(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년07월25일
(11) 등록번호 10-1881479
(24) 등록일자 2018년07월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/12 (2016.01) *C04B 35/64* (2006.01)
H01M 8/02 (2016.01)
(21) 출원번호 10-2013-7005255
(22) 출원일자(국제) 2011년08월16일
심사청구일자 2016년08월10일
(85) 번역문제출일자 2013년02월28일
(65) 공개번호 10-2013-0106813
(43) 공개일자 2013년09월30일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/047976
(87) 국제공개번호 WO 2012/024330
국제공개일자 2012년02월23일
(30) 우선권주장
61/374,424 2010년08월17일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020090061870 A*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 24 항

(73) 특허권자
블룸 에너지 코퍼레이션
미국, 캘리포니아 94089, 써니베일, 올리언스 드라이브 1299
(72) 발명자
바타비, 에마드, 엘
미국, 캘리포니아 94089, 써니베일, 올리언스 드라이브 1252, 씨/오 블룸 에너지 코퍼레이션
무노즈, 패트릭
미국, 캘리포니아 94089, 써니베일, 올리언스 드라이브 1252, 씨/오 블룸 에너지 코퍼레이션
응구옌, 디엔
미국, 캘리포니아 94089, 써니베일, 올리언스 드라이브 1252, 씨/오 블룸 에너지 코퍼레이션
(74) 대리인
박경재

심사관 : 강연무

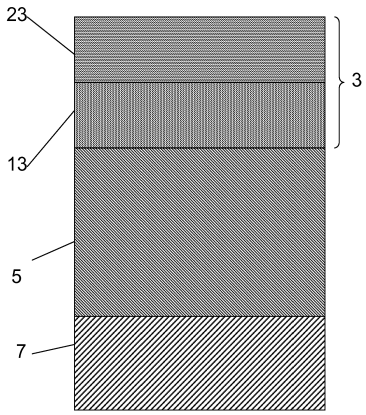
(54) 발명의 명칭 **고체 산화물 연료 전지를 제조하는 방법**

(57) 요 약

고체 산화물 연료 전지(SOFC)를 제조하는 방법은, 편평한 고체 산화물 전해물의 제1 면에 제1 전극의 제1 하위층을 형성하는 단계와, 상기 제1 전극의 상기 제1 하위층을 건조하는 단계를 포함한다. 이 방법은 또한, 제1 전극의 제1 하위층을 소성하기 전에 제1 전극의 건조된 제1 하위층 상에 제1 전극의 제2 하위층을 형성하는 단계와, 동일한 제1 소성 단계 동안 제1 전극의 제1 및 제2 하위층을 소성하는 단계와, 고체 산화물 전해물의 제2 면에 제2 전극을 형성하는 단계를 포함한다.

대 표 도 - 도1

1



(56) 선행기술조사문헌
JP2001023655 A*
KR1020070019944 A*
JP2008300075 A*
US05314711 A*
US20080096080 A1*
KR1020070086785 A*
KR1020070091324 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명 세 서

청구범위

청구항 1

고체 산화물 연료 전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)를 제조하는 방법에 있어서,

편평한 고체 산화물 전해물의 제1 면에 제1 전극의 제1 하위층(sublayer)을 형성하는 단계;

상기 제1 전극의 상기 제1 하위층을 건조하는 단계;

상기 제1 전극의 상기 제1 하위층을 소성(firing)하기 전에 상기 제1 전극의 상기 건조된 제1 하위층 상에 상기 제1 전극의 제2 하위층을 형성하는 단계;

동일한 제1 소성 단계 동안 상기 제1 전극의 상기 제1 및 제2 하위층들을 소성하는 단계;

상기 고체 산화물 전해물의 제2 면에 제2 전극을 형성하는 단계;

를 포함하며,

상기 제1 소성 단계는, 상기 제1 전극으로 인쇄된 전해물의 표면이 서로 면하여 접하도록 고체 산화물 전해물의 스택을 노에 넣고, 상기 제1 전극을 대류 소성하는 단계를 포함하는, 고체 산화물 연료 전지(SOFC)를 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 건조 단계는 제1 온도에서 수행되고, 상기 소성 단계는 제2 온도에서 수행되며, 상기 제1 온도는 상기 제2 온도보다 적어도 3배 낮은, 고체 산화물 연료 전지(SOFC)를 제조하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 제1 온도는 150℃보다 낮고, 상기 제2 온도는 1000℃보다 높은, 고체 산화물 연료 전지(SOFC)를 제조하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 제1 전극은 애노드 전극(anode electrode)을 포함하는, 고체 산화물 연료 전지(SOFC)를 제조하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 애노드 전극의 상기 제1 하위층은 니켈 함유 상(nickel containing phase) 및 도핑된 세리아 함유 상(doped ceria containing phase)을 포함하는 서밋(cermet)을 포함하고,

상기 애노드 전극의 상기 제2 하위층은 니켈 함유 상 및 도핑된 세리아 함유 상을 포함하는 서밋을 포함하며,

상기 애노드 전극의 상기 제1 하위층은 상기 애노드 전극의 상기 제2 하위층보다 낮은 상기 니켈 함유 상 대 세라믹 상의 비를 포함하는, 고체 산화물 연료 전지(SOFC)를 제조하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 도핑된 세리아 상은 Sm 도핑된 세리아 상을 포함하고, 상기 니켈 함유 상은 니켈, 또는 Co 또는 Cu 중 적어도 하나의 1 내지 50 원자% 및 나머지 니켈(balance nickel)을 포함하는, 고체 산화물 연료 전지(SOFC)를 제조하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 제1 전극은 캐소드 전극(cathode electrode)을 포함하는, 고체 산화물 연료 전지(SOFC)를

제조하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 제2 전극을 형성하는 단계는,

상기 편평한 고체 산화물 전해물의 상기 제2 면에 제2 전극의 제1 하위층을 형성하는 단계;

상기 제2 전극의 상기 제1 하위층을 건조하는 단계;

상기 제2 전극의 상기 제1 하위층을 소성하기 전에 상기 제2 전극의 상기 건조된 제1 하위층 상에 상기 제2 전극의 제2 하위층을 형성하는 단계; 및

상기 제2 전극의 상기 제1 및 제2 하위층을 소성하는 단계를

포함하는, 고체 산화물 연료 전지(SOFC)를 제조하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 제2 전극의 상기 제1 및 제2 하위층을 소성하는 단계는, 상기 제1 소성 단계 후에 일어나는 제2 소성 단계를 포함하는, 고체 산화물 연료 전지(SOFC)를 제조하는 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 제2 전극의 상기 제1 및 제2 하위층을 소성하는 단계는, 상기 제1 및 상기 제2 전극이 상기 제1 소성 단계 동안 소성되도록 상기 제1 소성 단계를 포함하는, 고체 산화물 연료 전지(SOFC)를 제조하는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 제1 소성 단계 전에 상기 제1 전극의 상기 제2 하위층을 건조하는 단계를 더 포함하는, 고체 산화물 연료 전지(SOFC)를 제조하는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 제1 전극의 상기 제1 하위층을 형성하는 단계는 상기 제1 하위층을 스크린 인쇄(screen printing)하는 단계를 포함하고,

상기 제1 전극의 상기 제2 하위층을 형성하는 단계는 상기 제2 하위층을 스크린 인쇄하는 단계를 포함하는, 고체 산화물 연료 전지(SOFC)를 제조하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 제1 전극의 상기 제1 하위층을 형성하는 단계는:

상기 전해물을 슬롯형 카세트에 놓는 단계;

상기 전해물을 컨베이어 상에 위치시키는 엘리베이터에 상기 카세트를 설치하는 단계;

상기 전해물을 스크린 인쇄 툴 플레이트(screen printing tool plate)로 운반하는 단계;

상기 스크린 인쇄 툴 플레이트 상의 위치로 상기 전해물을 정렬하는 단계; 및

상기 스크린 인쇄 툴 플레이트 상에 상기 전해물을 유지하기 위해 홀드다운 진공(hold down vacuum)을 가하는 단계; 및

80 중량% 내지 93 중량%의 고형물을 포함하는 잉크를 사용하여 상기 제1 전극의 상기 제1 하위층을 스크린 인쇄하는 단계를

포함하는, 고체 산화물 연료 전지(SOFC)를 제조하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 제1 전극의 상기 제1 하위층을 건조하는 단계는, 상기 전해물을 벨트 위에 놓고, 상기 전해물을 가열 영역으로 운반하며, 적외선 가열 램프를 사용하여 상기 제1 전극의 상기 제1 하위층을 건조하는 단계를 포함하는, 고체 산화물 연료 전지(SOFC)를 제조하는 방법.

청구항 15

삭제

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 제1 소성 단계는 제1 온도에서의 제1 분위기(ambient)에서 수행되는 번 아웃 단계(burnout stage) 및 제2 온도에서의 제2 분위기에서 수행되는 소결 단계(sintering stage)를 포함하고,

상기 제2 온도는 상기 제1 온도보다 높으며,

상기 제1 분위기는 상기 제2 분위기보다 높은 산소 함량을 함유하는, 고체 산화물 연료 전지(SOFC)를 제조하는 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 제2 전극을 형성하는 단계는, 상기 편평한 고체 산화물 전해물의 상기 제2 면에 상기 제2 전극을 스크린 인쇄하고, 상기 제2 전극을 건조하며, 제2 소성 단계에서 상기 제2 전극을 소성하는 단계를 포함하는, 고체 산화물 연료 전지(SOFC)를 제조하는 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 제2 소성 단계는, 상기 건조된 제2 전극을 포함하는 상기 전해물을 세라믹 고정물(ceramic fixture)에 삽입하고, 상기 전해물이 인접 전해물들과 접촉하지 않도록 상기 고정물을 상기 노에 배치하며, 상기 제2 전극을 소성하는 단계를 포함하는, 고체 산화물 연료 전지(SOFC)를 제조하는 방법.

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 제1 전극은 애노드 전극을 포함하고,

상기 제2 전극은 캐소드 전극을 포함하는, 고체 산화물 연료 전지(SOFC)를 제조하는 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 제2 전극을 형성하는 단계는,

상기 제1 소성 단계 동안 상기 애노드 전극의 상기 제1 및 제2 하위층들을 소성한 후에 상기 고체 산화물 전해물의 상기 제2 면에 상기 캐소드 전극을 인쇄하는 단계;

상기 캐소드 전극을 건조하는 단계;

상기 소성된 애노드 전극과 상기 건조되고 소성되지 않은 캐소드 전극을 포함하는 상기 전해물을 고체 산화물 연료 전지 스택에 놓는 단계;

상기 고체 산화물 연료 전지 스택에 유리 또는 유리 세라믹 시일들(seals)을 형성하는 단계; 및

상기 유리 또는 유리 세라믹 시일들을 소결하고 동일 단계에서 상기 캐소드 전극을 소결하기 위해 상기 고체 산화물 연료 전지 스택을 소결하는 단계를

포함하는, 고체 산화물 연료 전지(SOFC)를 제조하는 방법.

청구항 21

고체 산화물 연료 전지들(SOFCs)을 제조하는 방법에 있어서,

각 전해물이 제1 주 면(major side)과 제2 주 면을 갖는, 복수의 편평한 고체 산화물 전해물들을 제공하는

단계;

상기 복수의 편평한 고체 산화물 전해물들 중 각각의 상기 제1 주 면에 제1 전극을 형성하는 단계;

스택에서 각 쌍의 인접한 전해물들의 상기 제1 전극을 포함하는 상기 제1 주 면들이 서로 면하도록 상기 복수의 고체 산화물 전해물들을 스택으로 적층하는 단계; 및

상기 스택을 소성하는 단계를

포함하며,

상기 스택에서 각 쌍의 인접한 전해물들의 상기 제1 전극을 포함하는 상기 제1 주 면들은 상기 소성 단계 동안 서로 접촉하는, 고체 산화물 연료 전지들(SOF -Cs)을 제조하는 방법.

청구항 22

제21항에 있어서,

상기 스택에서 각 전해물의 상기 제2 주 면들에는 상기 소성 단계 동안 전극이 없는, 고체 산화물 연료 전지들(SOFCs)을 제조하는 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 스택에서 상부 및 하부 전해물을 제외하고, 상기 스택에서 각 쌍의 인접한 전해물들의 상기 제2 주 면들은 상기 스택에서 인접 전해물의 상기 제2 주 면과 대면하는, 고체 산화물 연료 전지들(SOFCs)을 제조하는 방법.

청구항 24

제22항에 있어서,

상기 형성 단계 후 및 상기 소성 단계 전에 상기 제1 전극을 건조하는 단계; 및

상기 소성 단계 후에 상기 복수의 편평한 고체 산화물 전해물들 중 각각의 상기 제2 주 면에 제2 전극을 형성하는 단계를

더 포함하는, 고체 산화물 연료 전지들(SOFCs)을 제조하는 방법.

