



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년08월31일

(11) 등록번호 10-2438166

(24) 등록일자 2022년08월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/124 (2016.01) H01M 8/1246 (2016.01)(52) CPC특허분류
H01M 8/124 (2013.01)
H01M 8/1246 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0040076

(22) 출원일자 2016년04월01일

심사청구일자 2020년03월25일

(65) 공개번호 10-2016-0118972

(43) 공개일자 2016년10월12일

(30) 우선권주장
1500671 2015년04월02일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020150018559 A*

KR1020140065435 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

소이텍

프랑스, 에프-38190 베혼느, 슈망 데 프랑크, 뱁
페끄놀로지끄 데 풍넨느

(72) 발명자

지슬랭 브뤼노

프랑스 38170 세이시네 뤼 조르쥬 매테르 58

(74) 대리인

리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 20 항

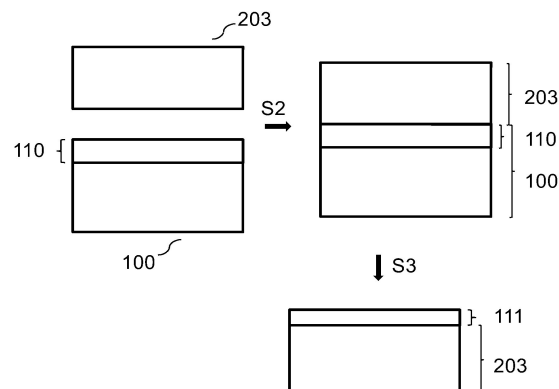
심사관 : 장정아

(54) 발명의 명칭 진보된 고체 전해질 및 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 결정질의 고체 전해질 층을 포함하는 호스트 기판을 제공하는 단계, 상기 호스트 기판으로부터 수용 기판으로 상기 결정질의 고체 전해질 층을 전달하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 층을 포함하는 장치의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 2300/0071 (2013.01)

Y02E 60/50 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

고체 전해질 층(111)을 제공하는 방법으로서,

상기 방법은:

결정질의 고체 전해질 층을 포함하는 호스트 기관(100)을 제공하는 단계;

상기 호스트 기관(100)으로부터 수용 기관(203)으로 상기 결정질의 고체 전해질 층을 전달하는 단계;

를 포함하고,

층 전달 기술(S11)은 상기 고체 전해질 층이 상기 호스트 기관(100)과 상기 수용 기관(203) 사이에 오도록 상기 호스트 기관(100)을 상기 수용 기관(203)과 조립하는 단계(S2) 및 상기 호스트 기관(100)을 씌우는 단계(S3)를 포함하고,

상기 씌우는 단계(S3)는 전달될 층을 포함하는 상기 호스트 기관의 일부를 정의하도록 상기 호스트 기관 내에 취약 영역(320)을 형성하는 단계(S4) 및 부분이 상기 수용 기관으로 전달되도록 상기 취약 영역(320)에서 분리하는 단계(S5)를 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 층(111)의 제공 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 고체 전해질 층(111)이 단결정 층인 것을 특징으로 하는 고체 전해질 층(111)의 제공 방법.

청구항 3

고체 전해질 층(111)을 제공하는 방법으로서,

상기 방법은:

결정질의 고체 전해질 층을 포함하는 호스트 기관(100)을 제공하는 단계;

상기 호스트 기관(100)으로부터 수용 기관(203)으로 상기 결정질의 고체 전해질 층을 전달하는 단계;

를 포함하고,

상기 고체 전해질 층(111)이 단결정 층인 것을 특징으로 하는 고체 전해질 층(111)의 제공 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 호스트 기관(100)이 결정질의 고체 전해질 물질의 벌크 기관(101) 또는 지지 기관(102) 위에 제공된 결정질의 고체 전해질의 도너층(110)을 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 층(111)의 제공 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 고체 전해질의 도너층(110)이 퇴적 기술에 의하여 상기 지지 기관(102) 위에 제공되는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 층(111)의 제공 방법.

청구항 6

제 3 항에 있어서,

층 전달 기술(S11)이 상기 호스트 기관(100)을 수용 기관(203)에 조립하되 상기 고체 전해질 층이 상기 기관들

사이에 있도록 조립하는 단계(S2), 및 상기 호스트 기관(100)을 씨닝하는 단계(S3)를 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 층(111)의 제공 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 씨닝하는 단계(S3)는,

전달될 층을 포함하는 상기 호스트 기관의 부분을 정의하도록 상기 호스트 기관 내에 취약 영역(320)을 형성하는 단계(S4) 및

상기 부분을 상기 수용 기관으로 전달하도록 상기 취약 영역(320)에서 분리하는 단계(S5)

를 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 층(111)의 제공 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 취약 영역(320)을 형성하는 단계(S4)가 원자 종들 및/또는 이온 종들의 주입에 의하여 성취되는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 층(111)의 제공 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 취약 영역(320)이 상기 호스트 기관(100) 내에 해체층(330)을 포함하고, 상기 해체층은 분리하는 단계(S5) 동안 분리가 일어나는 방식으로 활성화되는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 층(111)의 제공 방법.

청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 분리하는 단계(S5)가 어닐링, 열적 응력의 적용, 기계적 응력의 적용, 광조사(irradiative) 수단들의 적용, 및 식각 중의 적어도 하나에 의하여 성취되는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 층(111)의 제공 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 3 항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 고체 전해질 물질이 0.01 S/cm보다 큰 이온 전도도를 갖는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 층(111)의 제공 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 3 항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 고체 전해질 층(111)이 10 nm 내지 100 μm 까지의 범위에서 두께를 갖고, 상기 두께에서의 변화가 5% 미만인 것을 특징으로 하는 고체 전해질 층(111)의 제공 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 3 항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 고체 전해질 층(111)이 $5/\text{cm}^2$ 미만의 결합 밀도를 갖는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 층(111)의 제공 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 3 항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 고체 전해질 층(111)의 물질이 페로브스카이트(perovskite) 물질이고, 및/또는 지르코니아, 세리아, 갈레이트류(gallates), 알루미늄의 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 층(111)의 제공 방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 3 항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 고체 전해질 층을 상기 수용 기관 위로 전달한 후, 고체 전해질 층의 후속적인 전달을 위한 호스트 기관으로서 더 사용될 수 있는 상기 호스트 기관의 부분이 잔존하는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 층(111)의 제공 방법.

청구항 16

제 3 항에서 얻어진 고체 전해질 층(111)을 포함하는 전기화학 장치.

청구항 17

애노드, 캐소드, 상기 애노드 및 상기 캐소드의 사이에 있는 고체 전해질 층, 및 상기 애노드와 상기 캐소드의 상기 고체 전해질 층과 마주하는 면 상의 전극들을 포함하는 고체 산화물 연료 전지의 제조 방법으로서,

상기 애노드 및/또는 상기 캐소드 위로 결정질의 고체 전해질 층을 전달하기 위하여 제 1 항 내지 제 3 항 중의 어느 한 항에 따른 방법을 수행하는 단계를 포함하는 고체 산화물 연료 전지의 제조 방법.

청구항 18

애노드, 캐소드, 및 상기 애노드 및 상기 캐소드 사이의 고체 전해질 층을 포함하는 산소 센서의 제조 방법으로서,

상기 애노드 및/또는 상기 캐소드 위로 결정질의 고체 전해질 층을 전달하기 위하여 제 1 항 내지 제 3 항 중의 어느 한 항에 따른 방법을 수행하는 단계를 포함하는 산소 센서의 제조 방법.

청구항 19

애노드, 캐소드, 상기 애노드 및 상기 캐소드의 사이에 있는 고체 전해질 층, 및 상기 애노드와 상기 캐소드의 상기 고체 전해질 층과 마주하는 면 상의 전극들을 포함하는 배터리의 제조 방법으로서,

상기 애노드 및/또는 상기 캐소드 위로 결정질의 고체 전해질 층을 전달하기 위하여 제 1 항 내지 제 3 항 중의 어느 한 항에 따른 방법을 수행하는 단계를 포함하는 배터리의 제조 방법.

