구조체를 구비하는 적층형 SOFC, 이 적층형 SOFC 를 구비하는 SOFC 시스템 및 적층형 SOFC 의 제조 방법 그리고 가스 시일대가 일체화된 전극용 시트 및 그 제조 방법에 관한 것이다.
- [0019] 본 발명의 일 실시형태는, 고체 전해질을 사이에 끼우고 대향하는 형상으로 배치된 연료극을 포함하는 연료극층과 공기극을 포함하는 공기극층을 포함하여 적층되는 복수 개의 단일셀과, 적층되는 상기 단일셀 사이를 분리하는 세퍼레이터를 구비하고, 특히, 상기 연료극층 및 상기 공기극층의 각 층 내에 있고, 적어도 열팽창 수축 특성에 관해서 상기 세퍼레이터 또는 상기 고체 전해질과 균등하며, 상기 연료극의 돌레가장자리부 또는 상기 공기극의 돌레가장자리부에 일체화됨과 함께 인접하는 상기 세퍼레이터 및 상기 고체 전해질에 일체화되는 비다공 질부를 포함하는 시일부를 구비하고, 상기 연료극 및 상기 공기극에 각각 공급되는 연료 가스 및 공기 가스를 분리시켜 유통 가능하게 형성한 스택 구조를 구비할 수 있다. 또한, 본 발명의 다른 실시형태는 이러한 스택 구조를 의도할 수 있다.
- [0020] 본 발명에서의 스택 구조에 의하면, 시일부가 열팽창 수축 특성에 관해서 세퍼레이터 또는 고체 전해질과 균등한 것 외에 상기 형태를 채용함으로써, 연료 가스와 공기 가스의 유통이 시일부에 의해 분리된다. 또한, 본 발명의 스택 구조체에 의하면, 적층되는 단일셀 사이에 걸쳐서, 시일부를 사이에 두고 일체화된 세퍼레이터와 고체 전해질의 연속상(相)이 형성됨과 함께, 이러한 연속상 사이를 충전하도록 연료극 및 공기극이 존재되는 구조를 채용할 수 있다. 이 때문에, 단일셀 구성 요소, 즉, 고체 전해질, 연료극 및 공기극이 모두가 박막으로서 단일셀 자체에 있어서 강도가 확보되어 있지 않더라도, 적층에 의해 스택 구조체로 함으로써 용이하게 충분한 기계적 강도를 확보할 수 있다. 즉, 종래의 전해질 지지형, 전극 지지형 등과 같이 단일셀에 있어서 기계적 강도를 확보하는 단일셀 지지부를 가지고 있지 않아도 되며, 단일셀에 있어서 강도를 확보하기 위한 각종 제한도 회피되거나 또는 저감된다.
- [0021] 또한, 열팽창 수축 특성에 관하여 고체 전해질 또는 세퍼레이터와 균등한 시일부를 가지고 있기 때문에, 상기한 연속상의 내열충격성이 양호해지는 것 외에, 이러한 시일부를 연료극층 및 공기극층 내에 구비하기 때문에, 연료극이나 공기극과 고체 전해질이나 세퍼레이터의 열팽창 수축 특성의 서로 차이를 완화시켜 내열충격성을 향상시킬 수 있다.
- [0022] 그리고, 단일셀에서의 기계적 강도를 확보하기 위해서 고체 전해질, 연료극 및 공기극에 요구되는 두께에 구속받지 않기 때문에, 내부 저항이나 열팽창 계수를 충분히 고려하여 이들의 두께를 설정할 수 있다. 이 때문에, 스택 구조체의 내부 저항을 효과적으로 저감할 수 있어, 발전 특성의 향상을 기대할 수 있다. 또한, 스택 구조체의 내열충격성을 효과적으로 향상시킬 수도 있다.
- [0023] 또한, 본 발명의 스택 구조체에 의하면, 연료 가스 및 공기 가스를 분리시켜 유통 가능한 시일부를 연료극층 내 및 공기극층 내에 구비하여 적층되어 있기 때문에, 쉽고 간단하게 스택이 가능하게 되어 있다.
- [0024] 본 발명의 적층형 SOFC 의 제조 방법은 고체 전해질 재료 또는 세퍼레이터 재료로 이루어지는 제 1 시트와, 전극 재료대와 시일부 재료대를 갖는 제 2 시트를 준비하고, 적층함으로써, 세퍼레이터에 의해 분리된 단일셀의 스택 구조를 형성할 수 있다. 따라서, 쉽고 간단하게 본 발명의 적층형 SOFC 를 제조할 수 있다.
- [0025] 이하, 본 발명의 각종 실시형태에 관해서, 적절히 도면을 참조하면서 설명한다. 도 1 에는 본 발명의 적층형 SOFC 용 스택 구조체의 일례를 나타내고, 도 2 에는 다른 일례를 나타내고, 도 3 에는 또 다른 일례를 나타내고, 도 4 에는 본 발명에 있어서 SOFC 의 제조 공정의 일례를 나타낸다. 이들 도면에 있어서 공통되는 요소에 관해서는 동일한 부호를 사용하여 설명하는 것으로 한다. 또한, 이들 도면에 나타내는 적층형 SOFC 용 스택 구조체는, 본 발명의 스택 구조체의 일례로서 본 발명을 한정하는 것은 아니다. 또한, SOFC 의 제조 공정에 관해서도 동일하다.
- [0026] (적층형 SOFC 용 스택 구조체)
- [0027] 본 발명의 스택 구조체는 각종 형태를 채용할 수 있는데, 이하, 도 1 ~ 도 3 을 참조하여 본 발명의 스택 구조체에 관해서 설명한다.
- [0028] 도 1 에 나타내는 스택 구조체 (20) 는, 단일셀 (2) 과, 적층되는 단일셀 (2) 사이에 개재되어 단일셀 (2) 을

분리하는 세퍼레이터 (14) 와, 연료극 (7) 에 연료 가스를 공급하는 연료 가스 유통부 (16) 와 공기극 (9) 에 공기 가스를 공급하는 공기 가스 유통부 (18) 를 구비하고 있다. 단일셀 (2) 은, 도 1 에 나타내는 바와 같이, 고체 전해질 (4) 과 연료극층 (6) 과 공기극층 (8) 을 포함하고 있다. 본 발명의 단일셀 (2) 은, 이른바 전해질 지지형도 아니고 전극 지지형도 아니다. 본 발명의 스택 구조체 (20) 에서의 단일셀 (2) 에 있어서는, 예를 들어, 고체 전해질 (4) 의 두께에 대하여 연료극층 (6) 및 공기극층 (8) 의 두께가 각각 30 % 이상 300 % 이하인 것이 바람직하다. 이 범위이면, 소성시에 뒤집힘이나 박리가 잘 생기지 않기 때문이다.

[0029] 고체 전해질 (4) 은, 스택 구조체 (20) 의 평면 형태에 근사한 평면 형태를 갖는 층상체로 형성되어 있다. 평면 형태는 스택 구조체 (20) 의 형상에 의거하여, 사각형상, 직사각형상, 원형상 등의 각종 형상을 취할 수 있다. 고체 전해질 (4) 로는, SOFC 에 통상적으로 사용되는 것으로서 공지된 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 사마륨이나 가돌리늄 등을 도프한 세리아계 산화물, 스트론튬이나 마그네슘을 도프한 란탄·갈레이드계 산화물, 스칸듐이나 이트륨을 포함하는 지르코니아계 산화물 등의 산화물 이온 전도성 세라믹스 재료를 들 수 있다.

[0030] 고체 전해질 (4) 의 열팽창 계수 (20 °C ~ 1000 °C) 는, $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 이상 ~ $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 이하인 것이 바람직하다. 이 범위이면, 소성시에 박리나 균열이 생기기 힘들어지기 때문이다. 스택 구조체의 잔류 응력을 고려하면, 보다 바람직하게는 $10.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 이상 $11.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 이하이다.

