



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년04월17일
(11) 등록번호 10-1136191
(24) 등록일자 2012년04월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/00 (2006.01) **H01M 4/86** (2006.01)
H01M 8/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-7005088

(22) 출원일자(국제) 2004년09월10일
심사청구일자 2009년09월07일

(85) 번역문제출일자 2006년03월13일

(65) 공개번호 10-2007-0019944

(43) 공개일자 2007년02월16일

(86) 국제출원번호 PCT/US2004/029571

(87) 국제공개번호 WO 2005/027239
국제공개일자 2005년03월24일

(30) 우선권주장
60/501,742 2003년09월10일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현
US04799936 A*
US20030082434 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
트루스티스 오브 보스톤 유니버시티
미국, 메사추세츠, 02215, 보스톤, 원 쇼르본 스트리트
비티유 인터내셔널, 인코포레이티드
미국 01862-2596 메사추세츠 노오쓰 빌레리카 에스파이어 로우드 23

(72) 별명자
세콤비, 도날드, 에이., 주니어.
미국 02930 매사추세츠 글로우스터 올드 누젠틱 팝 로드 52
오르벡, 게리
미국 03087 뉴햄프셔 원드햄 헤리테이지 힐 33
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
남상선

전체 청구항 수 : 총 33 항

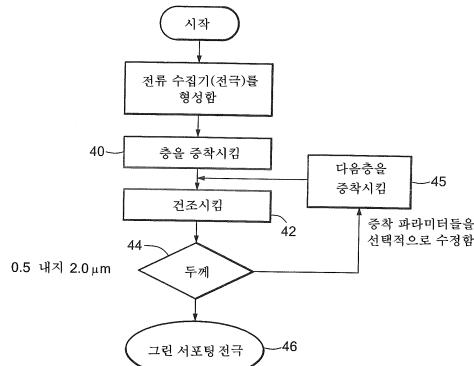
심사관 : 서상혁

(54) 발명의 명칭 고체 산화물 연료전지 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 1 킬로와트 전기 당 500 달러 미만의 비용으로 고체 산화물 연료전지(SOFC)를 상업적으로 제조하는 방법을 제공한다. 본 방법은 전극층을 형성하는 단계 및 상기 전극 표면 위에 전해질 물질을 증착시키는 단계를 포함한다. 상기 형성된 구조체는 전극-전해질 이중층이다. 제 2 전극은 상기 이중층 위에 증착되어 2 개의 전극들 간에 위치한 전해질을 포함하는 다층 연료 전지 구조체를 형성한다. 다음에 상기 다층 구조체는 접합제 물질을 제거하고 연료전지를 각각 소결시키기 위해 단일 열 순화에서 가열되고 소성된다. 상기 열 주기는 하나 이상의 챔버를 갖는 노에서 수행될 수 있다. 상기 챔버(들)은 상기 연료 전지를 가열시키고 전해질과 전극 구조체 내의 접합제 물질을 제거하기 위해 가변 또는 다중 주파수 마이크로파 소스를 포함한다. 또한, 챔버(들)은 연료 전지를 소결시키기 위한 대류 및/또는 복사 소스를 포함한다. 게다가, 본 발명의 방법은 전해질 및 전극 구조체의 열물성적 특성 중에서 편차를 일치하게하고 최소화시킨다. 이러한 일치는 연료 전지 내의 온도 기울기를 감소시키고 최소화시켜 구조체가 열 주기동안 균일하게 가열되고 소성될 수 있게 한다. 또한 다층 구조체는 상기 연료전지 내의 온도 기울기를 최소화시킴으로써 쉽게 손상되고 분열되지 않게 한다. 또한, SOFC는 표준 프로세스보단 적은 시간으로 본 발명에 의해 제조될 수 있다.

대 표 도 - 도3



(72) 발명자

고파랜, 스리칸쓰

미국 02062 매사추세츠 노르우드 노르망디 드라이
브 122

팔, 우데이, 비.

미국 02030 매사추세츠 도버 올드 메도우 로드 2

특허청구의 범위

청구항 1

고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법으로서,

소성하는 단계(firing) 이전에, 0.5 내지 2.0mm 범위의 두께를 가지는 제 1 전극층을 형성하는 단계 및, 상기 제 1 전극층을 건조시키는 단계 ?상기 제 1 전극층은 표면을 가짐 ?;

분말 슬러리를 상기 제 1 전극층의 상기 표면상에 스크린 인쇄함으로써 전해질층을 형성하는 단계 및, 상기 전해질층을 건조시키는 단계;

상기 전해질층의 표면상에 제 2 전극층을 형성하는 단계 및, 상기 제 2 전극층을 건조시키는 단계 ? 상기 층들은 다층 전기화학적 구조체를 포함함?; 및

단일의 열 주기로 상기 다층 구조체를 열적으로 처리하는 단계

를 상기 순서대로 포함하며, 상기 단일의 열 주기는,

실질적으로 수분이 제거되기에 충분한 온도 및 시간으로 상기 단일의 열 주기 중 제 1 부분에서 상기 다층 구조체를 가열하는 단계;

실질적으로 접합제(binder)가 제거되기에 충분한 온도 및 시간으로 상기 단일의 열 주기 중 제 2 부분에서 상기 다층 구조체를 가열하는 단계;

실질적으로 탄소 잔류물이 제거되기에 충분한 온도 및 시간으로 상기 단일의 열 주기 중 제 3 부분에서 상기 다층 구조체를 가열하는 단계; 및

실질적으로 각각의 층을 소결시키고(sinter) 고체 전해질 층을 형성하기에 충분한 온도 및 시간에서 상기 단일의 열 주기 중 제 4 부분에서 상기 다층 구조체를 소성하는 단계

를 포함하는, 고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 방법은,

상기 각각의 층을 형성하기 위해, 접합제, 분산제(dispersant), 용매(solvent), 가소제(plasticizer) 및 복합고체들(composite solid)을 포함하는 슬러리를 증착시키는 단계; 및

상기 증착된 슬러리를 건조시키는 단계

를 더 포함하는, 고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 접합제 및 다른 물질들이 제거되도록 가열하기 위한 에너지는 가변(variable) 또는 다중 주파수 마이크로파 소스에 의해 제공되는, 고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

소성하는 단계는 대류 가열, 복사 가열 또는 이들의 조합들에 의해 수행되는, 고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

소성하는 단계는 1000°C 내지 1500°C의 온도에서 수행되는, 고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 가열하는 단계는 마이크로파 에너지에 의해 제공되는, 고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 전극층은 애노드로서 동작가능한, 고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

소성하는 단계 이후에 상기 제 1 전극층은 다공성인, 고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 전극층은 캐소드로서 동작가능한, 고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

소성하는 단계 이후에 상기 제 2 전극층은 다공성인, 고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

소성하는 단계 이전에 상기 제 2 전극층은 50 내지 $150\mu\text{m}$ 범위의 두께를 가지는, 고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

소성된 상기 전해질층은 조밀한(dense) 고체인, 고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 전해질층은 소성하는 단계 이전에 5 내지 $1000\mu\text{m}$ 범위의 두께를 가지는, 고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법.