청구항 20

주 표면 및 상기 주 표면 위에 복수의 결정질 고체 전해질 층 부분들을 갖는 도너 기관(700)을 포함하는 도너 구조물(701)의 제조 방법으로서,

상기 복수의 결정질 전해질 층 부분들의 각각은 제 1 항 내지 제 3 항 중의 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 얻어진 도너 구조물(701)의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 예컨대 전기화학적 전환 장치들 또는 센서들, 특히 고체 산화물 연료전지 및 산소 센서들로서의 응용들을 위하여 특히 흥미로운 고체 전해질 물질의 층을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지구 온난화에 관한 일반적인 우려는 화석 연료의 이용과 관련하여 대안적인 해법을 찾기 위한 많은 연구들을 촉발하였다. 이들 중의 하나가 소위 고체 산화물 연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC)의 개발이었다. 고전력 연료 전지를 산업적 규모로 생산하는 것은 이러한 장치들의 높은 제조 비용과 제한된 수명에 주로 기인하여 불확실한 채로 남아 있다. 높은 제조 비용은 제조 기술에 시간이 많이 소요되는 데 기인하는 한편, 제한된 수명은 셀들의 작동 온도가 높다는 것과 연관된다. 이온 전도도가 온도에 의존하는 물질 파라미터이므로, 그러한 높은 작동 온도는 고체 전해질로서 사용되는 물질들의 높은 이온 전도도를 달성하기 위하여 필요하다. 현행의

주요한 연구 추세는 셀들의 작동 온도를 낮출 수 있도록 하기 위하여 더 높은 이온 전도도 및/또는 더 작은 두께를 갖는 고체 전해질 층들의 개발을 지향한다. 그러나, 상기 고체 전해질 층들의 두께는 물질의 품질과 관련하여 선택되어야 하는데, 특히 (그러한 파라미터가 중요한 응용들에 있어서는) 전기적인 쇼트(shortcuts)를 방지하고 및/또는 가스 밀폐성을 유지하여야 하며 이들은 특히 SOFC에게는 제한 인자들이다. 또한 얇은 두께를 위하여 두께의 균일성은 SOFC용 전해질로서 흔히 사용되는 특정 물질들의 다결정질의 모폴로지로서 인해 큰 영향을 받는다. 결정립 크기는 두께의 하한선을 대표하며 이 하한선 아래에서는 물성이 변화하고 더 이상 보증될 수 없다.

[0003] Advances in Manufacturing, Vol. 2, Issue 3, pp.212-221에서 간행된 최근의 리뷰는 SOFC 전해질 층의 제조를 위해 열적 스프레이 기술 및 물리 기상 증착(physical vapour deposition, PVD) 기술을 이용하여 얻어진 최근의 성과들을 설명한다.

[0004] 열적 스프레이와 관련된 것들에 있어서, 퇴적된 층들의 후처리뿐만 아니라 스프레이 파라미터들과 관련하여 발전들이 있었지만, 그러나 이러한 발전들의 어느 것도 10 μm 미만의 두께를 갖는 고체 전해질 층들을 제공할 수 없었고, 예컨대 이트리아 안정화된 지르코니아(yttria stabilized zirconia, YSZ)와 같은 고품질 벌크 물질과 비교하여 높은 이온 전도도를 달성할 수도 없었다.

[0005] PVD는 다소 높은 정도의 양론적 품질을 갖는 박막을 제조할 수 있다는 장점을 보통 갖지만, 그러나 SOFC의 맥락에서 볼 때 성장 기관으로서 작용하는 전극 물질들의 높은 기공도(porosity)가 그러한 셀들의 전체 요건인데, 그로 인해 PVD의 응용이 어렵다. 물질의 품질에 미치는 이러한 영향은 그러한 PVD 고체 전해질 층들의 이미 다소 낮은 기계적 안정성에 영향을 미친다. 예컨대 펄스화 레이저 증착과 같은 다른 박막 퇴적 기술들에 대해서도 유사한 문제들을 만나게 된다. 예를 들면 Journal of Physics: Conference Series 59, 2007, 140-143을 참조하라. 300 nm 내지 1200 nm까지의 범위의 두께를 갖는 YSZ 막들을 대면적 증착하는 것은 50 내지 100 cm^2 의 크기를 갖는 면적들에 대하여 성취되었지만, 그러나 그러한 결과들은 예컨대 펄스화 레이저 증착에 의하여 퇴적된 YSZ 층들의 경우에 있어서는 Si와 같이 비-다공성 기관들 위에서만 가능하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 위에서 언급된 문제들은 고체 형태의 전해질 물질을 수반하는 모든 응용들에 적용되며, 따라서 본 발명은 위에 설명된 경우들에 한정되지 않는다. 예를 들면 본 발명은 산소 센서들, 특히 백금으로 제조된 두 개의 금속 전극들 사이에 고체 전해질 층이 샌드위치되는 특히 네른스트 셀로도 불리는 작용 원리에 기초한 것들과도 관련된다. 본 발명은 예컨대 Li-이온 배터리들과 같이 다른 분야에도 응용 가능할 것이다.

[0007] 본 발명의 목적은 위에서 언급된 단점들을 제거하면서 예컨대 전기화학적 전환 장치들 또는 센서들, 특히 고체 산화물 연료전지 및 산소 센서들과 같은 응용들을 위하여 특히 흥미로운 고체 전해질 물질의 층을 제조하는 방법을 제안하는 것이다. 다른 목적은 그러한 고체 전해질의 층을 포함하는 장치들과 그러한 장치들의 제조 방법을 제안하는 것이다. 특히, 예컨대 Li-이온 또는 Na-이온 또는 H-이온 배터리들, 비-산소 화학 센서들, 공기 분리 유닛, 고체 산화물 전해 셀들(solid oxide electrolyser cells, SOEC)과 같은 응용들이 생각될 수 있다. 다른 추가적인 목적은 고체 전해질 물질의 다중 전달을 가능하게 하는 구조적 도너 기관을 제안하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 호스트 기관으로부터의 층 전이 기술에 의하여 고체 전해질의 층을 제공하는 방법에 관한 것이다.

[0009] 특히 본 발명은 고체 전해질 층을 포함하는 장치의 제조 방법에 관한 것으로서, 결정질의 고체 전해질 층을 포함하는 호스트 기관을 제공하는 단계, 및 상기 호스트 기관으로부터 수용 기관으로 상기 결정질의 고체 전해질 층을 전달하는 단계를 포함하는 특징을 갖는다.

[0010] 추가적인 유리한 실시예들은 상기 호스트 기관이 결정질의 고체 전해질 물질의 벌크 기관 또는 지지 기관 위에 제공된 결정질의 고체 전해질의 도너층을 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 층의 제공 방법에 관한 것이다.

[0011] 추가적인 유리한 실시예들은 상기 고체 전해질의 도너층이 퇴적 기술에 의하여, 특히 화학 기상 증착에 의하여, 또는, 독립적으로, 다른 도너 기관으로부터 이미 윤곽지워진(outlined) 것과 유사한 제 2 층 전달 기술에 의하여

여 상기 지지 기판 위에 제공되는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 층의 제공 방법에 관한 것이다.