[0031] 고체 전해질 (4) 의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 1 μm 이상 150 μm 이하로 할 수 있다. 이 범위이면, 후술하는 연료극층 (6) 및 공기극층 (8) 이 함께 단일셀 (2) 을 구성하고, 또한 세퍼레이터 (14) 와 함께 스택 구조체 (20) 를 구성할 때, 적절한 기계적 강도와 발전 특성을 얻을 수 있다. 보다 바람직하게는, 1 μm 이상 100 μm 이하이고, 더욱 바람직하게는 1 μm 이상 40 μm 이하이고, 한층 더 바람직하게는 1 μm 이상 20 μm 이하이다.

[0032] 연료극층 (6) 은 연료극 (7) 을 함유하고 있다. 연료극 (7) 을 구성하는 연료극 재료로는 특별히 한정되지 않고, 공지된 SOFC 에 있어서 연료극 재료로서 사용되고 있는 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 금속 촉매와 산화물 이온 전도체로 이루어지는 세라믹스 분말 재료의 혼합물 또는 그 복합 분말을 들 수 있다. 이 때 사용되는 금속 촉매로는, 니켈, 철, 코발트나, 귀금속 (백금, 루테튬, 팔라듐 등) 등의 환원성 분위기 중에서 안정적이며 수소 산화 활성을 갖는 재료를 사용할 수 있다. 또한, 산화물 이온 전도체로는, 형석형 구조 또는 페롭스카이트형 구조를 갖는 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 형석형 구조를 갖는 것으로는, 예를 들어 사마륨이나 가돌리늄 등을 도프한 세리아계 산화물, 스칸듐이나 이트륨을 포함하는 지르코니아계 산화물 등을 들 수 있다. 또한, 페롭스카이트형 구조를 갖는 것으로는 스트론튬이나 마그네슘을 도프한 란탄·갈레이드계 산화물을 들 수 있다. 상기 재료 중에서는, 산화물 이온 전도체와 니켈의 혼합물로, 연료극 (7) 을 형성하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 서술한 세라믹스 재료는, 1 종류를 단독으로 또는 2 종류 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 연료극 (7) 은, 금속 촉매를 단일체로 사용하여 구성할 수도 있다. 또, 연료극 재료 분말의 평균 입자경은, 바람직하게는 10 nm 이상 100 μm 이하이고, 보다 바람직하게는 50 nm 이상 50 μm 이하이고, 더욱 바람직하게는 100 nm 이상 10 μm 이하이다. 또, 평균 입자경은, 예를 들어, JISR1619 에 따라서 측정할 수 있다. 또, 연료극층 (6) 도, 고체 전해질 (4) 과 동일하게 스택 구조체 (20) 의 평면 형태에 의존한 층상체로 형성되어 있다.

[0033] 연료극층 (6) 의 열팽창 계수 (20 °C ~ 1000 °C) 는, $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 이상 ~ $12.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 이하인 것이 바람직하다. 이 범위이면, 고체 전해질과의 계면에서 박리가 잘 일어나지 않기 때문이다. 스택 구조체의 잔류 응력을 고려하면, 보다 바람직하게는 $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 이상 $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 이하이다. 또한, 연료극층 (6) 의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 1 μm 이상 150 μm 이하로 할 수 있다. 이 범위이면, 단일셀 (2) 을 구성하고, 또한 세퍼레이터 (14) 와 함께 스택 구조체 (20) 를 구성할 때, 적절한 기계적 강도와 발전 특성을 얻을 수 있다. 보다 바람직하게는, 1 μm 이상 100 μm 이하이고, 더욱 바람직하게는 5 μm 이상 40 μm 이하이며, 한층 더 바람직하게는 5 μm 이상 20 μm 이하이다. 연료극층 (6) 은, 연료극 (7) 이외에 시일부 (10a) 를 포함하고 있지만, 시일부 (10a) 에 관해서는 후술한다.

[0034] 공기극층 (8) 은 공기극 (9) 을 포함하고 있다. 공기극 (9) 을 구성하는 공기극 재료로는 특별히 한정되지 않고 공지된 고체 산화물형 연료 전지에 있어서 공기극 재료로서 사용되고 있는 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 페롭스카이트형 구조 등을 갖는 Co, Fe, Ni, Cr 또는 Mn 등으로 이루어지는 금속 산화물을 사용할 수 있다. 구체적으로는 (Sm,Sr)CoO₃, (La,Sr)MnO₃, (La,Sr)CoO₃, (La,Sr)(Fe,Co)O₃, (La,Sr)(Fe,Co,Ni)O₃ 등의

산화물을 들 수 있고, 바람직하게는, (La,Sr)MnO₃ 이다. 상기 서술한 세라믹스 재료는, 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 또, 공기극 재료 분말의 평균 입자경은, 바람직하게는 10 nm 이상 100 μm 이하이고, 보다 바람직하게는 50 nm 이상 50 μm 이하이며, 더욱 바람직하게는 100 nm 이상 10 μm 이하이다.

[0035] 공기극층 (8) 의 열팽창 계수 (20 °C ~ 1000 °C) 는, 10×10⁻⁶ K⁻¹ 이상 ~ 15×10⁻⁶ K⁻¹ 이하인 것이 바람직하다. 이 범위이면, 고체 전해질과의 계면에서 박리가 잘 일어나지 않기 때문이다. 스택 구조체의 잔류 응력을 고려하면, 보다 바람직하게는 10×10⁻⁶ K⁻¹ 이상 12×10⁻⁶ K⁻¹ 이하이다. 공기극층 (8) 의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 1 μm 이상 150 μm 이하로 할 수 있다. 이 범위이면, 단일셀 (2) 을 구성하고, 또한 세퍼레이터 (14) 와 함께 스택 구조체 (20) 를 구성할 때, 적절한 기계적 강도와 발전 특성을 얻을 수 있다. 보다 바람직하게는, 1 μm 이상 100 μm 이하이고, 더욱 바람직하게는 5 μm 이상 40 μm 이하이며, 한층 더 바람직하게는 5 μm 이상 20 μm 이하이다. 공기극층 (8) 은, 공기극 (9) 외에 시일부 (10b) 를 포함하고 있지만, 시일부 (10b) 에 관해서는 후술한다.

[0036] 이상의 고체 전해질 (4), 공기극층 (6) 및 연료극층 (8) 의 두께는 모두 1 μm 이상 150 μm 이하인 것이 바람직하다. 이들 요소가 모두 이 범위의 두께이면, 이들의 소성시 및 사용시에 있어서의 열팽창 수축 특성의 서로 차이를 조정하는 것에 크게 제한되지 않고서 이들을 일체화하여 단일셀을 형성할 수 있다. 이러한 일체성이 있는 단일셀을 형성할 수 있기 때문에, 이 단일셀을 적층하는 스택 구조체에 있어서 용이하게 강도를 확보할 수 있다. 보다 바람직하게는, 어느 요소도 1 μm 이상 100 μm 이하이다. 더욱 바람직하게는, 어느 요소도 40 μm 이하이며, 한층 더 바람직하게는 20 μm 이하이다. 또, 본 명세서에 있어서, 평균 입자경은, 예를 들어 JISR1619 에 따라서 측정할 수 있다.

[0037] 스택 구조체 (20) 에 있어서는, 복수의 단일셀 (2) 이 세퍼레이터 (14) 에 의해 서로 분리된 상태로 적층되어 있다. 세퍼레이터 (14) 는, 고체 전해질 (4), 연료극층 (6) 및 공기극층 (8) 과 동일하게 하여 적층 가능한 평판 형상인 것이 바람직하다. 이러한 평판 형상 세퍼레이터는, 제작이 용이하고 스택 구조체 (20) 를 얻기 위한 적층 공정도 복잡해지지 않기 때문이다. 세퍼레이터 (14) 의 재료로는, SOFC 의 세퍼레이터로서 공지된 각종 도전성 재료를 사용할 수 있다. 예를 들어, 스테인리스계 금속 재료 외에, 란타노크로마이트계의 금속 세라믹스 재료를 사용할 수 있다.