청구항 14

제 7 항에 있어서,

상기 제 1 전극층은 세라믹 복합물을 포함하며, 상기 세라믹 복합물은 니켈 및 이트리아-안정화 지르코늄 산화물, 니켈 및 가돌리늄 산화물 도핑 세륨 산화물, 니켈 및 사마륨 산화물 도핑 세륨 산화물, 코발트 및 이트리아-안정화 지르코늄 산화물, 코발트 및 가돌리늄 산화물 도핑 세륨 산화물 및 이들의 조합물들로 이루어진 그룹에서 선택되는, 고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법.

청구항 15

제 9 항에 있어서,

상기 제 2 전극층은 스트론튬 도핑 란탄 망가나이트-이트리아-안정화 지르코늄 산화물 세라믹 복합물을 포함하

는, 고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법.

청구항 16

제 12 항에 있어서,

상기 전해질층은 도전체를 포함하며, 상기 도전체는 이트리아-안정화 지르코늄 산화물, 산화세륨(ceria)-가돌리늄 산화물, 스트론튬, 마그네슘 란탄 갈레이트, 희토류 금속 도핑 세륨 산화물 및 이들의 조합물들로 이루어진 그룹 중에서 선택되는, 고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법.

청구항 17

제 1 항에 있어서, 상기 방법은,

요구되는 두께와의 비교를 위해 상기 건조된 제 1 층의 한정된 두께를 측정하는 단계;

상기 건조된 제 1 층 상에 전기화학적으로 활성인 물질의 추가층을 제공하는 단계 ?상기 추가층은 접합제, 분산제(dispersant), 용매(solvent), 가소체(plasticizer) 및 복합 고체들(composite solids)을 포함함?;

상기 추가층을 건조시키는 단계;

상기 요구되는 두께와의 비교를 위해 상기 층들의 한정된 두께를 측정하는 단계; 및

상기 한정된 두께 및 상기 요구되는 두께가 같아질 때까지 상기 제공하는 단계 및 상기 건조시키는 단계를 반복하는 단계

를 더 포함하는, 고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법.

청구항 18

제 1 항에 있어서, 상기 방법은,

요구되는 두께와의 비교를 위해 상기 건조된 전해질 물질의 한정된 두께를 측정하는 단계;

상기 건조된 전해질 물질 상에 추가 물질을 제공하는 단계 ?상기 추가 물질은 접합제, 분산제(dispersant), 용매(solvent), 가소체(plasticizer) 및 복합 고체들(composite solids)을 포함함?;

상기 추가 물질을 건조시키는 단계;

상기 요구되는 두께와의 비교를 위해 상기 물질들의 한정된 두께를 측정하는 단계; 및

상기 한정된 두께 및 상기 요구되는 두께가 같아질 때까지 상기 제공하는 단계 및 상기 건조시키는 단계를 반복하는 단계

를 더 포함하는, 고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법.

청구항 19

제 1 항에 있어서, 상기 방법은,

요구되는 두께와의 비교를 위해 상기 건조된 제 2 층의 한정된 두께를 측정하는 단계;

상기 건조된 제 2 층 상에 전기화학적으로 활성인 물질의 추가층을 제공하는 단계 ?상기 추가층은 접합제, 분산제(dispersant), 용매(solvent), 가소체(plasticizer) 및 복합 고체들(composite solids)을 포함함?;

상기 추가층을 건조시키는 단계;

상기 요구되는 두께와의 비교를 위해 한정된 두께를 측정하는 단계; 및

상기 한정된 두께 및 상기 요구되는 두께가 같아질 때까지 상기 제공하는 단계 및 상기 건조시키는 단계를 반복하는 단계

를 더 포함하는, 고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

상기 다층 전기화학적 구조체의 표면상에 상호접속부를 배치하는 단계; 및

하나 이상의 추가의 다층 구조체들을 형성하기 위해 다층 구조체를 형성하는 상기 단계들을 반복하는 단계 ?상기 상호접속부는 실질적으로 상기 다층 구조체들을 분리함 ?

를 더 포함하는, 고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법.

청구항 21

제 1 항에 있어서,

상기 전해질층을 형성하는 단계는 소성하는 단계 이전에 5 내지 $1000\mu\text{m}$ 범위의 두께를 가지는 전해질층을 형성하는 단계를 포함하며,

상기 제 2 전극층을 형성하는 단계는 소성하는 단계 이전에 50 내지 $150\mu\text{m}$ 범위의 두께를 가지는 세라믹 복합물질층을 형성하는 단계를 포함하는, 고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법.

청구항 22

제 1 항에 있어서,

상기 층들중 적어도 하나를 형성하는 단계는 한정된 두께를 제공하기 위해 복합 물질의 2개 이상의 하위층들을 중착하는 단계를 포함하는, 고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법.

청구항 23

고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법으로서,

기판상에 전기화학적으로 활성인 물질의 제 1 전극층을 제공하는 단계?상기 제 1 전극층은 상기 기판과 마주하는 표면을 가짐?;

상기 기판으로부터 상기 제 1 전극층을 제거하는 단계;

고체 전해질 입자들을 포함하는 분말 슬러리를 상기 제 1 전극층의 상기 표면상에 스크린 인쇄함으로써 전해질 물질층을 중착하는 단계;

상기 전해질 물질의 표면상에 스크린 인쇄함으로써 전기화학적으로 활성인 물질의 제 2 전극층을 중착하는 단계?상기 전해질 물질은 다층 전기화학적 구조체를 포함하도록 상기 전극층들 사이에 배치됨?; 및

단일의 열 주기로 상기 다층 구조체를 열적으로 처리하는 단계

를 상기 순서대로 포함하며, 상기 단일의 열 주기는,

실질적으로 수분이 제거되도록 상기 단일의 열 주기 중 제 1 부분에서 상기 다층 구조체를 가열하는 단계;

실질적으로 접합제(binder)가 제거되도록 상기 단일의 열 주기 중 제 2 부분에서 상기 다층 구조체를 가열하는 단계;

실질적으로 탄소 잔류물이 제거되도록 상기 단일의 열 주기 중 제 3 부분에서 상기 다층 구조체를 가열하는 단계;

실질적으로 각각의 층을 소결시키고(sinter) 고체 전해질 층이 형성되도록 상기 단일의 열 주기 중 제 4 부분에서 상기 다층 구조체를 소성하는 단계;

각각이 제 1 전극층, 전해질층 및 제 2 전극층을 가지는 예정된(intended) 개수의 전지들을 제공하기 위해 상기 제 1 전극층을 제공하는 단계, 상기 전해질 물질층을 중착하는 단계, 및 상기 제 2 전극층을 중착하는 단계를 반복하는 단계;

인접 전지들의 상기 제 1 전극층의 표면 및 상기 제 2 전극층의 표면 사이에 상호접속부층을 배치하는 단계; 및

하나의 전지의 상기 제 1 전극층의 외부 표면상에 상호접속부층을 그리고 또 다른 전지의 상기 제 2 전극층의 외부 표면상에 상호접속부층을 배치하는 단계
를 포함하는, 고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법.

