



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0120249
(43) 공개일자 2018년11월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/0273 (2016.01) *H01M 8/0232* (2016.01)
H01M 8/0282 (2016.01) *H01M 8/124* (2016.01)
H01M 8/126 (2016.01) *H01M 8/1286* (2016.01)
H01M 8/2432 (2016.01)
 (52) CPC특허분류
H01M 8/0273 (2013.01)
H01M 8/0232 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2018-7029076
 (22) 출원일자(국제) 2017년03월08일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2018년10월08일
 (86) 국제출원번호 PCT/GB2017/050622
 (87) 국제공개번호 WO 2017/153751
 국제공개일자 2017년09월14일
 (30) 우선권주장
 1604044.6 2016년03월09일 영국(GB)

(71) 출원인
케레스 인텔렉추얼 프로퍼티 컴퍼니 리미티드
 영국 웨스트 서세스 알에이치13 5피엑스 호삼 파
 운드리 레인 바이킹 하우스
 (72) 발명자
본, 아담
 영국 서세스 알에이치13 5피엑스, 호삼, 파운드리
 레인, 바이킹 하우스, 케레스 인텔렉추얼 프로퍼
 티 컴퍼니 리미티드 사내
레아, 로버트
 영국 서세스 알에이치13 5피엑스, 호삼, 파운드리
 레인, 바이킹 하우스, 케레스 인텔렉추얼 프로퍼
 티 컴퍼니 리미티드 사내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
김영철, 김 순 영

전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 **연료 전지**

(57) 요약

본 발명은 금속 지지된 고체 산화물 연료 전지(SOFC), 이를 함유하는 연료 전지 스택, 그 제조 방법, 및 그 용도에 관한 것이다. 본 발명의 SOFC는 금속 기관의 특정 유형의 부식을 방지하기 위하여 연장된 전해질 및 배리어 층을 활용한다. 이러한 새로운 코팅 방법은 연료 전지의 분해 속도를 줄이고 장기간 작동할 때 시스템 신뢰성을 향상시킨다.

(52) CPC특허분류

H01M 8/0282 (2013.01)

H01M 8/126 (2013.01)

H01M 8/1286 (2013.01)

H01M 8/2432 (2016.02)

(72) 발명자

머커지, 서브하시쉬

영국 서세스 알에이치13 5피엑스, 호삼, 파운드리
레인, 바이킹 하우스, 케레스 인텔렉추얼 프로퍼티
컴퍼니 리미티드 사내

라만, 마후주르

영국 서세스 알에이치13 5피엑스, 호삼, 파운드리
레인, 바이킹 하우스, 케레스 인텔렉추얼 프로퍼티
컴퍼니 리미티드 사내

셀추크, 아흐메트

영국 서세스 알에이치13 5피엑스, 호삼, 파운드리
레인, 바이킹 하우스, 케레스 인텔렉추얼 프로퍼티
컴퍼니 리미티드 사내

명세서

청구범위

청구항 1

금속 지지된 고체 산화물 연료 전지에 있어서, 상기 연료 전지는,

금속 기관;

상기 금속 기관에 인접한 전해질 층; 및

상기 금속 지지된 고체 산화물 연료 전지로 및/또는 상기 금속 지지된 고체 산화물 연료 전지로부터 유체가 전달되는 적어도 하나의 가스켓;을 포함하며,

상기 전해질 층은 상기 금속 기관의 부식을 방지하는 비 다공성 보호 코팅을 제공하고, 및

상기 전해질 층의 적어도 일부는 상기 기관과 상기 가스켓의 사이 및/또는 상기 가스켓에 근접한(proximate) 영역에서 상기 금속 기관 상에 위치하는, 연료 전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전해질 층은 상기 기관과 상기 가스켓 사이에 위치하는, 연료 전지.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 전해질 층은 상기 가스켓에 근접한 영역에서 상기 기관 상에 위치하는, 연료 전지.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

보호 비 다공성 배리어 층을 더 포함하며, 상기 전해질 층은 상기 배리어 층과 상기 기관 사이에 위치하는, 연료 전지.

청구항 5

금속 지지된 고체 산화 연료 전지로서, 상기 연료 전지는,

금속 기관;

상기 전지로 및/또는 상기 전지로부터 유체가 전달되는 적어도 하나의 가스켓; 및

상기 기관의 부식을 방지하기 위한 보호 비-다공성 배리어 층;을 포함하며,

상기 배리어 층의 적어도 일부는 상기 가스켓에 근접한 영역에서 상기 기관 상에 위치하는, 연료 전지.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서,

상기 배리어 층은 상기 가스켓에 근접한 영역에서 상기 기관 상에 위치하고 상기 기관과 상기 가스켓의 사이에 위치하는, 연료 전지.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기관은 철(iron)을 포함하는, 연료 전지.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 기판은 페라이트계 스테인레스강(ferritic stainless steel)을 포함하는, 연료 전지.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전해질은 세륨-가돌리늄 산화물(cerium-gadolinium oxide)을 포함하는, 연료 전지.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 세륨-가돌리늄 산화물은 코발트(cobalt)를 더 포함하는, 연료 전지.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가스켓은 부식 촉진제(corrosion promoting agents)를 포함하는, 연료 전지.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 부식 촉진제는 1족 원소, 7족 원소, 실리콘, 황, 또는 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택되는, 연료 전지.

청구항 13

제4항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 배리어 층은 산소 불투과성 물질(oxygen impermeable material)을 포함하는, 연료 전지.

청구항 14

제4항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 배리어 층은 1 μ m 내지 500 μ m 범위의 두께를 갖는, 연료 전지.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 배리어 층은 450 $^{\circ}$ C 이상의 녹는점을 갖는, 연료 전지.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 연료 전지를 2개 이상 포함하는, 연료 스택.

청구항 17

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 연료 전지의 제조 방법에 있어서, 상기 제조 방법은,

- i) 기판을 제공하는 단계;
 - ii) 보호 비-다공성 층을 상기 기판에 도포하는 단계; 및
 - iii) 상기 기판에 인접한(adjacent) 연료 전지에 가스켓을 도포하는 단계;를 포함하며,
- 상기 보호 비-다공성 층은 상기 가스켓에 근접한 이들 영역의 적어도 일부분에 도포되는, 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

i) 단계와 ii) 단계 사이에, 상기 기관에 애노드(anode) 층을 도포하는 단계;를 더 포함하는, 제조 방법.

청구항 19

제17항 또는 제18항에 있어서,

ii) 단계 이후에, 상기 보호 비-다공성 층에 캐소드(cathode) 층을 도포하는 단계;를 더 포함한, 제조 방법.

청구항 20

제17항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서,

ii) 단계에서 도포되는 상기 보호 비-다공성 층은 상기 가스켓과 상기 기관의 사이 영역에도 도포되는, 제조 방법.

청구항 21

제17항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 보호 비-다공성 층은 배리어 층인, 제조 방법.

청구항 22

제17항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 보호 비-다공성 층은 전해질 층인, 제조 방법.

청구항 23

제22항에 있어서,

상기 가스켓과 상기 전해질 층 사이 영역에서 ii) 단계의 전해질에 배리어 층을 도포하는 단계;를 더 포함하는, 제조 방법.

청구항 24

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 연료 전지 또는 연료 전지 스택의 전력 생산(production of electricity) 용도.

청구항 25

첨부된 도면 및 설명을 참조하여 본 명세서에 기재된 바에 의한, 연료 전지, 연료 전지 스택, 공정, 또는 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 내 부식성, 금속 지지된 고체 산화물 연료 전지(SOFC), 상기 SOFC를 제조하는 방법, 상기 SOFC를 포함하는 SOFC 스택, 상기 SOFC의 제조방법, 및 상기 연료 전지의 전력 생산(production of electricity) 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에너지 생성을 위한 종래의 연료 연소 공정의 대안으로서 연료 전지를 사용하는 것은 수 년 동안 알려져 왔다. 다수의 연료 전지 시스템은 고체 산화물 연료 전지 (SOFC)를 포함하여 개발되어 왔다. 고체 산화물 연료 전지 (SOFC)는 (일반적으로 수소를 함유하는)연료 가스를 전기 화학적으로 산화하여 전기 에너지를 생성하는 전기 화학 장치이다.

[0003] SOFC는 전해질로 산소이온 전도성 금속 산화물 유도 세라믹을 일반적으로 사용한다. 단일 SOFC는 대형 연료 전지인 "스택"으로 함께 연결된다. 작동 중, SOFC 및 SOFC 스택은 직류 전류를 생성하여, 다양한 어플리케이션에서 전기 부하를 구동하는 전원으로 사용할 수 있다. 현존하는 SOFC 연료 전지 시스템의 예시로는 영국 특허 제2 368 450A호에 기술된 것과 같은 세레스 파워 (Ceres Power)를 들 수 있다.

- [0004] SOFC는 산소 및 기타 반응성 유체의 존재 하에 장시간 동안 고온(일반적으로 450℃ 이상)에서 작동한다. SOFC는 일반적으로 연료 전지의 캐소드 측(cathode side)이라고 불리는 SOFC의 한쪽 면은 산화제 환경을 가지고, 연료 전지의 애노드 측(anode side)이라고 불리는 SOFC의 다른쪽 면은 환원 환경을 갖는 전기 화학 장치로서 작동한다. 따라서, SOFC는 사이클링 온/오프와 출력 전원 업/다운을 포함하는 수천 시간의 작동 시간의 조건에 놓일 수 있는데, 통상적인 SOFC 제품 수명 동안 이러한 조건을 견디기 위해서는, SOFC는 견고한 구조를 가져야만 한다. 이는 SOFC의 전기화학 층이 우수한 역적, 기계적, 안정적 화학 특성을 갖는 지지 기관(supporting substrate)을 가지도록 요구하며, 이로써 SOFC가 열화를 견디고 제품의 수명 동안 그 성능을 유지하도록 한다. 따라서, 영국 특허 제2 368 450A호에 기술된 바와 같이, 450℃ 내지 650℃의 작동 온도를 갖는 SOFC 기술의 경우, 지지 기관으로 금속이 사용될 수 있고, 종종 스테인레스 강이 바람직할 수 있다. 700℃ 이상의 작동 온도를 갖는 SOFC 기술의 경우, 금속 표면의 산화로 인하여 성능 및 성능 저하가 발생하기 때문에 SOFC 및 SOFC 스택용 금속의 사용이 제한된다.
- [0005] 불행하게도, (스테인레스 강과 같은)내 부식성 물질조차도 이러한 가혹한 작동 조건에서 성능이 저하되기 쉽다. 특히, 표면 산화가 발생할 수 있고 금속 산화물이 많아짐에 따라 지지 금속 기관이 약화될 수 있고 잠재적으로 고장을 초래할 수 있다. 이러한 산화물 층은 또한 금속 기관을 코팅하는 SOFC 전기 화학 층 아래에 형성되어 전자 저항의 증가를 초래할 수 있다. 산화가 계속되면, 금속 층으로부터 전기화학 층을 분리하고 산화물 층의 일부분을 금속 표면으로부터 떨어뜨릴 정도의 두께로 산화물 층이 성장시킬 수 있다. 이러한 효과는 결국 SOFC를 손상시키고, 성능을 저하시키고, SOFC의 고장을 일으킬 수 있다.
- [0006] 또한, 복수의 SOFC를 함께 SOFC 스택으로 연결하기 위하여, 고정체(fixture) 또는 가스켓이 (인접한 SOFC 층 상의 고정체 또는 가스켓의 대응하는 부분과 상호 작용하는)SOFC에 도포되어 적절한 산화 및 환원 유체가 도포될 수 있는 일련의 밀봉 챔버(sealed chambers)를 형성하고 스택에서 SOFC 층을 형성하는 경우가 종종 있다. 금속 지지된 SOFC에 있어서, 이러한 고정체 또는 가스켓을 제조하는 물질은 금속 기관의 부식에 상당한 영향을 미칠 수 있다는 것이 밝혀졌다. SOFC의 이러한 고정체 또는 개스킷 부분은 SOFC 작동으로 인하여 열화 될 수 있고, 부식을 일으키는 물질 및/또는 연료 전지 금속 기관의 부식을 촉진시킬 수 있는 물질을 방출할 수 있다. 이러한 금속 부식은 금속 기관으로부터의 물질 손실을 초래할 수 있으며, 이는 순차적으로 금속 기관 두께 감소, 기계적 약화를 초래할 수 있, 잠재적으로는 금속 기관의 일 면에서 다른 면으로의 가스 누출 경로가 형성되도록 할 수 있다.
- [0007] 따라서, SOFC가 작동하는 작동 분위기와 SOFC 고정체 또는 가스켓으로부터 방출된 특정 물질과의 반응의 결과로 원치 않는 금속 기관 부식 현상이 일어날 수 있다.
- [0008] 기존의 출판물(D. Szymczewskaa, S. Molinb, M. Chenb, PV Hendriksenb, P. Jasinskia, "스프레이 열분해에 의해 제조된 강철 인터커넥트용 세리아 기반 보호 코팅제", 제11회 International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport, ISSFIT 11, Procedia Engineering 98 (2014) 93-100, 본 명세서에서 "인용 [1]")에서, 얇은 세리아 코팅제(두께 400 nm 미만)는 이중 분위기(dual atmosphere)에서 작동하는 Crofer 22APU 인터커넥트의 연료면에 보호 코팅으로 적용될 가능성이 있는 것으로 보인다.
- [0009] "Sandvik Sanergy HT의 부식에 대한 대기 분위기 조건의 영향", A. Werner, B. Skilbred, R. Haugsrud; International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 809 5-8101; "고체 산화물 연료 전지 인터커넥트 노출 조건에서 페라이트계 스테인리스강의 산화 거동에 대한 수증기의 영향", Z. Yang, G. Xia, P. Singh, J. Stevenson, Solid State Ionics 176 (2005) 1495-1503; "수소 전위 구배(hydrogen potential gradient) 하에서 SOFC에 대한 Fe-16Cr 합금 인터커넥트의 산화 거동", H. Kurokawa, K. Kawamura, T. Maruy; 및 "스테인레스 강 441에 대한 600℃에서 극심한 이중 분위기의 효과", P. Alnegren, M. Sattari, J. Svensson, Journal of Power Sources 301 (2016) 170-178과 같은 인터커넥트로서 SOFC에서 사용되는 금속 플레이트 상에서 관찰된 부식에 관한 다른 출판물도 있지만, SOFC 금속 기관의 공기측(air side) 상에서 부식이 어떻게 발생하는지에 대한 논의는 거의 없으며, SOFC 금속 기관의 공기 측은 상기 부식을 완화시키는데 사용될 수 있는 기술 또한 그러하다. 이런 논의의 부재는 금속 지지된 SOFC가 극소수의 회사에서만 사용되고 숙달하기 어려운 기술인 점에서 놀랄 일이 아니다.
- [0010] 따라서, 전술한 SOFC 작동 조건 하에서 두가지 모든 형태의 부식에 대하여 향상된 저항성을 갖는 SOFC 구조를 제공할 필요가 있다.
- [0011] 본 발명은 이들 문제점의 일부를 극복하거나 적어도 개선하기 위한 것이다.