[0038] 후술하는 바와 같이, 본 발명의 스택 구조체 (20) 를 얻기 위해서는, 단일셀의 각 구성 요소와 세퍼레이터 (14) 를 일괄해서 소성, 이들을 공(共)소결하는 것이 바람직하다. 이러한 양태에 있어서는, 세퍼레이터 (14) 가 비교적 저온에서 소결되는 세라믹스 재료인 것이 바람직하다. 이러한 세라믹스 재료로는 소결성을 향상시키기 위해서, 예를 들어, 란타노크롬계 산화물 (LaCrO₃), 란타노스트론튬크롬계 산화물 (La_(1-x)Sr_xCrO₃, 0 < x ≤ 0.5) 등의 란타노-크롬계 페롭스카이트형 산화물, 또는 이러한 란타노-크롬계 페롭스카이트형 산화물과 희토류 원소를 고용시킨 지르코니아를 포함하는 세라믹스를 사용하는 것이 바람직하다. 희토류 고용 지르코니아 (일반식 (1-x)ZrO₂ · xY₂O₃, 식 중 Y 는 희토류 원소를 나타내고, 0.02 ≤ x ≤ 0.20 이다) 를 포함하여 소성함으로써, 종래와 비교하여 저온에서 란타노-크롬계 페롭스카이트형 산화물을 치밀하게 소결할 수 있다. 이 결과, 셀 구성 요소를 공소결 가능한 1400 °C 이하 정도의 온도에서 세퍼레이터를 치밀화할 수 있다. 또, 이러한 란타노-크롬계 페롭스카이트형 산화물에는, 다른 금속 원소가 고용되어 있어도 된다.

[0039] 희토류 고용 지르코니아에서의 희토류로는, 이트륨 (Y), 스칸듐 (Sc), 이테르븀 (Yb), 세륨 (Ce), 네오뎴 (Nd), 사마륨 (Sm) 등을 들 수 있는데, 바람직하게는 이트륨 (Y), 스칸듐 (Sc), 이테르븀 (Yb) 이고, 보다 바람직하게는 이트륨 (Y) 이다. 희토류 고용 지르코니아 (일반식 (1-x)ZrO₂ · xY₂O₃, 식 중 Y 는 희토류 원소를 나타낸다) 에 있어서의 x 는, 바람직하게는 0.02 이상 0.20 이하이고, 보다 바람직하게는 0.02 이상 0.1 이하이다.

[0040] 세퍼레이터 (14) 의 열팽창 계수 (20 °C ~ 1000 °C) 는, 8×10⁻⁶ K⁻¹ 이상 ~ 12×10⁻⁶ K⁻¹ 이하인 것이 바람직하다. 이 범위이면, 공기극층 또는 연료극층과의 박리를 억제할 수 있기 때문이다. 스택 구조체의 잔류 응력을 고려하면, 보다 바람직하게는 9.5×10⁻⁶ K⁻¹ 이상 11.5×10⁻⁶ K⁻¹ 이하이다. 세퍼레이터 (14) 의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 1 μm 이상 200 μm 이하로 할 수 있다. 이 범위이면, 단일셀 (2) 사이를 분리하도록 적층하여 스택 구조체 (20) 를 구성할 때, 적절한 기계적 강도와 발전 특성을 얻을 수 있다. 바람직하게는 10 μm 이상 50 μm 이하이고, 보다 바람직하게는 10 μm 이상 40 μm 이하이다.

- [0041] 단일셀의 각 구성 요소와 세퍼레이터 (14) 는, 각각의 층의 두께가 100 μm 이하인 것이 바람직하다.
- [0042] (연료극층에 있어서의 시일부)
- [0043] 연료극층 (6) 은, 연료극 (7) 과 함께 시일부 (10a) 를 구비한다. 연료극층 (6) 은, 연료극층 (6) 의 두께 범위 내에서 시일부 (10a) 를 가지고 있다. 바람직하게는, 연료극층 (6) 의 두께에 일치하는 정도의 시일부 (10a) 를 가지고 있다. 시일부 (10a) 는, 연료극 (7) 의 둘레가장자리부에 일체화되고, 전체로서 연료극층 (6) 을 구성하고 있다. 시일부 (10a) 는, 적어도 공기 가스 및 연료 가스에 대하여 SOFC 에 있어서 요구되는 정도의 기밀성을 발휘할 수 있는 정도의 비다공질로 형성되어 있어, 연료극층 (6) 의 연료극 (7) 이 그 대극인 공기극 (9) 에 공급되는 공기 가스에 노출되는 것을 회피하고, 연료 가스 및 공기 가스의 각각 독립된 유통 형태를 확보할 수 있도록 형성되어 있다. 따라서, 연료극 (7) 의 둘레가장자리부의 어느 지점에 형성될지는, 연료 가스 유통부 (16) 나 공기 가스 유통부 (18) 의 패턴 및 이들 2 개의 공급부 (16, 18) 의 스택 구조체 (20) 에 있어서의 배치 형태에 의존하고 있다. 보다 구체적으로는, 시일부 (10a) 는, 공기 가스 공급부 (18) 의 개구 (19) 의 개방측이 되는 둘레가장자리부에 형성되어 공기 가스에 연료극 (7) 이 노출되는 것을 방지하고 있다.
- [0044] 도 1 에 나타내는 형태에서는, 후술하는 바와 같이, 연료 가스 유통부 (16) 및 공기 가스 유통부 (18) 는 각각 복수 개의 \cap 자 형상의 유로 패턴을 가지고 있고, 각각의 개구 (17) 및 개구 (19) 는, 스택 구조체 (20) 의 대향하는 A 면 및 B 면에 있어서만 개방되도록 되어 있다. 따라서, 도 1 에 있어서의 실시형태에서는, 연료극층 (6) 의 시일부 (10a) 가 배치되는 둘레가장자리부는, 연료극 (6) 의 스택 구조체 (20) 의 B 면측 둘레가장자리부가 된다.
- [0045] 예를 들어, 도 2 에 나타내는 스택 구조체 (40) 와 같이 스트레이트형의 연료 가스 유통부 (36) 및 공기 가스 유통부 (38) 를 구비하는 경우에는, 각각 가스의 개구 (37a, 37b) 및 개구 (39a, 39b) 는, 스택 구조체 (40) 의 대향하는 면에 개방되게 된다. 즉, 개구 (39a, 39b) 는 구조체 (40) 의 C 면측 및 D 면측에 개방되어 있다. 따라서, 시일부 (30a) 는, 연료극 (7) 의 스택 구조체 (40) 의 C 면측 및 D 면측에 있는 둘레가장자리부에 일체로 구비되게 된다.
- [0046] 시일부 (10a) 는, 적어도 열팽창 수축 특성에 관해서 세퍼레이터 (14) 또는 고체 전해질 (4) 과 균등하게 형성되어 있다. 이렇게 함으로써, 세퍼레이터 (14) 에 의해 단일셀 (2) 사이를 분리할 때나 연료극층 (6) 으로 단일셀 (2) 을 구성할 때, 적층될 재료와의 열팽창 수축 특성의 서로 차이를 회피하고, 일체성 및 내열충격성이 우수한 스택 구조체 (20) 를 얻을 수 있다. 또, 열팽창 수축 특성이란, 열팽창 계수를 적어도 포함하는 것이다. 또한, 열팽창 수축 특성에 관해서 균등하다는 것은, SOFC 의 제작 및 운전함에 있어서 SOFC 에 부여되는 온도 범위에서, 세퍼레이터 (14) 또는 고체 전해질 (4) 과 동일하거나 또는 스택 구조체 (20) 의 일체성을 크게 저해하지 않는 범위이다. 또, 본 발명자들의 실험에 의하면, 스택 구조체 (20) 의 일체성을 크게 저해하지 않을 정도로 서로 다른 범위란, 세퍼레이터 (14) 또는 고체 전해질 (4) 의 열팽창 계수에 대하여 0.85 배 이상에서 1.18 배 이하 정도인 것이 알려져 있다.
- [0047] 시일부 (10a) 의 열팽창 수축 특성은, 세퍼레이터 (14) 와 고체 전해질 (4) 중 어느 것과 균등하면 된다. 어느 것과 균등하면, 시일부와 세퍼레이터 (14) 또는 고체 전해질 (4) 과의 계면에서의 박리를 회피할 수 있기 때문이다. 또, 세퍼레이터 (14) 및 고체 전해질 (4) 의 열팽창 계수에 따라서는, 시일부 (10a) 의 열팽창 수축 특성은 고체 전해질 (4) 및 세퍼레이터 (14) 쌍방의 열팽창 수축 특성과 균등하게 될 수 있다. 이러한 양태가, 스택 구조체 (20) 의 기계적 강도 및 내열충격성 향상의 관점에서 가장 바람직하다.
- [0048] 시일부 (10a) 는, 바람직하게는 세퍼레이터 (14) 또는 고체 전해질 (4) 과 동일한 조성을 가지고 있다. 이들 중 어느 것과 동일한 조성이면, 어느 것과 일체화될 때에 양호하게 일체화되어, 스택 구조체 (20) 의 내열충격성을 향상시키는 것 외에, 기계적 강도를 향상시킬 수 있다. 시일부 (10a) 가 세퍼레이터 (14) 또는 고체 전해질 (4) 과 동일 조성일 때, 이러한 시일부 (10a) 는, 세퍼레이터 (14) 또는 고체 전해질 (4) 의 일부를 포함하고 있거나, 또는 당해 일부로 이루어지는 것이 가능하다. 즉, 세퍼레이터 (14) 또는 고체 전해질 (4) 이 연료극층 (6) 의 연료극 (7) 이외의 부분에 이르는 부분에 의해서 시일부 (10a) 가 구성되어 있다고 할 수 있다.
- [0049] 예를 들어, 도 1 에 나타내는 스택 구조체 (20) 및 도 2 에 나타내는 스택 구조체 (40) 는, 시일부 (10a, 30a) 는 각각 고체 전해질 (4) 과 동일 조성을 가지고 있고, 고체 전해질 (4) 의 일부에 의해 구성되어 있다. 또한, 도 3 에 나타내는 스택 구조체 (60) 의 시일부 (50a) 는 세퍼레이터 (4) 와 동일 조성을 가지고 있고, 세퍼