청구항 24

제 1 항에 있어서,

가열하기 위한 에너지는 마이크로파 소스에 의해 제공되는, 고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법.

청구항 25

제 23 항에 있어서,

상기 제 1 전극층은 테입 주조(tape casting)에 의해 형성되는, 고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법.

청구항 26

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 전극층은 상기 전해질층의 상기 표면상에서의 스크린 인쇄에 의해 형성되는, 고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법.

청구항 27

제 1 항에 있어서,

상기 단일의 열 주기 중 제 1 부분에서의 가열하는 단계는 125-150°C의 온도 범위에서 제공되며,

상기 단일의 열 주기 중 제 2 부분에서의 가열하는 단계는 275-375°C의 온도 범위에서 제공되며,

상기 단일의 열 주기 중 제 3 부분에서의 가열하는 단계는 500-600°C의 온도 범위에서 제공되며,

상기 단일의 열 주기 중 제 4 부분에서의 소성하는 단계는 1000-1500°C의 온도 범위에서 제공되는

고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법.

청구항 28

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 전극층을 형성하는 단계는 제 1 다공성 전극층을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 전해질층을 형성하는 단계는 조밀한 전해질층을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 제 1 다공성 전극층 및 조밀한 전해질층은 이중 층(bi-layer)을 포함하는, 고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법.

청구항 29

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 전극층의 상기 표면상에 상호접속부층을 배치하는 단계; 및

또 다른 다층 구조체를 형성하기 위해 상기 제 1 전극층을 형성하는 단계, 상기 전해질층을 형성하는 단계, 및 상기 제 2 전극층을 형성하는 단계를 반복하는 단계

를 더 포함하는, 고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법.

청구항 30

제 1 항에 있어서,

각각 제 1 전극층, 전해질층 및 제 2 전극층을 가지는 예정된(intended) 개수의 전지들을 제공하기 위해 상기 제 1 전극층을 형성하는 단계, 상기 전해질층을 형성하는 단계, 및 상기 제 2 전극층을 형성하는 단계를 반복하는 단계;

각각의 3-층 전지 사이에 상호접속부를 배치하는 단계; 및

하나의 전지의 상기 제 1 전극층의 외부 표면상에 그리고 또 다른 전지의 상기 제 2 전극층의 외부 표면상에 상호접속부를 배치하는 단계

를 더 포함하는, 고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법.

청구항 31

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 전극층을 형성하는 단계 이후, 상기 제 1 전극층이 형성되는 표면으로부터 상기 제 1 전극층을 제거하는 단계를 더 포함하는, 고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법.

청구항 32

제 31 항에 있어서,

원하는 크기로 상기 제 1 전극층을 트리밍하는 단계를 더 포함하는, 고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법.

청구항 33

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 전극층의 상기 표면상에 상호접속부층을 배치하는 단계, 및 또 다른 다층 구조체를 형성하기 위해 상기 제 1 전극층을 형성하는 단계, 상기 전해질층을 형성하는 단계, 및 상기 제 2 전극층을 형성하는 단계를 반복하는 단계를 더 포함하며, 상기 상호접속부층은 인접한 전극층들로 연료(fuel) 또는 산화제(oxidant)의 흐름을 유도하기 위한 통로들을 포함하는, 고체 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 방법.

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

명세서

기술 분야

[0001]

본 출원은 2003년 9월 10일자로 출원된 연료전지 제조를 위한 단일 단계의 CO-소성이란 제목의 미국 특허출원 제60/501,742호를 우선권으로 청구한다.

[0002]

연료전지는 산소와 수소가 결합하여 물을 형성하는 전기화학 반응에 의해 전기를 발생시키는 장치 또는 시스템이다. 연료전지 내의 전해질은 캐소드를 가로질러 하전입자들을 애노드로 이동시킨다. 촉매는 전기화학 반응의 효율을 가속 및 향상시키기 위해 종종 사용된다. 연료전지 장치는 대체 에너지로서 실용적인 자원이다. 이러한 장치는 종래 전력원들 보다 오염물을 덜 발생시키고 보다 효율적이다. 연료전지에 의해 발생된 전기는 예컨대 비행 시스템, 컴퓨터 장치, 자동차 시스템 및 휴대전화장치에 전력을 공급하는데 사용될 수 있다.

[0003] 통상적으로, 연료전지는 사용된 전해질의 타입에 따라 분류된다. 또한 연료전지 장치는 응용 또는 특정 전력공급 조건에 따라 상이한 물질을 사용하는 특징을 갖는다. 다양한 연료전자는 예컨대, 인산, 고분자 전해질막, 응용 탄산염, 알카라인 및 고체 산화물을 포함한다. 고체 산화물 연료전지(SOFC)는 화석연료를 효율적으로 전기와 열로 변환시킬 수 있는 친환경적이고 다목적인 전력공급원을 제공한다.

배경 기술

[0004] SOFC는 다공성 전극들, 즉 캐소드와 애노드 사이에 위치한 조밀한(dense) 전해질을 포함한다. 조밀한 전해질은 이트리아-안정화 지르코니아(YSZ)와 같은 고체 산소-이온 전도체일 수 있다. 더욱이, 캐소드와 애노드는 각각 스트론튬 도핑 란탄 망가나이트-YSZ 및 니켈-YSG 산화물과 같은 세라믹 복합물(composites)일 수 있다. 또한 SOFC 장치는 상호접속부들이 각각의 셀을 분리하도록 여러 셀들이 배열된 평탄한 적층부로 조립될 수 있다.