- [0012] 추가적인 유리한 실시예들은 층 전달 기술이 상기 호스트 기판을 수용 기판에 조립되 상기 고체 전해질 층이 상기 기판들 사이에 있도록 조립하는 단계, 및 상기 호스트 기판을 씌우는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 층의 제공 방법에 관한 것이다.
- [0013] 추가적인 유리한 실시예들은 상기 씌우는 단계는 전달될 층을 포함하는 상기 호스트 기판의 부분을 정의하도록 상기 호스트 기판 내에 취약 영역을 형성하는 단계 및 상기 부분을 상기 수용 기판으로 전달하도록 상기 취약 영역에서 분리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 층의 제공 방법에 관한 것이다.
- [0014] 추가적인 유리한 실시예들은 상기 취약 영역을 형성하는 단계가 원자 종들 및/또는 이온 종들의 주입에 의하여 성취되는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 층의 제공 방법에 관한 것이다.
- [0015] 추가적인 유리한 실시예들은 상기 취약 영역을 형성하는 단계가 상기 호스트 기판 내에 해제층을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 해제층은 분리하는 단계 동안 분리가 일어나는 방식으로 활성화되는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 층의 제공 방법에 관한 것이다.
- [0016] 추가적인 유리한 실시예들은 상기 분리하는 단계가 어닐링, 열적 응력의 적용, 기계적 응력의 적용, 특히 레이저 빔과 같은 광조사(irradiative) 수단들의 적용, 및 식각 중의 적어도 하나에 의하여 성취되는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 층의 제공 방법에 관한 것이다.
- [0017] 추가적인 유리한 실시예들은 상기 고체 전해질 물질이 특히 수소, 산소, 리튬 또는 나트륨 이온들에 대하여 0.01 S/cm보다 큰 이온 전도도를 갖는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 층의 제공 방법에 관한 것이다.
- [0018] 이것은 이온 전도도가 온도에 의존하는 파라미터이기 때문에 본 SOFC에 있어서와 같이 특정 장치적 응용들의 작동 온도를 감소시킬 수 있도록 하기 위하여 특히 유리하다. 본 발명은 예컨대 상기 이온 전도도가 임의의 원하는 온도에서 어떤 소정값에 도달하는 것과 같이 그러한 파라미터들을 조율할 수 있도록 하기 위하여 상기 전해질 층의 물질적 성질들을 적합화시키는 것을 가능하게 한다. 따라서 600℃ 미만의 동작 온도에서도 더욱 바람직하게는 450℃ 미만의 동작 온도에서도 0.01 S/cm보다 큰 높은 이온 전도도를 얻을 수 있다.
- [0019] 추가적인 유리한 실시예들은 상기 고체 전해질 층이 10 nm 내지 100 μm 까지의 범위에서 두께를 갖고, 상기 두께에서의 변화가 5% 미만, 더욱 바람직하게는 1% 미만인 것을 특징으로 하는 고체 전해질 층의 제공 방법에 관한 것이다.
- [0020] 추가적인 유리한 실시예들은 상기 고체 전해질 층이 소정 레벨 미만의, 특히 5/cm² 미만의 결함 밀도를 갖는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 층의 제공 방법에 관한 것이다.
- [0021] 추가적인 유리한 실시예들은 상기 고체 전해질 층이 단결정(monocrystalline) 층인 것을 특징으로 하는 고체 전해질 층의 제공 방법에 관한 것이다.
- [0022] 추가적인 유리한 실시예들은 상기 고체 전해질 층의 물질이 페로브스카이트(perovskite) 물질이고, 및/또는 지르코니아, 세리아, 갈레이트류(gallates), 알루미늄의 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 층의 제공 방법에 관한 것이다.
- [0023] 추가적인 유리한 실시예들은 상기 고체 전해질 층을 상기 수용 기판 위로 전달한 후, 고체 전해질 층의 후속적인 전달을 위한 호스트 기판으로서 더 사용될 수 있는 상기 호스트 기판의 부분이 잔존하는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 층의 제공 방법에 관한 것이다.
- [0024] 또한 본 발명은 본 발명에서 청구된 바와 같이 전달됨으로써 얻어진 고체 전해질 층을 포함하는, 특히 화학적 센서, 연료 전지, 전해 장치(electrolyser), 가스 분리 유닛, 또는 배터리와 같은 장치에 관한 것이다.
- [0025] 또한 본 발명은 애노드, 캐소드, 상기 애노드 및 상기 캐소드의 사이에 있는 고체 전해질 층, 및 상기 애노드와 상기 캐소드의 상기 고체 전해질 층 반대쪽의 면 상의 전극들을 포함하는 고체 산화물 연료 전지의 제조 방법에 관한 것으로서, 상기 애노드 및/또는 상기 캐소드 위로 결정질의 고체 전해질 층을 전달하기 위하여 본 발명에 따른 방법을 수행하는 단계를 포함하는 고체 산화물 연료 전지의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0026] 또한 본 발명은 두 개의 전극들 및 상기 두 개의 전극들 사이의 고체 전해질 층을 포함하는 산소 센서의 제조 방법에 관한 것으로서, 상기 애노드 및/또는 상기 캐소드 위로 결정질의 고체 전해질 층을 전달하기 위하여 본 발명에 따른 방법을 수행하는 단계를 포함하는 산소 센서의 제조 방법에 관한 것이다.

[0027] 또한 본 발명은 애노드, 캐소드, 상기 애노드 및 상기 캐소드의 사이에 있는 고체 전해질 층, 및 상기 애노드와 상기 캐소드의 상기 고체 전해질 층 반대쪽의 면 상의 전극들을 포함하는 배터리의 제조 방법에 관한 것으로서, 상기 애노드 및/또는 상기 캐소드 위로 결정질의 고체 전해질 층을 전달하기 위하여 본 발명에 따른 방법을 수행하는 단계를 포함하는 배터리의 제조 방법에 관한 것이다.

[0028] 또한 본 발명은 주 표면 및 상기 주 표면 위에 복수의 결정질 고체 전해질 층 부분들을 갖는 도너 기관을 포함하는 도너 구조물의 제조 방법에 관한 것으로서, 상기 복수의 결정질 고체 전해질 층 부분들의 각각은, 결정질 고체 전해질 층을 상기 도너 기관의 주 표면 위로 전달하기 위해 본 발명에 따른 방법에 의하여 얻어진 도너 구조물의 제조 방법에 관한 것이다.

발명의 효과

[0029] 본 제조 방법은 매우 얇은 두께의 층까지도, 예를 들면 매우 우수한 두께 균일도, 높은 이온 전도도, 및 매우 우수한 전기적 절연성과 같이 잘 정의된 성질들을 갖는 고품질의 고체 전해질 물질층들을 제공하는 것을 가능하게 하는 방법을 제시한 장점을 갖는다.

[0030] 또한 본 방법은, 전달된 층의 물질의 성질들이 독립적으로 조절될 수 있고, 그리고 특히 전해질이 전극 위에서 직접 성장되는 것이 아니기 때문에 이러한 성질들이 전극의 물질적 성질들(모폴로지, 기공도, 결함 또는 전위(dislocation) 밀도)에 의존하지 않을 것이라는 점에서 현재 존재하는 제조 방법들과 관련하여 더 큰 융통성을 부여한다. 계면 성질들, 특히 분자 또는 직접 접합을 위하여 이미 개선된 계면 성질들이 더욱 향상되는데, 이는 특히, 거칠기와 관련하여, 그리고 이들 층들의 화학적 표면 종결과 관련하여 전극과 전해질 층 모두의 위에 적합화된 표면 처리들의 가능성에 기인한다.

도면의 간단한 설명

[0031] 본 발명은 도면들을 참조하고 유리한 실시예들을 이용하여 예시들을 통하여 이하에서 더욱 상세하게 설명될 것이다. 그러나, 설명된 실시예들은 개별 특징들이 서로 독립적으로 적용될 수도 있고 생략될 수도 있는 가능한 구성들일 뿐이다. 도면에 도시된 유사한 요소들은 동일한 참조 기호와 함께 제공된다. 단계들에 있어서, 시작 부분에 추가적인 S가 부가된다. 상이한 도면들에 도시된 동일한 요소들 또는 단계들에 관련된 설명들은 부분적으로 생략될 수 있다.

도 1a는 본 발명의 실시예들에 따른 층 전달 기술에 의하여 고체 전해질 층을 제공하기 위한 방법을 개념적으로 나타낸다.

도 1b, 도 1c, 및 도 1d는 본 발명의 실시예들에 따른 층 전달 기술에 의하여 고체 전해질 층을 제공하기 위한 방법을 위한 호스트 기관을 개념적으로 나타낸다.

도 2는 본 발명의 실시예들에 따른 층 전달 기술에 의하여 고체 전해질 층을 제공하기 위한 방법을 개념적으로 나타낸다.

도 3a, 도 3b, 및 도 4는 본 발명의 실시예들에 따른 층 전달 기술에 의하여 고체 전해질 층을 제공하기 위한 방법을 위하여 취약 영역을 형성하는 것을 개념적으로 나타낸다.

도 5는 본 발명의 실시예들에 따른 전기화학 전환 장치를 개념적으로 나타낸다.

도 6은 본 발명의 실시예들에 따른 전기화학 전환 센서를 개념적으로 나타낸다.

도 7은 본 발명의 실시예들에 따른 구조화된 도너 기관으로도 불리는 도너 구조체를 개념적으로 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 본 발명은 이하에서 구체적인 실시예들을 참조하여 설명될 것이다. 청구항의 범위에 따라 임의의 실시예들의 특징들 및 대안들은 다른 임의의 실시예의 특징들 및 대안들과 서로 독립적으로 조합될 수 있음은 통상의 기술자에게 자명할 것이다.

[0033] 도 1a는 본 발명의 실시예들에 따른 층 전달 기술(S11)에 의하여 고체 전해질 층(111)을 제공하기 위한 방법을 개념적으로 나타낸다. 상기 고체 전해질 층(111)이 호스트 기관(100)으로부터 분리되고, 따라서 잔여 호스트 기관(100')을 남기는 것으로 개념적으로 표시하였다. 어떻게 상기 고체 전해질 층(111)이 호스트 기관(100) 내에 포함될 수 있는지 그리고 어떻게 상기 고체 전해질 층(111)이 분리될 수 있는지는 본 발명의 다양한 실시예

들에 관한 이하의 논의로부터 명백해질 것이다.