레이터 (4) 의 일부로 구성되어 있다.

[0050] 또한, 도 2 에 나타내는 바와 같이, 연료극층 (6) 및 공기극층 (8) 의 연료극 (7) 및 공기극 (9) 양측의 둘레가 장자리부에 각각 시일부 (30a, 30b) 를 양측의 둘레가장자리부에 구비하는 경우, 시일부 (30a) 의 열팽창 수축 특성은 세퍼레이터 (14) 와 고체 전해질 (4) 의 어느 것과 균등하면 된다. 어느 것과 균등하면, 시일부와 세퍼레이터 (14) 또는 고체 전해질 (4) 과의 계면에서의 박리를 회피할 수 있기 때문이다. 또, 세퍼레이터 (14) 및 고체 전해질 (4) 의 열팽창 계수에 따라서는, 시일부 (30a) 의 열팽창 수축 특성은 고체 전해질 (4) 및 세퍼레이터 (14) 쌍방의 열팽창 수축 특성과 균등하게 될 수 있다. 이러한 양태가, 스택 구조체 (40) 의 기계적 강도 및 내열충격성 향상의 관점에서 가장 바람직하다.

[0051] (공기극층에 있어서의 시일부)

[0052] 공기극층 (8) 은, 공기극 (9) 과 함께 시일부 (10b) 를 구비한다. 시일부 (10b) 는, 공기극층 (8) 의 두께 범위 내에서 시일부 (10b) 를 가지고 있다. 바람직하게는, 공기극 (8) 의 두께에 일치하는 정도의 시일부 (10b) 를 가지고 있다. 시일부 (10b) 는, 시일부 (10a) 와 동일하게 공기극 (9) 의 둘레가장자리부에 일체화되어, 전체로서 공기극층 (8) 을 구성하고 있다. 시일부 (10b) 는, 공기극 (9) 이 연료 가스에 노출되는 것을 회피하여, 연료 가스 및 공기 가스의 각각 독립된 유통 형태를 확보할 수 있도록 형성되어 있다. 또, 시일부 (10b) 는, 시일부 (10a) 가 연료극 (9) 이 공기 가스에 노출되는 것을 방지하는 것인데 반하여 시일부 (10b) 가 공기극 (9) 이 연료 가스에 노출되는 것을 방지한다는 점 이외에는, 시일부 (10a) 와 동일한 구성을 채용할 수 있다. 즉, 이미 설명한 시일부 (10a) 의 비다공질성, 공기극층 (8) 및 열팽창 계수에 관한 각종 양태를 그대로 적용할 수 있다.

[0053] 또, 시일부 (10b) 도 고체 전해질 (4) 또는 세퍼레이터 (14) 와 동일 조성으로 할 수 있고, 또한 그 일부를 포함하는 것으로 할 수 있는데, 시일부 (10a) 가 이들 중 어느 것과 동일 또는 어느 것의 일부일 때에는, 시일부 (10b) 도 시일부 (10a) 와 동일하게 구성되는 것이 바람직하다. 이렇게 함으로써, 시일부의 열팽창 수축에 의한 스택 구조체의 변형을 막을 수 있기 때문이다.

[0054] 시일부 (10b) 의 공기극 (9) 또는 스택 구조체 (20) 에 있어서의 위치는, 시일부 (10a) 와 마찬가지로, 연료 가스 유통부 (16) 나 공기 가스 유통부 (18) 의 패턴 및 이들 2 개의 공급부 (16, 18) 의 스택 구조체 (20) 에 있어서의 배치 형태에 의존하고 있다. 보다 구체적으로는, 시일부 (10b) 는, 연료극 가스의 공급부 (16) 의 개구 (17) 의 개방측이 되는 둘레가장자리부에 형성되어 연료 가스에 공기극 (9) 이 노출되는 것을 방지하고 있다.

[0055] 도 1 에 나타내는 형태에서는, 연료 가스 유통부 (16) 및 공기 가스 유통부 (18) 는 각각 복수 개의 Γ 자 형상의 유로 패턴을 가지고 있고, 각각의 개구 (17) 및 개구 (19) 는, 스택 구조체 (20) 의 대향하는 A 면 및 B 면에 있어서만 개방되도록 되어 있다. 따라서, 도 1 에 있어서의 실시형태에서는, 공기극층 (8) 의 시일부 (10b) 가 배치되는 둘레가장자리부는, 공기극 (9) 의 스택 구조체 (20) 의 A 면측 둘레가장자리부가 된다.

[0056] 예를 들어, 도 2 에 나타내는 스택 구조체 (40) 에 있어서, 연료 가스의 개구 (37a, 37b) 는 구조체 (40) 의 A 면측 및 B 면측에 개방되어 있다. 따라서, 시일부 (30b) 는, 공기극 (9) 의 스택 구조체 (40) 의 A 면측 및 B 면측에 있는 둘레가장자리부에 일체로 구비되는 것으로 된다.

[0057] 본 발명의 적층형 SOFC 는 이상 설명한 각종 형태의 스택 구조체에 의해 구성할 수 있다. 예를 들어, 구축한 스택 구조체에 대하여, 당업자에게 공지된 적절한 집전을 위한 요소를 부여함으로써 적층형 SOFC 로 구성할 수 있다.

[0058] (가스 유통부)

[0059] 도 1 에 나타내는 바와 같이, 스택 구조체 (20) 의 단일셀 (2) 은, 연료극 (7) 에 연료 가스를 공급하는 연료 가스 유통부 (16) 및 공기극 (9) 에 공기 가스를 공급하는 공기 가스 유통부 (18) 를 구비하고 있다. 이들 가스 유통부 (16, 18) 의 패턴이나 형태는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 도 1 에 나타내는 Γ 자 형상, 도 2 에 나타내는 스트레이트형 외에, 지그재그 형상, 방사상, 나선상 등 각종 패턴을 들 수 있다. 그 밖에, SOFC 에 있어서의 이들 가스 유통부에 관해서는 공지된 양태를 적용할 수 있다. 이들 공급부 (16, 18) 는 중공 형상의 유로인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 세퍼레이터 (14) 측에 형성되어 있다. 본 발명의 스택 구조체 (20) 에 있어서, 도 1 에 나타내는 바와 같이, 이들 가스 유통부 (16, 18) 는 Γ 자 형상의 유로 패턴을 갖고, 그 개구 (17, 19) 가 스택 구조체 (20) 의 대향하는 면에 있어서만 개방되는 형태가 바람직하다. 이러한 형태이면, 연료극층 (6) 및 공기극층 (8) 에 있어서 시일부 (10a 및 10b) 를 각각 회피해야

할 가스 유통부의 개구의 개방면에서만 형성하면 충분하기 때문이다.