[0005] SOFC 장치를 상업화시키는데 있어서의 장애는 제조와 관련한 실질적인 비용이다. 이러한 비용은 상당한 가스터빈(turbine)을 제조하는 것보다 높다. 이러한 불균등에 대한 이유는 SOFC 장치가 배치 프로세스에 의해 제조되기 때문이다. 배치(batch) 프로세스는 전해질과 전극이 손상되는 것을 막기 위해 연료전지 구조체를 천천히 가열하고 소성시키는데 사용된다. 표준 배치 프로세스는 분당 대략 1°C의 가열 속도로 SOFC를 균일하게 가열하고 소성시킬 수 있다. 이러한 속도는 전해질과 전극 구조체를 소결시키는데 여러 시간을 필요로 할 수 있다. 또한 이러한 프로세스는 제조 동안 연료전지를 가열시키고 냉각시키는 열 주기(cycle)를 여러 번 수행해야 한다. 따라서, 이러한 프로세스를 이용하여 연료전지를 제조하는 것은 전체적으로 비효율적이고 고비용을 유발한다. 연료전지에 대한 수요가 증가함에 따라, 저렴하고 다수의 열 주기를 필요로 하지 않는 효율적인 제조 프로세스가 필요하다.

발명의 상세한 설명

[0006] 본 발명은 1킬로와트의 전기 당 500 달러보다 적은 비용으로 고체 연료전지(SOFC)를 상업적으로 제조하기 위한 방법을 제공한다. 본 발명의 방법은 전극층을 형성하는 단계 및 전해질 물질을 전극 표면에 증착시키는 단계를 포함한다. 형성된 구조체는 전극-전해질 이중층이다. 제 2 전극은 이러한 이중층 위에 증착되어 두 개의 전극들 사이에 위치한 전해질을 포함하는 다층 연료전지 구조체를 형성한다. 다음에 이러한 다층 구조체는 임의의 접합제(binder) 물질을 제거하고 연료전지를 각각 소결하기 위해 단일 열 주기에서 가열 및 소성된다. 이러한 열 주기는 하나 이상의 챔버를 갖는 퍼니스(furnace)에서 수행될 수 있다. 바람직하게 챔버(들)은 연료전지를 가열시키고 전해질과 전극 구조체의 접합제 물질을 제거하기 위한 가변 또는 다중 주파수 마이크로파 소스를 포함한다. 또한 챔버(들)은 연료전지를 소결시키기 위한 대류 및/또는 복사 소스를 포함한다.

[0007] 게다가, 본 발명의 방법은 전해질 및 전극 구조체의 열물리적 특성 중 편차를 최소화시키고 일치되게 한다. 이러한 일치(harmonization)는 연료전지 내의 온도 기울기를 감소시키고 최소화시켜 구조체가 열 주기 동안 균일하게 가열되고 소성될 수 있게 한다. 또한 다층 구조체는 연료전지 내의 온도 기울기를 최소화시킴으로써 손상 및 균열이 발생하지 않게 한다. 또한 다층 연료전지는 표준 프로세스보다 적은 시간으로 본 발명에 의해 제조될 수 있다.

[0008] 본 발명의 방법은 상호접속부가 각각의 셀을 분리하도록 여러 셀들이 배열된 SOFC 적층부를 제조하는데 사용될 수 있다. 또한 본 발명은 개시된 방법에 따라 제조된 다층의 SOFC 구조체를 제공한다. 이러한 연료전지 장치는 예컨대, 비행 시스템, 컴퓨터 장치, 자동차 시스템 및 휴대전화장치에 전력을 공급하는데 사용될 수 있다.

[0009] 개시된 방법에 의해 제조된 SOFC는 대략 700 내지 1100°C 사이의 온도범위에서 동작한다. SOFC는 다공성 전해질, 즉 캐소드와 애노드 사이에 위치한 조밀한 전해질을 포함한다. 조밀한 전해질은 이트리아-안정화 지르코니아(YSZ)와 같은 고체 산소-이온 전도체일 수 있다. 또한, 캐소드와 애노드는 각각 스트론튬 도핑 란탄 망가나이트-YSZ 및 니켈-YSZ 산화물과 같은 세라믹 복합물일 수 있다.

[0010] 일반적으로, 본 발명의 방법은 상과 입자 크기를 제어가능하게 분배시킴으로써 전극을 형성하는 단계를 포함한다. 전극은 "그린(green)" 또는 소성되지 않는 단일 또는 다층 다공성 구조체일 수 있다. 또한 전극은 대략 0.5 내지 2.0mm 사이의 범위에 있는 두께를 갖도록 건조된다. 다음에 조밀한 전해질은 대략 5 내지 1000μm 범위의 건조된 두께를 갖는 단일 또는 다중 고체층으로서 전극 표면 위로 증착된다.

[0011] 제 2 전극은 이러한 이중층 구조체 위에 증착된다. 또한 제 2 전극은 건조된 두께가 대략 50 내지 150μm인 단일 또는 다층 다공성 구조체일 수 있다. 상기 전해질 및 전극층들 각각은 예컨대 스크린 인쇄, 진공침투, 전기 영동(electrophoretic) 증착, 잉크젯 인쇄, 저온 압착(cold pressing), 테이프 주조 또는 분사와 같은 적절한

증착 기술에 의해 본 발명에 따라 형성된다. 다음에 형성된 다층 구조체는 1회의 열 주기으로 가열되고 소성될 수 있다. 이러한 순환은 분당 대략 10°C의 가열 속도로 수행될 수 있다.

[0012] 본 발명의 특징들과 장점들은 첨부된 도면과 함께 하기 상세한 설명에서 자명하게 나타날 것이다.

실시예

[0021] 본 발명은 단일 열 주기에서 고체 산화물 연료전지(SOFC)를 제조하기 위한 방법을 제공한다. 이러한 단일 열 주기는 배치 또는 연속 프로세스로서 수행될 수 있다. SOFC는 1 킬로와트 전기 당 500 달러 미만의 비용으로 본 발명에 따라 상업적으로 제조될 수 있다. 또한 제조된 SOFC는 대략 700 내지 1100°C 사이의 온도 범위에서 동작한다. 유사하게, 본 발명의 방법은 상호접속부가 각각의 셀을 분리하도록 여러 셀들이 배열된 SOFC 적층부를 제조할 수 있다. 개시된 방법에 의해 제조된 연료전지 장치는 예컨대, 비행 시스템, 컴퓨터 장치, 자동차 시스템 및 휴대전화장치에 전력을 공급하는데 사용될 수 있다.

[0022] 연료전지는 화석연료를 전기와 열로 효율적으로 변환하기 위한 친환경적이고 다목적인 전력공급원을 제공한다. 도 1은 다공성 전극들, 즉 캐소드(18)와 애노드(16) 사이에 위치한 조밀한 전해질(12)을 포함하는 SOFC(10)를 나타낸다. 조밀한 전해질은 이트리아-안정화 지르코니아(YSG)와 같은 고체 산소-이온 도전체일 수 있다. 또한, 캐소드와 애노드는 각각 스트론튬 도핑 란탄 망가나이트-YSZ 및 니켈-YSZ 산화물과 같은 세라믹 복합물일 수 있다. 연료전지는 산소와 수소가 결합하여 물을 형성하는 전기화학 반응에 의해 전기를 발생시킨다. 특히, 전극은 산소를 환원시키고 수소를 산화시켜 전압(14)을 발생시킨다. 또한 전극은 니켈 산화물과 같은 촉매제를 포함할 수 있다. 이러한 촉매제는 전기화학 반응의 효율을 가속시키고 항상시킬 수 있다.