- [0034] 도 1b는 벌크 기판(101)에 의하여 완전히 형성된 호스트 기판(100)을 개념적으로 나타낸다. 또한 상기 호스트 기판(100)의 한 면에 가까이 존재하는 고체 전해질의 도너층(110)도 개념적으로 표시된다. 그러한 고체 전해질의 도너층(110)이 어떻게 상기 호스트 기판(100) 내에 정의될 수 있는지는 이하의 설명으로부터 명확해질 것이다.
- [0035] 도 1c는 지지 기판(102)을 포함하는 호스트 기판(100)을 개념적으로 나타낸다. 상기 지지 기판(102)의 위에는 고체 전해질의 도너층(110)이 제공된다. 이러한 고체 전해질의 도너층(110)은 예컨대 펄스화 레이저 증착, 물리 기상 증착, 화학 기상 증착, 스프레이 코팅, 증발(evaporation), 스퍼터링, 또는 원자층 증착과 같은 여러 기술들에 의하여 얻어질 수 있을 것이나 이들에 한정되는 것은 아니다. 성장 기술 뿐만 아니라 지지 기판(102)의 선택은 상기 고체 전해질의 도너층(110)의 물질적 성질에 직접적인 영향을 미치고 이들 성질들은 예상된 응용에 따라 잘 조절될 수 있다.
- [0036] 도 1d는 지지 기판(202)을 포함하는 호스트 기판(100)을 개념적으로 나타낸다. 상기 지지 기판(202)의 위에는 본 발명에 의하여 청구된 바와 같이 층 전달 기술(S11)에 의하여 도너 기판(200)으로부터 고체 전해질의 도너층(210)이 제공된다. 이것은 고체 전해질의 각 도너층(210)으로부터 본 발명에 따른 층 전달 기술에 의하여 얻어지는 고체 전해질 층(111)의 양 쪽 면들 모두의 표면 처리들 또는 열처리들에 의한 준비를 고려하기 위한 기회와 융통성을 부여한다. 층들의 최종 스택에서 또는 장치 내에서 고체 전해질 층(111)의 집적 이전에 초기 도너 기판은 이러한 처리들을 하기에 부적합하였을 것이다.
- [0037] 상기 고체 전해질을 위해 선택된 물질들은 도핑된 (도펀트는 X) 지르코니아계 물질들(ZrO_2-X)이다. 도펀트로서 수많은 2가 및 3가 금속 산화물들(Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Sc_2O_3 , CaO , MgO 등)이 선택될 수 있다. 유리한 한 실시예에 있어서, 그러한 물질들의 단결정 상이 바람직한데, 이는 다결정질의 상에 비하여 더 높은 결정 품질과 더 낮은 결함 밀도에 기인한다. 후자의 결정립들은 차례로 고온 정방정계(tetragonal) 상 또는 등축정계(cubic) 상을 실온으로 안정화시킨다. 특히 $ZrO_2-Y_2O_3$ 계에서, 2.5 몰% Y_2O_3 는 1000℃에서 정방정계(t) 및 8.5 몰% Y_2O_3 등축정계(c) 상을 안정화시킨다. 상기 정방정계 상은 높은 기계적 강도, 인성(toughness), 및 열충격 내성을 갖는 작은 결정립(0.5 μm) 물질로서 대개 발견되고, 1000℃에서 0.055 S cm^{-1} 의 이온 전도도를 갖는다. 이와 비교할 때, 큰 결정립을 갖는 등축정계 상은 (실온에서) 더 낮은 강도를 갖지만 1000℃에서 대략 0.15 S cm^{-1} 의 이온 전도도를 갖는다. 다결정질 물질의 경우에 있어서, 유리한 실시예가 물질의 텍스처링에 있을 수 있음을 주목해야 하는데, 이는 곧 유리한 표면에 대하여 결정립들의 배향을 정렬하는 데 있을 수 있다는 것이다. 이것은 물질의 더 나은 균일도, 두께 균일성 및 거칠기의 더 나은 제어, 그리고 제조적인 측면에서도 더 나은 재현성(reproducibility)을 가질 수 있기 때문이다. 그러나 단결정 물질이 바람직하게 사용된다. 다결정질 물질에 있어서, 전체적으로 밀집된 물질을 보장하기 위하여 두께는 평균 결정립 크기보다 더 크도록 우선적으로 선택되어야 한다.
- [0038] 그러나 본 발명은 이들 종류의 물질들에 한정되는 것은 아니며, 다른 물질들, 예컨대 $BaY_{0.2}Zr_{0.8}O_{3-\delta}$ 또는 도핑된 (CaO , Y_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3) 세리아계 물질들, 특히 가돌리니아-도핑된 세리아, 또는 예를 들면 알려진 스트론튬 및 마그네슘으로 도핑된 페로브스카이트-계 란타넘 갈레이트(lanthanum gallate doped with strontium and magnesium, LSGM)도 예상할 수 있을 것이다. 세리아계 물질들은 산소의 손실을 겪어야 할 것이고 애노드 쪽의 위에서 보호될 필요가 있음을 주의하여야 한다. 또한 예컨대 LSGM은 SOFC에 사용될 수 있는 특정 애노드 물질들, 예를 들면 NiO 와 같은 물질과 양립할 수 없음을 주의하여야 한다. 이러한 물질의 결핍 및 양립 불가능성은 이러한 문제들을 상쇄할 수 있는 대안적인 제조 방법이 요구됨을 의미한다. 본 발명에 있어서 애노드와 상기 세리아계 물질들의 사이에 또는 상기 LSGM과 특정 애노드 물질들 사이에 위치되는 적절한 보호 코팅을 제공하는 것이 그것이다.
- [0039] 벌크 기판들(101)을 사용하거나 또는 지지 기판(102) 상에 고체 전해질의 도너층(110)을 제공하는 가능성은 최종 장치 내에 사용되는 물질들 위에서의 성장에 의해 직접 부과된 제약조건들로부터 독립적이기 때문에 설계에서의 뛰어난 융통성과 최종 장치 내에 통합된 고체 전해질 층(111)의 뛰어난 품질을 제공한다. 따라서 5%보다 우수하게 두께 균일성을 달성하면서도, 그리고 다결정질 물질들의 경우에 있어서도 이러한 고체 전해질 층(111) 내의 결함 밀도를 5/ cm^2 미만으로, 두께를 2 μm 미만으로 유지하는 것이 가능하다. 특히 전자들에 대한 우수한 절연 거동 및 관련된 가스 종들에 대한 높은 가스 밀폐성을 유지하면서 0.01 S/cm 만큼 높은 이온 전도도 값들

을 갖는다.

[0040] 도 2는 고체 전해질의 도너층(110)을 포함하는 호스트 기관(100)을 수용 기관(203)과 조립하는 단계(S2) 및 조립된 구조물을 씌닝하는 단계(S3)를 개념적으로 나타낸다. 상기 씌닝하는 단계(S3)의 결과 고체 전해질 층(111)이 상기 수용 기관(203) 위에 잔존하게 된다. 상기 조립하는 단계(S2) 임의의 접합(bonding) 기술, 예컨대 직접 접합, 열압착 접합, 공융(eutectic) 접합, 세라믹 매개 접합, 또는 다른 임의의 알려진 적합한 기술에 의하여 성취될 수 있다. 접합의 장기 안정성과 우수한 전기화학적 거동, 특히 높은 이온 전도도와 낮은 전기 전도도를 보이는 무결함 접합 계면을 제공하기 때문에 직접 접합이 바람직하다. 상기 조립하는 단계(S2)에 앞서, 고체 전해질의 도너층(110) 뿐만 아니라 상기 수용 기관(203)의 표면은 상기 표면에 존재하는 결함들의 수 및/또는 상기 표면의 거칠기를 감소시키기 위하여 예컨대 식각, 그라인딩, 연마, 특히 화학적 기계적 연마, 또는 임의의 다른 표면 처리 기술의 단계들, 또는 나아가 열처리까지, 또는 이러한 단계들의 조합에 의하여 준비될 수 있다. 도 2에 개념적으로 도시된 상기 씌닝하는 단계(S3)는 여러 기술들에 의하여 성취될 수 있으며, 이들 기술의 일부는 아래에서 더욱 상세하게 설명될 것이다. 예컨대 상기 씌닝하는 단계(S3)는 상기 호스트 기관(100)의 그라인딩 및 그에 후속된 식각의 조합에 의하여 달성될 수 있다. 이러한 방법은 만일 상기 호스트 기관(100)의 재료가 다소 저렴하고 용이하게 입수 가능하여 산업화의 관점에서 이러한 희생시키는 단계가 비용 효율적인 경우라면 관심을 끌 수 있을 것이다. 상기 씌닝하는 단계(S3)의 다른 가능성들은 취약 영역(320)을 따른 파쇄(fracture)일 수 있다. 예컨대 이러한 파쇄는 이온 종들 및/또는 원자 종들을 주입하거나 또는 예컨대 식각에 선택적으로 감응하는 매립된 리프트오프 층(330)을 도입함으로써 성취될 수 있고, 그에 의하여 상기 수용 기관(203)으로 전달될 수 있는 고체 전해질의 도너층(110)이 정의된다. 상기 조립하는 단계(S2)의 다른 가능성들은 예를 들면 기상 또는 액상의 퇴적, 스퍼터링, 증발(evaporation), 스프레이 퇴적, 스핀 코팅과 같은 임의의 퇴적 기술에 의한 퇴적 순서에 의하여 상기 수용 기관(203)을 제공하는 것일 수 있다.