- [0060] 도 1 에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 스택 구조체 (20) 에서는, 단일셀 (2) 과 이것에 조합되는 1 개 또는 2 개의 세퍼레이터 (14) 로 이루어지는 유닛이, 전체적으로 평판 형상인 것이 바람직하다. 이러한 평판 형상의 적층 형태이면, 스택 구조체 (20) 의 전체적으로도 기동 형상체로서 구성할 수 있어, 응력이 집중하기 쉬운 부분이 잘 발생되지 않아 기계적 강도를 쉽게 얻을 수 있게 된다. 또한, 열팽창 계수의 서로 다름에 의해서 응력 등이 잔류하여도 박리나 파손이 적은 스택 구조체 (20) 를 얻을 수 있다. 그리고, 적층형 SOFC 의 제조 공정을 용이화할 수 있다.
- [0061] 또한, 연료 가스 유통부 (16), 공기 가스 유통부 (18) 의 유로 형태는, 모든 단일셀 (2) 에 있어서 동일하지 않아도 되고, 상이해도 된다. 예를 들어, 그 자형 유로와 스트레이트형 유로의 쌍방을 구비하는 스택 구조체 (20) 를 배제하는 것이 아니다.
- [0062] 스택 구조체 (20) 에 포함되는 적층에 의해 형성하는 단일셀 (2) 의 수는 특별히 한정되지 않는다. 필요한 기계적 강도가 발현되도록 적층되는 것이 바람직하다.
- [0063] (적층형 SOFC)
- [0064] 본 발명의 적층형 SOFC 는, 본 발명의 스택 구조체를 구비할 수 있다. 본 발명의 스택 구조체에 대하여 적절하게 필요한 부재, 즉, 스택 구조체에 대한 연료 가스 및 공기 가스의 공급원으로부터의 가스 공급계, 집전 부재나 케이싱 등을 구비함으로써 적층형 SOFC 를 구축할 수 있다.
- [0065] (SOFC 시스템)
- [0066] 본 발명의 SOFC 시스템은, 본 발명의 적층형 SOFC 를 구비할 수 있다. 적층형 SOFC 는 단일체여도 되지만, 통상은 의도한 전력을 출력하도록 적층형 SOFC 를 복수 조합한 모듈을 1 개 또는 복수 개를 구비하고 있다. SOFC 시스템은 추가로, 연료 가스 개질 장치, 열교환기 및 터빈 등, 공지된 SOFC 시스템의 요소를 구비할 수 있다.
- [0067] (적층형 SOFC 의 제조 방법)
- [0068] 본 발명의 적층형 SOFC 의 제조 방법은, 도 4 에 나타내는 바와 같이, 스택 구조체의 전구체인 적층체를 준비하는 공정과, 이 적층체를 열처리하는 공정을 구비하고 있다. 도 5 에는, 이 제조 공정의 일례를 기재하고 있다.
- [0069] (적층체 준비 공정)
- [0070] 적층체 준비 공정은, 고체 전해질의 재료인 고체 전해질 재료 또는 세퍼레이터의 재료인 세퍼레이터 재료를 포함하는 제 1 시트를 준비하고, 연료극 재료 또는 공기극 재료를 포함하는 전극 재료대와, 적어도 열팽창 수축 특성에 관해서 상기 고체 전해질 또는 상기 세퍼레이터와 균등한 비다공질성의 시일부를 형성하기 위한 시일 재료대를 갖는 제 2 시트를 준비하여, 제 1 시트 상에 적층하는 것을 반복해서 적층체를 준비하는 공정이다. 또, 여기서 말하는 적층체는 스택 구조체의 전구체이기 때문에, 단일셀이 세퍼레이터에 의해 분리된 상태로 적층된 것을 말한다.
- [0071] 도 5 에 나타내는 제조 공정에서는, 세퍼레이터 재료를 포함하는 제 1 시트 상에, 공기 가스 유통부를 형성하기 위한 소실 재료층을 형성하고, 그 후, 공기극 재료로 이루어지는 전극 재료대와 고체 전해질 재료로 이루어지는 시일 재료대를 갖는 제 2 시트를 적층하고 있다. 세퍼레이터 재료를 포함하는 제 1 시트는 이미 설명한 세퍼레이터 재료를 통상적인 방법에 따라서 시트화함으로써 얻을 수 있다. 또, 제 1 시트 및 제 2 시트는 모두 적층 후의 가열 처리에 의해 의도한 세라믹스가 되는 미(未)소성 세라믹스 시트이다. 이러한 제 1 시트는, 예를 들어, 세퍼레이터 재료를 주성분으로 하고, 추가로 바인더 수지, 유기 용매 등이 적량 첨가된 슬러리를 나이프 코트, 닥터 블레이드 등의 도공 장치를 사용한 테이프 캐스팅법 등의 캐스팅에 의한 시트 성형법을 이용해서 얻을 수 있다. 얻어진 시트를 통상적인 방법에 따라서, 건조 후, 필요에 따라 가열 처리함으로써 제 1 시트 (미소성 세라믹스 그린 시트) 를 얻을 수 있다.
- [0072] 세퍼레이터 재료는, 란탄-크롬계 페롭스카이트형 산화물과 희토류 원소 고용 지르코니아를 포함하는 세라믹스 분말을 사용하는 것이 바람직하다. 희토류 원소 안정화 지르코니아를 포함함으로써, 1400 °C 이하 정도의 소성 온도에서도 란탄-크롬계 페롭스카이트형 산화물을 치밀하게 소결시킬 수 있어, 셀 구성 요소와의 공소결이 가능해진다. 또한, 높은 도전율도 유지할 수 있다. 이 재료에 있어서, 희토류 고용 지르코니아는, 란탄

-크롬계 페롭스카이트형 산화물 세라믹스의 질량에 대하여 0.05 질량% 이상 10 질량% 이하인 것이 바람직하다. 0.05 질량% 미만이면, 소결 온도 저하 효과가 충분하게 얻어지기 어렵고, 10 질량% 를 초과 해도 도전성이 저하될 우려가 생기기 때문이다.

[0073] 다음으로, 제 2 시트를 준비한다. 제 2 시트는, 공기극 재료대와 고체 전해질 재료로 이루어지는 시일 재료대를 구비하고 있다. 공기극 재료대와 시일 재료대의 배치는, 본 발명의 적층형 SOFC 에 관해서 이미 설명한 시일부의 설계 사상에 의해 결정할 수 있다. 또한, 이러한 상이한 대 (밴드) 를 갖는 시트는, 닥터 블레이드 등의 도공 장치를 사용하여 테이프 캐스팅법 등의 캐스팅에 의한 시트 성형법에 의해 얻을 수 있다. 즉, 캐스팅 방향을 따라서 상이한 조성의 슬러리가 동시에 배출되며 또한 캐스팅 후에 이종 (異種) 의 슬러리대가 혼합되는 일없이 일체화되도록 하여 도공하도록 한다. 이 때, 상이한 대를 형성하기 위한 슬러리의 유통성을 조정함으로써 이와 같은 이종 조성대의 일체 도공이 가능해진다. 이렇게 해서 얻어진 도공물을 통상적인 방법에 따라서 건조시키고, 필요에 따라 가열 처리함으로써 제 2 시트를 얻을 수 있다.

[0074] 또한, 공기극 재료대용의 슬러리는, 이미 설명한 공기극 재료를 통상적인 방법에 따라서 슬러리화함으로써 얻을 수 있다. 또, 공기극 재료대용 슬러리에 는 필요에 따라서 발포 재료 등을 첨가할 수 있다. 또한, 시일 재료대용으로는, 여기서는 고체 전해질 재료를 사용하여 적당한 슬러리로 하여, 그것을 도공에 사용할 수 있다.