[0023] 도 2는 상호접속부가 각각의 셀을 분리하도록 여러 셀들이 배열된 SOFC 적층부(20)이다. 평탄한 적층부의 단일 연료전지는 캐소드(26)와 애노드(24) 사이에 위치한 전해질(25)을 포함한다. 상호접속부는 연료 및 산화제(oxidant)가 적층부를 통과하여 흐르게 유도하는 플레이트(22) 또는 분리기(28)일 수 있다. 이를 상호접속부는 예컨대 아크론산염 란탄과 같은 공통적인 복합물이다.

[0024] 본 발명의 방법은 상과 입자 크기를 제어가능하게 분배하여 예컨대, 균일한 마이크로구조, 탄성을 및/또는 열팽창 계수를 갖는 열물성적으로(thermophysically) 균일한 층을 제공함으로써 전극을 형성하는 단계를 포함한다. 이러한 특성을 중 일관성은 전극이 열 주기시 손상되고 분열되는 것을 방지한다. 또한 본 발명의 방법은 전해질 및 전극층들의 열물성적 특성 중에서 편차들을 일치시키고 최소화시킨다. 이러한 일치는 열 주기 동안 연료전지의 온도 기울기를 감소시키고 최소화시켜 구조체를 유효한 방식으로 균일하게 가열하고 소성시킨다.

[0025] 전극은 바람직하게 도 1과 2에 도시된 것과 같은 다공성 애노드이다. 또한 다공성 애노드는 예컨대, 니켈-YSZ 산화물, 니켈-가돌리늄 산화물 도핑 세륨 산화물, 니켈-사마륨 산화물 도핑 세륨 산화물, 코발트-YSZ 산화물 또는 코발트-가돌리늄 산화물 도핑 세륨 산화물과 같은 단일 또는 다층 복합물일 수 있다.

[0026] 복합 전극은 대략 0.5 내지 2.0 mm 범위의 바람직한 두께를 갖는 그린층(들)로서 증착된다. 이러한 전극 두께는 연료전지를 위한 기계적 지지부로서 작용한다. 두께는 바람직하게 전극을 형성하는데 사용되는 테이프 주조층들에 의존할 수 있다. 또한 이러한 층들은 가스 이동 현상을 제어하기 위해 특성을 변화시킴으로써 주조될 수 있다.

[0027] 일반적으로, 테이프 주조층들은 분말 슬러리를 방출(release) 물질을 갖는 기판 위로 증착시킴으로써 형성된다. 슬러리는 접합제, 분산제, 용매, 가소체 및 복합 고체를 포함할 수 있다. 예컨대, 접합제는 폴리비닐 알콜 또는 폴리비닐 부티랄일 수 있다. 공통용매는 에탄올, 톨루엔, 메탄올 또는 이소프로판올을 포함할 수 있다. 분산제 또는 분산 "약품(agent)"은 어유(fish oil)를 포함할 수 있다. 이를 물질들은 연한 덩어리들을 제거하도록 밀링되고 체로 걸러진다(agglomerate). 호퍼(hopper)는 분말 슬러리가 기판 위로 흐르는 것을 돋고 "닥터 블레이드(doctor blade)"가 슬러리를 균일하게 분산시켜 층을 주조한다(cast). 다음에 이러한 층은 기판으로부터 박피되고 전극이 되도록 트리밍처리된다(trimmed).

[0028] 도 3의 흐름도는 단계(40)에서 제공된 테이프 주조층을 도시한다. 이러한 층은 단계(42)에서 적절한 기술을 이용하여 대략 100 내지 400°C 사이의 온도 범위에서 건조된다. 이러한 온도 범위는 바람직하게 분산제, 용매 및 가소체와 같은 주조층 내의 물질들을 증발시켜 다공성 전극을 형성한다. 또한 온도 범위는 이를 물질들의 휘발성에 따라 변할 수 있다. 다음에 단계(44)에서 전극의 두께는 예컨대, 광학 또는 스캐닝 전자 현미경과 같은 종래 기술을 이용하여 측정될 수 있다.

[0029] 추가의 테이프 주조층들이 단계(45)에서 전극 위로 증착되고 대략 0.5 내지 2.0mm의 바람직한 범위의 두께가 측

정될 때까지 개별적으로 건조될 수 있다. 상기 설명한 바와 같이, 이들 추가 층들은 가스 이동 현상을 제어하고 전극의 효율을 향상시키도록 특성들을 변화시킴으로써 주조될 수 있다. 전극은 전해질 부근에서 공극이 없고 외부표면 통과시 공극이 증가하는 것이 바람직하다. 다음에 단계(46)에서 형성된 단일 또는 다층 전극 구조체는 본 발명에 따라 추가로 처리되도록 준비된다.

[0030] 도 4는 조밀한 전해질이 본 발명의 방법에 의해 준비된 전극 층(들) 위에 형성된 흐름도를 도시한다. 이러한 전해질은 도 1과 2에 도시된 것과 같은 단일 또는 다중 층 고체 도전체일 수 있다. 이러한 고체 도전체 물질의 예는 YSZ, 산화세륨-가돌리늄 산화물, 스트론튬, 마그네슘 란탄 갈레이트 또는 희토류 금속 도핑 세륨 산화물을 포함한다. YSZ 도전체는 대략 700 내지 1100°C의 온도 범위에서 유효하게 작동하며, 이러한 온도 범위는 다른 전해질 고체에 따라 바뀔 수 있다.

[0031] 전해질층(들)은 단계(50)에서 분말 슬러리로서 전극 표면 위로 스크린 인쇄될 수 있다. 스크린 인쇄는 상 및 입자 크기의 분포를 제어하여 일정한 열물성적 구조체를 제공한다. 증착된 전해질은 바람직하게 대략 5 내지 1000 μm 범위의 두께를 갖는다. 이러한 두께는 예컨대, 층(들)의 복합 고체 함량 또는 입자 분포와 같은 상이한 인쇄 특성에 좌우된다.