청구항 25

제21항에 있어서,

상기 제1 전극은 애노드 전극을 포함하고,

상기 제1 전극을 형성하는 단계는, 상기 제1 전극의 제1 하위층을 스크린 인쇄하고, 상기 제1 하위층을 건조하며, 상기 제1 하위층 상에 상기 제1 전극의 제2 하위층을 스크린 인쇄하는 단계를 포함하고,

상기 소성 단계는, 상기 스택을 노에 넣고, 웨이트(weight)를 상기 스택 상에 놓으며, 상기 제1 전극을 대류 소성하는 단계를 포함하는, 고체 산화물 연료 전지들(SOFCs)을 제조하는 방법.

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 일반적으로 연료 전지 구성요소에 관한 것이고, 고체 산화물 연료 전지 애노드와 캐소드 물질의 제조에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 연료 전지는 연료에 저장된 에너지를 고효율로 전기 에너지로 변환할 수 있는 전기화학 디바이스이다. 전해조 전지는 수소와 같은 연료를 생성하기 위해 전기 에너지를 사용하여 물과 같은 소정의 물질을 환원할 수 있는 전기화학 디바이스이다. 연료 및 전해조 전지는 연료 전지 및 전기 분해 모드 모두에서 동작하는 가역 전지를 포함할 수 있다.

[0003] 고체 산화물 연료 전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)와 같은 고 온도 연료 전지 시스템에서, 산화 유동(oxidizing flow)은 연료 전지의 캐소드 면(cathode side)을 통과하는 반면, 연료 유동(fuel flow)은 연료 전지의 애노드 면(anode side)을 통과한다. 산화 유동은 전형적으로 공기이며, 연료 유동은 메탄, 천연가스, 프로판, 펜탄, 에탄올, 또는 메탄올과 같은 탄화수소 연료일 수 있다. 750℃ 내지 950℃의 전형적인 온도에서 동작하는 연료 전지는 음으로 하전된 산소 이온을 캐소드 유동 흐름(cathode flow stream)에서 애노드 유동 흐름으로 이동시킬 수 있도록 하는데, 이온은 탄화수소 분자 내 자유 수소 또는 수소와 결합하여 수증기를 형성하고/형성하거나 일산화탄소와 결합하여 이산화탄소를 형성한다. 음으로 하전된 이온으로부터 과잉의 전자는 애노드와 캐소드 사이에 이루어진 전기 회로를 통해 연료 전지의 캐소드 면으로 되돌아가 전류가 회로를 통해 흐르도록 한다. 고체 산화물 가역 연료 전지(SORFC) 시스템은 연료 전지 또는 방전 모드에서 연료와 산화제로부터 전기 에너지와 반응 부산물(즉, 산화된 연료)을 생성하고, 전기 분해 또는 충전 모드에서 전기 에너지를 사용하여 연료와 옥시던트를 생성한다.

[0004] 극도의 연료 고갈 상태 하에서 동작하는 애노드 전극은 일반적으로 비가역적으로 손상된다. 일반적으로, 이러한 고갈 상태는 이격된 반복 요소(즉, 특정의 연료 전지)가 이들의 인접한 요소(즉, 이웃 연료 전지)보다 덜 연료를 얻는 스택에서 발생하게 된다. 이들 요소는 100%를 초과하는 유효 연료 이용을 목격한다. 전지에의 연료 공급이 도출되는 전류에 대응하지 않는 시스템 전이 또는 동작 이상(anomalies) 동안 유사한 상태가 일어날 수도 있다. 이들 상황에서, 애노드로의 산소 이온 플럭스는 애노드 구성요소를 산화시킬 것이다. 통상의 애노드의 3상 경계에 있는 니켈은 바로 산화될 것이다. Ni 금속에서 NiO으로의 상 변화는 애노드/전해물 계면에서 기계적 손상을 일으키는 부피 변화를 동반한다. 이러한 기계적 손상은 전해물로부터 전극이 박리되는 특징이 있고, 이것은 전지의 고유 저항(specific resistance)을 증가시키며 스택 성능을 크게 감소시킨다. 박리에 이르도록 하는 니켈의 산화 및 전극 전해물 계면의 기계적 손상을 피하기 위해서, 한 가지 종래 기술은 모든 세라믹 애노드를 사용하는 것이었다. 세라믹 애노드가 고갈 상태에서 더 나은 안정성을 보이지만, 이들은 높은 분극 손실과 관련된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 고체 산화물 연료 전지는 탄화수소 기반의 연료를 사용하여 동작한다. SOFC는 선-개질(pre-reform) 모드 또는 내부 개질 모드인 두 가지 모드 중 한 가지 모드에서 동작한다. 선-개질 모드에서, 탄화수소 연료는 연료 전지에 들어가기 전에 합성 가스(syn-가스)($CO + H_2$)로 선-개질된다. 애노드는 선-개질된 연료의 산화를 위한 전기-촉매 활성인 표면을 제공하고, 충분한 산화물-이온 및 전기 전도를 보증한다. 내부 개질 모드에서, 탄화수소 연료는 애노드에 노출된 고체 산화물 연료 전지에 들어간다. 선-개질 모드에서와 같이, 애노드는 연료 산화, 그리고 이온과 전자 수송 모두를 제공한다. 그러나, 애노드는 탄화수소 연료를 내부에서 개질도 해야 한다. 최근에 애노드는 복합체이다. 이들 애노드는 주로 Ni 금속과 같은 전기 도체인 전기촉매 물질, 및 산화물-이온 전도성 물질로 구성된다. 통상적으로, 최근에 애노드는 Ni-세리아(ceria) 및 Ni-지르코니아(zirconia)이다. 내부 개질 모드 하에서 동작하는 이들 애노드는 애노드 박리, 탄화수소 연료가 전지에 들어가하는 리딩 에지(leading edge)에서 구조적 파손(failure), 또는 취화를 일으키는 내부 Ni-카바이드 형성물로부터의 니켈 더스팅에 의해 파손되기 쉽다.

과제의 해결 수단

[0006] 고체 산화물 연료 전지(SOFC)를 제조하는 방법은, 편평한 고체 산화물 전해물의 제1 면에 제1 전극의 제1 하위층을 형성하는 단계와, 제1 전극의 제1 하위층을 건조하는 단계를 포함한다. 이 방법은 또한, 제1 전극의 제1 하위층을 소성하기 전에 제1 전극의 건조된 제1 하위층 상에 제1 전극의 제2 하위층을 형성하는 단계와, 제1 소성 단계 동안 제1 전극의 제1 및 제2 하위층들을 소성하는 단계와, 고체 산화물 전해물의 제2 면에 제2 전극을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 제1 소성 단계는 상기 제1 전극들로 인쇄된 상기 전해물들의 표면들이 서로 면하여 접하도록 고체 산화물 전해물들의 스택을 노에 넣고, 상기 제1 전극들을 대류 소성하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

[0007] 본 발명은, 연료 전지 구성요소, 및 고체 산화물 연료 전지 애노드와 캐소드 물질을 제조하는 방법을 제공하는 효과를 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0008] 도 1과 도 2는, 측단면도를 예시하고, 도 3은, 본 발명의 실시예의 SOFC의 상면도를 예시하는 도면.

도 4는, 본 발명의 실시예의 SOFC 스택의 측단면도를 예시하는 도면.

도 5a와 도 5b는, 고체 산화물 연료에서 애노드 전극 하위층의 SEM 이미지를 도시한 도면으로서, 도 5a는 비교예의 애노드를 도시하고, 도 5b는 본 발명의 예의 애노드를 예시한, 도면

도 6은, 비교예와 본 발명의 예에 따른 전지에 대한 기계 하중 시험 데이터의 플롯을 예시한 도면.

도 7은, 비교예와 본 발명의 예에 따른 스택에 대해 온도가 가변하는 동안 여러 스택의 컴필레이션을 위한 수명 중앙 출력 전압의 시작의 플롯을 나타낸 도면.

도 8은, 비교예(동그라미를 치지 않은)와 본 발명의 예(동그라미를 친)에 따라 전지를 포함하는 25 전지 스택에 대한 200시간의 작업 후 전지 전위의 플롯을 나타낸 도면.

도 9는, 750℃와 800℃에서 비교예의 순수한 니켈과 본 발명의 예의 Ni-Co 합금에 대한 메탄 변환 대 질량 유속의 그래프를 나타낸 도면.

도 10은, 본 발명의 일 실시예의 SOFC 전지를 제조하기 위해 사용된 장치와 방법 단계의 개략도를 나타낸 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 본 발명의 일 실시예에서, SOFC 애노드 전극은 2 이상의 애노드 하위층(sublayer)을 스크린 인쇄함으로써 형성된다. 이들 하위층은 개별적으로 인쇄되고 낮은 온도에서 건조되게 하고 이어서 이들은 단일 애노드층 소성에서 소성된다. 이에 따라, 이 실시예에서, 다음 애노드 하위층을 증착(depositing)하기 전에 각 애노드 하위층을 순차적으로 증착(예를 들어, 인쇄) 및 소성하기보다, 이 실시예의 방법은 전해물 상에 제1 애노드 하위층을 증착하고(예를 들어, 스크린 인쇄), 제1 하위층을 비교적 낮은 온도에서 건조되게 하고, 이어서, 건조되었지만 소성되지 않은 제1 애노드 하위층 위에 제2 애노드 하위층을 증착(예를 들어, 스크린 인쇄)하는 것을 포함한다. 모든 또는 요망되는 수의 애노드 하위층이 증착되고 건조된 후에, 복수의 애노드 하위층은 한 소성 단계 및 건조 온도보다 적어도 3배 더 높은 온도에서 함께 소성된다. 예를 들어, 건조 단계는, 150℃ 미만, 이를테면 50 내지 100℃, 예를 들어, 70 내지 80℃의 온도에 수행될 수 있다. 소성은 1000℃보다 높은 온도, 이를테면 1100℃ 내지 1400℃에서 수행될 수 있다.

[0010] 본 발명의 다른 실시예에서, 캐소드 전극은 2 이상의 캐소드 하위층을 스크린 인쇄함으로써 형성된다. 이들 하위층은 개별적으로 인쇄되고 낮은 온도에서 건조되게 하고 이어서 이들은 단일 캐노드층 소성으로 소성된다. 이에 따라, 이 실시예에서, 다음 애노드 하위층을 증착하기 전에 각 캐노드 하위층을 순차적으로 증착(예를 들어, 인쇄) 및 소성하기보다는, 이 실시예의 방법은 전해물 상에(예를 들어, 스크린 인쇄) 제1 캐노드 하위층을 증착하고, 제1 하위층을 비교적 낮은 온도에서 건조되게 하고, 이어서, 건조되었지만 소성되지 않은 제1 캐노드 하위층 상에 제2 캐노드 하위층을 증착(예를 들어, 스크린 인쇄)하는 것을 포함한다. 모든 또는 요망되는 수의 캐노드 하위층이 증착되고 건조된 후에, 복수의 캐노드 하위층은 한 소성 단계 및 건조 온도보다 적어도 3배 더 높은 온도에서 함께 소성된다. 예를 들어, 건조 단계는, 150℃ 미만의 온도, 이를테면 50 내지 100℃, 예를 들어, 70 내지 80℃에서 수행될 수 있다. 소성은 1000℃보다 높은 온도, 이를테면 1100℃ 내지 1400℃에서 수행될

수 있다.

[0011] 본 발명의 다른 실시예에서, 애노드 및 캐소드 전극 둘 다는 2 이상의 애노드 및 2 이상의 캐소드 하위층을 스크린 인쇄함으로써 형성된다. 이들 하위층은 개별적으로 인쇄되고 낮은 온도에서 건조되게 하고 이어서 애노드 하위층은 단일 애노드층 소성으로 소성된다. 캐소드 하위층은 단일 캐소드층 소성으로 소성된다. 바람직하게, 애노드 및 캐소드층 소성 단계는 개별적인 소성 단계이다. 이에 따라, 애노드 또는 캐소드 하위층 중 어느 하나가 먼저 증착되고, 건조되고, 이어 함께 소성된다. 이어, 애노드 또는 캐소드 하위층의 다른 것이 증착되고, 건조되고, 이어 함께 소성된다. 애노드 또는 캐소드 하위층 중 어느 하나가 먼저 증착되고, 건조되고 소성될 수도 있다.

[0012] 대안 실시예에서, 애노드 및 캐소드층 소성은 동일 단계에서 수행된다. 이 경우에, 건조된 애노드 및 캐소드 전극층을 포함하는 전해물은 노 내에 제공되고 애노드 및 캐소드는 동일 단계 동안 함께 소성된다.