발명의 내용

- [0012] 본 발명의 제1측면에 따르면, 금속 지지된 고체 산화물 연료 전지에 있어서, 상기 연료전지는, 금속 기관; 상기 금속 기관에 인접한 전해질 층; 및 상기 금속 지지된 고체 산화물 연료 전지로 및/또는 상기 금속 지지된 고체 산화물 연료 전지로부터 유체가 전달되는 적어도 하나의 가스켓;을 포함하며, 상기 전해질 층은 상기 금속 기관의 부식을 방지하는 비 다공성 보호 코팅을 제공하고, 상기 전해질 층의 적어도 일부는 상기 기관과 상기 가스켓의 사이 및/또는 상기 가스켓에 근접한(proximate) 영역에서 상기 금속 기관의 공기측 상에 위치하는, 연료 전지를 제공한다.
- [0013] 본 발명자들은 SOFC 간의 맞물림(engagement)을 제공하는 가스켓과 같은 고정체가 SOFC에 부착되고(특히, SOFC의 금속 기관에 부착되는 경우) SOFC가 작동하는 경우, 금속 기관의 공기측 상에서 부식이 시작됨에 따라 이들 고정체 내부 및 주변에서의 금속 기관의 부식을 촉진시킨다는 사실을 발견하였다.
- [0014] 이론에 구애되지 않고, SOFC가 사용 중일 때, 특히 스택에서, 가스켓 및 SOFC에 부착된 다른 고정체로부터의 물질이 상기 고정체로부터 떨어져나와 상기 고정체와 SOFC의 활성 영역 사이의 기관 영역 상에 증착되는 것으로 알려져 있다. 일반적으로, SOFC의 "활성 영역"은 전해질, 애노드 및 캐소드를 포함하는 전기화학적 활성 물질로 코팅된 SOFC의 부분이다. 놀랍게도, 기관의 공기측 상의 노출된 기관의 표면 상에 증착된 물질(즉, 전지의 활성 영역과 가스켓 사이의 금속 기관의 표면적)은 SOFC 작동 중에 종종 산화되고, 그런 뒤에 산화물을 형성하고 기관 물질과 반응한다. 일반적으로, 기관의 금속(예컨대 철)은 기관으로부터 배출되어(drawn out) 산화물을 형성하는 표면 증착 산화물과 반응한다.
- [0015] 이론에 구애되지 않고, 크로미아(chromia) 층은 벌크 금속으로의 산소의 확산을 방지하고 또한 벌크 금속에서 나오는 철의 확산을 방지하는 것으로 생각된다. 작동 조건 하에서, 상기 가스켓으로부터 나오는 물질은 제2상을 생성하는 크로미아와 반응하는 것으로 보인다. SOFC 작동 조건 하에서, 용존 수소(dissolved hydrogen)의 존재로 인하여 벌크 금속으로부터 금속 표면으로의 크로미아 확산이 명백히 억제된다. 따라서, 크로미아 스케일(scale)에 대한 손상은 손상 영역 아래의 벌크 금속으로부터 나오는 새로운 크로미아에 의한 보충에 의해 '수리'된다. 손상된 크로미아 보호 층을 개질 하지 않았음에도 불구하고, 금속 표면의 비보호 영역을 남긴다. SOFC 작동 조건 하에서, 이러한 노출된 영역은 기관의 공기 측 상의 SOFC 작동 환경에서 산화되는 경향이 있는 약간의 철을 가질 것이며, 다공성 및 비 부동태(non-passivating) 산화물을 형성하며, 이는 표면을 가로질러 확산되고 기관 물질은 벌크 기관 금속 내로 차츰 변화한다.
- [0016] 시간 경과에 따라, 이러한 부식 프로세스는 기관으로부터 더욱 많은 기관 금속을 끌어내어 국부 기관 물질 조성을 변화시켜서 이를 약화시킨다. 이러한 유형의 부식은 스테인리스강과 같은 중전의 부식 방지 물질에서도 발생한다.
- [0017] 본 발명의 발명자들은 SOFC 상의 고정체(예컨대, 가스켓)과 SOFC의 활성화 영역 사이 적어도 일부분을 전해질로 커버하도록 전해질 층을 연장하여서, 기관의 부식이 크게 완화될 수 있다는 것을 밝혔다. 이는 전해질 층의 목적이 부식 방지 물질로 작용하는 것이 아니고, 게다가 전해질 층은 일반적으로 전해질 층을 통하여 이온성 산소를 수송할 수 있고 따라서 전해질 층의 부식을 방지하기보다는 촉진시키는 것으로 기대되기 때문에 놀라운 것이다. SOFC의 부식 저항성(corrosion resistance)을 크게 향상시키기 때문에 금속 기관에 대한 이러한 개질을 통하여 SOFC가 더 오랜 시간동안 작동할 수 있도록 한다.
- [0018] 전해질 층이 금속 기관의 공기측을 코팅하는데 사용되는 상황에서, SOFC의 고정체(예컨대 가스켓)와 SOFC의 활성 영역 사이를 전해질로 커버하는 것은 SOFC의 활성 영역의 애노드와 캐소드 사이에 전해질(또는 전해질의 일부)을 형성하는데(form) 사용되는 것과 동일한 전해질 층이며, 일반적으로 이러한 전해질은 5 μ m 초과하는 두께를 가지고, 더 일반적으로 5 μ m 내지 100 μ m의 범위이고, 더 일반적으로 10 μ m 내지 50 μ m, 그리고 더욱 일반적으로 12 μ m 내지 15 μ m의 범위의 두께를 갖는다. 전해질 층이 SOFC 상의 고정체와 SOFC의 활성 영역 사이의 영역을 전해질로 코팅하는 것은 SOFC의 활성 영역의 애노드와 캐소드 사이에 전해질(또는 전해질의 일부)을 형성하는데 사용되는 것과 동일하지 않은 전해질 층이며, 일반적으로 이러한 전해질 층은 1 μ m 초과하는 두께를 가지고, 더 일반적으로 2 μ m 내지 50 μ m의 범위, 더 일반적으로 2 μ m 내지 10 μ m, 그리고 더욱 일반적으로 2 μ m 내지 5 μ m의 범위의 두께를 갖는다. 상기 전해질의 두께는 통상의 대량 생산 공정을 고려하면, 전해질 층의 투과성(permeability)에 영향을 미친다. 만약 층이 너무 얇다면, SOFC 작동 하에서 반응 가스(reactant gases)는 상기 층을 투과하여 하부 기관 또는 애노드와 반응할 수 있다. 하지만, 보다 두꺼운 층은 더 많은 물질을 필요로 하고 SOFC의 중량과 제조비용 모두를 증가시킨다. 상기 전해질 층의 최적 두께는 본 명세서에 기재된 바와

같다.

- [0019] 명확히 하기 위하여, 용어 "전해질 층(electrolyte layer)"은 단지 "전해질의 층(layer of electrolyte)"로 해석되는 것이 아니라, "전해질 물질을 포함하는 층(layer of comprising electrolyte material)"으로 해석되어야 한다. 비-전해질 또는 비-전도성 물질을 포함하는 다른 물질이 포함될 수 있고 상기 전해질 층은 전해질 물질의 2 이상의 층으로 구성될 수 있다.
- [0020] 또한, 용어 "인접한(adjacent)"은 직접적인 인접성(direct adjacency)에 한정하는 것으로 의도하는 것은 아니다. 따라서, 상기 전해질 층과 상기 기판 사이에 추가 층이 혼입(incorporated)될 수 있다. 하지만, 용어 "인접한"은 직접적으로 인접한 것을 의미할 수 있으며, SOFC를 완성하는데 필요한 물질 및 제조 단계의 수를 감소시키기 때문에, 전해질 층이 기판에 직접 인접하는 것이 일반적이다.
- [0021] 용어 "가스켓(gasket)"은 본 기술분야에서 통상적인 의미를 갖는 것으로 의도되며, 다수의 SOFC가 서로 밀봉되어 연결될 수 있도록 하여, 특히 SOFC 스택 배열(arrangement)에 사용되었을 때, 반응 유체가 상기 SOFC의 적절한 면으로 전달될 수 있도록 하는 SOFC 및 SOFC 스택의 부분을 지칭한다. 상기 전해질 층은 일 면에서 다른 면으로 상기 전해질 층을 투과하여 하부 층에 도달하는 반응 가스를 막는다는 의미에서 "비-다공성(non-porous)"이다. 일반적으로, 전해질 층은 모든 유체에 대하여, 보다 일반적으로 모든 가스에 대하여 실질적으로 비-다공성이다. 하지만, 상기 전해질 층은 (dihydrogen) 및 (dioxygen)에 대하여, 일반적으로 (dioxygen)에 대하여 실질적으로 비-다공성인 것이 보다 일반적이다. 이는 산소 및 수소가 상기 전해질 층을 통하여 하부 기판으로 투과하는 것을 방지하고 효율한 특정 타입의 부식을 촉진시킨다.
- [0022] 상기 가스켓은 시스템의 SOFC의 공기 측 상에 위치할 수 있다. 일반적으로 상기 가스켓은 SOFC 자체에 있다. 또한, 상기 가스켓은 SOFC 시스템의 공기 측에 위치하는 것이 일반적이다.
- [0023] 본 발명의 SOFC는 몇 가지 상이한 구조를 가질 수 있다. 첫째로, 상기 전해질 층은 하부 기판을 커버할 뿐만 아니라 실질적으로 모든 SOFC 표면을 커버하여 상기 가스켓이 이러한 전해질 층의 상단에 직접 위치하도록, 일반적으로 상기 SOFC의 전기화학적 활성 영역의 주변부(periphery)를 향하도록 구상될 수 있다. 대안적으로, 상기 가스켓은 상기 지지 금속 기판 상에 직접 부착될 수 있고 상기 전해질 층은 SOFC의 전기화학적 활성 영역뿐만 아니라 상기 가스켓에 근접한 영역을 커버할 수 있지만 반드시 가스켓 아래에 위치할 필요는 없다. 본원에 사용된 용어 "근접한 (proximate)"은 SOFC가 작동 중일 때 상기 가스켓을 둘러싸는 구역(areas)이 상기 SOFC의 활성 표면 부분을 형성하지는 않지만 상기 가스켓으로부터의 불순물(impurities) 그 위에 증착될 수 있을 정도로 상기 가스켓에 충분히 가까운 것을 의미하는 것으로 의도된다.
- [0024] 상기 가스켓에 근접한 영역은 상기 가스켓으로부터 30mm 이하의 범위로 연장된 영역인 것이 일반적이다. 더 일반적으로 상기 가스켓으로부터 25mm 미만, 더 일반적으로 15mm 미만, 및 더욱 일반적으로 상기 가스켓으로부터 5mm 미만이다. 상기 가스켓에 근접한 영역은 상기 가스켓으로부터 2mm 이하인 경우가 일반적일 수 있고 상기 가스켓으로부터 1mm 이하일 수 있다.
- [0025] 상기 전해질 층이 상기 기판과 가스켓 사이에 위치하는 경우가 일반적일 수 있다. 본 발명자들은 반응 가스 및 부식성 유체(corrosive fluids)가 이러한 영역과 접촉하는 것이 더 어려움에도 불구하고, 상기 가스켓이 상기 기판과 직접 접촉하는 경우 가스켓 바로 아래에서 부식이 발생할 수 있다는 것을 발견했다. 또한, 상기 가스켓 아래의 부식을 방지하지 못하면 부식이 깊이로 통하는 방향과 상기 지지 기판을 가로지르는 방향 모두로 측면 성장(lateral growth)하게 될 수 있다.
- [0026] 일반적으로, 상기 전해질 층은 상기 가스켓에 근접한 영역에서 기판 상에 위치되고 가장 일반적으로는 상기 기판과 상기 가스켓의 사이에 또한 위치한다. 상기 전해질 층은 가스켓과 기판 사이에 연속 층(continuous layer)을 형성할 뿐만 아니라 상기 가스켓에 근접한 이들 영역 및 상기 SOFC의 활성 표면을 커버하는 경우가 가장 일반적이다. 이는 상기 가스켓이 SOFC에 고정되기 전에 전해질 층이 전체 영역에 도포될 수 있기 때문에 일반적으로 제조상 편의를 위하여 행해진다. 몇몇 실시예에서, 상기 전해질 층은 SOFC의 전체 표면에 도포될 수 있거나, 대안적으로, SOFC의 경계(perimeter) 둘러싸도록 코팅되지 않은 기판의 작은 영역이 제공되어 셀 제조 및 SOFC 스택 어셈블리에서의 편의성을 높이고 전해질 층의 손상을 방지할 수 있다.
- [0027] 특정 경우에는, 상기 전해질 층 또는 제1전해질 층은 상기 전해질 층이 SOFC의 활성 층과 금속 기판 사이에 위치하는 방식으로 상기 SOFC 금속 기판의 전체 표면 위에 위치할 수 있다. 이것이 제1전해질 층인 경우, 제2전해질 층은 그런 뒤 애노드 및 캐소드 층 사이에 위치한 상기 전해질로부터 연장되어 상기 제1전해질 층을 커버할 수 있다. 이러한 상황에서, 상기 제1전해질 층은 단지 1 μ m 두께이거나 또는 1 μ m 미만일 수 있고, 제2전해질 층

은 >1 μ m 두께로 갖고, 상기 제1전해질 층과 제2전해질 층은 함께 결합되어 >1 μ m 두께 및 20 μ m 미만 두께를 형성할 수 있다.