[0041] 도 3a는 도 1b에 나타난 벌크 기관(101)에 의하여 완전히 형성되는 호스트 기관(100)의 경우를 개념적으로 참조하며, 상기 호스트 기관(100)의 한 쪽 면을 통하여 이온 종들 및/또는 원자 종들을, 특히 H 또는 He 또는 이들의 조합을 주입함으로써 취약 영역(320)을 형성하는 단계(S4)를 나타내며, 그에 의하여 고체 전해질의 도너층(110)을 정의한다. 도 3b에 있어서, 유사한 기술적 특징들이 개념적으로 도시되며 고체 전해질의 도너층(110 또는 210)이 호스트 기관(102 또는 202) 위에 각각 제공되는 도 1c 및 도 1d에 나타난 경우들을 참조한다. 따라서, 고체 전해질의 도너층(110)은 지지 기관(102 또는 202)와 동일한 물질이 아닐 수 있으며 상기 취약 영역(320)은 고체 전해질의 도너층(110 또는 210)의 내부에, 또는 상기 지지 기관(102 또는 202)의 내부에, 또는 중간층 내의 중간 즈음에 형성될 수 있다.

[0042] 통상적으로 주입은 H⁺ 이온들(및/또는 He 이온들)의 경우에는 2×10^{16} 내지 12×10^{17} H⁺/cm²의 통상적인 범위의 주입 도스를 가지면서 50 keV 내지 1 MeV의 주입 에너지의 범위에서 실현된다. 이는 주입되는 표면 아래 약 0.2 내지 10 μ m의 깊이에 취약 영역(320)을 정의하도록 허용한다.

[0043] 도 4는 도 2에 묘사된 씌닝하는 단계(S3)와 관련하여 다른 유리한 실시예를 개념적으로 나타낸다. 도 4는 지지 기관(102 또는 202) 및 고체 전해질의 도너층(110 또는 210)을 포함하는 호스트 기관(100)을 나타내며, 이들의 사이 중간에 종종 리프트오프층(330)이라고도 지칭되고, 씌닝하는 단계(S3)에 대하여 취약 영역(320)으로서 작용하는 해체층이 형성된다. 이러한 리프트오프층(330)은 도 1c에 개념적으로 나타난 실시예와 관련하여 설명된 바와 같이 지지 기관 위에서의 상기 고체 전해질의 도너층(110)의 성장 동안에 또는 도 1d에 개념적으로 나타난 층 전달 기술(S11) 동안에 도입되었을 수 있으며 리프트오프층(330)은 지지 기관, 또는 상기 전달에 앞서 전달될 층, 또는 이들의 조합 위에 제공된다.

[0044] (도 3a, 도 3b, 또는 도 4의) 상기 호스트 기관(100)을 도 2에 도시된 바와 같이 상기 수용 기관(203)과 조립한 후, 형성된 상기 취약 영역(320)에 대하여 씌닝하는 단계(S3)가 어닐링에 의하여 또는 열적 및/또는 기계적 응력을 인가함으로써 수행될 수 있다. 예컨대 수 초에서 수 시간 범위의 지속 시간 동안 200℃ 내지 900℃의 범위에서 구현된 열처리는 상기 취약 영역(320)에서 파쇄를 유발할 수 있으며, 따라서 분리하는 단계(S5)가 일어나는 것을 허용한다. 블레이드의 삽입은 기계적 응력의 인가로서 작용할 수 있다. 다른 가능성들은 광조사(irradiative) 수단들, 특히 레이저 빔의 적용에 의한 분리하는 단계(S5)일 수 있다. 이것은 취약 영역에 주입된 종들의 존재에 의하여 발생하는 흡수에 있어서의 변화 및 흡수에 있어서 이러한 선택적인 피크로 조절된 레이저 빔의 적용에 의하여 달성될 수 있을 것이다. 또 다른 가능성은, 해리되도록 선택된 광조사 하에서 해리되는 리프트오프층(330) 내에서의 선택적인 흡수일 수 있다. 우선적으로, 상기 호스트 기관(100)의 나머지는 그러한 광조사에 대하여 실질적으로 투명하고, 더욱 우선적으로는 예컨대 열확산 방지막이 리프트오프층(330)과

이웃하는 층들 사이에 존재함으로써 그러한 광조사 동안 리프트오프층(330)의 영역 내에서 궁극적으로 일어나는 열적 소산(thermal dissipation)으로부터 고체 전해질 층뿐만 아니라 호스트 기관(100)의 나머지가 보호된다. 분리하는 단계(S5)를 위한 또 다른 가능성은 선택적 식각 용액을 상기 취약 영역에 적용하는 것이며 이는 예컨대 리프트오프층(330)을 위한 물질의 적합한 선택에 의하여 용이하게 달성 가능하다.

[0045] 취약 영역(320)을 형성하는 단계(S4) 및 분리하는 단계(S5)를 수반하는 층 전달 기술(S11)의 주된 장점은 잔여 호스트 기관(100')을 추가적인 제조에 재사용하는 것이 가능하다는 것이다. 이것은 특히 그러한 기관의 가격이 다소 높다면 언제나 주목할 만하다.

[0046] 잔여 호스트 기관(100')의 다소 간단한 표면 처리 후에, 예컨대 한정되는 것은 아니지만 화학적 기계적 연마를 한 뒤의 것은 본 발명에 따라 호스트 기관(100)으로서 또는 지지 기관(102)으로서 재사용될 수 있다. 그러나 상기 호스트 기관(100)의 물질이 다소 저렴하고, 재사용이 실제적인 경제적 이익에 맞지 않는 시나리오를 상상할 수도 있다. 그러한 환경에서 상기 씨닝하는 단계(S3)는 통상적인 임의의 씨닝 기술(식각, 그라인딩, 또는 연마)에 의하여 상기 호스트 기관을 제거하는 것과 동등할 수 있다.

[0047] 추가적인 유리한 실시예들은 다수의 전달들을 포함할 수 있다. 그에 의하여 하나의 실시예는 후속적으로 수행된 동일한 호스트 기관(100)으로부터의 층 전달과 관련된다. 고체 전해질의 도너층(110)이 적절한 고품질을 유지하면서 다소 두꺼운 층으로서 제공될 수 있다면 언제나 장점이 있다. 본 발명에 따라 후속적으로 수행되는 고체 전해질 층의 또 다른 전달을 위하여 상기 잔여 호스트 기관(100')을 최적화하기 위해, 층 전달 이후의 잔여 호스트 기관(100')에 대한 표면 처리들이 매우 중요하다.

[0048] 또 다른 실시예는 중간 핸들링 기관을 사용하는 것과 관련된다. 상기 호스트 기관(100)으로부터 고체 전해질 층(111)이 중간 핸들링 기관으로 전달되는데, 상기 중간 핸들링 기관은 그 자체가 나중에 새로운 호스트 기관으로서 작용할 수 있다. 도 1d는 이것을 개념적으로 나타낸다. 이것은 예컨대 상기 고체 전해질 층(111)의 결정학적 종결이, 상기 층의 소정 역할을 할 수 있는 양쪽 면들 위에서 상이하다면 언제나 장점이 있다. 따라서 상기 중간 핸들링 기관으로부터 상기 수용 기관(203)으로의 전달은 그러한 종결이나 배향을 변화시키지 않으며, 추가적인 최적화를 가능하게 하고, 물질들의 선택에 있어서 훨씬 더 많은 유연성을 부여한다. 중간 핸들링 기관의 사용은 다른 이유들로도 정당화될 수 있다. 예를 들면, 원래의 호스트 기관으로부터 전해질 층을 분리하는 단계와 최종 지지 기관 위에 그것을 조립하는 단계를 탈-상관시키는(de-correlate) 것을 가능하게 하기 때문에 더욱 융통성이 있는 공정 윈도우들이 얻어질 수 있다. 또 다른 이유는 상기 전해질 층의 표면 처리와 관련하여 그것도 그의 두 면 모두에 대하여 더욱 융통성을 허용하는 것일 것이다.

[0049] 도 5는 전기화학적 전환 장치(510)를 개념적으로 나타낸다. 상기 전기화학적 전환 장치(510)는 접촉 구조물들(503), 애노드(501), 캐소드(502), 및 상기 애노드(501)와 캐소드(502)의 사이에 배열된 고체 전해질 층(111)을 포함한다. 이미 앞서 언급된 바와 같이, 상기 전기화학적 전환 장치(510)는 고체 전해질 층(111)이 사용되는 SOFC의 응용에 한정되지 않으며, 예컨대 Li-이온 배터리들과 같이 유사한 시스템들에도 관련될 수 있다. SOFC의 경우에 있어서, 상기 접촉 구조물들(503)은 전기적 전도를 제공할 뿐만 아니라 연료로부터 가스를 이송하는 수단들을 포함한다. 한편 이온들이 애노드로부터 캐소드로 이송되고 그들 안에 삽입되고 전기화학적 전위차로 인해 그 역으로 이송되기 때문에 Li-이온 배터리들에 있어서 본질적으로 전기적 전도가 필요하다. 그러나 산소 또는 수소와 같은 휘발성 종들을 이용하거나 그에 이르게 하는 산화 또는 환원의 과정은 일어나지 않는다.