[0013] 상기 실시예에서, 스크린 인쇄는 바람직한 하위층 증착 방법이다. 예를 들어, 스크린 인쇄는 높은 와이어 밀도를 갖는 캘린더 메시로 수행될 수 있다. 스크린 인쇄 방법에서, 애노드 및 캐소드 잉크는 바람직하게 스스로 편평화하며 80 내지 93 중량%의 비교적 높은 고형물 로딩(solid loading)을 갖는다. 높은 고형물 로딩을 갖는 적절한 유동성(rheology)이 특징인 이 잉크 형성 및 전기-촉매 입자 모폴로지는 매우 활성인 전기-촉매를 포함하는 매우 얇은 하위층을 가능하게 한다(즉, 스크린 인쇄). 이들 하위층이 고체 산화물 전해물에 소결될 때, 이들은 밀집된 전극, 예를 들어, 제한된 잔류 변형(residual strain)을 갖는 밀집된 애노드 전극을 형성한다.

[0014] 본 발명의 다른 실시예에서, 고체 산화물 연료 전지를 위한 애노드 전극은 애노드 상에 탄화수소 연료의 직접적인 내부 개질과 연료 고갈 상태 하에서 신뢰성 있는 동작이 될 수 있게 한다. 내부 개질 애노드는 선(pre)-개질기 또는 외부 개질기에 대한 필요성을 제거할 것이며, 이에 따라 비용을 현저하게 감소시킬 것이다. 고체 산화물 연료 전지(SOFC)는 캐소드 전극, 고체 산화물 전해물, 그리고 제1 부분이 전해물과 제2 부분 사이에 위치되게 제1 부분 및 제2 부분을 포함하는 애노드 전극을 포함한다. 애노드 전극은 니켈 함유 상(phase) 및 세라믹 상을 포함하는 서밋을 포함한다. 애노드 전극의 제1 부분은 니켈 함유 상 및 낮은 다공성과 애노드 전극의 제2 부분보다 낮은 니켈 함유 상 대 세라믹 상의 비를 갖는 세라믹 상을 포함하는 서밋이다. 애노드 전극의 두 부분은 개별적으로 증착되고 개별적으로 건조된 하위층으로부터 형성될 수 있고 이들은 이어 이전의 실시예에서 기술된 바와 같이 함께 소성된다.

[0015] 일 실시예에서, 제2 부분은 니켈(비-전기촉매 금속을 포함)보다 낮은 전기촉매 활동을 갖는 금속에 의해 매우 전기촉매적으로 활성인 니켈이 부분적으로 치환된 니켈 함유 상을 더 포함한다. 금속은 니켈 함유 상의 촉매 활동을 감소시키기 위해 바람직하긴 하나 반드시 니켈과 합금되는 것은 아닌 코발트(Co) 및/또는 구리(Cu)를 포함할 수 있다. 감소된 촉매 활동은 열-기계적 스트레스이 낮아지게 하며, 이것은 발명자가 낮은 애노드 박리 및 기계적 손상이 되게 하는 것으로 생각한다. 또한, 니켈 합금 서밋, 예를 들어, Ni-Co 합금 서밋과 같은 치환된 니켈 서밋은 기타 모든 다른 파라미터가 일정하게 유지되는 순수 Ni 서밋과 비교해서 낮은 전기촉매 활동을 나타낸다.

[0016] 본 발명의 실시예는 극도의 연료 고갈의 상태 하에서 비가역적으로 악화하지 않는 가역 SOFC(즉, SORFC) 및 비-가역 SOFC와 같은 고체 산화물 연료 전지를 위한 애노드 전극을 제공한다. 발명의 실시예는 애노드에 기계적 손상 없이 탄화수소 기반 연료의 내부 개질을 수행한다. 애노드 전극은 종래 기술의 Ni-YSZ 애노드에 비해 개선된 출력 효율 및 분극 손실을 나타낸다. 그러므로, 애노드는 연료 고갈의 상태들 하에서 연료 산화, 이온 및 전자 수송, 및 탄화수소 연료의 개질을 수행한다. 또한, 고갈 이벤트 후에, 발명의 실시예의 애노드 전극의 성능은 거의 영향을 받지 않으며, 애노드의 기계적 악화는 최소가 된다.

[0017] 본 발명의 일 실시예의 애노드 전극은 니켈 함유 상(즉, 니켈을 포함하는 금속 상) 및 세라믹 상을 포함하는 서밋이다. 니켈 함유 상은 바람직하게, 환원 상태에 니켈, 또는 환원 상태에 코발트 및/또는 구리와 같은 하나 이상의 추가 금속을 갖는 니켈을 함유한다. 이 상은 산화된 상태에 있을 때 금속 산화물을 형성한다. 이에 따라, 애노드 전극은 바람직하게 니켈 산화물을 니켈로 환원하기 위해 동작에 앞서 환원 분위기에서 어닐링된다. 니켈 함유 상은 필수로 니켈만으로 구성될 수 있고, 또는 니켈 외에 다른 금속(들)을 포함할 수도 있다. 예를 들어, 니켈 함유 상은 니켈의 합금, 및 코발트 또는 구리와 같은 추가 금속을 함유할 수 있다. 금속 상은 니켈이 니켈 산화물로 변환될 때 야기되는 스트레스를 감소시키기 위해서, 100 내지 400 나노미터와 같이, 500 나노미터 미만의 평균 그레인 크기를 갖는, 세라믹 상으로 바람직하게 미세하게 분포된다. 세라믹 상은 바람직하게 사마리아, 가돌리니아 또는 이트리아가 도핑된 세리아(즉, 세리아는 세리아에 포함될 때 산화물을 형성하는 Sm, Gd 및/또는 Y 도펀트 원소를 함유할 수 있다)와 같은 도핑된 세리아를 포함한다. 바람직하게, 도핑된 세리아 상 조성

은 $Ce_{(1-x)}A_xO_2$을 포함하고, A는 Sm, Gd, 또는 Y 중 적어도 하나를 포함하며, x는 0.1보다 크지만 0.4 미만이다. 예를 들어, x는 0.15 내지 0.3의 범위일 수 있고, 0.2와 같을 수 있다. 사마리아가 도핑된 세리아(SDC)가 바람직하다. 또한, 도핑된 세리아는 비-화학량론적일 수 있고, 각 하나의 금속 원자에 대해 2 초과 또는 2 미만의 산소 원자를 포함할 수 있다. 대안적으로, 세라믹 상은 다른 혼합된 이온 및 전기 전도성 상, 예를 들어, 페로브스카이트 세라믹 상(perovskite ceramic phase), 이를테면 (La, Sr)(Mn,Cr)O_3을 포함하고, 이는, LSM, 란탄 스트론튬 크로마이트, $(La_xSr_{1-x})(Mn_yCr_{1-y})O_3$을 포함하고, 이 식에서, $0.6 < x < 0.9$, $0.1 < y < 0.4$이며, 이를테면 $x = 0.8$, $y = 0.2$ 등이다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에서, 애노드 전극은 전극(즉, 전해물로부터 멀리 떨어져 면하는 "자유" 전극 표면)으로부터 먼 전극 표면 근처에 부분에서보다 전해물 근처에 부분에서 니켈 상을 덜 포함한다. 발명의 또 다른 실시예에서, 애노드 전극은 전극에서 먼 "자유" 전극 표면 근처에 부분에서보다 전해물 근처에 부분에서 다공성을 덜 포함한다. 발명의 또 다른 실시예에서, 애노드 전극은 전해물로부터 먼 전극 표면 근처에 부분에서, 추가 금속으로서, 이를테면 니켈과 합금된 Co 및/또는 Cu을 포함한다. 요망된다면, 추가 금속은 전해물(즉, 의도적으로 전혀 도입하지 않은 Cu 또는 Co, 그러나 가능한 비의도적 백그라운드 Co 또는 Cu 불순물 또는 확산 존재) 근처에 애노드의 부분으로부터 생략될 수도 있다. 바람직하게, 애노드 전극은 전해물 근처에 부분에서 더 적은 니켈과 더 적은 다공성과 전극에서 먼 부분에서 추가 금속을 포함한다.

[0019] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 고체 산화물 연료 전지(SOFC)(1)을 도시한 것이다. 전지(1)는 애노드 전극(3), 고체 산화물 전해물(5) 및 캐소드 전극(7)을 포함한다. 전해물(5)은 스칸디아 안정화 지르코니아(SSZ) 또는 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)과 같은 안정화된 지르코니아를 포함할 수 있다. 대안적으로, 전해물(5)은 도핑된 세리아와 같은 다른 이온 전도성 물질을 포함할 수 있다. 캐소드 전극(7)은 란탄 스트론튬 망가나이트(LSM)와 같은, 전기 전도성 페로브스카이트 물질과 같은 전기 전도성 물질을 포함할 수 있다. 란탄 스트론튬 휘코발트광(La,Sr)CoC_3, 란탄 스트론튬 코발트 페라이트 (La,Sr)(Co,Fe)O_3, 등, 또는 금속, 이를테면 Pt와 같은 기타 다른 전도성 페로브스카이트가 사용될 수도 있다. 일 실시예에서, 캐소드 전극(7)은, 이하 더 상세히 논의되는 바와 같이, 몇개의 개별적으로 증착된 하위층으로 구성된다. 이것은 종래 기술의 스크린 인쇄 방법에 의해 형성된 단일층 전극에 비해 캐소드 전극이 더 두꺼워지게 한다.

[0020] 도 1에 도시된 바와 같이, 애노드 전극(3)은 제1 부분(13)과 제2 부분(23)을 포함한다. 제1 부분(13)은 전해물(5)과 제2 부분(23) 사이에 위치한다. 위에 언급된 바와 같이, 바람직하게, 애노드 전극(13)의 제1 부분은 애노드 전극의 제2 부분(23)보다 낮은 니켈 함유 상 대 세라믹 상의 비를 포함한다. 또한, 바람직하게, 애노드 전극(13)의 제1 부분은 애노드 전극의 제2 부분(23)보다 낮은 다공성을 포함한다. 또한, 제2 부분(23)은 Co 또는 Cu와 같은 니켈과 합금된 추가 금속을 포함할 수 있다. 대안적으로, Cu 또는 Co는 애노드 전극에 Ni(예를 들어, 사전에 합금되지 않은)로부터 개별적으로 제공될 수도 있다. 이에 따라, 다공성 및 니켈 상 대 세라믹 상의 비는 전해물(5)에서 애노드 전극(3)의 대향 표면으로의 방향으로 애노드 전극(3)의 두께의 함수로서 증가한다. 제2 부분 내 추가 금속은 계단 함수이다. 제1 부분은 어떠한 추가 금속도 포함하지 않으며 제2 부분은 균일한 농도를 포함한다.

[0021] 예를 들어, 애노드 전극의 제1 부분(13)은 5 ~ 30 부피%의 다공성 및 1 내지 20 부피%의 니켈 상 함량을 포함할 수 있다. 애노드 전극의 제2 부분(23)은 31 내지 60 부피%의 다공성, 21 내지 60 부피%의 니켈 상 함량을 포함할 수 있다. 니켈 함유 상은 선택적으로 코발트 및/또는 구리, 및 나머지 니켈과 같은 5 ~ 30 원자%의 추가 금속과 같은 1 내지 50 원자%를 포함할 수 있다.

[0022] 일 실시예에서, 애노드 전극(3)의 제1 부분(13) 및 제2 부분(23)은 개별적 하위층을 포함한다. 이에 따라, 제1 영역(13)은 전해물(5)과 접촉하는 제1 하위층을 포함하며, 제2 영역(23)은 제1 하위층(13) 상에 위치한 제2 하위층을 포함한다. 제1 하위층(13)은 낮은 다공성과 제2 하위층(23)보다 낮은 니켈 대 도핑된 세리아 비를 포함한다. 제2 하위층(23)은, 위에 기술된 바와 같이, Co 또는 Cu와 같은 추가 금속을 포함할 수 있다.