[0028] 본 발명자들은 소결된 전해질 코팅이 >2 μ m, 및 일반적으로 >5 μ m 두께를 갖는 경우 부식 방지가 양호하다는 것을 발견하였다. 제조 단순화를 위하여, 상기 소결 전해질 코팅 층의 두께는 주 전해질 층 또는 전해질 층에 사용되는 것과 동일 할 수 있다. SOFC 제조 공정 중에, 상기 전해질은 하나 이상의 층 및 하나 이상의 물질로 이루어질 수 있다. 효과적인 부식 층(corrision layer)은 고밀도 피막이고 > 2 μ m, 바람직하게 >5 μ m인 층에 해당되는 이들 층 중 하나로부터 형성될 수 있다. 상기 코팅은 상기 전해질을 형성하는 코팅과 동일하게 도포될 수 있거나, 상기 기관의 코팅되지 않는 영역(area)을 커버하는 별개의 코팅 증착(separate coating deposition)일 수 있다. 이러한 코팅 공정은 선택적 스크린 프린팅(selective screen printing) 또는 제어된 분사(controlled in-jet) 또는 분사 기술(jetting techniques)과 같은 분무 증착(spray deposition)로 달성할 수 있다.

[0029] 추가적 보호 비 다공성 배리어 층이 제공되는 것이 일반적인 경우이며, 이는 상기 전해질 층이 상기 배리어 층과 상기 기관의 사이에 있도록 위치한다. 본 발명자들은 상기 전해질 층과 가스켓 사이에 추가 부식 방지 층(즉, 배리어 층)을 포함하는 것이 SOFC의 성능을 저해하지 않으면서도 내부식성(corrosion resistance)을 더욱 향상시킨다는 것을 발견했다.

[0030] 본 발명의 다른 구현예에서, 금속 지지된 고체 산화 연료 전지로서, 상기 연료 전지는, 금속 기관; 상기 전지로 및/또는 상기 전지로부터 유체가 전달되는 적어도 하나의 가스켓; 및 상기 기관의 부식을 방지하기 위한 보호 비-다공성 배리어 층;을 포함하며, 상기 배리어 층의 적어도 일부는 상기 가스켓에 근접한 영역에서 상기 기관의 공기측 상에 위치하는, 연료 전지가 제공된다.

[0031] 전술한 구현예에 대한 대안으로서, 상기 전해질 층은 부식되기 쉬운 금속 기관의 이러한 영역을 커버하기 위하여 연장되는 대신에, 특정 배리어 층이 상기 가스켓에 근접한 영역을 커버하도록 제공되어 본 출원인이 발견한 특정 부식 현상을 방지할 수 있다. 이러한 배리어 층은 또한 상기 가스켓 아래로 연장되어 상기 배리어 층이 상기 가스켓과 기관 사이에 위치하도록 할 수 있다. 부식 방지 물질로 코팅 및/또는 "지지된(backed)" 가스켓이 본 기술분야에 공지되어 있지만, 이러한 시스템은 일반적으로 가스켓과 가스켓이 고정되는 기관 사이의 바람직하지 않은 상호 작용을 방지하기 위해 제공된다.

[0032] 본 명세서에 기술된 특정 부식 현상은 서로 접촉하는 상기 가스켓과 기관 사이뿐만 아니라, 상기 가스켓에 근접한 이러한 코팅되지 않은 기관 영역에서도 발생하는데, 이는 주요 물질의 리칭(leeching) 및 전술한 특정 부식 현상 때문에 발생하는 것이다. 전술한 주요 물질 및 특정 부식 현상의 피로 때문에 가스켓에 인접한 비 코팅된 기관 영역에서도 발생한다.

[0033] SOFC 금속 기관은 철 함유 기관, 즉 상기 기관이 철 원소를 포함하는 경우가 일반적이다. 이는 철(즉, 합금의 주성분이 철인), 도펀트 또는 첨가제로서 철을 포함하는 물질, 또는 순수한 철을 포함하는 합금일 수 있다. 철 함유 기관의 일반적인 예는 철강이다.

[0034] 사용되는 강철(steel)의 선택에 특별한 제한은 없지만, 상기 강철은 스테인리스 강이며, 더 일반적으로 SOFC 어플리케이션에 대하여 우수한 기계적 및 열적 안정성을 나타내고 영국 특허 제2 368 450호 및 출원인의 관련 특허와 SOFC 디자인에 기술된 것과 같이 SOFC에 알맞은 열 팽창 상수에 매우 가깝기 때문에 페라이트계 스테인리스 강인 것이 일반적이다. 기관 금속 타입에 제한됨 없이, 적절한 스테인레스 강 물질의 예시로는 Crofer 22 APU and H, Hitachi ZMG 232, EU designate 1.441 및 1.459과 같은 것들을 포함한다.

[0035] 상기 금속 기관은 약 50 내지 250 μ m 범위의 두께, 종종 약 50 내지 150 μ m, 몇몇 경우에는 약 100 μ m의 두께를 가질 수 있다. 상기 기관의 두께는 안정한 기관을 제공하기 위한 필요성에 의하여 결정되며, 이는 전지 공정, 조립 또는 사용 중에 형상(shape)을 현저하게 변화시키거나 휘어지게(warp) 하지 않으면서, 상기 연료와 애노드 사이에 효율적인 접촉이 가능하도록 가능한 얇게 한다. 영국 특허 제2,368,450호에 기재된 바와 같이, 이러한 접촉은 상기 기관의 비 다공성 영역에 의하여 경계지어지는 다공성 영역의 제공함으로써 우수한 결과를 얻을 수 있으며, 그 위로는 애노드가 형성된다. 상기 기관의 다공성 영역은 기관의 하나의 면과 다른 면을 유체적으로 상호 연결하는 다수의 관통 개구(through apertures)을 포함하는 경우가 종종 있으며, 종종 이러한 구멍은 균일하게 이격되거나, 추가적으로 또는 대안적으로 약 5 내지 500 μ m, 또는 약 20 내지 250 μ m, 또는 약 120 μ m 만 큼 횡방향 분리될 수 있다. 또한, 상기 개구는 상기 기관의 다공성 영역의 약 1 내지 65 면적% 또는 상기 기관의 다공성 영역의 약 5 내지 35 면적%를 포함할 수 있다. 상기 개구(aperture)는 레이저 천공(laser drilling), 부식(erosion), 에칭(etching), 또는 이들의 조합에 의해 형성될 수 있다. 상기 개구의 직경은 기관

의 각면과 동일하지 않을 수 있으며, 보다 작은 직경의 개구는 일반적으로 5-100 μm 직경, 보다 일반적으로 10-50 μm , 보다 일반적으로는 20-35 μm 직경이다. 이들 각각의 특징은 기관을 통하여 애노드로 연료 반응물 가스(개질제(reformate), 수소, CO 또는 미개질 가스, 또는 이들의 조합)를 효율적으로 전달하고, 상기 애노드로부터 반응 연료 및 미반응 연료를 멀리 전달하며, 상기 금속 기관이 SOFC를 지지하도록 하고, 전지 내에서 전기화학적 활성 층의 두께를 극적으로 감소시키는 것을 용이하게 한다. 상기 기관은 소결 기관(sintered substrate)이 사용될 수 있지만, 일반적으로 얇은 금속 시트 또는 포일일 것이다. 포일의 장점으로는 다공성 영역의 구조를 제어하기 용이하고 SOFC 제조시 취급이 간편하다는 점이 있다.

[0036] 본 발명에 사용되는 전해질 물질을 선택하는데 특별한 제한은 없다. 상기 전해질은 고체 전해질이고 일반적으로 450 $^{\circ}\text{C}$ 이상을 녹는점, 보다 일반적으로 600 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 녹는점을 갖는다. 상기 전해질은 일반적으로 산소 이온 전도 특성(oxygen-ion conducting properties)을 갖는 세라믹 물질이다. 일반적으로 이는 희토류 산화물과 같은 산화물이며, 그 예시로는 지르코늄(zirconium), 이트륨(yttrium), 스칸듐(scandium), 세륨(cerium), 또는 이들의 조합을 포함하나, 여기 한정되지는 않는다. 보다 일반적으로, 상기 전해질은 하나 이상의 도펀트로 도핑될 수 있는 산화 세륨(cerium oxide)이다. 일반적으로, 전해질은 화학식 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 으로 가질 수 있는 세륨 가돌리늄 산화물(cerium gadolinium oxide)이다. 상기 전해질과 함께 사용될 수 있는 일반적인 도펀트는 코발트(cobalt), 사마륨(samarium), 또는 이들의 조합을 포함한다. 상기 세륨 가돌리늄 산화물은 코발트를 더 포함하는 경우가 일반적이다. 상기 세륨 가돌리늄 산화물 내에 존재하는 코발트의 양은 일반적으로 2% 내지 20%, 더 일반적으로 약 5 내지 15%, 가장 일반적으로 약 10%이다.

[0037] 일반적으로, 상기 SOFC는 전기가 SOFC로 및 SOFC로부터 전달될 수 있도록 애노드 및 캐소드를 포함한다. 일반적으로, 양 전극은 상기 전해질 및 상기 기관 층에 인접한 물질의 층으로써 제공된다. 상기 애노드 층은 기관과 전해질 층 사이에 통상적으로 위치하며, 상기 전해질 층은 애노드 층과 캐소드 층 사이에 통상적으로 위치한다. 일반적인 애노드 및 캐소드 물질뿐 아니라 본 발명의 애노드 및 캐소드를 포함하는 SOFC 구조의 예시는 영국 특허 제2 368 450호, 영국 특허 제2 524 638호, 영국 특허 제2 524 640호, 영국 특허 제2 400 486호, 영국 특허 제2 386 126호, 영국 특허 제2 517 927호, 영국 특허 제2 517 928호, 영국 특허 제2 522 522호, 영국 특허 제2 440 038호에 기술된다.

[0038] 애노드 층은 일반적으로 상기 기관 상에 직접 증착되고, 전해질 층은 상기 애노드 층 위에 배치되고, 캐소드 층은 그런 뒤 상기 전해질 층 상에 직접 도포된다. 상기 기관은 반응 가스가 개구를 통과하여 상기 애노드 층과 접촉하고 반응 및 미반응 가스가 상기 애노드 층으로부터 기관을 통해 다시 통과할 수 있도록 하는 하나 이상의 개구를 포함한다.

[0039] 일반적으로, 상기 애노드는 상기 전해질 물질과 금속(통상적으로 금속 산화물)의 혼합물로부터 형성될 수 있는 복합체 서멧(composite cermet)이다. 일반적으로, 상기 애노드는 5 내지 30 μm 사이의 두께를 갖는 필름으로 제조된다. 상기 애노드는 금속 산화물을 함유하는 잉크 및 상기 전해질 물질의 분말을 스크린 프린트한 뒤 상기 금속 기관에 결합된 다공성 서멧 층으로 열처리하여 일반적으로 증착된다. 일반적으로 상기 금속 산화물은 니켈 산화물(nikel oxide)이다.

[0040] 상기 캐소드는 페로브스카이트 산화물 혼합 전도체(perovskite oxide mixed conductor)와 세라믹 물질의 소결된 분말 혼합물을 포함할 수 있으며, 일반적으로 가돌리늄 도핑된 세리아(gadolinium doped ceria)와 같은 희토류 도핑된 세리아를 포함할 수 있다. 상기 페로브스카이트는 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-d}$ 를 포함할 수 있으며, 여기서 $0.5 \geq x \geq 0.2$ 및 $1 \geq y \geq 0.2$ 이다. 특히, 상기 페로브스카이트 산화물 혼합 전도체는 하나 이상의 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$, 및 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-d}$ 을 포함할 수 있다. 다른 캐소드 물질은 LC60/CGO, 예를 들어 $\text{La}_{0.99}\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ 및 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 또는 60/40% PSC552/CGO를 포함한다. 대부분의 페로브스카이트보다 높은 이온 전도도와 희토류 도핑된 세리아(rare earth-doped ceria)와 유사한 열팽창 계수를 가지면서, 사용시 캐소드와 전해질 사이의 응력(stress)을 감소시키므로 이들 화합물을 사용하는 것은 유용할 수 있다. 몇몇 경우에, 상기 혼합물은 20 내지 50 중량%의 희토류 도핑된 세리아를 포함하고, 몇몇 경우에, 30 내지 45 중량%, 몇몇 경우에 35 내지 45 중량%, 또는 약 40 중량%의 앞서 정의된 희토류 도핑된 세리아를 포함한다. 이는 화학적으로나 전술한 열팽창의 관점 모두에서 상기 캐소드와 전해질 사이의 호환성을 향상시키는데 도움을 주며, 이들 세리아는 높은 전하 전달 속도(charge transfer rate)를 가지므로, 이를 포함함으로써 상기 전해질과 캐소드 사이의 우수한 전하 이동율을 보장한다.

[0041] 상기 캐소드는 일반적으로 사용 전에 소결될 것이다. 상기 캐소드는 일반적으로 상기 소결된 전해질 위에 직접

적으로 또는 간접적으로 하나 이상의 층으로(예를 들면, 벌크 층으로도 지칭되는 활성 층 및 전류 수집 층으로서) 도포될 것이며, 전술한 애노드의 것과 유사한 조건 하에 소결된다.