[0075] 이렇게 해서 준비한 제 1 시트에 대하여, 제 2 시트를 적층한다. 제 1 시트에 대한 제 2 시트의 방향은, 의도한 스택 구조가 되도록 연료극 재료대와 시일 재료대가 배치되도록 한다. 또, 세퍼레이터 재료로 이루어지는 제 1 시트에 대하여 공기극 등 전극용의 제 2 시트를 적층할 때에는, 가스 유통부를 형성하기 위해서 소정 패턴닝으로 소실 재료층을 도공한 다음에 제 2 시트를 적층하는 것이 바람직하다. 소실 재료층을 열처리 공정에서 소실되는 재료로 구성함으로써 열처리에 의해 가스의 유통이 가능한 관상 구조가 형성된다. 패턴닝, 연료 가스 또는 공기 가스의 유통부의 패턴으로 함으로써 용이하게 가스 공급 구조를 형성할 수 있다. 이러한 가스 유통부의 제작에 의하면, 적층 공정을 복잡하게 하지 않고, 또한 얻어지는 스택 구조체의 기계적 강도 등에 영향을 주지 않으면서 관상 구조를 구축할 수 있다.

[0076] 이와 같이 하여 제 1 시트 상에 제 2 시트를 적층하면, 재차 별도의 제 1 시트를 준비하고, 다시 그 제 1 시트 상에 별도의 제 2 시트를 적층한다. 예를 들어, 도 5 에 나타내는 예에서는, 고체 전해질 재료로 이루어지는 제 1 시트를 추가로 준비하고, 연료극 재료체와 시일 재료대를 갖는 제 2 시트를 준비한다. 또, 고체 전해질 재료 및 연료극 재료 슬러리는, 앞서 서술한 고체 전해질 및 연료극의 재료를 각각 슬러리화하여 사용하면 된다. 연료극 재료용으로는, 열처리 후의 다공질성을 확보하기 위해서 필요에 따라 발포제 등을 포함시키는 것도 가능하다.

[0077] 적층하는 제 1 시트 및 제 2 시트의 종류는, 최종적으로 얻고자 하는 스택 구조체 (단일셀이 세퍼레이터에 의해 분리된 구조를 갖는다) 에 따라서 결정된다. 또한, 적층시의 각 시트의 방향성에 관해서도 동일하다. 또한, 적층 공정에서의 적층 순서는 스택 구조체를 얻을 수 있는 범위에서 임의로 실시할 수 있으며, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 제 1 시트와 제 2 시트의 적층은, 순차적으로 실시해도 되고, 부분적인 적층체를 제작한 다음에, 이들 적층체끼리를 적층하도록 해도 된다.

[0078] 또한, 제 2 시트에 있어서의 시일 재료대의 조성의 선택 및 배치는, 이미 본 발명의 스택 구조체에 있어서 설명한 각종 양태를 적용할 수 있다. 가스 유통부에 관해서도 이미 설명한 본 발명의 스택 구조체에 있어서 설명한 각종 양태를 적용할 수 있다.

[0079] (열처리 공정)

[0080] 열처리 공정은, 적층 공정에서 얻어진 스택 구조체의 전구체로서의 적층체를 열처리하는 공정이다. 열처리 는, 적층체를 구성하는 세라믹스 재료가 적어도 일부가 소결되어 치밀질 또는 다공질의 원하는 소성체를 얻을 수 있도록 실시한다. 바람직하게는, 셀 구성 요소 및 세퍼레이터의 모두를 공소결시킨다. 예를 들어, 1250 ℃ 이상 1550 ℃ 이하의 온도에서 가열 처리할 수 있고, 바람직하게는 1300 ℃ 이상 1500 ℃ 이하이다. 보다 바람직하게는 1300 ℃ 이상 1400 ℃ 이하이다. 또, 공기 중에서 소성할 수 있다.

[0081] 이 열처리에 의해서 적층체를 구성하는 시트가 일체화되어 본 발명의 스택 구조체를 얻을 수 있다. 즉, 단 일셀이 세퍼레이터에 의해 분리되고 함께, 단일셀의 연료극층 또는 공기극층에는, 시일부로서 기능하는 부분이 미리 일체화된 상태로 구비하는 스택 구조체를 일거에 얻을 수 있다.

[0082] 이상과 같이, 본 발명의 제조 방법에 의하면, 스택 구조체에 있어서의 세퍼레이터, 고체 전해질, 연료극층 및 공기극층의 각각에 대응하는 시트를 준비하고 적층함으로써, 일거에 스택 구조체를 얻을 수 있다. 즉, 쉽고

간단하게 여러 가지 이점을 갖는 본 발명의 스택 구조체를 얻을 수 있다.

[0083] 이상, 본 발명의 일 실시형태에 관해서 설명하였지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것이 아니라, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 한 여러 가지 변경이 가능하다.

[0084] (적층형 SOFC 용의 전극 시트)

[0085] 본 발명의 적층형 SOFC 용 전극 시트는, 연료극 재료 또는 공기극 재료를 포함하는 전극 재료대와, 상기 적층형 SOFC 에 있어서 비다공질성의 시일부를 형성하기 위한 시일 재료대를 가질 수 있다. 본 발명의 시트에 의하면, 연료극층 또는 공기극층의 층 내에 있어서 시일부를 형성할 수 있고, 이 때문에 확실하고 또한 간이한 시일 구조를 제공할 수 있다. 특히 시일 재료대를, 적어도 열팽창 수축 특성에 관해서 적층형 SOFC 의 고체 전해질 또는 세퍼레이터와 균등하게 함으로써, 인접하는 세퍼레이터 또는 고체 전해질과의 일체성이 양호하고 기계적 강도도 우수한 스택 구조체를 얻을 수 있다.

[0086] 본 발명의 전극용 시트에 관해서는, 이미 본 발명의 스택 구조체에 있어서 설명한 연료극, 공기극, 세퍼레이터, 고체 전해질 및 시일부에 관한 각종 양태를 적용할 수 있다. 또한, 본 발명의 전극용 시트의 제조에는, 본 발명의 적층형 SOFC 에 있어서 설명한 제 2 시트의 제조 방법을 적용할 수 있다.

[0087] 이하, 발명을 실시예를 들어 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0088] 실시예 1

[0089] 본 실시예에서는, 연료극으로서 Ni/8YSZ 의 서멧 (Ni : 8YSZ = 80 : 20 (몰비)), 공기극으로서 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ (LSM), 전해질로서 8YSZ, 세퍼레이터로서 La_{0.79}Ca_{0.06}Sr_{0.15}CrO_x (LCaSCr) 를 사용하였다. 이들 슬러리를 각각 준비하여, 세퍼레이터용 시트, 고체 전해질용 시트를 테이프 캐스트법에 의해 두께 20 μm 내지 80 μm 의 그린 시트로 제작하였다. 또한, 공기극용 시트로서, 공기극 재료대와 그 일단측에 세퍼레이터 재료로 이루어지는 시일 재료대를 갖는 두께 20 μm 의 그린 시트를 제작하였다. 그리고, 연료극용 시트로서, 연료극 재료대와 그 일단측에 세퍼레이터 재료로 이루어지는 시일 재료대를 갖는 두께 20 μm 의 그린 시트를 제작하였다. 열처리시에 일어나는 그린 시트의 수축을 균일하게 하기 위해, 슬러리 농도를 각각의 시트에 관해서 조정하였다.

[0090] 이러한 각종 시트들을 도 6 에 나타내는 형태로 적층하여, 공기 중 1400 °C 에서 소성하였다. 얻어진 구조체는, 뒤집히는 일 없이 일체화되어 있고, 층간 박리도 없는 매우 높은 일체성의 구조체를 얻을 수 있었다. 또, 얻어진 구조체에 있어서는, 연료극층, 공기극층 및 고체 전해질은 각각 약 15 μm 였다.

[0091] 이상의 결과로부터, 실시예에서 사용한 각종 시트를 적층하여 소성함으로써 뒤집힘없는 양호한 적층 구조체를 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

[0092] 또한, 소성한 구조체에 관해, 그 단면의 조성에 대해서 에너지 분산형 분광법 (EDX) 을 이용하여 확인하였다. 그 결과를 도 7 에 나타낸다. 세퍼레이터, 공기극, 고체 전해질, 연료극으로서 의도한 조성의 층이 형성되어 있는 것을 알 수 있었다.