[0032] 전해질을 위한 분말 슬러리는 접합제, 분산제, 용매, 가소체 및 복합 고체를 포함할 수 있다. 상기 설명한 바와 같이, 이러한 물질은 인쇄되기 전에 연한 덩어리를 제거하기 위해 밀링되고 체로 걸러진다. 스크린 인쇄된 슬러리 층은 단계(52) 동안 대략 100 내지 400°C의 온도 범위에서 건조된다. 이러한 온도범위는 바람직하게 인쇄된 층의 물질을 증발시켜 조밀한 전해질을 형성한다. 다음에 단계(54)에서 전해질의 두께는 이전에 개시한 기술들을 포함한 적절한 기술을 이용하여 측정될 수 있다.

[0033] 전해질은 단계(56)에서 추가의 스크린 인쇄 층들을 증착시킴으로써 형성될 수 있다. 이러한 층들은 대략 5 내지 1000 μm 의 바람직한 범위의 두께가 측정될 때까지 각각 건조될 수 있다. 추가 층들을 인쇄하는 것을 가스 이동 현상을 제어하고 전해질의 효율을 향상시키도록 바꿀 수 있다. 다음에 단계(60)에서 형성된 이중층 구조체가 본 발명에 따라 추가로 프로세싱되도록 준비된다.

[0034] 이러한 전극-전해질 구조체의 예는 도 5와 6에 도시되어 있다. 도 5는 테이프 주조 다공성 니켈-YSZ 산화물 애노드 층(들)로서 전극을 도시한다. 전해질 층(들)은 애노드 표면 위로 스크린 인쇄된다. 이러한 전해질은 YSZ 고체 도전체이다. 도 6은 이러한 이중층 구조체의 스캐닝 전자 현미경 이미지이다.

[0035] 다음에 제 2 전극이 이중층 구조체의 전해질 위로 증착된다. 도 7의 흐름도는 단계(62) 동안 전해질 층(들)의 표면 위에 형성된 전극을 도시한다. 전극은 상과 입자 크기를 제어가능하게 분산시킴으로써 형성된다. 형성된 전극은 도 1과 2에 도시된 것과 같은 다공성 캐소드이다. 또한 다공성 캐소드는 예컨대 스트론튬 도핑 란탄 망가나이트-YSZ와 같은 단일 또는 다중 복합물일 수 있다.

[0036] 복합 전극은 대략 50 내지 150 μm 범위의 바람직한 두께를 갖는 층(들)로서 스크린 인쇄될 수 있다. 이러한 두께는 전극을 형성하는데 사용된 인쇄된 층들에 좌우된다. 전극은 접합제, 분산제, 용매, 가소체 및 복합 고체를 포함하는 분말 슬러리로서 증착된다. 이러한 물질들은 인쇄되기 전에 연한 덩어리들을 제거하기 위해 밀링되고 체로 걸러진다. 도시된 바와 같이, 증착된 슬러리 층은 단계(64) 동안 대략 100 내지 400°C의 온도 범위에서 건조된다. 이러한 온도 범위는 바람직하게 인쇄 층 내의 물질들을 증발시켜 다공성 전극을 형성한다. 다음에 전극의 두께는 단계(66)에서 이미 개시한 기술들을 포함하는 적절한 기술을 이용하여 측정될 수 있다.

[0037] 전극은 단계(70)에서 추가 층들을 전해질 위로 인쇄시켜 형성되며 대략 50 내지 150 μm 의 바람직한 범위의 두께가 측정될 때까지 각각의 층을 건조시킨다. 상기 설명한 바와 같이, 이들 추가 층들은 가스 이동 현상을 제어하고 전극의 효율에 영향을 주도록 공극율을 바꾸면서 증착될 수 있다. 이러한 전극-전해질 이중층 위에 형성된 단일 또는 다중 층 전극 구조체는 다층 연료전지 구조체를 포함한다.

[0038] 다층 구조체는 다공성 전극들 사이에 위치한 조밀한 전해질을 포함한다. 다층 셀 내의 수분은 대략 125 내지 150°C의 온도 범위로 구조체를 균일하게 가열시킴으로써 증발된다. 또한 구조체는 대략 275 내지 375°C의 온도 범위에서 가열되어 각각의 셀 층들로부터 접합제를 제거할 수 있다. 이러한 온도범위는 각각의 층에 남아 있는 가소체, 분산제 또는 용매를 회발시킨다. 가열된 접합제 물질은 종종 탄소 잔류물을 남겨두며, 이러한 탄소 잔류물은 구조체를 대략 500 내지 600°C의 온도 범위로 균일하게 가열시킴으로써 제거될 수 있다. 이러한 균일한 가열은 열 주기에 필요한 시간을 감소시키고 본 방법의 프로세스 효율을 향상시키기 위해 대략 800°C의 온도까지 계속될 수 있다. 다음에 구조체는 단계(74) 동안 대략 1000 내지 1500°C의 온도 범위에서 소성되어 다층 구조체를 소결시킨다. 상기 온도 범위에서 구조체를 가열하고 소성시키는 시간은 예컨대 셀의 물질 또는 입자 프

로세스에 따라 바뀔 수 있다.

[0039] 연료 전지 구조체는 가변 또는 다중-주파수 마이크로파 소스에 의해 균일하게 가열될 수 있다. 이러한 마이크로파 소스는 미국특허 제5,321,222호, 제5,521,360호 및 제5,961,871호에 개시되어 있다. 마이크로파 소스의 주파수 및 전력 레벨은 마이크로파 에너지가 셀 구조체에 효율적으로 결합되도록 조절될 수 있다. 또한 마이크로파 주파수는 원하는 마이크로파 스펙트럼을 제공하기 위해 주파수 밴드에 걸쳐 변조되거나 스위핑될 수 있다. 선택적으로, 마이크로파 에너지는 다중 주파수로 제공될 수 있다. 비록 마이크로파 가열 소스는 다중 구조체를 균일하게 가열시키는데 사용되지만, 셀 충들 내의 온도 기울기를 최소화시키는 다른 적합한 가열 프로세스가 사용될 수 있다.

[0040] 다중 연료전지는 세라믹 소결 프로세스에 사용되는 것처럼 대류 및/또는 복사 가열에 의해 소성될 수 있다. 또한 이러한 가열 방법은 순환된 가스 분위기에서 수행될 수 있다. SOFC를 소성시키기 위한 온도는 전해질 및 전극 충들의 열물성적 특성에 좌우될 수 있다. 따라서, 예컨대 니켈-크롬, 몰리브데늄 리본, 몰리브데늄-실리케이트 또는 실리콘-카바이드와 같은 상이한 전기 히터가 임의의 셀 구조체를 위해 사용될 수 있다.