[0023] 제1 하위층(13)은 1 내지 15 부피%의 니켈 함유 상, 5 내지 30 페센트 구멍(pore), 이를테면 5 내지 20 또는 15 내지 25 부피% 구멍을 포함할 수 있고, 나머지는 도핑된 세리아 상이다. 예를 들어, 1 내지 5 부피%의 니켈 함유 상, 5 내지 10 부피% 구멍을 포함할 수 있고, 나머지는 도핑된 세리아 상이다. 제2 하위층(23)은 20 내지 60 부피% 구멍, 이를테면 40 내지 50 퍼센트 구멍으로, 20 부피% 이상의 니켈 함유 상을 포함한다. 예를 들어, 이것은 30 내지 50 부피%의 니켈 함유 상(선택적으로 1 ~ 30 원자%, 이를테면 5 ~ 10 원자% Co 및/또는 Cu 및 나머지 Ni를 포함한다), 30 내지 50 부피% 구멍을 포함하며, 나머지는 도핑된 세리아 상이다. 제1

하위층(13)에서, 니켈 함유 상 대 도핑된 세리아 함유 상의 용적비는 1:8 내지 1:10, 예를 들어, 1:9의 범위일 수 있다. 제2 하위층(23)에서, 니켈 함유 상 대 도핑된 세리아 함유 상의 용적비는 3:1 내지 5:1, 예를 들어, 4:1의 범위일 수 있다. 제1 하위층(13)은 5 내지 25 중량% 니켈 함유 상, 이를테면 10 내지 20 중량% 니켈 함유 상, 및 75 내지 95 중량% 도핑된 세리아 함유 상, 이를테면 80 내지 90 중량% 도핑된 세리아 상을 포함할 수 있다. 제2 하위층(23)은 60 내지 85 중량% 니켈 함유 상, 이를테면 70 내지 75 중량% 니켈 함유 상, 및 15 내지 40 중량% 도핑된 세리아 함유 상, 이를테면 25 내지 30 중량% 도핑된 세리아 상을 포함할 수 있다. 니켈 내지 세라믹의 최적의 비는 최적의 애노드 성능을 위해 필요한 필수 전자 전도성, 이온 전도성, 다공성, 및 전기촉매 특성에 의해 결정된다.

[0024] 그래서, 애노드 전극(3)은 복수의 하위층을 포함하고, 각각은 조성, 구조 및 니켈 함량이 다양하다. 각 층은 대략 3 ~ 30 미크론 두께, 이를테면 5 ~ 10 미크론 두께이다. 바람직하게, 제1 하위층(13)은 3 ~ 6 미크론 두께이고, 제2 하위층(23)은 9 ~ 16 미크론의 총 두께에 대해 6 ~ 10 미크론이다. 전해물과 접촉하는 제1 하위층은 전해물로부터 더 멀리 떨어져 있는 하나 이상의 하위층보다 더 높은 밀도와 낮은 니켈 함량을 갖는다. 다공성 변화도(porosity gradient)는 전해물에 가까운 곳에서 약 5 ~ 15%부터 애노드 전극의 자유 표면에서 약 50%까지 증가한다. 전극에서 니켈 함량은 다공성과 유사한 방식으로 증가한다. 전해물로부터 더 멀리 떨어져 있는 제2 하위층은 선택적으로 니켈과 합금된 Co 또는 Cu와 같은 추가 금속을 갖는다.

[0025] 본 발명의 다른 실시예에서, 제1 영역(13) 및 제2 영역(23) 각각은 복수의 하위층을 포함할 수 있다. 예를 들어, 각 영역(13, 23)은 애노드 전극(3)이 총 4개의 하위층을 포함하도록, 2개의 하위층을 포함할 수 있다. 이 경우, 제1 영역(13)은 전해물과 접촉하는 제1 하위층과 제1 하위층 위에 위치한 제2 하위층을 포함하고, 제2 영역(23)은 제2 하위층 위에 위치한 제 3 하위층과 제 3 하위층 위에 위치한 제4 하위층을 포함한다. 이 구성에서, 애노드 전극의 다공성은 제1 하위층에서 제4 하위층으로 증가하고, 애노드 전극의 니켈상 함량은 제1 하위층에서 제4 하위층으로 증가한다. 즉, 전해물(5)과 접촉하는 하위층은 최저 다공성과 니켈상 함량을 가지며, 전해물로부터 가장 멀리 위치한 하위층은 가장 큰 다공성과 니켈상 함량(및 최저의 도핑된 세리아상 함량)을 포함한다.

[0026] 예를 들어, 전해물(5)에 가장 가까이 있는 제1 하위층은 1 내지 5 부피%의 니켈 함유상, 5 내지 15 부피% 구멍을 포함할 수 있고, 나머지는 도핑된 세리아상이다. 제2 하위층은 6 내지 20 부피%의 니켈 함유상, 20 내지 40 부피% 구멍을 포함할 수 있고, 나머지는 도핑된 세리아상이다. 제 3 하위층은 25 내지 35 부피%의 니켈 함유상, 30 내지 50 부피% 구멍을 포함할 수 있고, 나머지는 도핑된 세리아상이다. 전해물(5)로부터 가장 멀리 있는 제4 하위층은 35 내지 45 부피%의 니켈 함유상(선택적으로, 1 ~ 30 원자%, 이를테면 5 ~ 10 원자% Cu 및/또는 Co 및 나머지 Ni을 포함한다), 40 내지 60 부피% 구멍을 포함할 수 있고, 나머지는 도핑된 세리아상이다.

[0027] 연료 전지 스택은 흔히 편평한 요소, 튜브, 또는 기타 다른 기하구조 형태의 복수의 SOFC(1)로부터 형성된다. 연료 및 공기는 넓을 수 있는 전기화학적으로 활성인 표면에 제공되어야 한다. 도 4에 도시된 바와 같이, 연료 전지 스택의 한 가지 구성요소는 스택 내 개개의 전지를 분리하는 소위 가스 유동 세퍼레이터(편평한 스택 내 가스 유동 세퍼레이터 플레이트라고 한다)(9)이다. 가스 유동 세퍼레이터 플레이트는 스택 내 한 전지의 연료 전극{즉, 애노드(3)}으로 흐르는 탄화수소 연료와 같은 연료를 스택 내 인접 전지의 공기 전극{즉, 캐소드(7)}으로 흐르는 공기와 같은 옥시던트로부터 분리시킨다. 세퍼레이터(9)는 리브(rib)(10) 사이에 가스 유동 통로 또는 채널(8)을 포함한다. 흔히, 가스 유동 세퍼레이터 플레이트(9)는 한 전지의 연료 전극(3)을 인접 전지의 공기 전극(7)에 전기적으로 연결하는 상호연결로서도 사용된다. 이 경우에, 상호연결로서 작용하는 가스 유동 세퍼레이터 플레이트는 전기 전도성 물질로 만들어지거나 또는 포함한다. 니켈 접촉층과 같은 전기 전도성 접촉층은 애노드 전극과 상호연결 사이에 제공될 수 있다. 도 4는 하부에 SOFC(1)이 2개의 가스 세퍼레이터 플레이트(9) 사이에 위치한 것을 도시한 것이다.

[0028] 또한, 도 4는, 스택이 복수의 평면 또는 플레이트 형상의 연료 전지를 포함함을 도시하고 있으나, 연료 전지는 관형과 같은 기타 다른 구성을 가질 수 있다. 또한, 수직 방위의 스택이 도 4에 도시되었지만, 연료 전지는 수직과 수평 사이에 수평으로 또는 기타 임의의 다른 적절한 방향으로 적층될 수 있다.

[0029] 본 명세서에 사용된 바와 같이, "연료 전지 스택(fuel cell stack)"이라는 용어는, 공통의 연료 입구 및 배기 통로 또는 라이저(riser)를 공유하는 복수의 적층된 연료 전지를 의미한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "연료 전지 스택"은 전력 조절 장비 및 스택의 전력(즉, 전기) 출력에 연결되는 2개의 단부 플레이트를 포함하는 개별 전기 엔티티(entity)를 포함한다. 이에 따라, 몇몇 구성에서, 이러한 개별 전기 실체로부터 전기 파워 출력은 다른 스택으로부터 개별적으로 제어된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "연료 전지 스택"이라는 용

어는 또한, 개별 전기 실체의 부분을 포함한다. 예를 들어, 스택은 동일 단부 플레이트를 공유할 수 있다. 이 경우에, 스택은 컬럼(column)과 같은 개별 전기 실체를 공통으로 포함한다. 이 경우에, 두 스택으로부터 전기 전력 출력은 개별적으로 제어될 수 없다.

[0030] 도 1, 도 2, 및 도 3에 도시된 편평한 전해물 지지 SOFC(1)를 형성하는 방법은, 전해물에 인접한 애노드 전극의 제1 부분이 전해물로부터 멀리 위치한 애노드 전극의 제2 부분보다 낮은 다공성과 낮은 니켈 함유상 대 세라믹상의 비를 포함하도록, 편평한 고체 산화물 전해물(5)의 제1 면에 캐소드 전극(7)을 형성하는 단계와, 편평한 고체 산화물 전극의 제2 면에 서밋 애노드 전극(3)을 형성하는 단계를 포함한다. 애노드와 캐소드는 전해물의 서로 대향하는 면에 임의의 순서로 형성될 수 있다.

[0031] 도 1에 도시된 복수의 하위층을 포함하는 애노드 전극은 스크린 인쇄 방법 또는 기타 다른 적절한 방법에 의해 형성될 수 있다. 예를 들어, 낮은 다공성 및 낮은 니켈 함량을 포함하는 제1 하위층(13)은 전해물(5) 상에 스크린 인쇄될 수 있고, 이어서 제1 하위층(13) 상에 높은 다공성 및 높은 니켈 함량을 갖는 제2 하위층(23)을 스크린 인쇄한다. 상술한 바와 같이, 하위층(13)은 전해물(5) 상에 스크린 인쇄되고, 이어서 약 70℃와 같은 150℃ 미만의 온도에서 건조되며, 이어서 건조된 하위층(13) 상에 하위층(23)을 스크린 인쇄하고, 선택적으로 하위층(23)을 건조한 다음, 마지막으로 1000℃ 이상의 온도에서 하위층(13, 23) 모두를 소성한다.

[0032] 스크린 인쇄, 건조, 및 소성에 의해 애노드 및 캐소드 전극을 제조하는 비제한적인 예시적인 방법이 이제 기술될 것이다.

[0033] 스칸디아 안정화 지르코니아 전해물과 같은, 배어(bare) 플레이트 형상의 고체 산화물 전해물(5)은 언패키지되고 슬롯형 카세트(slotted cassette)(101)에 놓인다. 각 카세트는 개개의 전해물 기재(substrate)(5)를 워킹 빔 컨베이어(walking beam conveyor)(105) 상에 위치시키는 엘리베이터(103) 내에 설치된다. 워킹 빔 컨베이어는 공정 동안 기재를 최소 마모에 노출하면서, 전해물 기재(5)를 인쇄 툴 플레이트(107)로 운반한다. 전해물 기재를 워킹 빔 컨베이어의 단부로부터 툴 플레이트 상에 놓이도록 하기 위해 픽업 헤드(pick-up head)(109)가 사용될 수 있다. 픽업 헤드는 전해물 기재를 픽업하기 위해 베르누이 패드(Bernoulli pad) 또는 진공 포고 핀 어레이(vacuum pogo pin array)로 구성될 수 있다.

[0034] 스크린 인쇄 사이클은 일단 픽업 헤드(109)가 전해물 기재(5)를 툴 플레이트(107) 상에 하강시키면서 시작된다. 먼저, 다중 스너거 정렬 핀(multiple snugger alignment pin)(111)은 기재(5)를 향해 안쪽으로 넘어뜨린다. 핀은 고정될 수 있고/있거나 가압될 수 있다. 결합된 안쪽 이동으로, 기재가 미리결정된 정렬 위치에 위치한다. 스너거 핀 사이에서 기재(5)가 움직이지 않도록 하기 위해 소량의 툴 플레이트(107) 진공이 이용된다. 일단 기재가 위치하면, 홀드다운 진공이 인가되고, 모든 스너거 핀(111)은 작업 영역으로부터 철회되고 이로부터 떨어진다. 이후, 툴 플레이트(107) 캐리지(113)는 메시 스크린(mesh screen)(115){예를 들어, 높은 와이어 밀도를 갖는 캘린더 메시(calendared mesh)} 아래에서 왕복하며 인쇄 사이클이 시작된다. 인쇄 사이클은 80 내지 93 중량%의 비교적 높은 고형물 로딩을 갖는 잉크와 같은 스크린 인쇄에 적합한 잉크, 및 증착된 잉크 이미지 및 잉크 증착 특징을 정의하는 스크린 툴링을 사용하는 스크린 인쇄 공정을 포함한다.

[0035] 원하는 층 증착 두께와 품질을 이루기 위해 각종 공정 파라미터가 조절될 수 있다. 인쇄 세팅을 조절함으로써 미세 조절이 행해질 수 있고 스크린 인쇄 공정에서 스크린 구성을 조절함으로써 코스(course) 조절이 행해질 수 있다.

[0036] 다른 실시예에서, 인쇄 단계 전에 스크린 상에 잉크가 분배될 수 있고, 이에 따라 스크린 상에 잉크가 건조되기 전에 외부 환경에 노출되는 시간을 감소시킨다. 이것은 공정의 안정성을 증가시키며 잉크의 점도는 건조에 기인하여 변하지 않는다. 이 공정은 또한 오염을 감소 또는 제거하며 잉크 낭비를 감소시킨다.