[0093] 실시예 2

[0094] 본 실시예에서는, 실시예 1 에 있어서 세퍼레이터용 시트와 공기극용 시트 및 세퍼레이터용 시트와 연료극용 시트를 적층시킬 때에 카본 페이스트를 스크린 인쇄하여, 실시예 1 과 동일하게 소성하였다. 그 결과 얻어진 구조체는, 구조체 전체로서의 일체성을 유지하면서 카본 페이스트 도공 영역에 공극이 형성되어 있음을 알 수 있었다. 이상의 점에서, 소실 재료를 사용하여 미세한 가스 유로를 형성할 수 있는 것을 알 수 있었다.

[0095] 실시예 3

[0096] 본 실시예에서는, LCaSCr 분말, 당해 산화물 분말의 질량에 대하여 1 질량%, 2 질량%, 3 질량%, 4 질량%, 5 질량% 및 7 질량% 의 각 양의 3YSZ (3 몰% 이트리아 안정화 지르코니아), 당해 산화물 분말에 추가하여 대략 10 질량% 의 질산칼슘을 배합하고, 유발로 잘 혼합하였다. 이 혼합 분말을 1 축 프레스 (1300 kgf/cm², 5 분) 에 의해 성형 후, 대기 중, 1300 °C 에서 5 시간 소성하였다. 또, 3YSZ 를 첨가하지 않은 것 이외에는 동일한 조작을 실시하여, 비교예도 제작하였다 (질산칼슘 함유 3YSZ 「0」 질량% 시료).

[0097] 얻어진 소결체에 관해서 체적과 중량을 구하여, 밀도를 산출하였다. 결과를 도 8 에 나타낸다. 또한, 얻어진 소결체의 단면을 주사형 전자 현미경 (SEM) 으로 관찰한 결과 (0 질량% 및 1 질량% 첨가) 를 도 9 에 나타낸다.

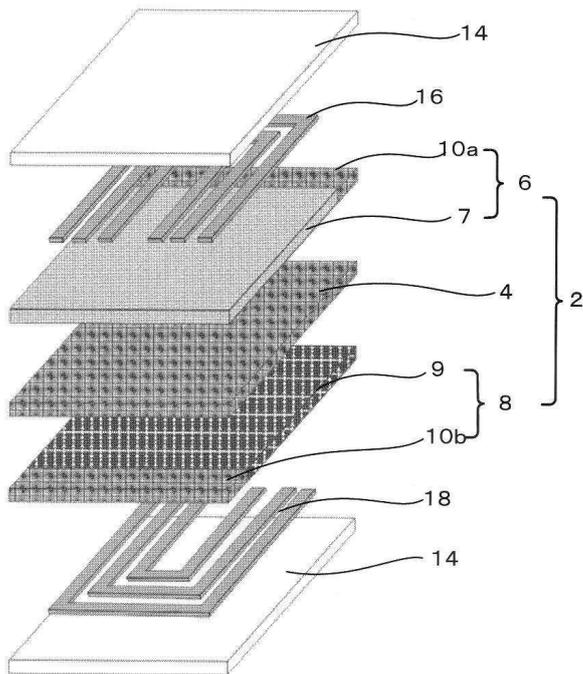
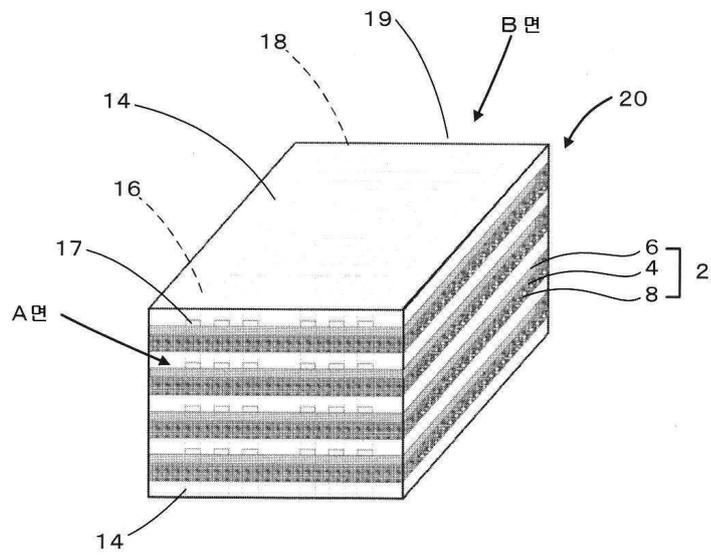
- [0098] 도 8 에 나타내는 바와 같이, 3YSZ 미첨가인 경우에 5.3 g/cm^3 이었던 란탄-칼슘-스트론튬-크롬 산화물의 밀도가 불과 1 질량% 의 3YSZ 첨가에 의해 6 %, 또한 5 질량% 의 첨가에 의해 9 % 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한, 도 9 에 나타내는 바와 같이, 3YSZ 를 미량 첨가함으로써 결정립이 미세화되어 치밀하게 되어 있는 모습이 주사형 전자 현미경 (SEM) 관찰로부터 확인되었다.

부호의 설명

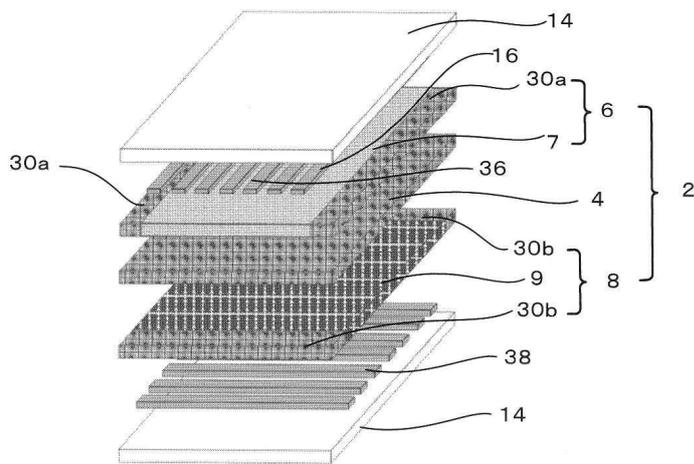
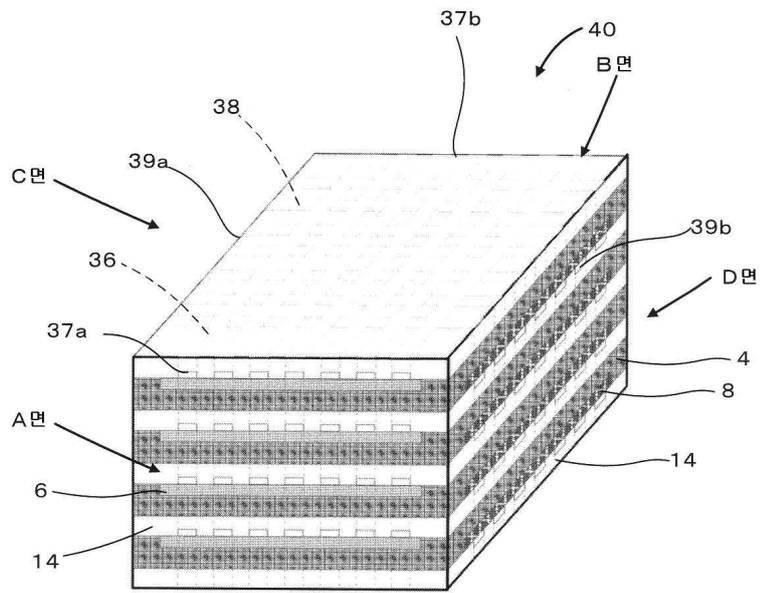
- [0099] 2 ... 단일셀
 4 ... 고체 전해질
 6 ... 연료극층
 7 ... 연료극
 8 ... 공기극층
 9 ... 공기극
 10a, 10b, 30a, 30b, 50a, 50b ... 시일부
 14 ... 세퍼레이터
 16, 36 ... 연료 가스 유통부
 17, 37a, 37b ... 개구
 18, 38 ... 공기 가스 유통부
 19, 39a, 39b ... 개구
 20, 40, 60 ... 스택 구조체