[0041] 본 발명의 방법은 단일 열 주기으로 다중 연료전지를 가열하고 소성시킨다. 이러한 열 주기는 하나 이상의 챔버를 갖는 퍼니스(furnace)에서 수행될 수 있다. 챔버(들)은 셀을 가열시키고 전해질 및 전극 구조체 내의 접합제 물질을 제거하기 위해 가변 또는 다중 주파수 마이크로파 소스를 포함한다. 또한 챔버(들)은 연료전지를 소결시키기 위한 대류 및/또는 복사 소스를 포함할 수 있다. 이러한 퍼니스는 비티유 인터네셔널 인코포레이티드(BTU International, Incorporated)사의 미국특허출원 제10/775,542호에 개시되어 있다. 또한 단일 열 주기는 배치 또는 연속 프로세스로서 수행될 수 있다.

[0042] 다중 셀 구조체의 전해질은 바람직하게 8 몰 퍼센트 YSZ 고체 도전체이고 캐소드와 애노드는 각각 스트론튬 도핑 란탄 망가나이트-YSZ 및 니켈-YSZ 산화물 세라믹 복합물이다. 또한 전해질과 전극 충들은 나노미터 또는 마이크로미터 범위의 입자 크기를 갖도록 선택된다. 도 8은 이러한 물질을 이용하여 형성되고 소성된 SOFC를 도시한다. 조밀한 전해질과 각각의 다공성 전극의 바람직한 두께가 도시되어 있다.

[0043] 또한 본 발명의 프로세스 변수는 예컨대 열 주기에 필요한 시간을 감소시키고 제조 효율을 향상시키기 위해 변화될 수 있다. 이러한 변수들은 온도, 시간, 분위기, 입자 크기 및/또는 입자 분포를 포함할 수 있다. 또한 이러한 변수를 바꾸는 것은 충들 간의 계면 접촉과 저항에 영향을 주어 이들을 개선시키고 내부 스트레스를 낮춰 다중 구조체의 비틀림을 방지한다. 또한 본 발명의 방법은 예컨대, 산소 펌프, 센서 또는 기타 전기화학 장치를 갖는 중간 온도 SOFC 장치를 프로세싱하는데 사용될 수 있다.

[0044] 본 발명은 바람직한 실시예와 함께 설명되었지만, 본 명세서를 숙독한 당업자라면 명세서에 개시된 구성 등을 다양하게 변화시킬 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명이 특허에 의해 보호되는 사항은 청구항에 기재된 내용과 그 등가물로 제한된다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 다공성 전극 구조체들 사이에 위치한 조밀한 전해질을 포함하는 고체 산화물 연료전지(SOFC)의 부분을 나타낸다.

[0014] 도 2는 상호접속부가 각각의 셀을 분리하도록 여러 셀들이 배열된 SOFC 적층부의 등각도이다.

[0015] 도 3은 다공성 전극충(들)이 본 발명의 방법에 의해 형성되는 흐름도이다.

[0016] 도 4는 전극-전해질 이중충 구조체를 포함하도록 본 발명의 방법에 의해 조밀한 전해질충(들)이 도 3의 전극 표면에 형성되는 흐름도이다.

[0017] 도 5는 도 4의 흐름도에서 도시된 것처럼 본 발명의 방법에 의해 형성된 전극-전해질 이중충의 이미지이다.

[0018] 도 6은 도 4에 도시된 것처럼 본 발명의 방법에 의해 형성된 전극-전해질 이중충의 스캐닝 전자 현미경 이미지이다.

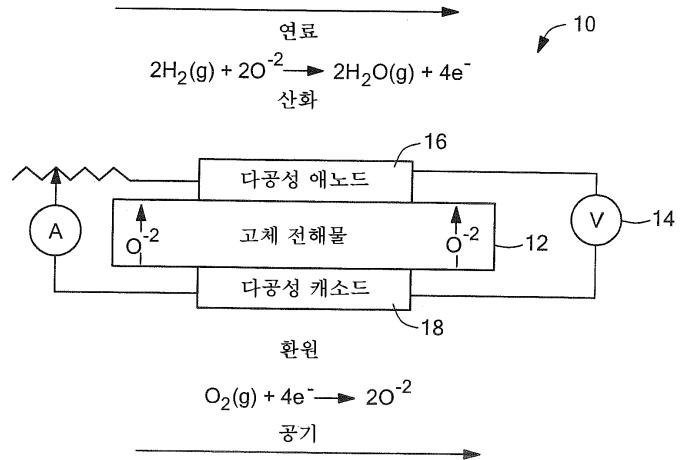
[0019] 도 7은 다공성 전극충(들)이 도 4의 전극 표면 위에 증착되는 흐름도이며, 형성된 다중 구조체는 본 발명에 따른 방법에 의해 단일 열 주기으로 가열되고 소성된다.

[0020] 도 8은 도 3,4,7의 방법에 따라 제조된 SOFC의 부분을 나타내며, 다중 연료전지는 스트론튬 도핑 란탄 망가나이트-YSZ 캐소드 및 니켈-YSZ 산화물 애노드 사이에 위치한 고체 이트리아-안정화 지르코니아(YSZ) 전해질을 포함

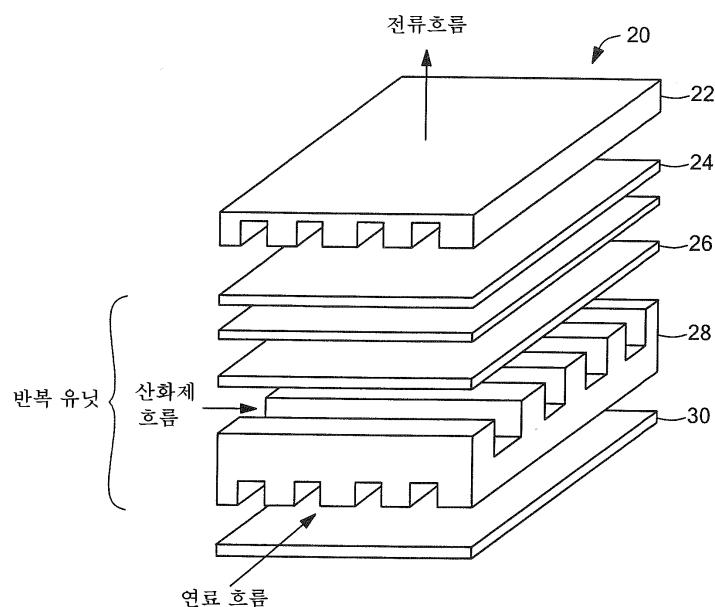
한다.