- [0042] 이는 중간 온도 금속 지지된 SOFC(intermediate temperature metal supported SOFC)를 제공하는데, 이는 반복적인 REDOX 사이클링에 강하고 형성된 애노드 구조의 결과로 운전 온도 미만의 온도에서 연료 저하(fuel depravation)에 견고하다.
- [0043] 본 발명의 SOFC를 제조하는데 사용되는 기술의 예시로, 특히, 페라이트 계 스테인레스강과 같은 금속 기판 상에 서멧 전극 및 전해질 층을 형성하는 방법은 영국 특허 제2 368 450호, 영국 특허 제2 386 126호, 및 영국 특허 제2 400 486호에 개시 되어있다.
- [0044] 본 발명의 SOFC 상에 혼입되는 상기 가스켓은 고체 산화물 SOFC 작동에 적합한 물질로 제조되는 것이 일반적이고 일반적으로 하나 이상의 물질을 포함한다. 본 발명자들은 이들 물질 중 일부는 금속 기판 지지된 SOFC와 함께 사용되고 상기 금속 기판의 공기 측의 작동 온도에서 사용되는 부식 촉진제임을 발견하였다. "부식 촉진제(corrosion promoting agent)"는 SOFC의 작동 조건 하에서 상기 가스켓으로부터 배출될 수 있는 임의의 원소(element) 또는 화합물을 포함하는 것으로 의도되며, 상기 원소 또는 화합물은 상기 금속 기판의 노출된 표면 상에 증착될 때, 산화물을 형성하고 결과적으로 금속을 기판 밖으로 끌어낸다. 일반적으로 부식 촉진제는 1족 원소, 7족 원소, 규소, 황, 또는 이들의 조합을 포함한다. 일반적으로, 상기 부식 촉진제는 갈륨, 불소, 나트륨 및 규소 또는 이들의 조합이다. 이러한 부식 촉진제는 가스켓에 근접한 영역에서 노출된 기판 상에 증착될 때 가장 손상을 주는 작용제(damaging agent)인 것으로 밝혀졌다.
- [0045] 일반적으로, 상기 가스켓은 열적으로 견고한 물질로 만들어지며 일반적으로 세라믹, 금속(metallic), 또는 서멧(cermet) 기반 물질이나, 450-650°C 범위에서 작동하는 금속 지지된 SOFC의 경우, 비 전도성 점토상 가스켓(non-conducting clay form gaskets)을 사용할 수 있다. 종종, 상기 가스켓은 비 전기 전도성 층(non-electrically conductive layer)으로 제조된다. 일반적으로, 상기 점토형 가스켓은 규산염(silicates)을 포함하고, 특히 질석(vermiculite), 활석(talc), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 금속 지지된 SOFC 분야의 공지된 예시로는 압축 가스켓(compression gasket), 예컨대 질석, 활석, 또는 이들의 혼합물 기반 가스켓을 포함한다. 질석 기반 가스켓의 일 예시로는 Flexitallic 사의 것으로서, Thermiculite (RTM) 866 (T866) 또는 866LS와 같은 것이 있다. T866은 유기 결합체가 없이 화학적으로 박리된 질석을 기반으로 하며 일반적인 금속 SOFC 작동 온도에서 기계적 및 화학적으로 안전하다.
- [0046] 상기 배리어 층에 관하여, 상기 배리어 층은 유체에 대하여 실질적으로 비 다공성인 것이 일반적인 경우이며, 특히 상기 배리어는 일반적으로 디하이드로젠(dihydrogen) 또는 디옥시젠(dioxygen)과 같은 가스에 대하여 실질적으로 비 다공성이며, 가장 일반적으로는 디옥시젠에 대하여 비 다공성이다. 상기 배리어 층은 일반적으로 1 μ m 내지 500 μ m의 범위의 두께를 가지며, 더 종종 5 μ m 내지 50 μ m, 더 일반적으로 20 μ m 내지 25 μ m의 범위의 두께를 갖는다. 상기 배리어 층의 투과성은 부분적으로 층의 두께와 관련된다(전술한 전해질 층에서 설명됨). 상기 두께는 배리어 층의 선택에 따라 달라질 것이지만, 일반적으로 배리어 층의 두께는 본 명세서에 기술된다.
- [0047] 상기 배리어 층을 제조할 수 있는 물질의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 하지만, 상기 물질의 녹는점(melting point)은 450°C 이상으로 갖는 경우가 일반적이고, 보다 일반적으로 600°C 이상, 보다 일반적으로 650°C 이상이다. 이는 SOFC가 통상적으로 작동되는 온도이고 상기 배리어 층은 순수한 형태 또는 산화된 형태로 실질적으로 고체로 유지될 필요가 있으며, 이는 상기 반응성 유체와 기판 사이의 접촉을 방지하고 금속 기판 물질의 이동을 방지하기 위함이다
- [0048] 상기 가스켓을 통하여 SOFC로 전달되는 유체는 일반적으로 가스이고 상기 유체는 일반적으로 공기(이는 전지의 캐소드 측으로 전달됨) 및 연료 또는 개질제(reformate)(일반적으로 애노드 측에 전달되는 수소를 함유함)이다. 일반적으로 공기는 사용되는 음극 측 유체이지만, 전기 화학 반응을 방해하지 않는 산소를 함유하는 임의의 유체가 사용될 수 있다. 당업자는 SOFC에 호환되는 연료의 유형을 인식할 것이다. 연료의 일반적인 예시로는 일산화탄소, 미개질 또는 부분 개질된 탄화수소 가스 및 수소를 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다. 연료원(sources of fuels)은 천연 가스, 메탄, 프로판, 부탄, 메탄올, 또는 재생 가능 원료를 포함한다.
- [0049] 본 발명의 제2측면에 따르면, 2개 이상의 본 발명의 제1측면에서 기술한 SOFC를 포함하는 SOFC 스택이 제공된다. 일반적으로, SOFC가 스택으로 조립될 때, 개별 SOFC 상의 각각의 가스켓은 인접한 SOFC를 밀봉하여 연결하도록 배열되어, 캐소드 유체 흐름(stream) 및 애노드 유체 흐름이 상기 SOFC 스택 내의 SOFC로 전달될 때 이들 스트림은 서로 분리되어 유지되고 전기 화학 반응이 일어나기 위해 SOFC의 적절한 표면을 통과한다.

- [0050] 본 발명의 제3측면에 따르면, 본 발명의 제1측면에 따른 연료 전지의 제조 방법에 있어서, 상기 제조 방법은:
- [0051] i) 기판을 제공하는 단계;
- [0052] ii) 보호 비-다공성 층을 상기 기판에 도포하는 단계; 및
- [0053] iii) 상기 기판에 인접한(adjacent) 연료 전지에 가스켓을 도포하는 단계;를 포함하며, 상기 보호 비-다공성 층은 상기 가스켓에 근접한 이들 영역의 적어도 일부분에 도포되는 제조 방법이 제공된다.
- [0054] 일반적으로, 상기 방법은 i) 단계와 ii) 단계 사이에, 상기 기판에 애노드(anode) 층을 도포하는 단계를 더 포함한다. 종종, 상기 방법은 ii) 단계 이후에, 상기 보호 비-다공성 층에 캐소드 층을 도포하는 단계를 더 포함한다. ii) 단계에서 도포되는 상기 보호 비-다공성 층은 일반적으로 상기 가스켓과 상기 기판의 사이 영역에도 도포된다.
- [0055] 상기 보호 비-다공성 층은 일반적으로 배리어 층 또는 대안적으로 전해질 층일 수 있다. 상기 보호 비-다공성 층이 전해질 층인 경우, 상기 가스켓과 상기 전해질 층 사이 영역에서 ii) 단계의 전해질에 배리어 층을 도포하는 단계를 더 포함하는 경우가 일반적이다. 대안적으로, 상기 기판은 상기 전해질 층의 도포 전에, 배리어 층으로 코팅될 수 있으며, 일반적으로 전해질 층이 그 후 도포될 수 있는 SOFC의 전기화학적 활성 구역(area) 사이의 영역에 코팅될 수 있다. 대안적으로, 상기 배리어 층은 전해질 층의 도포 전에, 상기 기판의 공기 측면 전체에 도포될 수 있으며, 이는 전지의 활성 영역을 포함하거나 또는 배제하는 것일 수 있다.
- [0056] 본 발명에 기술된 종류의 SOFC의 층을 형성하는 방법은, 예를 들어 영국 특허 제2 368 450 A호, 영국 특허 제2 524 638호, 영국 특허 제2 524 640호, 영국 특허 제2 456 445호에 기재되어있다. 일반적으로, 상기 전극 및 전해질 층은 스크린 프린팅(screen printing), 분무(spraying) 또는 분사(jetting) 기술, 또는 이들의 조합에 의한 방법으로 증착된다.
- [0057] 용어 "SOFC의 활성 구역(active area)"은 작동 중에 전기화학 반응이 일어나는 기판의 영역을 의미하는 것을 의도한다. 본 발명에서, 이는 개구(apertures)를 포함하는 기판의 영역으로 일반적으로 정의된다. SOFC가 기능하기 위해서, 연료 반응 가스는 상기 애노드 층과 접촉할 수 있어야 한다. 연료 반응물 기체는 상기 기판 내의 복수의 개구를 통해 애노드 층에 도달하므로, 상기 SOFC의 활성 영역은 상기 기판 내의 복수의 개구로 정의되는 영역으로 간주될 수 있다. 각 금속 기판에는 하나 이상의 개구의 구역이 있을 수 있다. 일반적으로, 상기 공정은 배리어 층을 제공하는 단계를 더 포함 할 수 있다. 이러한 배리어 층은 가스켓이 위치할 수 있는 상기 전해질 층의 특정 영역에 도포될 수 있다. 상기 배리어 층은 가스켓에 근접한 영역을 포함할 수도 있고, 상기 가스켓에 근접한 영역 만을 커버할 수 있다. 대안적으로, 상기 배리어 층은 상기 가스켓이 전해질 층에 고정되기 전에 가스켓에 도포될 수 있다. 상기 가스켓에 도포된 배리어 층은 포일(foil) 또는 포일 상의 코팅 같은 것일 수 있다.
- [0058] 본 발명의 제4측면에 따르면, 본 발명의 제1측면에 따른 SOFC 또는 본 발명의 제2측면에 따른 SOFC 스택의 전력(electricity) 및 선택적으로 열(heat) 생산 용도가 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0059] 본 발명은 이제 다음의 도면 및 특정 설명을 참조하여 설명된다.
- 도 1은 8,600 시간의 스택 테스트 후, 금속 기판 지지된 SOFC의 주입구 측 상의 부식 생성물을 나타내는 SEM 단면 이미지를 도시한다. 기판 내로의 부식 침투(corrosion penetration)는 약 120 μ m로 측정된다.
- 도 2는 600 $^{\circ}$ C에서 최대 20,000 시간 동안의 테스트에서 여러 스택의 여러 전지 층 상에서 결정되는 가스켓 엣지(부식 전면(corrosion front)와 활성 전지 엣지(active cell edge) 사이의 거리로 측정)로부터의 기판 부식의 측면 전파(lateral propagation)을 도시한다.
- 도 3은 14,600 시간 동안의 스택 테스트에서 전지의 주입구 측 상의 활성 셀 영역에 들어간 부식 전면을 도시하는 SEM 탑 다운(SEM top-down) 이미지를 도시한다.
- 도 4는 8600 시간의 스택 테스트에서 전지 상의 활성 전지 엣지(active cell edge)에 도달한 표면 균열(surface crack)이 부식을 강화시켜 이로 인한 보호 효과 손실의 영향을 보여주는 이미지를 도시한다. 균열의 끝 부분은 화살표로 표시된다.
- 도 5a 및 5b은 20,000 시간 동안의 스택 테스트에서 전지의 기판으로의 부식 투과(corrosion penetration)를

도시한다. 부식 침투 깊이는 약 200 μ m이다.

도 6은 SOFC 상의 주입구 가스켓 엣지(inlet gasket edge)에서 지속 시간 20,000 운전 시간까지의 SOFC 스택 테스트 범위로 측정된 기관으로의 부식의 투과 깊이(두께를 가로 지름)를 도시하며, 여기서 속이 찬 원은 얇은 코팅이 있거나 코팅이 없는 부식을 나타내고, 속이 막힌 원은 본 발명에서의 부식을 나타낸다.

도 7a 및 7b는 주입구 가스켓 근처의 강(steel) 표면 상에 형성된 K₂CrO₄ 상의 결절(nodules)을 보여주는 SEM 이미지를 도시한다. 화살표는 K₂CrO₄ 증착물을 가리킨다.

도 8은 Cr₂O₃ 스케일과의 칼륨 반응을 통한 기관 부식의 성장, 표면에서 측면으로의 Fe₂O₃ 스케일의 핵형성 성장(nucleation growth), 금속 기관 두께를 가로 지르는 Fe-Cr 기반 산화물의 내부 성장(inward growth)의 예상되는 메커니즘을 설명하는 개략도를 도시한다. 기관 (1); 애노드 (3); 전해질 (5); 중간층 (7); K₂CrO₄ 핵 (11); 계면 부식 구역 (13); 가스켓 (15); K₂CrO₄ 핵에서의 Fe가 풍부한 산화물 성장 (17); Fe₂O₃ 성장 (19). 도면은 위에서 아래로 각각 200시간, 3000시간, 및 6000시간 후의 효과를 도시한다

도 9a는 가스켓 유도 부식(gasket-induced corrosion)을 완화시키는데 적당한 구조를 갖는 본 발명의 SOFC를 통과하는 단면을 도시하는 개략도를 도시한다.

도 9b는 가스켓 유도 부식을 완화시키는데 적당한 대안적 구조를 갖는 본 발명의 SOFC를 통과하는 단면을 도시하는 개략도를 도시한다.

도 10은 본 발명의 SOFC 상에 도포된 Co-CGO 코팅의 레이어아웃을 나타내는 기술 도면이다. 가스켓 접촉 영역은 파선으로 그려진 음영 영역으로 표시된다.

도 11a, 도 11b, 및 도 11c는 본 발명의 SOFC 상의 주입구 가스켓 주위에서 성장한 부식의 정도를 나타내며, 여기서 전지는 630°C에서 1000 시간 동안 가속 부식 테스트한 (a) 코팅되지 않은 기관, (b) 코팅된 기관 및 알루미늄 포일 배리어 층을 더 포함하는 코팅된 기관을 나타낸다.