[0037] 전극 스크린 인쇄 사이클이 완료된 후에, 전해물 기재(5)는 툴 플레이트(107)로부터 수작업으로 또는 픽업 헤드(109)와 같은 임의의 적합한 기계 또는 디바이스에 의해 리프트 오프된다. 툴 플레이트는 다음 기재를 받기 위해 자신의 홈 위치로 되돌아간다. 이전에 인쇄된 기재(5)는 컨베이어(117) 아래로 소정의 픽업 위치까지 운반된다. 로봇식 픽업 헤드와 같은 또 다른 픽업 헤드(119)는 하강하여 2개 이상의 클리트(cleat)로 기재를 둘러싼다. 클리트는 기재에 칩핑(chipping) 또는 손상을 최소화하기 위해 기재에 압력을 가하지 않는다. 픽업 헤드는 상승하여 중력의 힘으로 기재를 고정한다. 이어서, 헤드는 전해물 기재를 건조기 벨트(121)까지 운반하여 기재를 건조기 벨트 상에 내려놓는다.

[0038] 임의의 적합한 건조기가 사용될 수 있다. 예를 들어, 건조기(120)는 직물 스테인리스강 벨트 또는 하나 이상의 적외선 가열 램프(125)에 의해 가열된 적외선 가열 영역(123)을 통과하는 기타 다른 적합한 컨베이어 벨트와 같

은 건조기 컨베이어 벨트(121)를 포함할 수 있다. 전해물 기재(5)는 벨트(121)에 의해 가열 영역(123)까지 운반되어 가열 램프(들)(125)에 의해 가열 영역에서 가열된다. 가열 공정 동안, 일정 비율의 잉크 유기물(organics)이 전극(들)으로부터 방출되고, 이는 추후 가공처리를 위한 기재를 제조한다.

[0039] 벨트(121)는 가열 영역을 통해 기재를 옮기는 동안 연속하여 이동하는 상태에 있을 수 있다. 대안적으로, 벨트(121)은 기재를 가열 영역까지 운반하고, 이어서 기재가 가열되는 동안 멈추고, 이어서 가열을 완료한 후 기재를 가열 영역으로부터 이동시킬 수 있다. 필요하면, 건조기는 2개 이상의 벨트 및/또는 2개 이상의 가열 영역을 포함할 수 있다. 2개 이상의 벨트(121)의 경우에, 픽업 헤드(119)는 기재를 직렬이 아니라 병렬로 건조하기 위해 기재를 서로 다른 벨트 위에 차례로 놓기 위해 조작자 또는 제어 시스템에 의해 미리 프로그램되거나 제어될 수 있다.

[0040] 다음으로, 건조된 전해물(5) 기재는 수작업으로 또는 기계에 의해 건조기(120)로부터 제거된다. 임의의 적합한 기계가 사용될 수도 있다. 예를 들어, 구성된 포고 핀을 갖는 로봇식 베르누이 패드 또는 진공 픽업 헤드(127)가 건조기 출구 근처에 위치할 수 있다. 패드 또는 헤드는 기재를 건조기 벨트로부터 제거하고 이를 워킹 빔 컨베이어(129) 상에 놓는다. 워킹 빔 컨베이어는 기재를 출구 엘리베이터(131)까지 운반하고, 이어 기재(5)를 이후 가공을 위해 카세트(133) 내에 적재한다.

[0041] 위에 기술된 애노드 전극과 같은 2 이상의 하위층을 포함하는 전극을 위해서, 이들 하위층은 개별적으로 인쇄되고 낮은 온도에서 건조되게 하고 이어서 이들은 단일 애노드층 소성으로 소성된다. 이에 따라, 위에 기술된 바와 같이, 제1 애노드 하위층이 전해물 기재 상에 인쇄되고 건조기 내에서 건조된 후에, 전해물은 제2 애노드 하위층을 제1 애노드 하위층 상에 증착하기 위해 건조기로부터 스크린 인쇄부로 되돌아 간다. 제2 애노드 하위층이 제1 하위층 상에 증착되고 건조기에서 건조된 후에, 전해물 기재는 건조기를 노에 제공되고 여기에서 복수의 애노드 하위층은 건조 온도보다 적어도 3배 높은 온도에서 한 소성 단계에서 함께 소성된다. 예를 들어, 건조 단계는, 150℃ 미만, 이를테면 50 내지 100℃, 예를 들어, 70 내지 80℃의 온도에서 행해질 수 있다. 소성은 1100℃ 내지 1400℃와 같은, 1000℃보다 높은 온도에서 행해질 수도 있다.

[0042] 대안 실시예에서, 애노드 또는 캐소드 하위층은 건조 공정을 진행함이 없이 상호 인쇄된다. 이 "웻-온-웻(wet-on-wet)" 공정에서, 제1 하위층은 전해물 상에 스크린 인쇄되고, 이어서 제2 하위층을 동일한 전극의 습식 제1 하위층 상에 스크린 인쇄하고, 이어 이 전극의 습식 하위층을 소성하거나, 건조 및 소성한다. 예를 들어, 두 애노드 하위층(13, 23)은 제1 및 제2 애노드 하위층(13, 23)의 증착 사이에 증간 건조 단계 없이 전해물(5) 상에 증착될 수 있다. 이 경우에, 제1 하위층이 여전히 습식 상태인 동안에 제1 애노드 하위층(13)은 전해물 상에 증착되고(예를 들어, 스크린 인쇄되고), 제2 애노드 하위층(23)은 습식 제1 하위층(13) 상에 증착된다(예를 들어, 스크린 인쇄된다). 이어서 두 하위층(13, 23)은 건조되고 소성되거나 건조 없이 소성될 수도 있다. 바람직하게, 제1 하위층(13)의 스크린 인쇄 동안 사용된 제1 하위층(13) 잉크는 제2 하위층(23)의 스크린 인쇄 동안 사용된 제2 하위층(23)보다 높은 점도를 갖는다. 제1 하위층 잉크는 제2 하위층 잉크 밀도보다 10% 내지 200% 높은 점도를 가질 수도 있다. 이 방법은 공정 처리량을 증가시키고 애노드의 산화환원(redox) 행동을 개선하여, 두 개의 하위층 사이에 개별 경계를 제거한다. 예를 들어, 애노드(3)의 하부 부분{즉, 전해물(5)에 가까운 하위층(13)에 대응하는 애노드(3)의 부분}은 애노드(3){즉, 전해물(5)로부터 먼 하위층(23)에 대응하는 애노드(3)의 부분}의 상부 부분에 비해 더 적은 니켈 및 더 많은 세리아 상을 가질 수 있다. 그러나, 하위층(13, 23) 사이에 개별 경계를 갖는 것보다, 중간 함량의 니켈 및 세리아 상(즉 하부 부분에서보다 더 많은 니켈을 가지며 애노드의 상부 부분에서보다는 더 적은 니켈을 갖는)을 갖는 확산 계면이 애노드의 상부 및 하부 부분 사이에 위치한다.

[0043] 앞에서 논의된 바와 같이, 인쇄 및 건조 공정 후에, 전해물 기재의 번 아웃 및 소결을 포함하는, "소성"이라고 하는 열 공정이 각 기재에 가해진다. 소성(즉, 번 아웃과 소결 모두는 동일 노 내에서 수행될 수 있음)을 위해 높은 온도 노가 사용될 수도 있다.

[0044] 애노드 및 캐소드 전극 소성 단계 동안 다른 방식으로 전해물 기재가 노 내에 적재될 수도 있다. 먼저 소성되는 전극을 위해서, 기재는 스택에 면 대 면으로 적층되고, 이어서 노 안에 놓인다. 두 번째로 소성되는 전극을 위해서, 각 기재는 인접 기재를 접촉함이 없이 노 안에 놓일 수 있다. 예를 들어, 기재는 하나 이상의 세라믹 지지체, 프레임 또는 보트 내에 삽입되고, 이어서 이들은 노 내에 삽입된다.

[0045] 예를 들어, 먼저 애노드가 증착되고 소성된 후에 캐소드를 증착하고 소성하는 연료 전지에서, 다음 공정이 사용될 수 있다. 복수의 편평한(예를 들어, 플레이트 형상의) 고체 산화물 전해물 각각은 제1 주 면과 제2 주 면을 갖는다. 제1 전극은 복수의 편평한 고체 산화물 전해물 각각의 제1 주 면에 형성된다. 제1 전극은 위에 이중 스

크린 인쇄 방법에 의해서 또는 기타 어떤 다른 적합한 방법에 의해 형성될 수 있다. 스택 내 인접한 전해물의 각 쌍의 제1 전극을 포함하는 제1 주 면이 서로 면하도록, 복수의 고체 산화물 전해물이 스택에 적층된다. 이에 따라, 스택 내 상부 및 하부 전해물을 제외하고, 스택 내 각 쌍의 인접 전해물의 제2 주 면이 스택 내 인접 전해물의 제2 주 면에 면한다. 이어서 스택은 소성된다. 바람직하게, 소성 단계 동안 스택 내 각 전해물의 제2 주 면은 전극은 없으며 스택 내 인접 전해물의 각 쌍의 제1 전극을 포함하는 제1 주 면은 소성 단계 동안 서로 접촉한다.

[0046] 예를 들어, 애노드 전극 소성을 위해서, 연료 전지(예를 들어, 인쇄된 애노드를 갖는 전해물 기재)는 스택 내 서로 접촉하여 적층될 수 있다. 전지는 교번하여 면 대 면의 방위로 놓여질 수 있다. 즉, 한 쌍의 인접한 전지의 애노드 전극은 서로 접촉하여 놓이고, 2개의 다른 인접한 전지의 비-인쇄된 캐소드 면은 전지의 쌍의 비-인쇄된 캐소드 면과 접촉한다. 이에 따라, 애노드 인쇄된 전해물 기재는 인쇄된 표면이 서로 면하여 놓인다. 후속되는 기재는 유닛으로서 함께 가공되는 기재의 "팩" 또는 스택을 생성하기 위해 동일한 방식으로 적층된다. 각 팩은 선반 상에 놓인다. 제약(constrained) 소결이라고 하는 상태를 생성하기 위해 세라믹 블록 또는 리드와 같은 웨이트가 상부 상에 놓인다. 일단 선반이 완전히 채워지면, 후속 세라믹 블록 및 선반이 수직으로 놓여서 두 번째 단(tier)을 생성한다. 일단, 두 번째 단이 채워지면, 후속 단이 노의 용량(capacity) 안에 쌓인다. 이어서, 노 소성 프로그램(즉, 온도-시간 스케줄)이 개시되어 애노드 소성 공정을 완료한다. 전지의 큰 스택은 이러한 식으로 소성될 수 있기 때문에, 노 처리량은 높게 유지된다. 2개의 서로 다른 잉크 형성물 및 인쇄 조건으로 형성된 애노드 및 캐소드 전극을 갖는 전지 구조물은 2층 인쇄 기재를 쌍으로 면 대 면으로 적층될 수 있도록 하여 소결 동안 결합을 방지한다.

[0047] 바람직하게, 애노드와 캐소드층 소성 단계는 개별 소성 단계이다. 이에 따라, 애노드 하위층이 증착되고, 건조되고, 이어서 함께 소성된 후, 전해물 기재는 뒤집히고 인쇄부로 되돌아간다. 인쇄부에서, 이하 기술되는 바와 같이 하나 이상의 캐소드 하위층이 증착되고, 건조되고, 이어서 함께 소성된다.

[0048] 캐소드 전극 소성을 위해서, 전지(예를 들어, 전해물 기재, 바람직하게 한 면에 인쇄된 소성된 애노드 및 다른 면에 인쇄된 소성되지 않은 캐소드를 갖는)는 세라믹 지지체, 프레임 또는 보트("고정물"이라 함) 내에 유지된다. 이들 세라믹 고정물은 각 전지를 인접한 전지로부터 이격하고 적소에 유지한다. 고정물은 부품에 캠버(camber)를 일으키는 것을 피하기 위해서 소성 동안 전지의 육안적인 변형을 방지한다. 세라믹 고정물은 고 순도 알루미나(예를 들어, 99.9% 순도) 또는 기타 다른 적합한 물질로부터 만들어질 수 있다.

[0049] 다른 실시예에서, 애노드 및 캐소드층 소성은 동일 단계에서 수행된다. 이 경우에, 건조된 애노드 및 캐소드 전극층을 포함하는 전해물 기재는 노 내에 제공되고, 애노드 및 캐소드는 동일 단계 동안 함께 소성된다. 함께 소성하는 것은 각 면이 개별 소결되는 전지의 캠버를 보상한다. 함께 소성하는 것은 각 개개의 전지를 지지하고 인접한 전지를 서로 분리시키기 위한 세라믹 고정물을 사용함이 없이, 서로 접촉하여 적층되는(예를 들어, 제1 전지의 애노드는 인접한 제2 전지의 애노드와 접촉하고, 제1 전지의 캐소드는 인접한 제 3 전지의 캐소드와 접촉한다) 양 면에 인쇄되는 전지에 수행될 수 있다.