도면

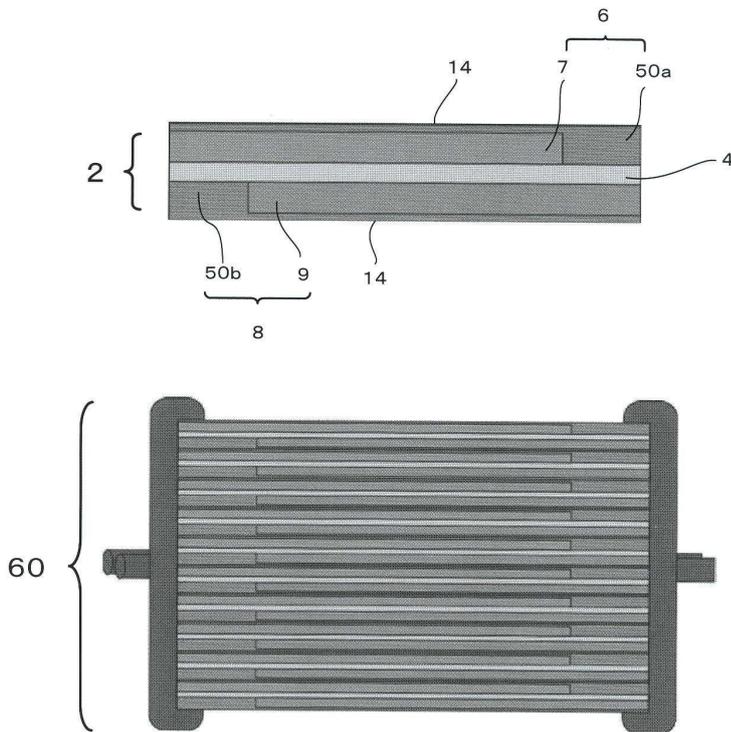
도면1



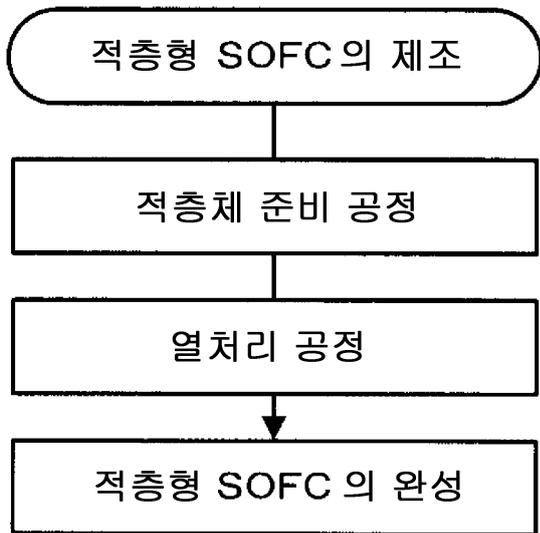
도면2



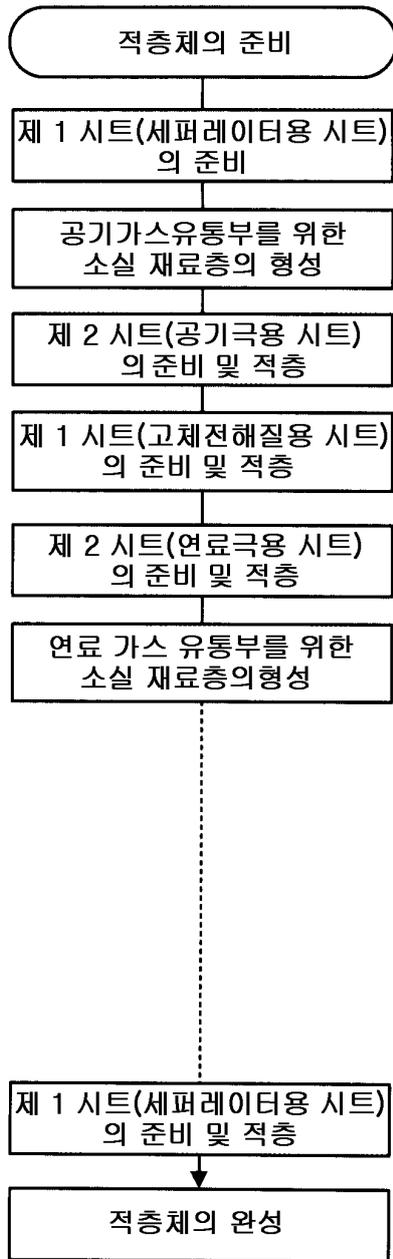
도면3



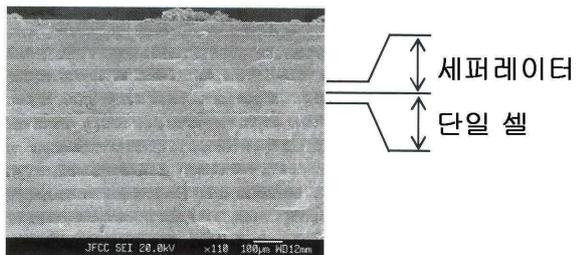
도면4



도면5

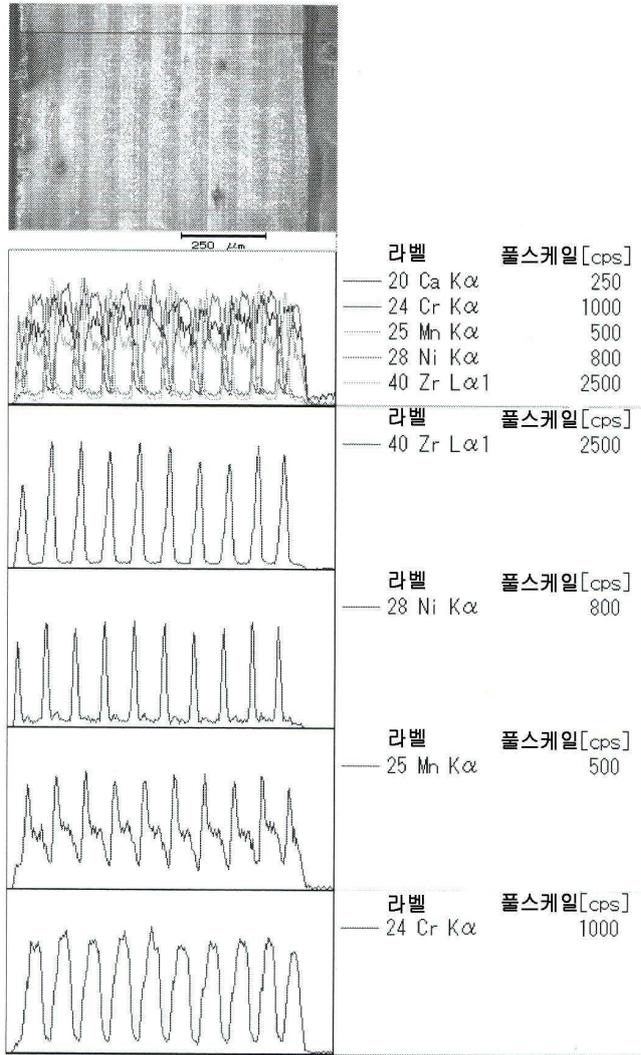


도면6

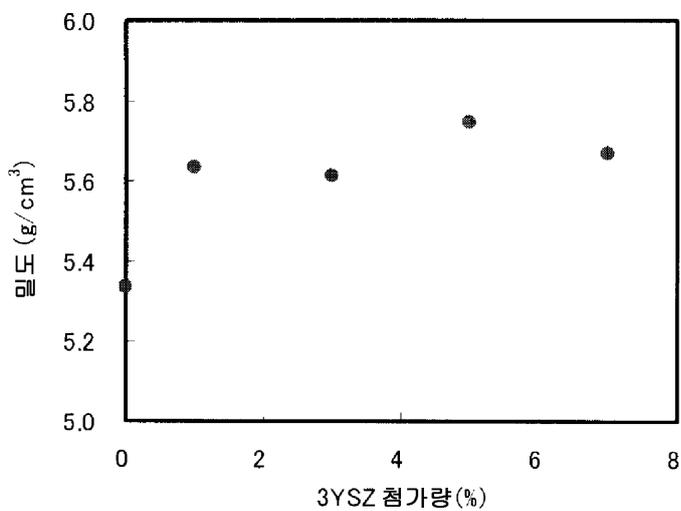


적층체

도면7



도면8



도면9