[0050] 응용에 따라서 관련되는 물질들이 적절하게 선택된다. SOFC의 경우에 있어서, 애노드 물질들은 다공성 Ni-YSZ 서밋(cermet), Cu-YSZ 서밋, 스트론튬 티타네이트 또는 다른 흔히 알려진 것들 중에서 선택될 수 있다. 한편 캐소드 물질들은 YSZ 전해질 물질에 대한 화학적 안정성을 담보하기 위하여 세리아계 중간층을 수반하는 페로브스카이트계 LaMnO_3 에서 선택될 수 있다. 예컨대 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM) 또는 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 또는 $\text{Ln}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF, 여기서 Ln= La, Sm, Nd, Gd, Dy) 또는 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF)와 같이 캐소드를 위한 다른 물질들이 선택될 수 있다.

[0051] Li계 배터리의 경우에 있어서, 고체 전해질 물질로 선택되는 것은 LiPON 또는 Li_3PO_4 이고, 애노드 및 캐소드 물질은 당 기술 분야에 잘 알려진 것들 중에서 선택될 수 있는데, 예를 들면 LiCO_2 , Li, TiOS 이다.

[0052] 도 5와 관련된 실시예들에 대하여 예시적인 방식으로 추가적인 예들이 제시된다. 그러나 본 발명은 이러한 예들에 한정되지 않으며 기술적 특징들은 다른 응용들에 대해서도 중요하다. 도 5와 관련하여 SOFC에 대하여 잘 알려진 고전적인 구조가 제공되며, 애노드(501)는 NiO-YSZ로 제조되고 캐소드(502)는 LSM으로 제조되고, 고체

전해질 층(111)은 단결정 YSZ로 제조된다. 콘택 구조물들(503)로는 표준 전극들이 사용된다.

- [0053] 공정은 애노드(501)를 잘 알려진 기술들 예컨대 신터링에 의해 제공하면서 시작된다. 선택적으로 상기 애노드(501)는 그의 전극이 이미 형성된 상태로 공급되거나 또는 대응되는 전극이 공정에서 나중에 형성될 수 있다. 유리하게, 접합 기술을 통한 조립 단계에 훨씬 더 적합한 낮은 거칠기의, 특히 원자힘 현미경(atomic force microscopy, AFM)으로 측정하였을 때 0.6 nm rms 미만의 거칠기를 갖는 표면을 제공하기 위하여 상기 애노드(501) 위에 대하여 평탄화 단계가 수행된다. 그러나 본 명세서의 다른 곳에서 논의하는 바와 같이 평탄화 층 및/또는 접합 층들은 선택적으로 제공될 수 있다.
- [0054] 고체 전해질 층(111)은 상기 호스트 기관(100)으로부터 얻어지는데, 상기 호스트 기관(100)은 예컨대 20 x 20 mm의 치수를 갖는 정사각형으로 단결정 상의 YSZ로 제조된다. 박리에 의한 후속 전달을 위해 필요한 취약 영역(320)을 얻기 위하여 상기 단결정 YSZ 상에 수소 H⁺의 주입이 수행된다. 통상적으로 이러한 주입은 50 keV 내지 1 MeV의 주입 에너지, $2E+16 / \text{cm}^2$ 내지 $1.2E+17 / \text{cm}^2$ 의 범위의 주입 도스를 이용하여 수행되며, 이는 0.2 내지 10 μm 범위의 두께를 갖는 고체 전해질의 도너층(110)을 분리하는 취약 영역(320)을 가져온다. 상기 두께는 정확한 주입 파라미터들에 의존한다.
- [0055] 상기 고체 전해질의 도너층(110)을 애노드(501)과 조립한 후, 상기 취약 영역(320)에서의 박리는 수 초에서 수 시간 범위의 지속 시간 동안 300℃ 내지 1000℃의 범위의 온도로 열처리함으로써 제공된다. 상기 지속 시간은 어닐링 온도에 의존한다. 이러한 박리에 의하여 전달을 달성한 후, 전달된 층에 대하여 선택적인 평탄화 단계가 캐소드(502)를 후속적으로 제공하기 위하여 적절할 수 있다. LSM 캐소드 물질은 전달된 층 위에 테이프 캐스팅, 소결, 기상 또는 액상 퇴적, 스퍼터링, 증발(evaporation), 신터링, 스프레이 코팅, 졸-겔 기술, 실크스 크린(serigraphy) 등과 같은 알려진 임의의 퇴적 수단들에 의하여 직접 퇴적될 수 있다. 또는 위에서 언급되고 캐소드에 적용된 접합 및/또는 전달 기술들에 의하여 별도로 제공된 캐소드와 조립될 수 있다. 예컨대 위에서 언급된 본 발명의 실시예들에 따라 애노드 위로 전달되고 평탄화된 YSZ 층 위에 LSM 기관을 직접 접합하거나 라미네이션함으로써 조립이 달성될 수 있을 것이다. 조립된 구조물의 기계적 안정성을 증가시키기 위하여 열처리가 선택적으로 수 초에서 수 시간 범위의 지속 시간 동안 500℃ 내지 1400℃의 범위의 온도로 수행될 수 있다. 상기 지속 시간은 어닐링 온도에 의존한다. 최종적으로 금속 전극들이 애노드 쪽(이미 형성되지 않았다면)과 캐소드 쪽 모두의 위에 흔히 알려진 기술에 의하여 제공된다.
- [0056] 본 발명의 실시예들에 따라 고체 전해질 층(111)을 제공하는 방법은 고체 전해질 층(111)을 위하여 선택된 물질과 애노드(501) 또는 캐소드(502)를 위하여 선택된 물질들 사이의 양립 불가성을 회피하기 위하여 사용될 수 있다는 장점을 갖는다.
- [0057] 양립 불가성의 한 타입은 상기 애노드(501) 및 캐소드(502)가, 선택된 응용에 있어서 최적의 성능을 허용하기 위하여 예컨대 높은 기공도와 같이 특정 타입의 물질 및 모폴로지를 갖는다는 점에 근거할 수 있다. 예를 들면 SOFC의 경우에 있어서 각 물질층 내에 산소 또는 수소의 침투를 허용하기 위하여, 그리고 또한 전해질 물질 층으로의 각 이온들의 이온 전도도를 증가시키기 위하여 높은 기공도가 선택된다. 그러나 그러한 다소 불균질한 모폴로지는 그러한 애노드 또는 캐소드 물질 위에 성장되었을 층들에 부정적인 영향을 미치며 따라서 고품질, 예컨대 단결정성, 그리고 본 발명에서 청구된 바와 같은 낮은 결함 밀도들을 허용하지 않는다.
- [0058] 다른 양립 불가성들은 하지 구조물 내의 상 변화들 또는 확산과 같은 해로운 효과들을 가질 수 있는 특정 층들의 성장 또는 퇴적 동안 적용되는 열적 버짓(budget)과 관련된다.
- [0059] 또, 상기 고체 전해질 막(111)이 애노드(501) 위에 또는 캐소드(502) 위에 제공될 수 있기 때문에 그러한 전기 화학적 전환 장치(510)의 제조 방법에 있어서의 융통성이 증대된다. 이러한 조립에 앞서, 상기 고체 전해질 층(111) 및 다른 구조물은 조립 후의 계면을 개선하기 위하여 처리될 수 있다. 예컨대 거칠기를 감소시키기 위하여 연마를 하게 되면 특히 직접 접합의 경우에 접합 공정에 더욱 적합하도록 만든다. 또한 더 우수한 접합 품질을 제공하기 위하여, 조립 전에 상기 고체 전해질 층(111) 및/또는 다른 구조물 위에 접합 층들 및/또는 평탄화 층들을 제공하는 것도 가능하다.
- [0060] 예를 들면 상기 고체 전해질 층(111)은 애노드(501) 위에 제공될 수 있지만, 유사한 논거는 캐소드(502) 위에 제공하는 것에도 적용될 것이다. 조립된 구조물의 기계적 일체성을 강화하기 위하여 조립하는 동안 또는 조립 후에 열처리가 필요할 수 있다. 상기 열처리는 수 초에서 수 시간 범위의 지속 시간 동안 500℃ 내지 1400℃의 범위의 온도로 수행될 수 있다. 상기 지속 시간은 어닐링 온도에 의존한다. 후속적으로 캐소드(502)와 그의 콘택 구조물(503)을 포함하는 구조물을 고체 전해질 층(111)의 자유 표면에 조립할 것인지의 선택권을 갖는다.