도 12는 630°C에서 1000 시간 동안 가속 부식 테스트한 후의 스택 레이어의 주입구 측을 나타내는 연마된 단면의 SEM 이미지를 도시한다. 기관 부식은 가스켓 엣지에서 시작하여 약 4mm 측면으로 전파되고 약 120 μ m 깊이로 관통한다. 이 부식 단계는 정상 스택 작동에서 약 12,000 시간에 해당한다.

도 13은 630°C에서 1000 시간 동안 가속 부식 테스트를 한 후의 스택 레이어의 주입구 측을 나타내는 연마된 단면의 SEM 이미지를 도시한다. 이 부식 단계는 정상 스택 작동에서 약 12,000 시간에 해당한다. 기관 상에 도포된 Co-CGO 전해질 층은 완전 조밀 코팅(fully dense coating)으로 소결됨으로써, 가스켓 유도 기관 부식(gasket induced substrate corrosion)에 대하여 안정되고 효과적인 배리어를 형성한다. CGO는 기관의 공기 측 상의 가스켓 폭의 절반만을 커버하였다. 연료 측 가스켓은 강(steel)과 직접 접촉 하였지만, 기관의 환경 측면을 감소 시키는 것에 있어서 매우 낮은 산소 활성으로 인하여 어떠한 계면 부식도 일으키지 않았다.

도 14는 630°C에서 1,000 시간 동안 가속 부식 테스트 후 스택 층의 주입구 측을 나타내는 연마된 단면의 SEM 이미지로서, 기관 상에 알루미늄 중간층이 도포된 완전 조밀 Co-CGO 전해질 코팅을 도시한다.

도 15는 상기 기관의 공기 주입구 측에서 나타난 Flexitallic T866 가스켓 구역 주변의 CGO 표면 상에 증착된 불소 함유 SiO₂ 불순물 상을 도시하는 이미지이다. CGO 표면 상의 SiO₂의 결정 성장이 고배율로 분해된다.

도 16은 630°C에서 8,600 시간 동안 스택에서 테스트한 기관의 SEM 단면 이미지를 도시한다.

도 17은 (a)와 (b)는 스택 테스트에서 6100 시간 동안 테스트 한 전지의 주입구 가스켓 근처 영역에서 부식 생성물을 도시하는 SEM 이미지이다. (c)와 (d)는 (a)에 나타난 영역에서 K와 Si의 분포를 나타내는 원소지도이다. 합성 이미지 (b)에서, 녹색 영역은 기관 표면 상의 크로미아 스케일과 반응한 잔류 Flexitallic T866 가스켓 물질을 나타내고, 적색 영역은 상기 가스켓으로부터 휘발된 K와 크로미아 스케일의 반응에 의해 형성된 K₂CrO₄ 표면 층을 나타낸다. (a)에서 이미지의 왼쪽에 있는 곡선 부분은 전해질로 성장하는 Fe₂O₃의 영역이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

도 2에서 숫자는 다음을 나타낸다.

[0060]

- [0061] (i) 전지의 전기화학적 활성 영역;
- [0062] (ii) 알려진 결함이 있는 코팅되지 않거나 매우 얇은 코팅 상의 부식;
- [0063] (iii) 얇은 코팅을 갖고 거의 결함이 없는 부식;
- [0064] (iv) 본 발명에 따른 부식;
- [0065] (v) 전기화학적 활성 영역을 둘러싸는 주 전해질 층 영역;
- [0066] (vi) 가스켓과 전해질 층이 코팅된 영역 사이의 영역.
- [0067] 도 9a는 영국 특허 제2 368 450호에 기술된 것과 유사한 본 발명의 금속 지지된 SOFC(1)을 통과하는 단면도의 계통도를 도시한다. 상기 SOFC는 페라이트계 스테인레스 강 기관(13)을 포함하며, 비 다공성 금속 포일로 제조되고 비 천공 영역(non-perforated region)로 둘러싸인 천공 영역(perforated region)으로 구성되며, 여기서 상기 천공 영역은 상기 기관의 영역(2)을 통하여 수 천 개의 구멍을 레이저 천공(laser-drilling)하여 형성된 개구(apertures)로 형성된다. 크롬 산화물 부동태 층(chromium oxide passivation layer)(도시되지 않음)은 상기 기관과 애노드 층 사이에 형성된다. 영국 특허 제2 368 450호, 영국 특허 제2 517 927호, 영국 특허 제2 517 928호에 기재된 것과 유사한 적어도 기관(13)의 영역(2)을 커버하는 니켈 산화물 및 Co-CGO 다공성 애노드 층(6)이 제공된다. 상기 애노드 층(6) 위에는 영국 특허 제2 524 640호에 기재된 것과 유사한 Co-CGO 전해질 층(15)(10 내지 20 μm 두께)이 증착되며, 이는 상기 기관(13)의 비 천공 구역(8) 상에 애노드 층(6)과 겹치며(overlap), 이로써 상기 애노드 층(6)의 엣지 주변에 밀봉을 형성한다. 상기 캐소드 층(19)(도 12 참조)은 몇몇의 층, 산소의 환원이 일어나는 제1 얇은 캐소드 활성 층(12), 및 스택의 전지(1)로부터 전류를 모으도록 하는 더 두꺼운 캐소드 전류 컬렉터 층(14)(도시되지 않음)으로 구성된다. 상기 가스켓(3a, 3b)은 알루미늄 포일 배리어 층(4)을 통하여 전해질 층(15)에 연결된다. 금속 인터커넥트(interconnect)(도시되지 않음)은 용접과 같은 당 업계에 공지된 다양한 수단에 의하여 금속 기관에 연결될 수 있다. 상기 인터커넥트는 일반적으로 비 천공 영역(8)의 부분과 같은 전지 반응에 관여하지 않는 전지의 부분에 부착된다. 상기 인터커넥트는 일반적으로 금속 인터커넥트 상의 접촉 부분(feature)과 전류 콜렉터 층(14) 사이에 전기적 접촉이 이루어져 상기 가스켓(3a, 3b)을 밀봉한다. 상기 가스켓은 전기적으로 절연되어 있다. 이를 통하여 다수의 SOFC가 SOFC 스택으로 연결될 수 있으며, 상기 SOFC 스택의 각 개별 SOFC 주위에서 격리된 반응 환경(isolated reaction environment)이 생성된다.
- [0068] 도 9b는 배리어 층(4)(도 9a에서 가스켓 아래에 도시됨)이 사용되지 않고 전해질 층(15)만이 부식 억제 층(corrosion inhibiting layer)으로 작용하는 대안적인 배열을 도시한다.
- [0069] 도 10은 페라이트계 스테인레스 강 기관(13)을 코팅하는 코발트 도핑된 세륨 가돌리늄 산화물(Co-CGO)(15)의 전해질 층을 더 포함하는 단일 페라이트계 스테인레스 강 기관(13)을 포함하는 SOFC(1)로 구성된 본 발명의 예시적인 구현예를 도시한다. 가스켓(3a, 3b)은 상기 전해질 층(15)에 도포된다. 상기 전해질 층(15)은 실질적으로 모든 기관을 커버하여, 대략 1mm의 폭을 갖는 SOFC의 둘레 주위에 코팅되지 않은 기관의 좁은 영역을 남긴다. 상기 전해질 층은 또한 상기 가스켓 아래로 연장된다(그림 9a 참조). 또한 상기 가스켓(3a, 3b)에 근접한 영역(17a, 17b, 17c)이 도시되는데, 전해질 층 코팅(15)을 포함하는 것이 특히 바람직하다. 이들은 일반적으로 가스켓으로부터 불순물이 배출되어 증착된 영역이다. 캐소드 층(19)은 상기 전해질 층(15)의 표면 상에 증착된다. 상기 기관과 전해질 사이의 애노드 층은 도시되지는 않았지만, 캐소드 층(19) 상태와 대략적으로 대응될 것이다.
- [0070] 상기 가스켓은 공기 주입구(5a), 압축 수단 고정체가 상기 가스켓을 통과하고 가스 밀봉 및 전기 접촉(7) 및 공기 배출구(21)를 위한 상기 SOFC 스택 층을 물려 잡도록(clamp) 한다. 연료 주입구(9) 및 연료 배출구(11) 또한 제공된다. SOFC 제조시 전해질 층과의 접촉이 만들어지지 않고도 SOFC를 다룰 수 있게 하는 비 코팅 영역(5d)이 또한 SOFC에 제공된다. 신용 표시(fiduciary mark)(5b)는 제조 공정 단계 정렬에 도움을 준다. 구성 5c 또한 제조 공정 단계 정렬을 도우며 각 SOFC의 제조 및 조립과 구체적인 사후 테스트 분석을 수행하는 동안 품질 데이터 트래킹(quality data tracking)을 가능케 하는 물리적 표시 식별자(physical mark identifiers)를 위한 위치를 제공한다. 구성 5c는 SOFC 스택이 조립될 때 SOFC를 밀접한 적절한 정렬로 유지하는 수신 요소(receiving element)(도시되지 않음)와 협동하도록 만들어질 수 있기 때문에, 또한 다수의 SOFC를 SOFC 스택으로 배열하는데 사용된다. 상기 전해질 층은 대략 12.5 μm 의 두께를 가지고 상기 가스켓은 질석-활석 조성물로부터 제조된다. 특히 450-650 $^{\circ}\text{C}$ 범위로 SOFC가 작동되는 경우, 사용되는 가스켓은 T866을 비롯한 Flexitallic Ltd 사로부터 입수할 수 있는 것과 같은 질석-탈크 기반 가스켓일 수 있다.

[0071] SOFC(1)은 니켈 산화물 분말 및 Co-CGO 분말의 현탁 입자를 함유하는 스크린 프린팅 잉크를 기판 (13)에 도포하여 제조되었다(D90 = 0.7 내지 1.2 μ m, 잉크 중의 니켈 산화물 대 Co-CGO의 비는 1 : 1.5 입). 상기 잉크는 통상적인 방법을 사용하여 페라이트계 스테인레스 강 기판 상에 스크린 프린트되었고, 오븐에서 건조되어 용매를 증발시키고 바인더를 경화시켜 두께 9 내지 15 μ m의 건조된 프린트 층을 형성 하였다. 상기 건조된 프린트 층은 오븐에서 300 내지 500 $^{\circ}$ C 범위의 온도로 가열되었고, 상기 잉크 중의 유기 바인더를 연소시키고 300 MPa의 압력에서 냉간 정수압 압축(cold isostatic pressing)을 사용하여 그린 애노드 층(green anode layer)을 남겼다. 상기 압축된 그린 애노드 층은 노(furnace)에 넣고 공기 분위기에서 1020 $^{\circ}$ C의 온도로 45 분 동안 가열하였고, 견고하고 잘 소결된 애노드 층(6)을 제조 하였다. Co-CGO 전해질 층(15)은 상기 애노드 층(6) 상에 스크린 프린트 되었고, 1020 $^{\circ}$ C의 노에서 45 분간 소성(fired)되었다. 마지막으로, 지르코니아 층을 소성된 전해질 층 상에 스크린 프린트한 다음, 1020 $^{\circ}$ C의 온도에서 소성하기 전에 도핑된 세리아 층 및 2개의 캐소드 층(cathodic layer)을 스크린 프린트하여 캐소드 층(19)을 제조 하였다.

[0072] 실시예

[0073] 본 발명의 전지를 사용하는 SOFC 스택은 압축 밀봉을 채용하여 연료 측 반응물 가스를 공기 측 반응물 가스로부터 격리시킬 수 있으며, 예컨대 Flexitallic 사에서 공급하는 T866 질석-탈석 기반 가스켓을 사용하여 격리시킬 수 있다. 이러한 압축 밀봉은 상기 SOFC 스택의 SOFC들 사이에서 상기 가스켓을 1 - 50 MPa의 압축력을 사용하여, 더 일반적으로 실온에서(즉, 5 내지 30 $^{\circ}$ C 범위) ~ 20 MPa 압축력을 사용하여 물리적 압축할 것을 요구한다. 본 기술 분야의 통상의 기술자는 밀봉력, 밀봉력 어플리케이션 메커니즘, 가스켓 디자인, 및 SOFC 디자인에서 요구되는 밀봉력의 수준이 결정되는 것으로 인식할 것이다. 도 10에 도시된 SOFC는 가스켓(3a, 3b)에 압축력을 가하기 위해 SOFC 스택 층을 관통하는 타이 바(tie-bar)를 채용한다. 상기 압축 타이 바(도시되지 않음)는 상기 스택 설계에서 가스 밀봉에 효과적인 압축 하중과 상기 가스켓의 압축 높이를 적용하도록 하는 위치인 상기 SOFC 층의 위치 7을 관통하였다.

[0074] 몇몇 SOFC 스택 테스트의 데이터에서 일반적인 SOFC 금속 기판 아래, 상기 기판의 공기 측 상의 가스켓 접촉 영역(도 10의 영역 (17a, b, c)과 같은 가스켓에 근접한 영역) 내부와 그 주위의 부식, 상기 기판 금속의 영향을 받는 구역의 다공성 산화물 스케일업으로의 변환을 밝혔다. 몇몇 SOFC 스택 층의 테스트 후 특성으로부터 생성된 데이터에서 상기 공기 측 상의 가스켓 접촉 영역의 내부와 그 주위의 상기 강(steel) 표면은 SOFC 작동의 공기 측 가스켓으로부터 휘발된 칼륨(K), 불소(F), 및 실리콘(Si)을 포함하는 부식성 종(corrosive species)에 노출됨을 확인하였다.