[0050] 다른 대안 실시예에서, 캐소드 전극은 모두가 연료 전지 스택에 놓이기 전에 소결되지 않는다. 이 실시예에서, 애노드층 또는 하위층은 전해물 상에 인쇄되고, 건조되고, 소결된다. 이어서, 캐소드층 또는 하위층은 전해물 상에 인쇄되고, 건조되지만, 하나의 고체 산화물 연료 전지를 완성하기 위해 소결되지 않는다. 이어서, 건조되었지만 비-소결된 캐소드를 갖는 고체 산화물 연료 전지는 인접 연료 전지가 전도성(예를 들어, 금속) 상호연결/가스 세퍼레이터 플레이트에 의해 분리되고 유리 또는 유리 세라믹 시일에 의해 시일링된 고체 산화물 연료 전지 스택에 놓인다. 이어서, 유리 또는 유리 세라믹 시일을 소결하기 위해 전체 스택이 소결된다. 스택의 모든 전지에 캐소드 전극의 소결은 스택 내 시일이 소결될 때와 동시에 일어난다. 이에 따라, 이 실시예에서, 고체 산화물 연료 전지 스택(SOFC와 상호연결을 포함)에서 두 개의 시일과, 비-소성 및 비-소결된 캐소드 전극은 동일 단계에서 소결된다.

[0051] 노 소성 온도 세팅은 노가 변동 없는 온도 램프 레이트로 유지되고, 인쇄되고 건조된 잉크로부터 번 아웃하기 시작하였던 온도에서 온도를 서서히 증가시키거나 서서히 감소시키는 제1 기간 또는 단계를 포함할 수 있다. 이 제1 단계의 길이는 바인더가 완전히 번 아웃되게 하는 길이이다. 이어서, 노 온도는 전극 소결이 일어나는 제2 기간 또는 단계 동안 제2의 더 높은 소결 온도까지 증가된다. 소성 온도 프로파일은 전극 잉크 바인더를 번 아웃하기 충분한 시간 동안 제1 온도에서 기재를 가열하고, 이어서 전극을 소결하기에 충분한 기간 동안 제1 온도보다 높은 제2 온도에서 기재를 가열하는 것을 포함할 수 있다. 소성은 1000℃보다 높은 온도, 이를테면 1100℃ 내지 1400℃에서 수행될 수 있다. 애노드 및 캐소드 전극 층은 1100 내지 1200℃에서 번 아웃될 수 있고 1300℃

미만의 온도, 이를테면 1200 내지 1300℃에서 소결되어, 이에 따라 노의 비용을 감소시킬 수 있다.

[0052] 바람직하게, 완전한 바인더 번 아웃을 보증하기 위해서 애노드 및 캐소드 소성 동안 대류 노 가공처리가 이용된다. 대류 노 가공처리는 바인더 오프-가스 종(binder off-gassed species)을 산화 및 제거하기 위해 충분한 공기 흐름이 있도록 한다. 대안 실시예에서, 공정 유효성 및 처리량을 개선하기 위해서 애노드 및/또는 캐소드 소성의 바인더 번 아웃 단계 동안 산소 농후 공기{즉, 분위기가 대기(atmospheric air)보다 더 높은 산소 농도를 포함하게 공기에 추가되는 산소}, 순수 산소 또는 다른 활성의 산화 분위기가 이용될 수 있다. 소성의 소결 단계는 대기 또는 불활성 분위기(예를 들어, 질소 분위기)에서 수행될 수 있다. 이에 따라, 이 실시예에서, 제2 소결 소성 단계 또는 단계보다 높은 산소 함량을 포함하는 분위기에서 제1 번 아웃 소성 단계 또는 단계가 수행된다.

[0053] Ni-Co 합금을 사용한 애노드의 제조는 먼저 필요한 화학량론으로 $Ni_{1-x}Co_xO$ 분말을 합성하고, 이를 원하는 양의 SDC 분말과 혼합으로써 달성될 수 있다. 예를 들어, $0.05 \leq x \leq 0.3$이다. 애노드 제조를 위해서, 임의의 적합한 잉크 처리(즉, 분말을 잉크 용매와 혼합), 잉크 증착, 이를테면 위에 기술된 스크린 인쇄, 및 소성/소결 단계, 이를테면 위에 기술된 것이 사용될 수 있다. 애노드 환원 동안, $Ni_{1-x}Co_xO$/SDC 합성물은 Ni-Co/SDC 서밋 및 다공성으로 환원한다. 대안적으로, Ni-Co 합금(즉, 금속 산화물이 아니라 금속 합금)은 분말 형태로 생성되고, SDC와 혼합되고, 증착되고, 환원 분위기에서 소결되어 다른 마세구조와 조성적으로 유사한 애노드를 생성할 수 있다. Co 대신에 또는 이에 더하여 Cu와 같은 다른 합금 원소가 사용될 수도 있다. 마찬가지로, SDC 대신에 또는 이에 더하여 GDC 등과 같은 기타 다른 세라믹 물질이 사용될 수도 있다.

[0054] 도 5a와 도 5b는 이미지의 상부에서 캐소드로부터 하부에서 애노드로 배향된 SOFC의 스캐닝 전자 마이크로스코피 이미지를 도시한다. 이미지에서 맨 위에 층은 캐소드 전극(7)이다. 다음 층은 전해물 층(5)이다. 하부 층은 애노드(3)이다. 애노드는 2개의 하위층(13, 23)으로 구성된다. SEM 이미지는 비-개질된 탄화수소 연료를 사용한 연료 고갈의 상태에서 동작 후에 애노드 하위층의 상태를 보여준다.

[0055] 도 5a는 비교예에 따라 제조된 SOFC의 이미지를 도시한다. 비교예의 SOFC는 전체를 본 명세서에 참조로 포함하고, 2007년 10월 10일에 출원된 미국 출원번호 제11/907,204호에 기술되어 있다. 비교예의 SOFC는 상위 하위층(23) 내에 Cu 또는 Co이 없다. 비교예의 SOFC는 적절한 성능을 나타낸다. 그러나, 이미지는 여러 균열의 증거를 보여준다.

[0056] 도 5b는 발명의 예에 따라 제조된 SOFC의 이미지를 도시한 것이다. 발명의 애노드는 비교예의 약 30 미크론 두께의 애노드보다, 예를 들어 약 9 ~ 16 미크론 더 얇다. 또한, 애노드는 상위 하위층에 니켈을 치환한 코발트를 포함한다. 발명의 일례의 애노드는 균열, 박리 또는 더스팅과 같은 어떠한 구조적 또는 기계적 파손의 증거도 보여주지 않는다. 특별한 이론에 의해 구속되기를 원함이 없이, 발명자는 이러한 변화를 니켈 상에 Co의 첨가로 Ni-Co 합금을 형성하는 것에 기인한다. 감소된 Ni 농도는 애노드의 표면 상에서 촉매 활동을 감소시켜 개질 반응이 애노드의 리딩 에지로 국한되는 것이 아니라 개질 반응이 애노드의 표면에 걸쳐 퍼지는 것으로 여겨진다. 반응은 전파(dispersed)되기 때문에, 열-기계적 스트레스는 현저하게 감소된다. 그러므로, 본 발명의 예의 애노드는 비교예의 셀에 비해 손상을 덜 받거나 전혀 받지 않는다.

[0057] 도 6은 기계 하중 테스트의 결과를 도시한다. 테스트는 애노드만을 갖는 전지의 4개 지점 굽힘 시험으로 구성되었다. 그래프는 본 발명의 예(선 "INV")뿐만 아니라, 비교예(선 "COMP")에 대한 결과를 작성한다. 비교예의 결과의 플롯은 0.16943의 표준 편차를 갖는 1.369 kgf의 평균 기계 하중을 나타낸다. 본 발명의 예로부터 데이터의 플롯은 0.06952의 표준 편차를 갖는 1.435 kgf의 평균 기계 하중을 보여준다. 두 유형의 전지가 허용 가능한 결과를 보였지만, 본 발명의 예의 전지는 이들의 파손 하중에서 언제든 일관된 결과를 보인 반면, 비교예 전지는 많은 아웃라이어 및 일반적으로 비일관된 행동을 보였다. 본 발명의 예의 전지는 일관성뿐만 아니라, 파손에 대한 더 높은 평균 하중을 갖는데, 이것은 전해물과 전극 사이에 계면이 비교예 전지에서 더 나음을 나타내는 것이다. 이것은 본 발명의 예의 애노드의 균열이 덜하거나 전혀 없는 것에 기인할 수 있다.

[0058] 도 7은 비교예 및 본 발명의 예에 따라 여러 개의 연료 전지 스택에 대해 30amp 동작에서 중앙 전압 컴플라이언스(median voltage compliance) 결과의 플롯을 도시한다. 시험된 하나의 스택은 비교예에 따라 제조된 일부 전지와 본 발명의 예에 따라 제조된 기타 전지를 포함하였다. 데이터는 동작 조건 하에서 수명의 시작에서 스택에 대한 출력 전압 전위 대 온도의 특징을 기술한다. 출력 전위는, 1.9의 스팀 대 메탄(예를 들어, 탄소) 비와 90%의 연료 이용으로, 온도가 770℃에서 850℃로 변화했을 때 측정되었다. 결과는, 본 발명에 대해 더 높은 출력 전위를 보였으며(이를테면 약 60mV 더 높은 전위), 이에 따라 비교예의 충분한 결과와 비교해서 향상된 결과를

제공한다. 770℃에서 비교예 데이터는 어떤 코킹(coking)의 증거를 나타내는데, 이것은 동일 온도에서 본 발명의 예에서는 관찰되지 않는다.

[0059] 도 8은, 75%의 연료 사용 및 850℃에서 동작한 200 시간 후에 본 발명의 예와 비교예 모두에 따른 전지를 포함하는 25개 전지 스택에 대한 출력 전압의 그래프이다. 원으로 표시한 데이터 점은 동작 200 시간 후 본 발명의 예의 전지에 대한 출력 전압 결과를 나타낸다. 원이 아닌 데이터 점은 동작 200 시간 후 비교예의 전지에 대한 출력 전압 결과를 나타낸다. 발명의 전지는 모두 비교예의 스택보다 동작 후에 낮은 정도의 출력 전위 저하를 보여준다.

[0060] 도 9는, 750 및 800℃에서 본 발명의 예의 Ni-Co 합금(10 원자% Co, 90 원자% Ni)과 비교예의 순수한 니켈에 대한 메탄 변환 대 천연 가스의 질량 유속(분당 표준 리터)의 그래프이다. 도면에서 알 수 있는 바와 같이, 순수한 Ni의 전기촉매 개질 변환은, 금속과 세라믹의 부피 분율(volume fraction)이 2개의 제2 층(23)에 대해 동일한 Ni-Co 합금에 비해 더 높다. 질량 유속이 더 클수록, 촉매는 더 효율적으로 모든 메탄을 개질해야 한다. Ni-Co 촉매는, 메탄이 보다 낮은 질량 유속에서 검출되기 때문에, 더 느린 촉매 반응을 제공한다.

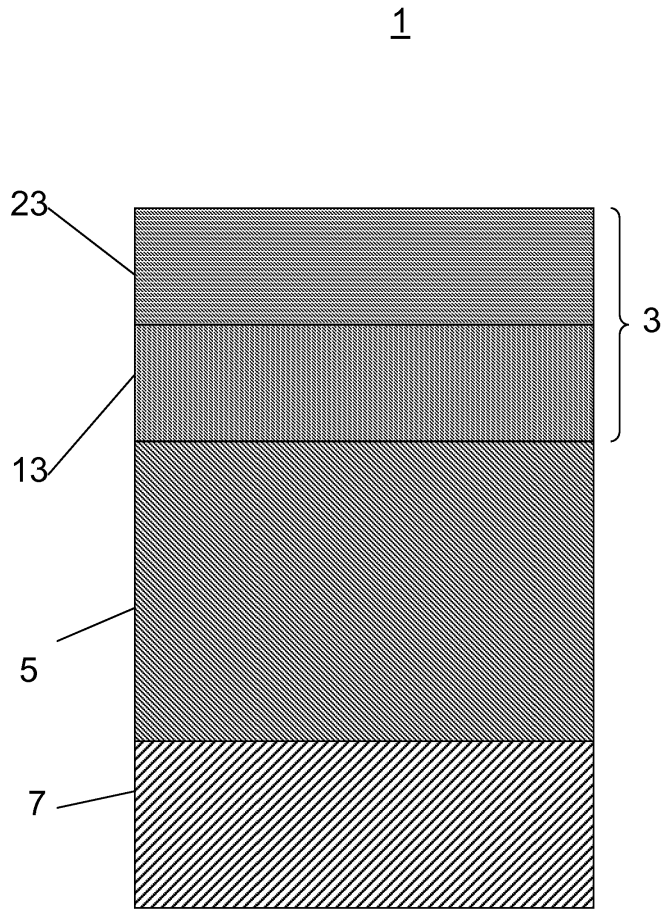
[0061] 애노드 전극은 전해물과의 3상 경계에 도핑된 세리아 상 농후 계면(doped ceria phase rich interface), 및 전해물{즉, 상호연결(9)에 면하는 애노드(3)의 표면}에서 떨어진 애노드 전극의 "자유" 표면에 인접한 니켈 농후 상 영역을 포함한다. 특정 이론에 의해 제한되는 것을 바라지 않으면, 본 발명자는, 매우 높은 연료 이용의 상태에서 본 발명의 실시예의 애노드 전극의 보다 큰 안정성이 주로 3상 경계에서 세리아 농후 계면의 존재 때문인 것으로 생각한다. 도핑된 세리아의 혼합된 이온 및 전기 전도 성질은 전해물을 통한 산소 이온 플럭스에 대한 버퍼로 작용하여, 니켈이 니켈 산화물로 빠르게 변환되는 것을 완화한다. 전극/전해물의 기계적 손상이 회피되고 정규 동작 조건 확정시, 애노드에서 최소한의 분극 변화(polarization change)가 관찰된다. 세리아계 세라믹은 니켈보다 낮은 전자 전도성을 갖기 때문에, 소량의 니켈의 존재는 연료 고갈 상태에서 기계적 안정성에 대한 어떠한 악영향도 없이 제1 하위층(들)의 전도성을 개선한다.