또는 만일 성장과 퇴적 기술 사이에 예컨대 성장시키는 동안 가해지는 열적 버짓이 다른 대응물에 대하여 너무 높은 것과 같은 양립 불가능성이 존재하지 않는다면 각 캐소드(502)와 그의 콘택 구조물(503)을 고체 전해질 층(111)의 자유 표면 상에 성장시킬 것인지의 선택권을 갖는다. 또한 상기 전기화학적 전환 장치(510)의 각 구성 부품들이 상기 전기화학적 전환 장치(510)의 다른 구성 부품들과의 조립에 앞서 적절한 개별 처리, 예컨대 열적 어닐링, 화학적 처리, 확산 도핑을 거칠 수 있다는 사실에 의하여 그러한 융통성이 나타내어진다. 따라서 애노드(501) 및 캐소드(502)는 예컨대 캐소드(502)에서의 산소 해리 및 포함 반응들, 그리고 애노드(501)에서의 H₂ 또는 CO의 전기화학적 산화 및 다른 연료 처리를 위해 촉매적 활성의 관점에서 최적화될 수 있다. 또한 애노드(501) 및 캐소드(502) 모두의 전기전도도는 처리들에서의 융통성으로 인해 증가될 수 있다: 다른 구성부들과 관련하여 동일한 것이 화학적 및 기계적 안정성에 적용된다. 예를 들면 기계적 안정성을 증가시키고, 따라서 최대 동작 온도에서의 장치의 수명을 증가시키기 위하여, 상기 전기화학적 전환 장치(510)를 통한 열팽창계수(coefficient of thermal expansion, CTE)의 조정(alignment)은 중요할 수 있다. 그러한 CTE의 조율은 물질의 선택에 의하여 달성될 수 있다. 따라서 전체적으로 최적화된 장치가 얻어진다.

[0061] 위에서 설명된 바와 같이 본 발명은 예컨대 수소 및 산소와 같은 연료 또는 가연성 물질을 공급함으로써 전기(그리고 열)를 생성하는 것과 관련된 SOFC와 같이 고체 전해질 층을 수반하는 응용들과 관련된다. 반대의 작용, 즉 가연성 물질을 전기를 이용하여 그리고 전기 분해에 의하여 생성하는 것이 동일한 구성을 이용하여 가능하고, 따라서 본 명세서의 모든 설명적 요소들이 도 5에 개념적으로 나타낸 바와 같이 적용되는 즉시 명백해질 것이다. 따라서 본 출원은 고체 산화물 전해 셀들(solid oxide electrolyzer cells, SOEC)과도 관련된다.

[0062] 연료전지 모드뿐 아니라 역전된 전해 장치 모드에 대하여, 양성자(H⁺ 이온) 전도가 산소 이온 전도 대신사용될 수 있음이 잘 알려져 있다. 그러한 것들은 양성자 교환막 연료전지(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)의 용어로 알려져 있다. 본 발명은 이러한 양성자 시스템에도 응용 가능하다. 여기서 양성자 멤브레인은 예컨대 이미 형성된 폴리머 멤브레인을 이용하는 대신 호스트 기관으로부터의 층 전달 기술에 의하여 얻어진다.

[0063] 또한 고체 산화물 전해질의 멤브레인들은 산소 가스 분리 또는 수소 가스 분리와 같은 가스 분리를 위하여 사용될 수 있다. 이들 경우들에 있어서, 전해질이 멤브레인을 통한 이온 전도를 참작해야 할 뿐만 아니라 전자나 정공과 같은 반대 전하 캐리어의 전도를 참작할 필요가 있을 수 있다. 멤브레인용 물질의 선택은 목표로 된 가스 종들에 의존한다. 산소의 경우에 있어서, 예를 들면 $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 또는 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 와 같은 페로브스카이트들이 빈번하게 사용된다. 다른 예로서 페로브스카이트들은 수소(양성자)의 경우에 있어서도 LaScO_3 처럼 그리고 더욱 일반적으로는 $\text{ACe}_{1-x-y}\text{X}_x\text{Y}_y\text{O}_3$ 의 형태를 갖는 산화물들처럼 사용될 수 있다(여기서 A=Ba, Sr; X 및 Y=Y, Yb, Zr, Tm). 또한 SrCeO_3 , BaCeO_3 , CaZrO_3 , SrZrO_3 와 같은 다른 물질들도 사용될 수 있다. 이들 응용들에 있어서도 주된 도전 과제들 중 하나는 더 얇고 더욱 균일하고 더욱 밀집된 층들로 밀고 나가면서 제어된 방식으로 멤브레인의 전도도를 향상시키는 것이다. 응용들 가운데 있어서, 그러한 멤브레인들은 주위 공기로부터 순수한 산소 가스를 추출하기 위한 Air Separation Units에서, 수소 추출 후 CO₂가 제거되는 천연 가스 정제에서, 그리고 다른 많은 것들에서 찾을 수 있다.

[0064] 도 6은 고체 전해질이 산소 센서와 같은 화학 센서에 어떻게 사용될 수 있는지 개념적으로 나타낸다. 자동차의 세계에서 그러한 산소 센서들은 예컨대 모터의 연소 효율의 제어를 최적화하기 위해 공기/연료 비율을 정확하게 정의하는 역할을 할 수 있다. 그들은 배기 시스템 내에 또는 연소 챔버의 전측 체인의 앞쪽에 배치될 수 있다. 이온 전도 물질의 이용에 근거하여 그러한 센서들의 작용 메커니즘과 관련하여 여러 상이한 이론들이 존재한다. 그들 중 하나는 산소 압력(pO₂) 그래디언트가 있을 때 센서를 가로질러 전기적 전위가 생성되는 네른스트 효과에 기초한다. 도 6에 개념적으로 도시된 바와 같이, 고체 전해질 층(111)은 전기화학적 전환 센서(610)의 양면 A와 B를 분리하고 있다. 예컨대 잘 알려진 기술들과 이러한 종류의 응용에 적합한 물질들을 이용하여 고체 전해질 층(111)의 양면들 상에 콘택 구조물들(603)이 제공된다. 특히 고체 전해질 층(111)의 공기 밀폐성은 중요하며, 상기 층은 상기 콘택 구조물들(603)의 물질들로 제조된 것이 아니고, 다른 기관들 위에 고품질로 제조될 수 있으므로 본 발명의 층 전달 기술에 의하여 조율될 수 있다. 그러나 상기 콘택 구조물들(603)은 고체 전해질 층(111)과의 접촉을 허용하기 위하여 가스에 대하여 일정 정도의 기공도가 필요하다. 센서의 한 쪽 면 위에는 산소의 함량과 압력이 알려진 레퍼런스 챔버가 사용될 수 있다. 산소 센서의 두 번째 타입은 상기 산소 압력(pO₂)의 함수로 세라믹의 전도도 변화를 측정한다. 센서가 기반하는 이론이 무엇이든, 그의 정확도와 그의 민감도는 이온-전도성 멤브레인의 성질과 치수의 제어에 임계적으로 의존하며, 그렇기 때문에 본 발명에 실질적인

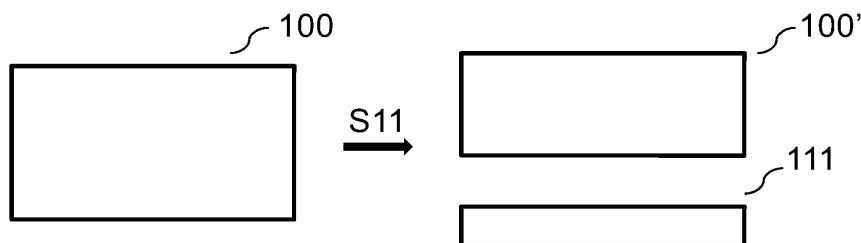
장점이 있게 된다. 동일한 원리들 상에서, 가스 센서들과 이온 전도성 멤브레인들을 이용하여 산소가 아닌 다른 가스도 감지될 수 있다.

[0065] 도 7은 유리한 하나의 실시예로서 발전된 구조화 도너 기관을 개념적으로 도시한다. 상기 구조화 도너 기관은 다수의 고체 전해질의 도너층(110)을 수용하기에 충분히 큰 사이즈를 갖는 대규모 스케일의 도너 기관(700)의 주 표면에 조립된 다수의 고체 전해질의 도너층(110)을 포함하는 도너 구조물(701)이다. 도 7에 묘사된 각 층들과 기관들의 치수들과 모양들은 비-한정적인 것이며 예시의 방법을 위하여 선택된 것일 뿐이다. 이러한 도너 구조물, 또는 구조화 도너 기관(701)은 최종 SOFC 모듈 내의 다수의 SOFC의 직렬 연결로서의 대규모 스케일 응용들에 유리하다. 고밀도의 고체 전해질의 도너층(110)들은 용이하게 얻어질 수 있으며, 따라서 상기 고체 전해질의 도너층(110)들을 도너 기관(700) 위에 제공하는 것은 본 발명과 관련하여 설명된 기술들 중 하나에 의하여 또는 세라믹 글루 또는 예컨대 폴리머계 물질과 같은 다른 적합한 접착성 물질들의 적용에 의하여 달성될 수 있다. 도 7에 도시된 바와 같은 하나의 구조화 도너 기관(701)으로부터 적어도 동일한 크기의 수용 기관(203) 위로 고체 전해질 층(111)으로 한 번에 다중 전달하는 것은 대면적의 전해질 멤브레인들을 병렬적으로 처리하기 위한 가능성과 함께 산업적으로 성공 가능한 환경에서 SOFC 제조를 용이하게 통합할 가능성을 제공한다.