[0075] 전술한 바와 같이 전해질 중간층 및 상부 CGO로부터의 전해질 물질의 나노미터 단위의 얇은 층을 갖는 공기 측 상의 상기 강(steel)의 몇몇 표면 커버리지(전지 옛지에서의 중간층 씻김(interlayer wash off)이라고도 함)에도 불구하고, 이러한 얇고 결합있는 코팅으로는 부식 효과, 예를 들어 K- 및 F- 함유 기상 종의 부식 효과를 방지할 수 없다. 부식은 예를 들어, 전지 옛지의 결합있는 영역의 상부 상에 있는 Fe₂O₃ 결정의 핵 형성에 의하여 개시되고 상기 결정의 유착에 의하여 성장한다.

[0076] 상기 부식은 두가지 방식으로 전파된다:

[0077] (i) 가스켓 옛지로부터 활성 셀 영역을 향하여 X-Y 평면 상에 퍼지는 부식(즉, 전지 표면을 가로 지르는 측면 전파). 일단 부식이 개시되면, 이는 작동 기간 동안 지속되고, 심지어 (부식 속도는 느려지만) 강(steel) 표면 위로 연장된 전해질 층 아래로 계속된다.

[0078] (ii) 상기 공기 측으로부터 기판의 연료 측을 향하여 Z-축을 따라 진행되는(advancing) 부식(즉, 전지 두께를 가로 질러 연료를 통과하는 투과).

[0079] 두 경우 모두 부식 효과는 주로 Fe-Cr계 산화물의 내부 성장(inward growth)과 주로 Fe₂O₃의 외부 성장(outward growth)에 의해 발생하는데, 이는 보호 Cr₂O₃-스피넬 층이 결합 있는/비보호 층으로 되는 지점에서의 외부 Cr 확산 및 산소 이온 확산의 산물이라고 생각된다.

[0080] 전술한 특징은 8,600 시간 작동으로 SOFC 스택에서 테스트한 SOFC의 주입구 측 상의 가스켓 옛지에서 발생된 부식 생성물을 도시하는 도 1의 SEM 단면 이미지로 예시된다. 본 섹션은 전해질 형성 공정에서 물질이 "씻겨나온" 물질의 결과물인 얇은(<1 미크론) 전해질 물질을 도시한다. 이러한 결과는 6,100 시간 작동으로 테스트한 다른 SOFC 스택에서 테스트한 전지 상의 가스켓 옛지에서 부식 전면의 모습을 나타내는 3D Keyence 광학 이미지로 보완된다.

- [0081] 도 1의 SEM에 도시되는 바와 같이, 부식은 얇은 코팅 층 아래에서 계속되는 Fe_2O_3 스케일의 유착과 성장에 의하여 X-Y 및 Z 방향으로 전파된다.
- [0082] 다른 SOFC 스택에서 테스트된 SOFC 전지에서 발달한 이들 특징의 다양한 예시들이 도 12 내지 도 17에 도시된 SEM 이미지에 나타난다.
- [0083] **가스켓 유도 부식의 메커니즘**
- [0084] 가스켓 유도 기관 부식에 대한 여러 메커니즘이 고려되었다. 이론에 얽매이지 않고 가장 가능성 있는 메커니즘은 다음 두 가지 명제로 설명할 수 있다:
- [0085] (i) 증기 보조된 크롬(Cr) 고갈(steam-aided chromium depletion)은 부식을 활성화시킨다: 잔여 연료 누설로 인하여 가스켓에서 방출된 스팀은 상기 기관 표면 상의 국소 Cr 휘발(local Cr volatilisation)을 일으켜 Cr 고갈에 의한 보호성 Cr_2O_3 표면 스케일을 저하시킨다. 표면에서 Fe_2O_3 결정의 핵 형성이 가능할 정도로 Cr 고갈이 한 영역에서 충분히 커지면 부식이 시작된다. 그러면 부식은 그러한 결정의 성장과 유착에 의해 시간이 지나면서 진행될 수 있다. 도 8에 도시된 전지 사진은 630°C에서 1000 시간 동안의 부식 테스트 동안 발달된 상기 주입구 가스켓 주변의 스팀 효과를 나타낸다.
- [0086] (ii) 휘발성 가스켓 불순물은 부식을 활성화 시킨다: K, F, Si, 황(S)과 같은 특정 불순물은 상기 가스켓으로부터 휘발되어, Cr_2O_3 스케일과 반응하여 Fe_2O_3 스케일이 성장할 수 있는 결함이 있는 지점으로 발달될 수 있다.
- [0087] 두 메커니즘 모두는 함께 작동하여 관찰된 부식 효과를 일으키는 것으로 여겨진다. 상기 가스켓 내부의 연료와 휘발성 중 사이의 상호 작용의 본질은 여전히 알려지지 않았다. 그럼에도 불구하고, 휘발성 중은 수소 또는 가스켓 내부에서 산소와 수소가 만나는 곳에서 형성되는 수증기와 반응할 수 있고 스택에서 가열하는 동안 부식 유발 중의 방출을 활성화하는 것으로 가정하는 것이 합리적이다. 일부 테스트된 전지에서 수행된 원소 분석을 통하여 K, F 및 Si의 트레이스(trace)가 상기 가스켓 접촉 영역 주위에 화합물을 형성한다는 사실이 밝혀졌으며, 이는 이들 원소가 휘발되어 가스켓으로부터 공급되고 상기 기관 표면과 상호 작용하여 부식을 촉진시킬 수 있다. 사후 테스트 분석은 K가 표면 스케일의 Cr과 반응하여 강(steel) 표면 상의 K_2CrO_4 상의 결정을 형성함을 나타내며, 도 9a에서 SEM-EDX 데이터로부터의 증거를 나타낸다. 표면 스케일의 Cr과 반응한 K가 상기 강(steel) 표면 상에서의 Fe_2O_3 핵 형성에 중요한 지점을 창출하는 것으로 보인다. 그런 뒤, 부식은 상기 표면에서 측면으로의(laterally) 유착과 성장 및 강(steel) 두께를 가로지르는 Fe-Cr 기반 산화물의 내부 성장에 의하여 전파될 수 있다. 이러한 단계는 미세 구조 관측 기반의 도 10에 나와 있다.
- [0088] 마찬가지로, 상기 가스켓 통하여 확산된 수소와 반응하는 F는 강 및 합금에 대해 매우 부식성 있는 HF의 증기를 형성할 수 있다. 테스트된 기관과 전지에서 플루오린 유도 기관 부식을 확인할 수 있는 직접적인 증거는 발견되지 않았다. 그러나 1000시간 동안 테스트된 CGO 코팅 기관에 대한 최근의 WDS 분석에서는 가스켓 엷지 주변의 CGO 코팅 표면에 증착된 F가 풍부한 SiO_2 상을 나타내므로 F가 부식에 미치는 영향은 실제적인 것으로 나타났다.
- [0089] **기관 상에 CGO 코팅을 제조**
- [0090] 다수의 레이저 천공 금속 기관(substrates laser drilled metal)은 표준 세정 및 TGO 열처리 공정을 거쳤다. 이들 기관은 그런 뒤 전지 상에 전해질 층을 제조하기 위하여 도포하는 것처럼 3층 레이저 스크린 프린팅 방법으로 상기 Co-CGO 전해질 잉크로 코팅되었다. 각 프린트는 다른 프린트 층이 추가되지 전에 200°C에서 건조되었다. 이어서 압축(pressing)과 그런 뒤 바인더 소각 단계(binder burn out step)를 포함하여 1020°C에서 표준 공기 전해질 소성하였다.
- [0091] 상기 소결된 전해질 층은 박리(delamination), 균열(crack), 또는 칩핑 손상(chipping damage)의 징후 없이 12.5 μ m 두께이고 완전 조밀하였다. CGO 스크린 프린팅을 통하여 CGO 코팅이 도 12의 도면에 도시된 바와 같이 기관 엷지에 매우 근접하게 접근할 수 있도록 하였다. 취급을 용이하게 하고 우발적인 코팅 손상을 방지하기 위하여 상기 기관 엷지와 CGO 코팅 엷지 사이에 1 mm의 틈을 남겼다.
- [0092] **Co-CGO 코팅 기관의 가속 부식 테스트(ACT)**
- [0093] Co-CGO 코팅 기관은 Ceres Power Limited에서 개발된 표준 가속 SOFC 부식 테스트를 수행하였다. 가속 부식 테스트는 SOFC 스택 작동을 모방한다. 즉, 모든 SOFC 층은 상기 SOFC의 각각의 채널에서 습한 공기/습한 H_2 의 연

속 흐름으로 제공되는 이중 분위기에 노출되고 인터커넥트 및 비천공 기판을 갖는 더미 층(dummy)으로서 제조된다. 부식 가속은 630°C에서 가속 부식 테스트를 수행하고 상기 스택의 공기 측이 습한 공기(워터 버블러(water bubbler)를 통하여 유입되는 대기)에 노출시킴으로써 유발된다. 부식 평가는 미코팅 기판에 대하여 이러한 가속 부식 테스트를 사용하여 수행되며 실제 SOFC 스택 테스트를 거친 SOFC와 결과를 비교하여 이러한 테스트에 적용된 가속 부식 조건이 570 내지 610 ° C의 온도 범위에서 실제 SOFC 스택 테스트 후 통상적으로 발견되는 가스켓 유도 부식 프로세스보다 대략 12배의 가속을 제공한다는 사실이 밝혀졌다. 따라서, 1000시간의 가속 부식 테스트는 12,000시간의 정상적인 SOFC 작동과 동등한 것이다.

[0094] 이 연구에서, (i) 미코팅 기판, (ii) Co-CGO 코팅 기판, (iii) 알루미늄 포일과 결합된 Co-CGO 코팅 기판을 포함하는 9층의 부식 스택은 Flexitallic T866 가스켓으로 조립되었다. 상기 SOFC 스택의 가속 부식 테스트는 630 °C에서 1,000시간 동안 수행되었다. 가속 부식 테스트를 마친 뒤, SEM 특성 분석 및 EDX 원소 분석을 통하여 선택된 전지 층에서 사후 테스트 특성화 과정을 수행하였다.

[0095] **Co-CGO 코팅의 기판 부식 방지**

[0096] 도 13(a)의 SOFC 이미지에서 예시하는 바와 같이, 미코팅 기판에서는 630°C에서 1,000시간 동안 가속 부식 테스트하는 동안 가스켓 엷지 주변에서 심각한 부식을 겪었다. 기판 부식은 가스켓 엷지에서 시작하여, 약 4mm 측면으로 전파되고 약 120µm 깊이로 관통하였다. 부식의 이러한 단계는 약 12,000시간의 실제 SOFC 스택 작동에 해당한다. 반면, 동일한 SOFC 스택에서 테스트한 Co-CGO 전해질 코팅 기판은 부식이 발생하지 않았다(도 13(b) 및 (c)의 그림 및 도 14, 15, 및 16의 SEM 단면 이미지 참조).

[0097] Flexitallic T866 가스켓과 Co-CGO 코팅 사이에 알루미늄 포일을 배치하여 상기 가스켓과 기판 사이에 배리어를 제공하여 가스켓이 맨 기판 표면과 정상적으로 접촉하는 영역(도12에 도시된 가스켓 아래 영역)에서 계면 부식 반응을 방지하는 것을 목표로 하였다. 상기 포일은 그 목적에 잘 부합하였다. 기판 강 및 가스켓 모두와 불활성 계면을 형성했으며, 테스트 후에 포일 보호 영역에서 부식 흔적이 발견되지 않았다(그림 16). 사용된 알루미늄 포일은 스택 어셈블리에서 단지 25µm 두께였으며, 이는 가스켓 압축 하에서 소성 변형(plastic deformation)/크리프(creep)로 인하여 스택 테스트 동안 약 10µm로 감소되었다. 이러한 배열 구성(configuration)은 630°C에서 1,000 시간 동안 가속 부식 테스트에 노출되는 동안 기판 부식에 매우 효과적인 배리어를 제공한다.

[0098] **휘발된 불순물과 Co-CGO 코팅의 상호 작용**

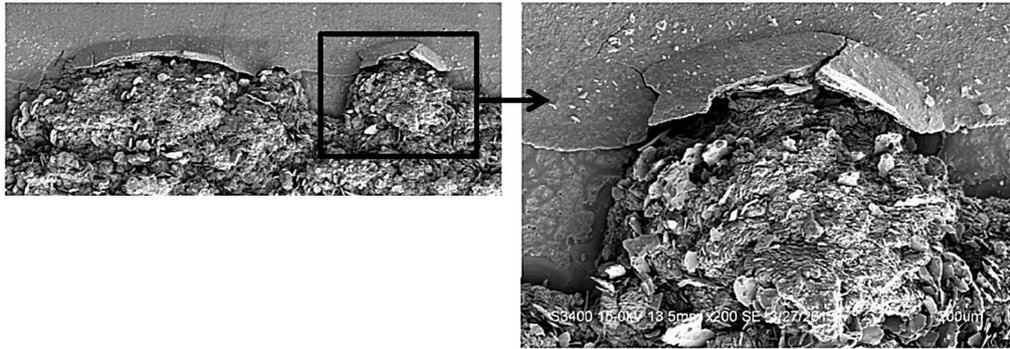
[0099] T866 개스킷에서 휘발되는 주요 불순물 중, 기판 표면 위의 가스켓 부근의 Co-CGO 코팅 상에서 F와 Si만이 검출되었다. 표면 상에 성장된 불순물 상은 상당한 양의 F를 함유하는 결정질 SiO₂이었다. 도 17에 나타난 SEM 이미지는 Co-CGO 표면 상에 성장된 SiO₂ 결정을 함유하는 F의 예시를 제공한다. 연마된 단면을 볼 때, 실리카 상은 고해상도 SEM 검사 조건 하에서 Co-CGO 코팅으로 투과되지 않았다. 원소 라인 스캔(elemental line scans) 또한 코팅으로 어떠한 실리카도 상당량으로 투과하지 않음을 나타낸다. Co-CGO 코팅은 부식성 공격에 대하여, 특히 가스켓으로부터 휘발된 F- 및 Si- 함유 증기에 대하여 신뢰성을 갖는 배리어를 제공하는 것으로 보인다.