[0062] 애노드 전극은 전해물로부터 먼 니켈 합금의 금속 농후 영역을 더 포함한다. 본 발명자는, 니켈 농도의 감소가 리딩 에지에서 떨어진 애노드의 활성 영역을 개질하는 스팀을 분산시킬 것으로 생각한다. 니켈은 이러한 강한 전기촉매성이기 때문에, 높은 Ni 농도는 대다수의 개질이 애노드의 길이의 몇 센티미터 내에서(즉, 탄화수소 연료가 애노드와 상호연결 사이의 애노드 공간에 들어가는 리딩 에지에서) 일어나는 것으로 생각된다. 매우 흡열성인 스팀 개질의 상승된 농도는 열-기계적 응력과 애노드 박리를 일으킨다. Ni 촉매를 전체 상위 애노드 하위층에서 Cu 및/또는 Co와 같은 덜한 촉매 또는 비-촉매 금속으로 대체함으로써 Ni 촉매를 부분적으로 비활성화하는 것은 연료 입구부터 출구까지 애노드 표면의 전체 길이(즉, 영역)에서 개질 반응이 얼아날 수 있도록 하고, 높은 온도 변화도(temperature gradient)를 감소시킨다. 감소된 온도 변화도는 전지의 리딩 에지에서 더 낮은 열-기계적 응력을 일으켜서, 애노드 박리 및 파손 메커니즘의 원인을 최소화한다. 또한, 이것은 더스팅 및 Ni 카바이드 형성을 낮춘다. 또한, SDC와 같은 애노드의 도핑된 세리아 세라믹 상은 전기촉매적으로 활성이기 때문에, 애노드의 총 촉매 활동은 크게 감소되지 않는다.

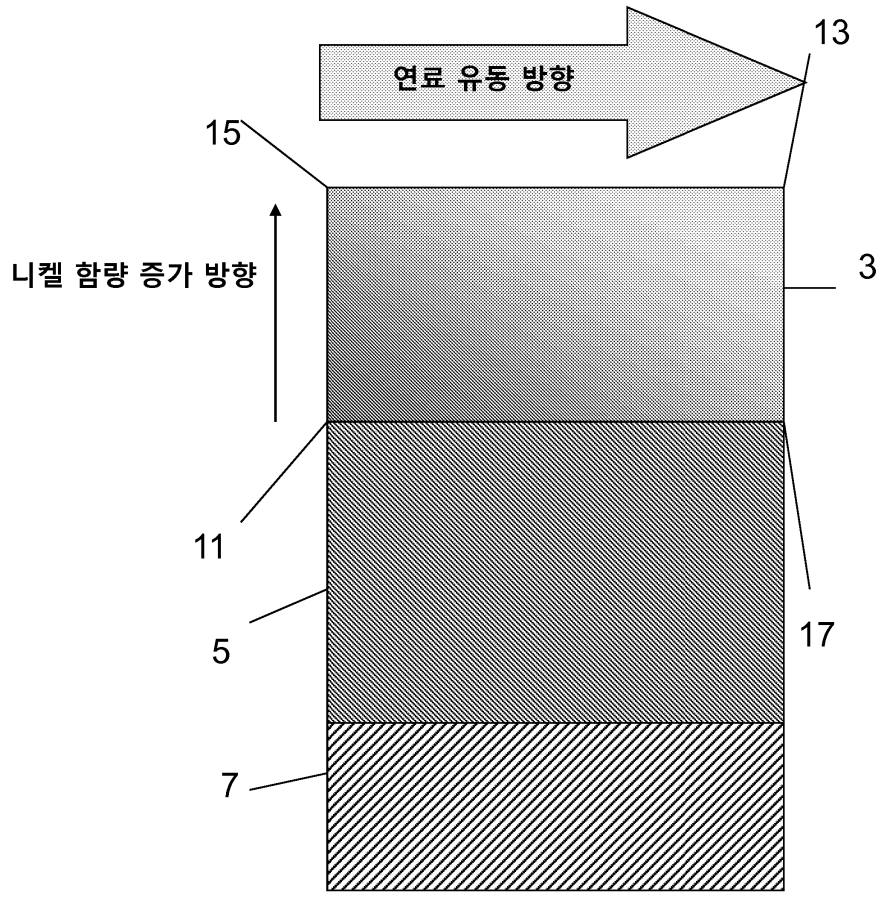
[0063] 본 발명의 상기 설명은 예시와 설명을 위해 제공되었다. 총망라하거나 본 발명을 개시된 정확한 형태로 제한하는 것은 의도되지 않고, 수정예와 변형예는 상기 교시에 비추어 가능하고 또는 본 발명을 실행하여 얻어질 수 있다. 설명은 본 발명의 원리와 그 실제 적용을 설명하기 위해 선택되었다. 본 발명의 범위는 첨부된 청구항과 그 동등물에 의해 한정되는 것으로 의도된다.