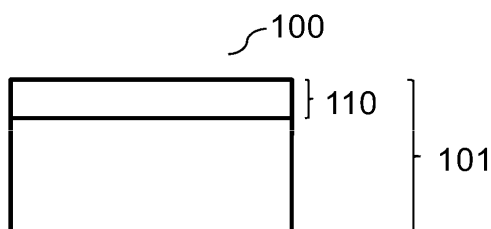
[0066] 지금까지 다뤄진 실시예들의 대부분에 있어서, YSZ, 특히 단결정 YSZ가 고체 전해질 물질로서 선택되었다. 응용 분야 및 전해질을 통하여 선택적으로 이동될 종들에 따라 다른 고체 전해질 물질이 고려될 수 있다. 특히, 전기화학적 배터리의 응용들에 있어서, Li-이온 또는 Na-이온의 전도도가 개발될 수 있다. 후자 즉 Na-이온에 있어서, NaS 배터리들은 대개 고체 전해질 물질로서 β -알루미나를 사용한다. 단결정 또는 고품질의 다결정 도너 물질도 별도로 개발한다는 가정에 기초하여, 퇴적에 의한 그러한 물질의 구현에 대한 대안은 본 발명에 설명된 층 전달 기술을 이용하는 것이다. LiPON 또는 Li_3PO_4 와 같은 고체 전해질 물질을 갖는 Li-이온 배터리들에 대해서도 동일하게 적용된다. 여기서 중요한, 다른 잘 알려진 전해질 물질들은 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NaSiCON), Na_2CO_3 및 AgI이다.

도면

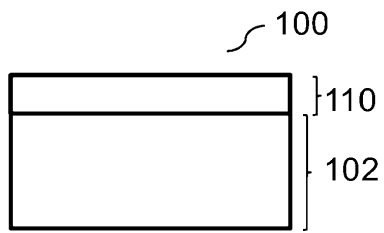
도면1a



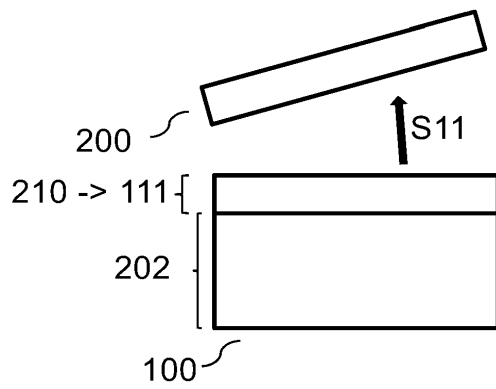
도면1b



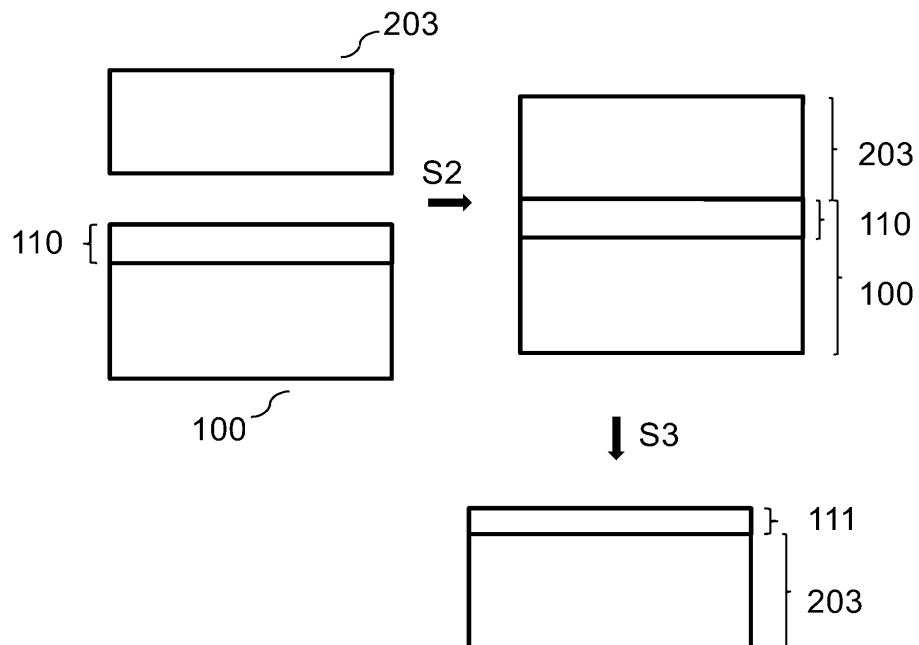
도면1c



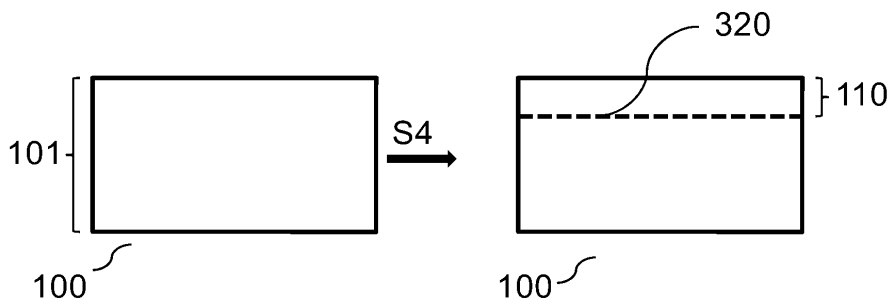
도면1d



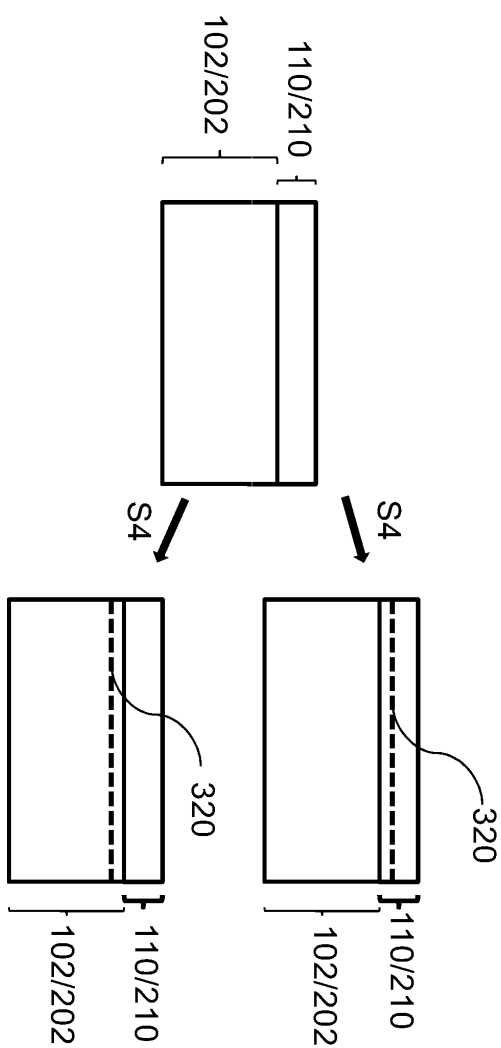
도면2



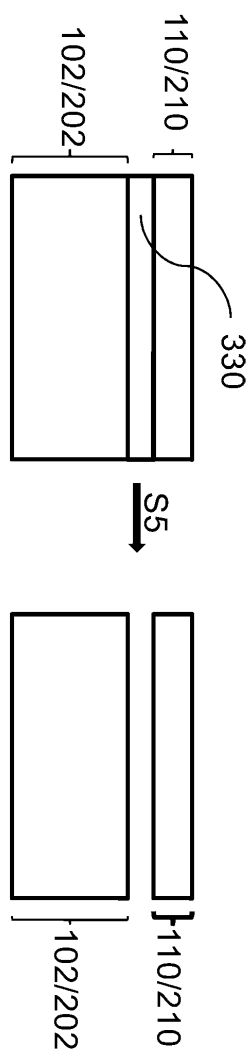
도면3a



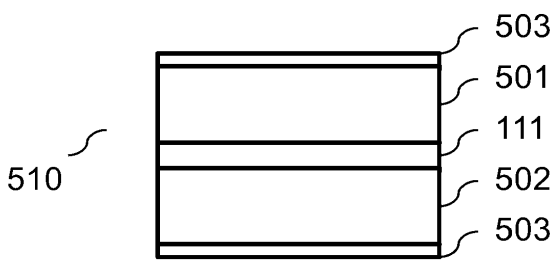
도면3b



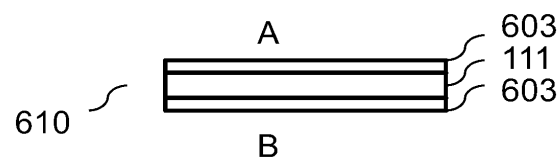
도면4



도면5



도면6



도면7