[0100] 본 명세서에 기재된 각각의 정수(integer)는, 다른 기재가 없는 한, 당업계의 통상의 기술자가 이해하는 바와 같이 다른 정수와 조합하여 사용될 수 있다. 또한, 비록 본 발명의 모든 측면들이 바람직하게는 그 측면과 관련하여 기재된 특징들을 "포함하기는(comprise)" 하지만, 이들은 청구항에서 개략적으로 나타난 이들 특징들로 "구성되거나(consist)" 또는 "필수적으로 구성(consist essentially)"될 수 있다고 명확히 생각된다. 또한, 모든 용어는, 본 명세서에 특별히 기재되지 않는 한, 당업계에서 통상적으로 이해되는 의미를 제공하는 것으로 의도된다.

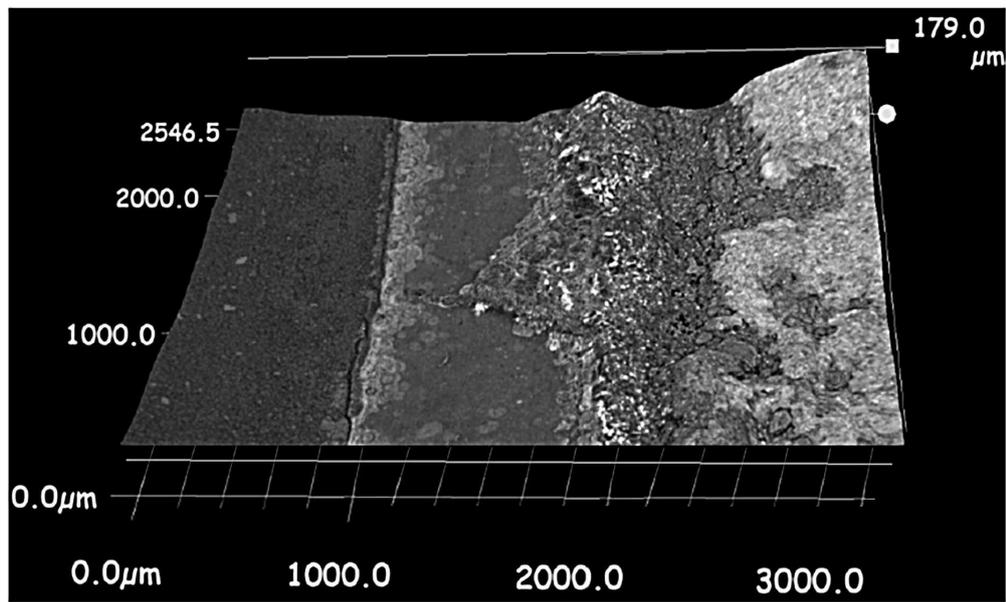
[0101] 또한, 본 발명의 논의에서, 상충되는 기재가 없는 경우, 변수의 허용 범위의 상한 또는 하한에 대한 대체값에 대한 기재는, 상기 대체값의 상한과 하한의 사이에 위치하는 상기 변수의 각각의 중간값이 또한 그 자체로도 그 변수에 대해 가능한 값으로 기재된 것이라고 암시된 문장으로 이해될 것이다.

[0102] 또한, 다른 기재가 없는 한, 본 명세서에 기재된 모든 수치값(numerical value)은 "약(about)"이라는 용어에 의해 변경될 수 있는 것으로 이해될 것이다. 본 발명의 방법 및 장치는 다양한 방식으로 구현될 수 있고, 본 명세서에는 단지 몇몇 경우만 도시되고 기재된 것으로 이해되어야 할 것이다.