도면

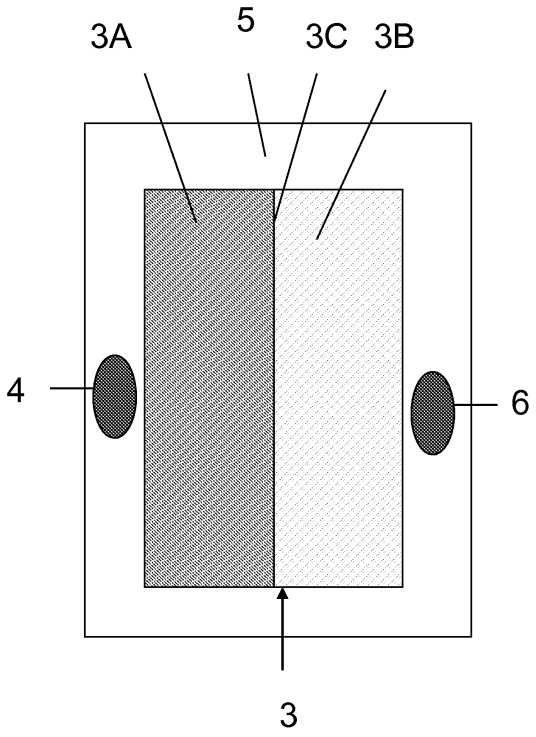
도면1



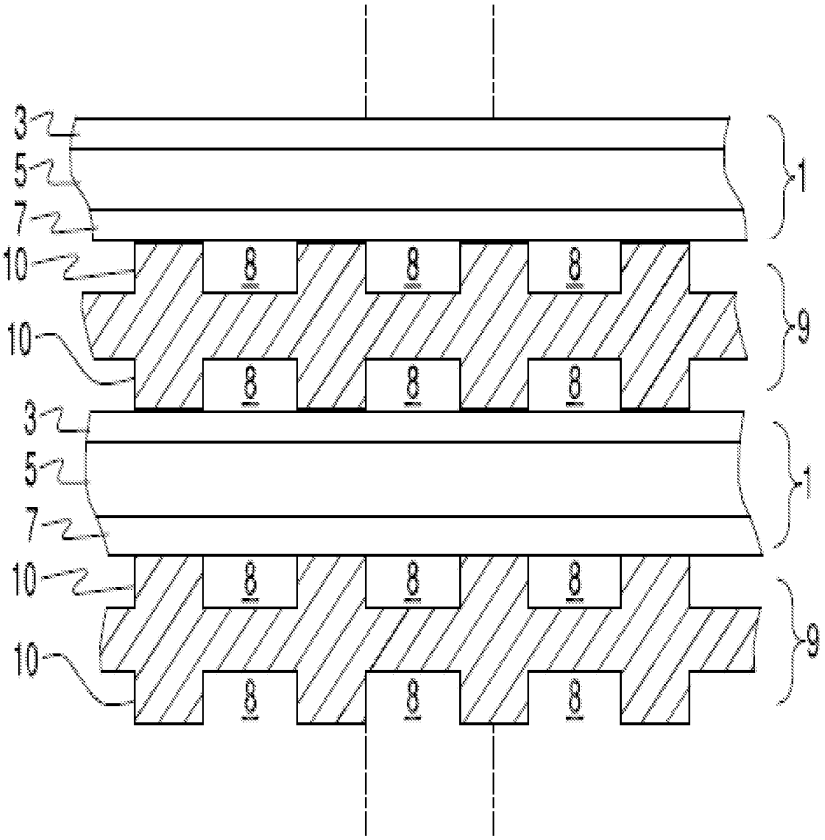
도면2



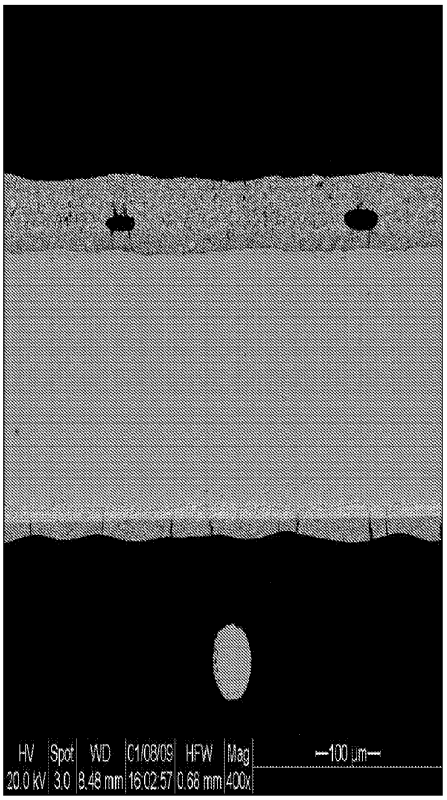
도면3



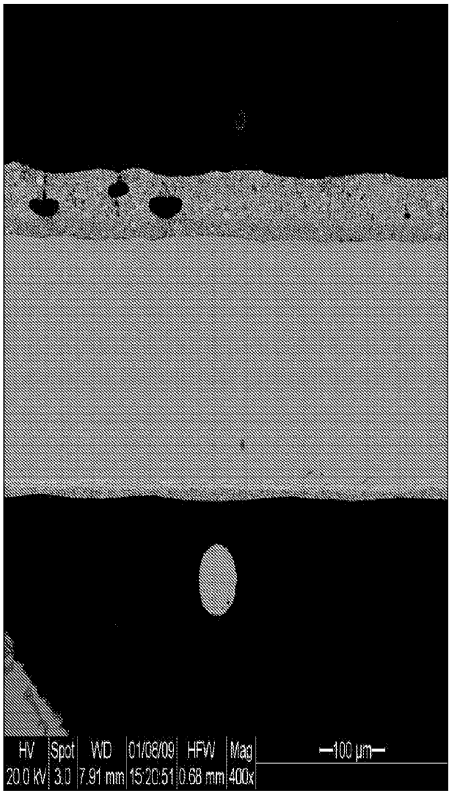
도면4



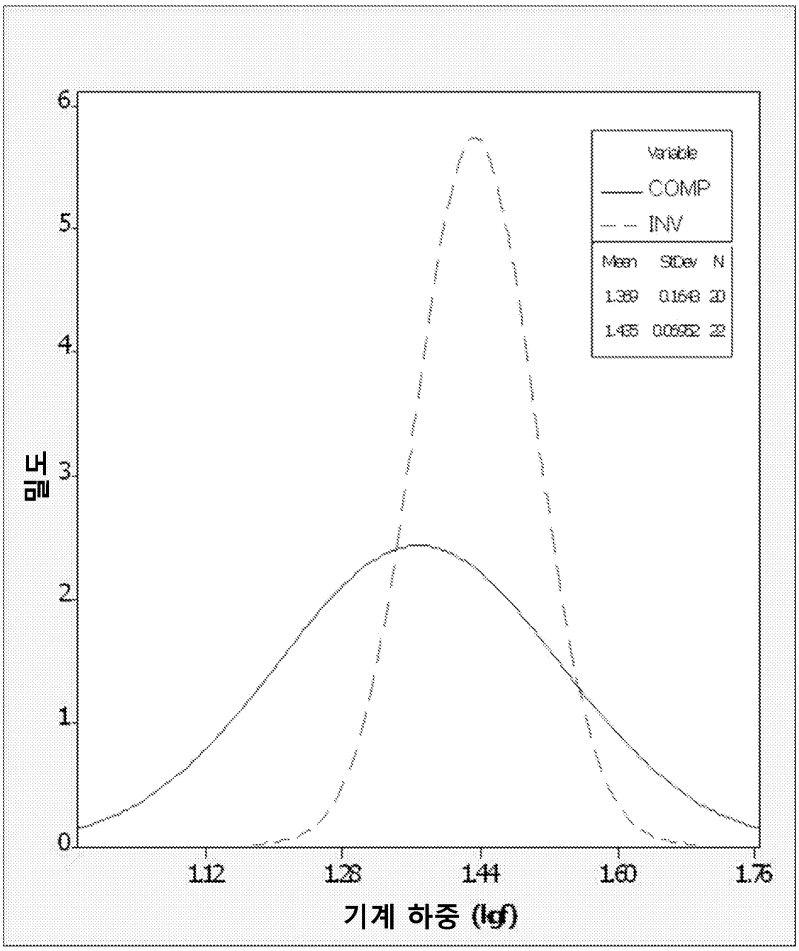
도면5a



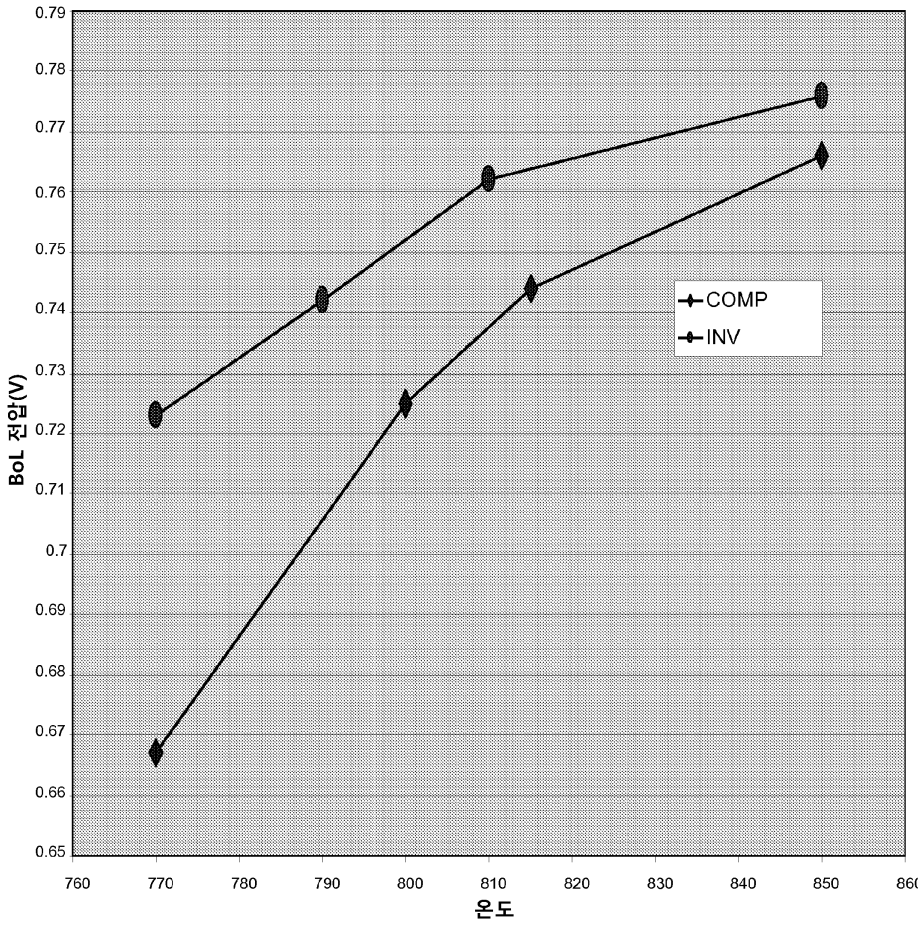
도면5b


HV
Spot
WD
01/08/09
HFW
Mag
100 µm
20.0 kV
3.0
7.91 mm
15:20:51
0.68 mm
400x

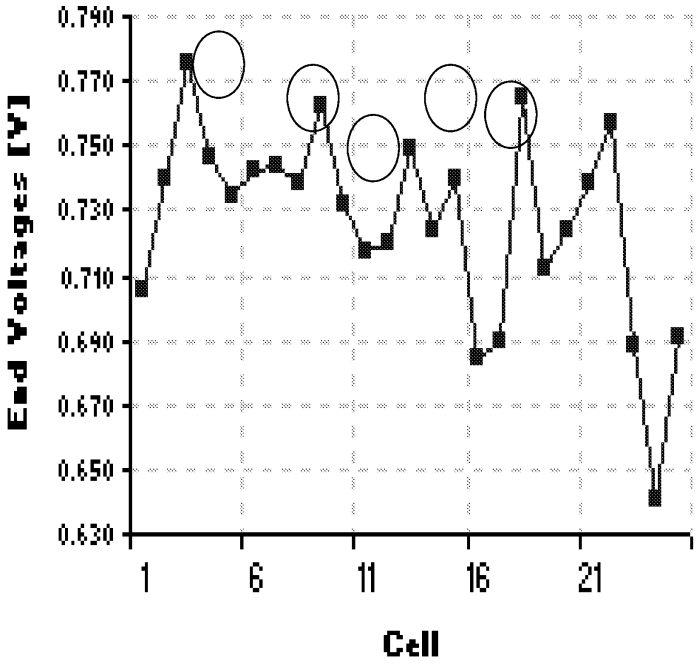
도면6


Variable
COMP
INV
Mean StDev N
1.389 0.1648 20
1.455 0.05852 22
밀도
0
1
2
3
4
5
6
1.12
1.28
1.44
1.60
1.76
기계 하중 (kgf)

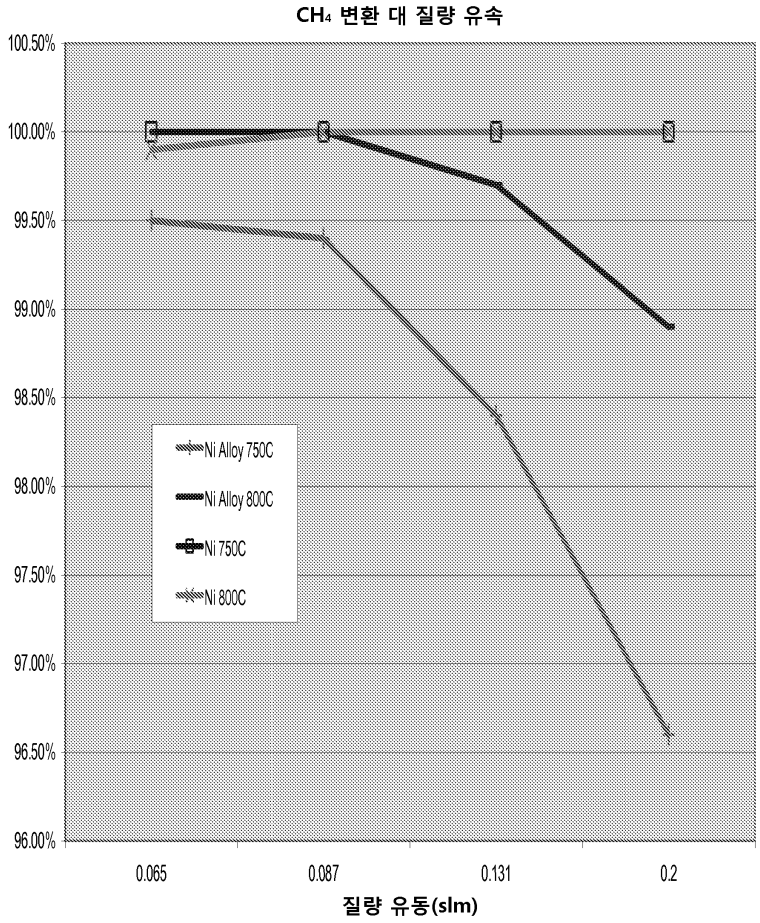
도면7


0.79
0.78
0.77
0.76
0.75
0.74
0.73
0.72
0.71
0.7
0.69
0.68
0.67
0.66
0.65
BoL 전압(V)
760
770
780
790
800
810
820
830
840
850
온도
COMP
INV

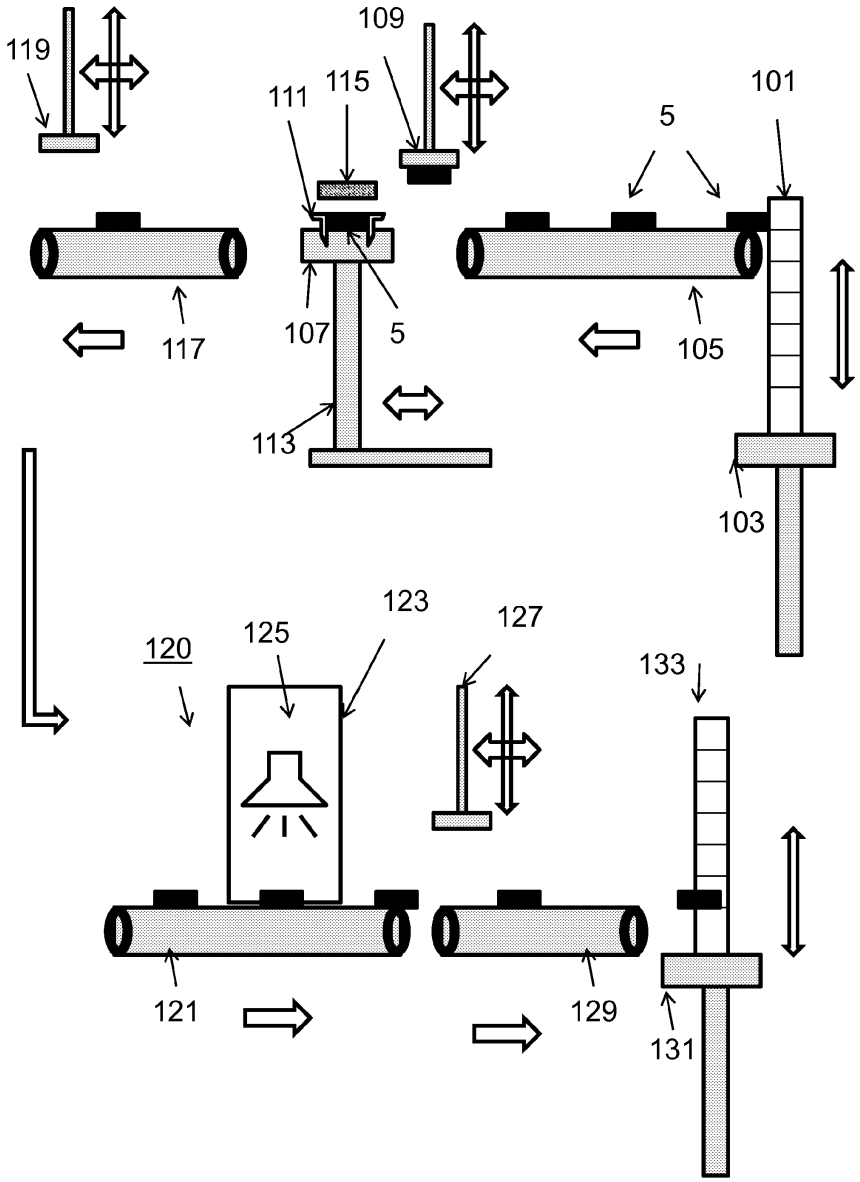
도면8


End Voltages [V]
0.790
0.770
0.750
0.730
0.710
0.690
0.670
0.650
0.630
1
6
11
16
21
Cell

도면9


CH4 변환 대 질량 유속
100.50%
100.00%
99.50%
99.00%
98.50%
98.00%
97.50%
97.00%
96.50%
96.00%
Ni Alloy 750C
Ni Alloy 800C
Ni 750C
Ni 800C
0.065
0.087
0.131
0.2
질량 유동(slm)

도면10


119
109
111
115
101
5
117
107
5
105
113
103
123
120
125
127
133
121
129
131