도면

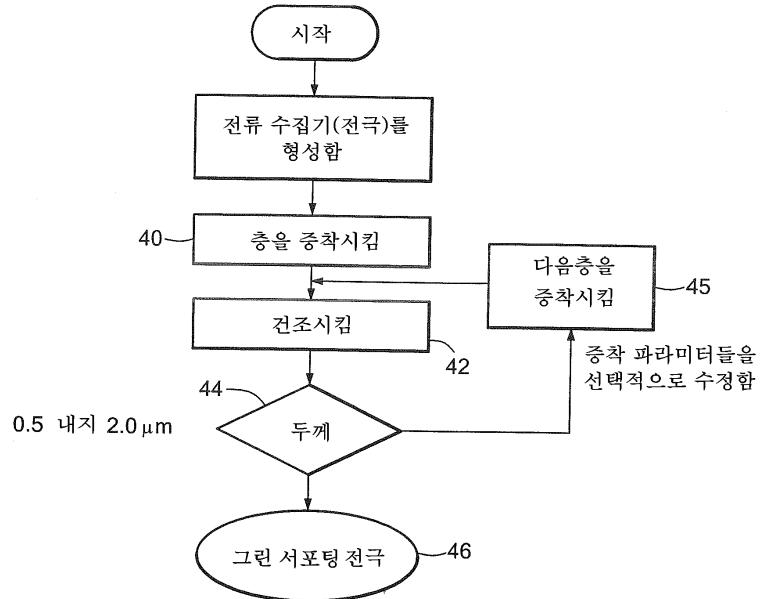
도면1



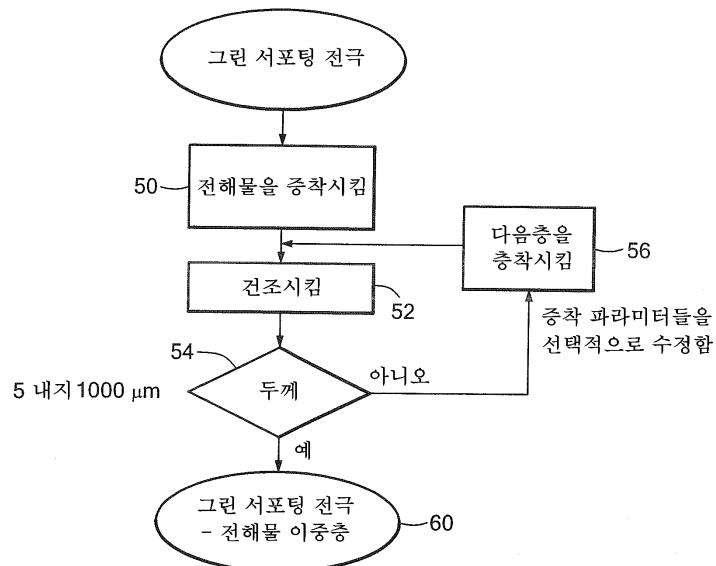
도면2



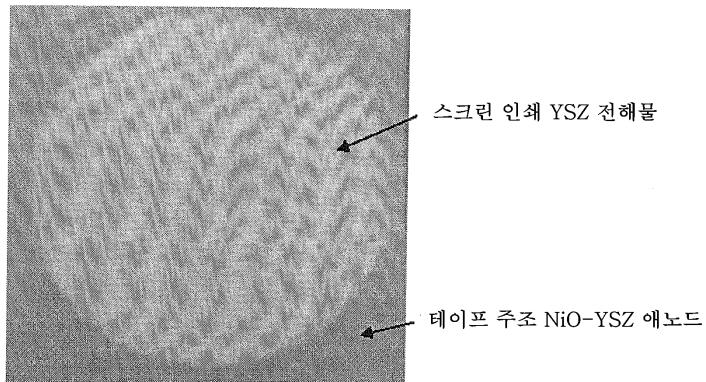
도면3



도면4

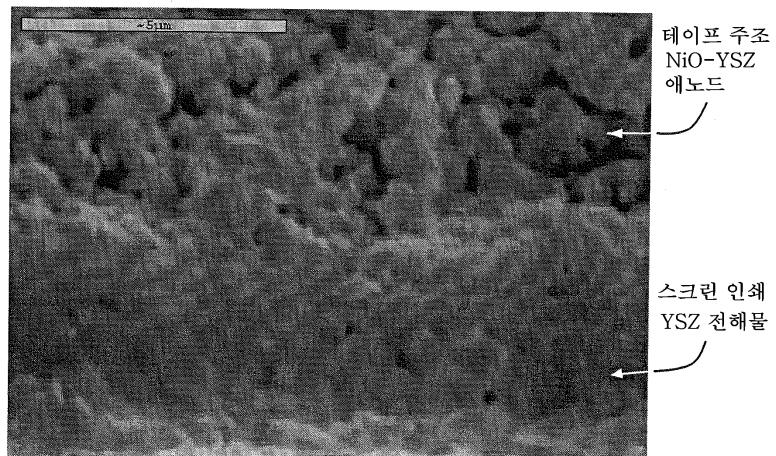


도면5



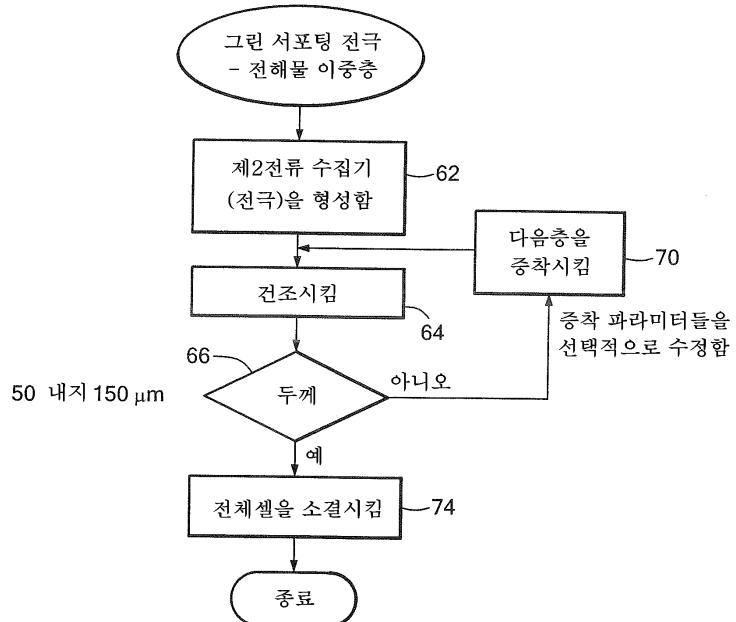
테이프 주조 니켈-YSZ 산화물 화합물 애노드층(들) 상의 스크린 인쇄
이트리아 - 안정화 지르코니아(YSZ) 전해물의 그린 이중층

도면6



니켈-YSZ 산화물 화합물 애노드 상의 이트리아 - 안정화 지르코니아(YSZ)
전해물의 소결된 이중층 구조체의 단면 SEM 마이크로그래프

도면7



도면8