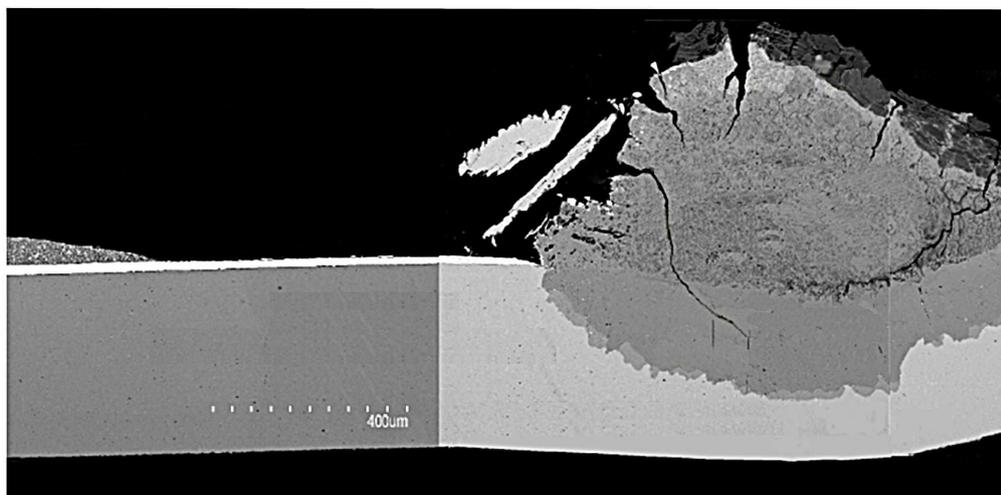
도면3



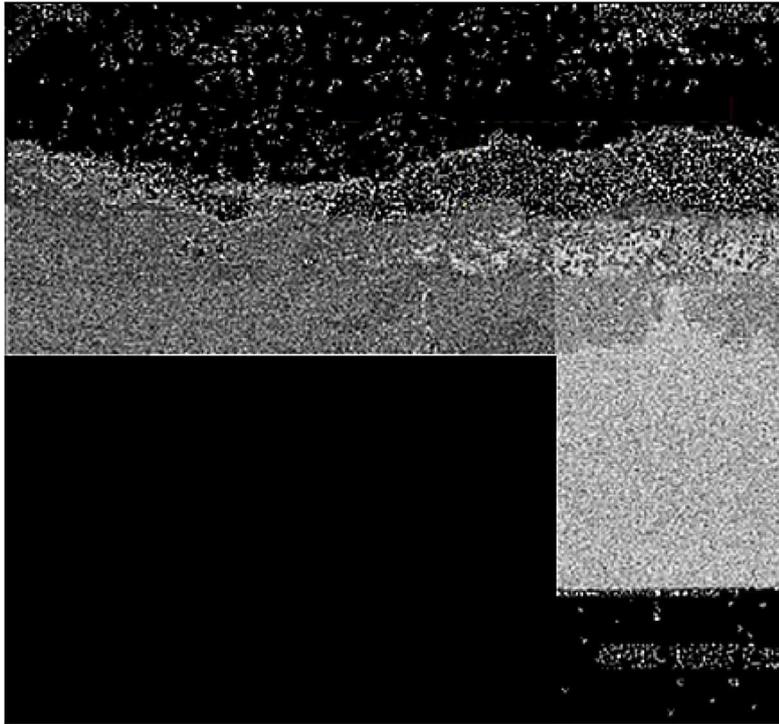
도면4



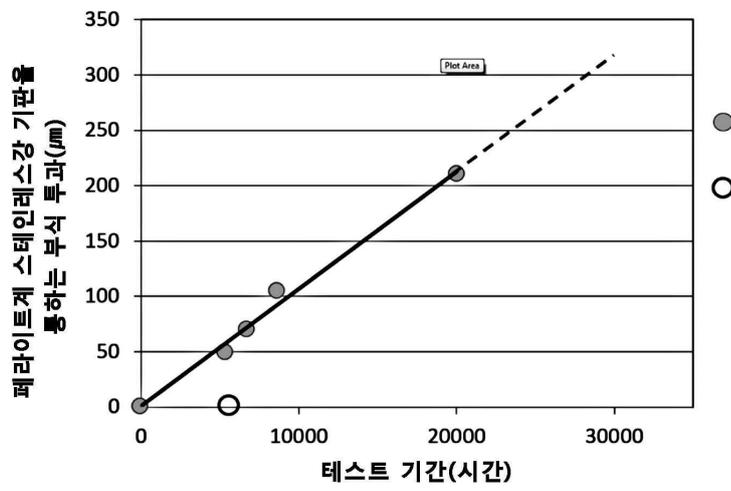
도면5a



도면5b



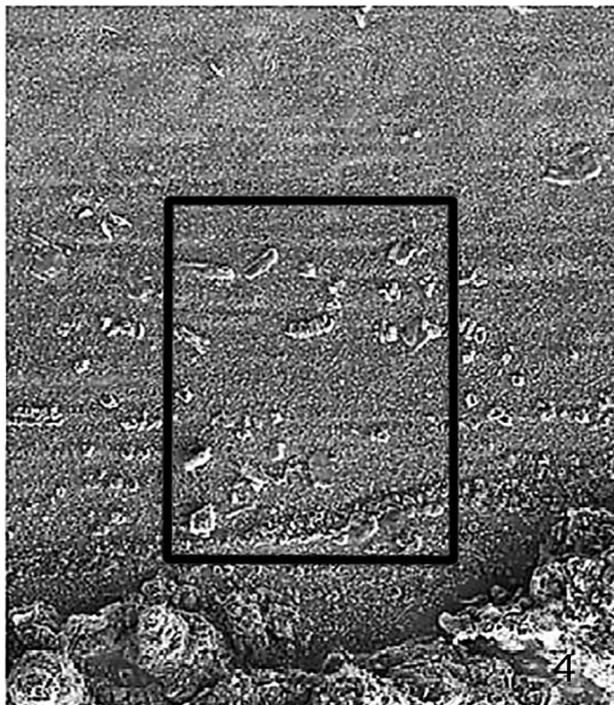
도면6



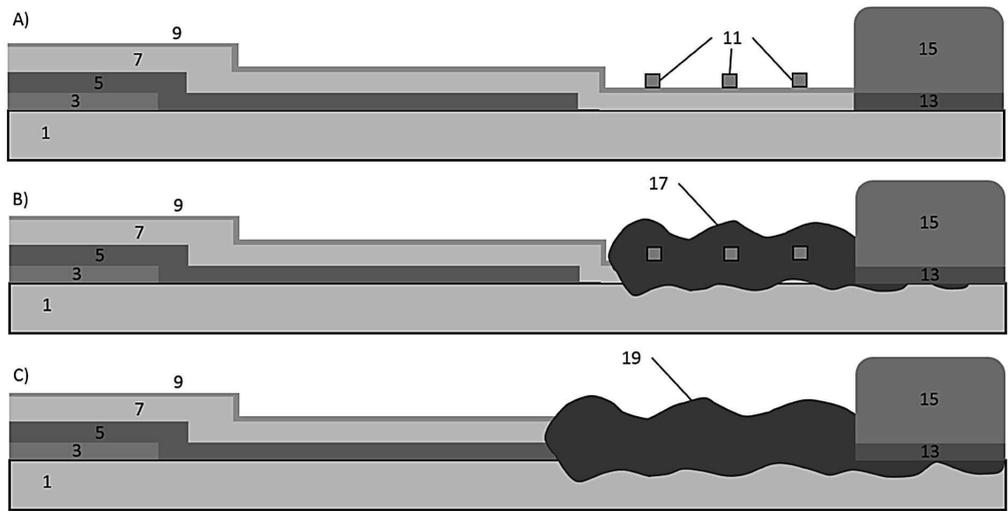
도면7a



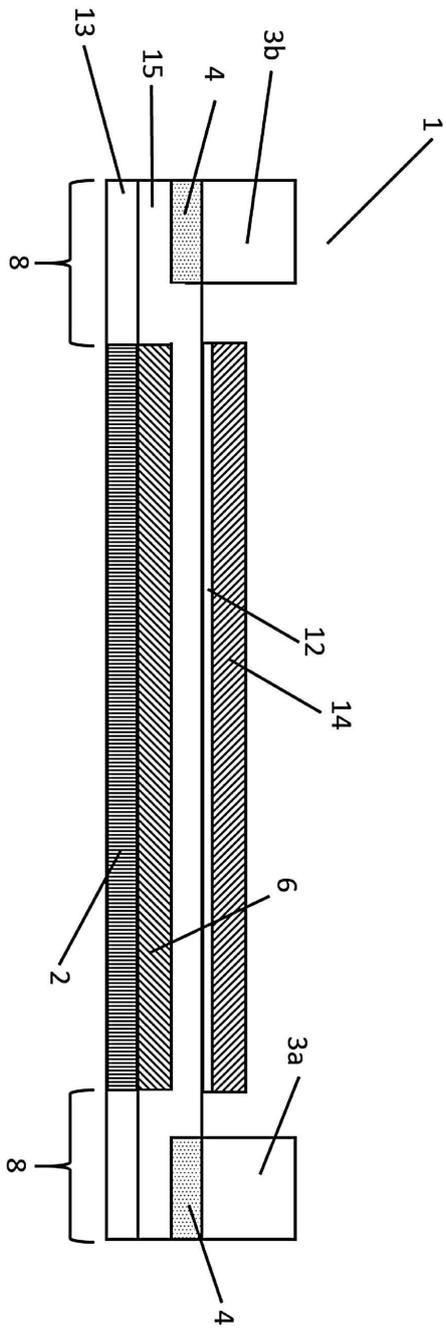
도면7b



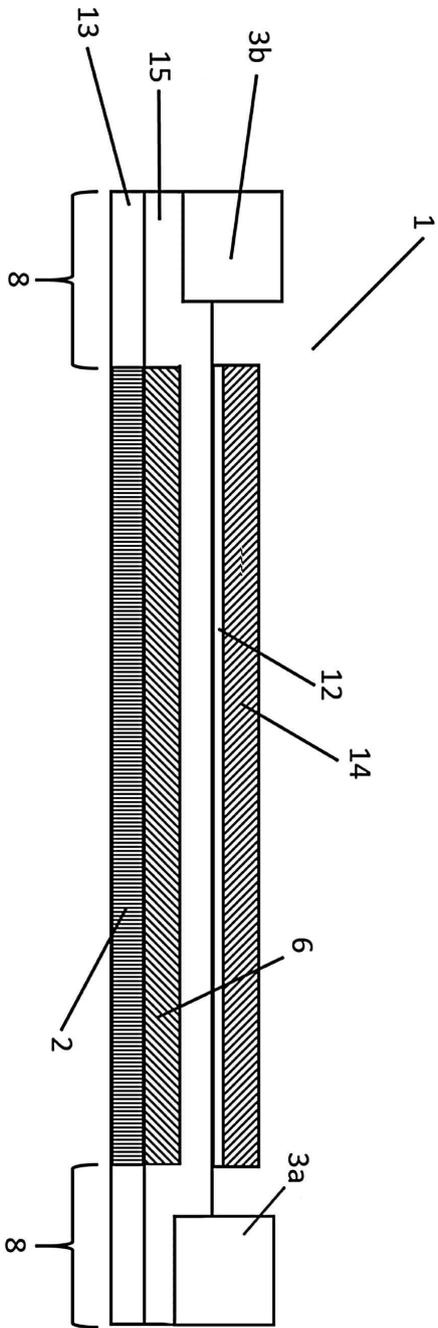
도면8



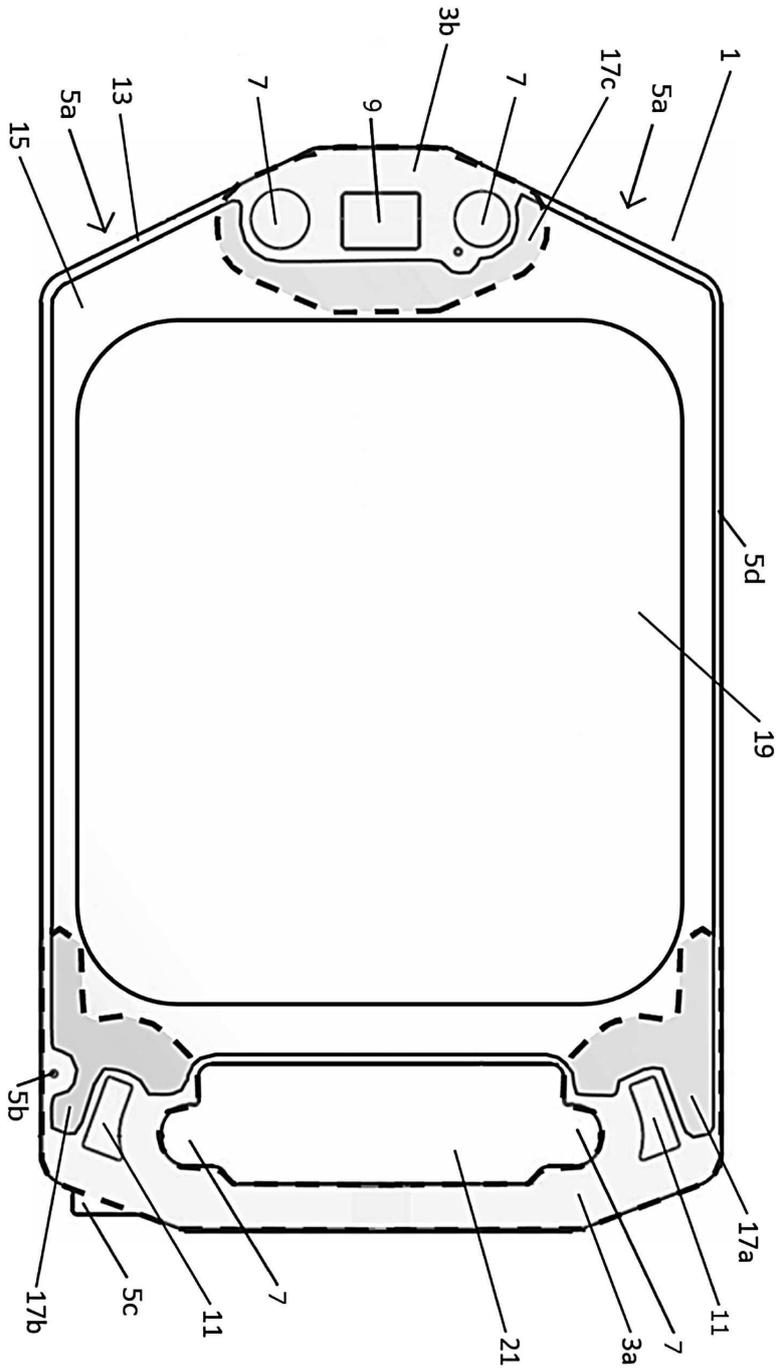
도면9a



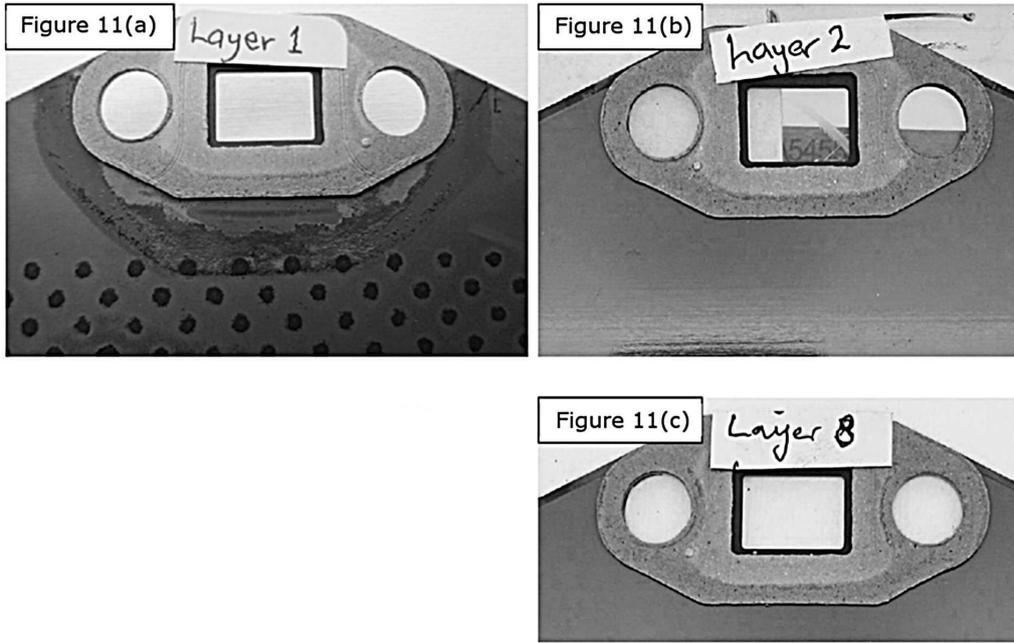
도면9b



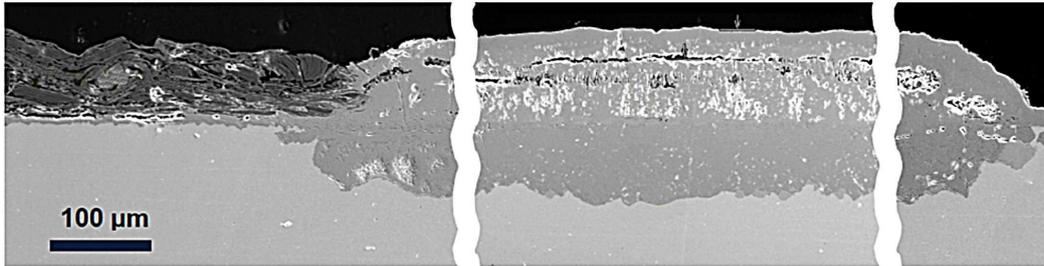
도면10



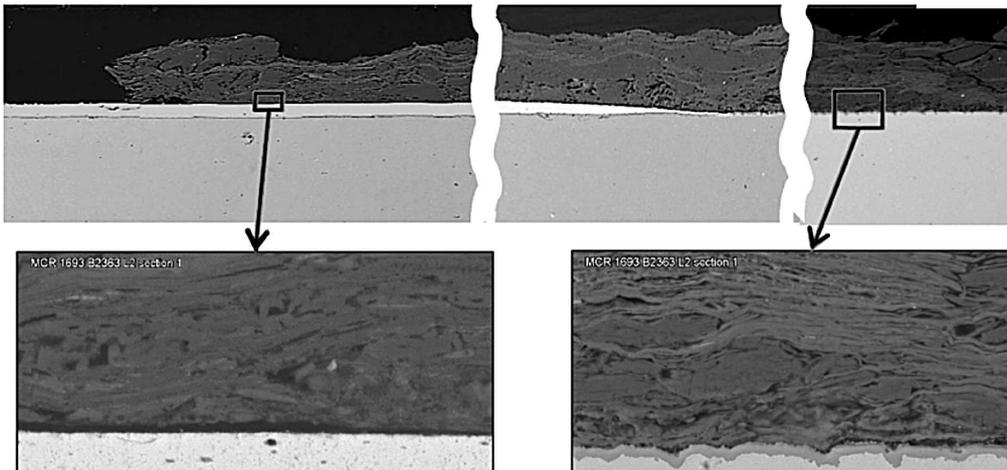
도면11



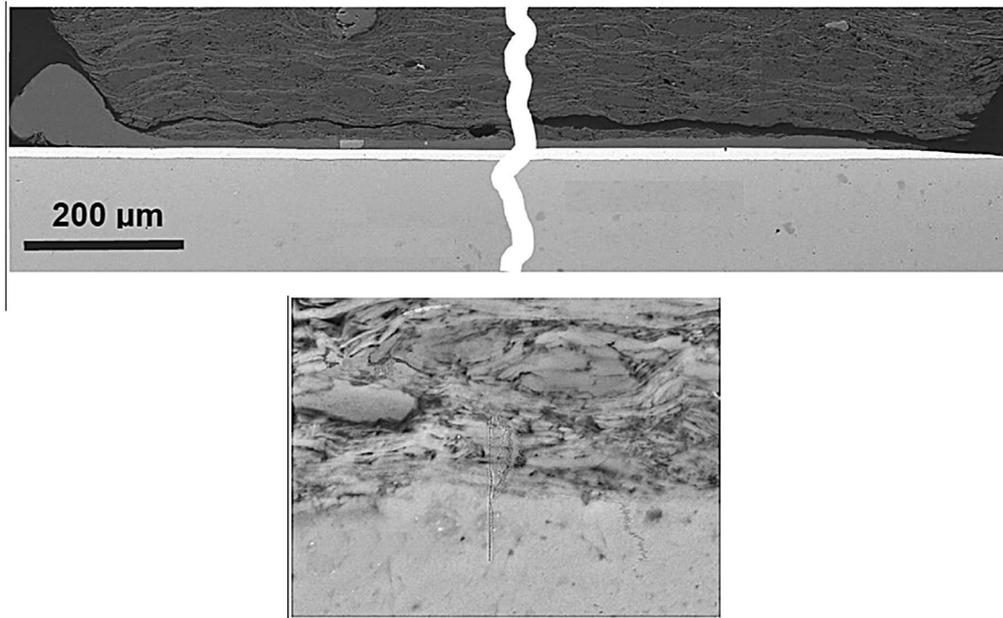
도면12



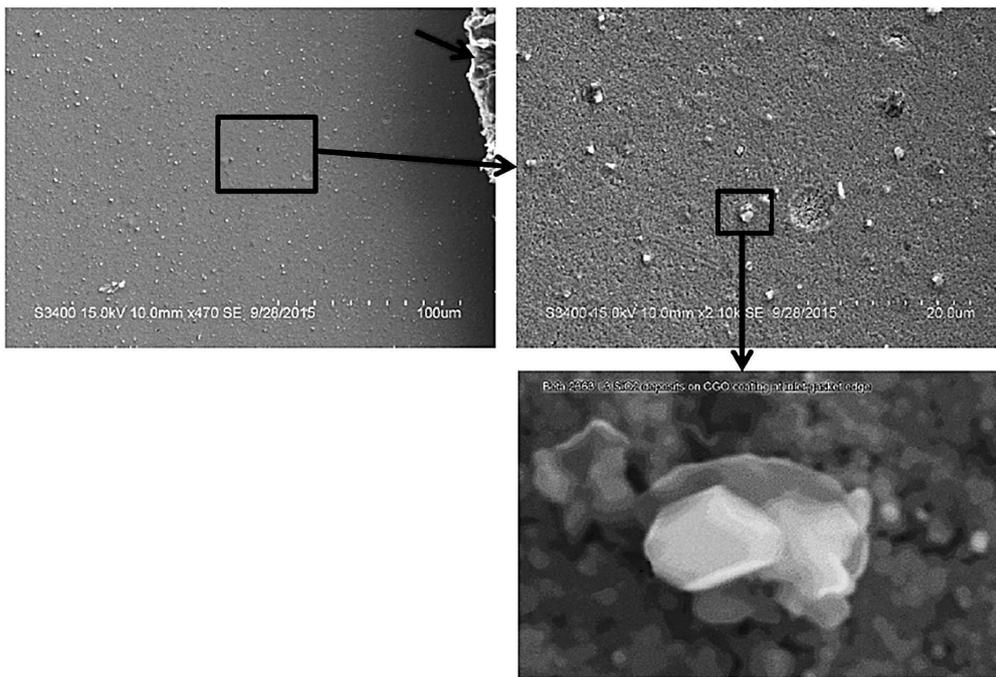
도면13



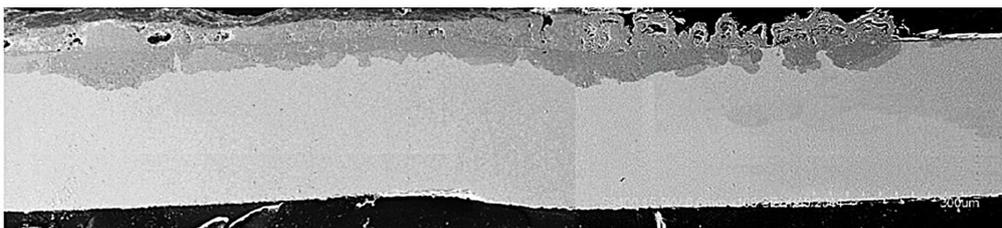
도면14



도면15



도면16



도면17

