



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0010465
(43) 공개일자 2016년01월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/12 (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 8/1213 (2013.01)
H01M 8/124 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7033280
(22) 출원일자(국제) 2014년05월20일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2015년11월20일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/001352
(87) 국제공개번호 WO 2014/187559
국제공개일자 2014년11월27일
(30) 우선권주장
10 2013 008 472.5 2013년05월21일 독일(DE)

- (71) 출원인
플란제 콤파지트 마테리얼스 게엠베하
독일, 86983 레히브루크 암 제, 지벤뷔르거슈트라쎄 23
프라운호퍼-게젤샤프트 츄어 괴르더룽 테어 안게
반텐 포르슝에.파우.
독일 데-80686 뮌헨 한자스트라쎄 27체
포르슝스센트룸 율리히 게엠베하
독일 율리히 (우편번호 : 데-52425)
(72) 발명자
하이든, 마르쿠스
오스트리아, 아-6600 로이터, 에렌베르크슈트라쎄
43/1
오르트너, 카이
독일, 38108 브라운슈바이크, 암 준데른 4
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김태원

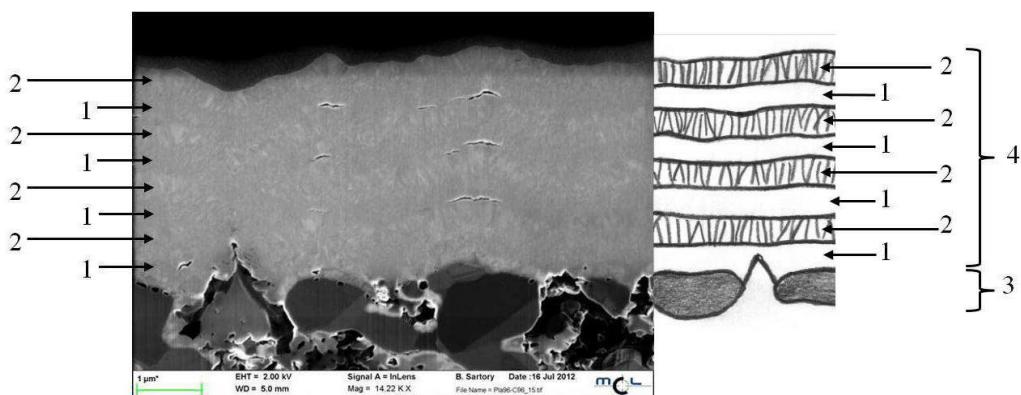
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 고체 전해질을 위한 다층 샌드위치 구조

(57) 요약

본 발명은 전기화학 기능 장치를 위한, 특히 고온 연료 전지를 위한, 캐소드-전해질-애노드 유닛에 관한 것이며, 상기 유닛은 다공성 애노드와 다공성 캐소드 사이에 배치되는 다층 고체-상태 전해질을 갖는다. 고체-상태 전해질은 기상 증착 방법에 의해 제조되며, 보다 낮은 산소 함량을 갖는 적어도 하나의 제1 층과 보다 높은 산소 함량을 갖는 적어도 하나의 제2 층으로 이루어지는 샌드위치-형 구조를 가지며, 여기서 개개의 층들은, 산소를 제외하고는, 실질적으로 동일한 조성을 갖는다.

대 표 도



(52) CPC특허분류

H01M 8/1246 (2013.01)

H01M 2300/0074 (2013.01)

H01M 2300/0077 (2013.01)

H01M 2300/0094 (2013.01)

Y02E 60/525 (2013.01)

(72) 발명자

뤼팅거, 마티아스

오스트리아, 아-6600 로이터, 뮐러슈트라쎄 19

프랑코, 토마스

독일, 87435 캠프텐, 안 테어 베베라이 29

용, 토마스

독일, 38173 지크테, 임 캄프 14

울렌브루크, 스펜

독일, 50259 르하임, 크네흐트슈테데너 슈트라쎄

30

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 애노드(3)와 다공성 캐소드(4) 사이에 배치되는 다층 고체 전해질(5)을 포함하는, 전기화학 기능 장치를 위한, 특히 고온 연료 전지를 위한, 캐소드-전해질-애노드 유닛으로서,

고체 전해질은, 물리적 기상 증착 공정에 의해 제조되며, 적어도 하나의 제1 층(1) 및 적어도 하나의 제2 층(2)으로 이루어진 층 구조를 포함하며,

상기 제2 층(2)은 제1 층(1)보다 더 높은 산소 함량을 포함하고,

제1 층과 제2 층은 산소를 제외하고는 실질적으로 동일한 조성을 갖는, 캐소드-전해질-애노드 유닛.

청구항 2

제1항에 있어서,

고체 전해질은 교변하는 층 순서를 포함하며,

보다 낮은 산소 함량을 갖는 제1 층(1)들과 보다 높은 산소 함량을 갖는 제2 층(2)들이 번갈아 포개어 배치되는 것을 특징으로 하는, 캐소드-전해질-애노드 유닛.

청구항 3

제2항에 있어서,

고체 전해질은 보다 낮은 산소 함량을 갖는 적어도 2 개의 제1 층(1)과 보다 높은 산소 함량을 갖는 적어도 2 개의 제2 층(2)의 총합의 교변하는 층 순서로 구성되는 것을 특징으로 하는, 캐소드-전해질-애노드 유닛.

청구항 4

선행하는 항들 중 어느 한 항에 있어서,

보다 낮은 산소 함량을 갖는 제1 층 또는 층들(1)과 보다 높은 산소 함량을 갖는 제2 층 또는 층들(2)은 상이한 결정 구조를 형성하는 것을 특징으로 하는, 캐소드-전해질-애노드 유닛.

청구항 5

선행하는 항들 중 어느 한 항에 있어서,

보다 낮은 산소 함량을 갖는 제1 층 또는 층들(1)은 각각의 경우에 200 내지 800 nm 의 층 두께를, 특히 300 내지 500 nm 의 층 두께를, 갖는 것을 특징으로 하는, 캐소드-전해질-애노드 유닛.

청구항 6

선행하는 항들 중 어느 한 항에 있어서,

보다 높은 산소 함량을 갖는 제2 층 또는 층들(2)은 각각의 경우에 200 내지 800 nm 의 층 두께를 갖는 것을 특징으로 하는, 캐소드-전해질-애노드 유닛.

청구항 7

선행하는 항들 중 어느 한 항에 있어서,

고체 전해질의 층 두께는 1 내지 10 μm 인 것을 특징으로 하는, 캐소드-전해질-애노드 유닛.

청구항 8

선행하는 항들 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 층 또는 층들(1)은, 알칼리토류 원소로 또는 희토류 원소로 도핑된 Zr, 특히 Y-도핑된 Zr 또는 Sc-도핑된 Zr 또는 Gd-도핑된 Ce, 및 아화학양론적으로 삽입된 산소로 이루어지며,

상기 제2 층 또는 층들은 대응하는 화학양론적인 산화물로부터 형성되는 것을 특징으로 하는, 캐소드-전해질-애노드 유닛.

청구항 9

선행하는 항들 중 어느 한 항에 있어서,

적어도 하나의 추가 층이, 특히 확산 장벽 층이, 다층 고체 전해질과 전극들 사이에 배치되는 것을 특징으로 하는, 캐소드-전해질-애노드 유닛.

청구항 10

금속-기판-지지형 연료전지에서, 애노드-지지형 연료 전지에서 또는 캐소드-지지형 연료 전지에서,선행하는 항들 중 어느 한 항에 따른 캐소드-전해질-애노드 유닛의 이용.

청구항 11

전기화학 기능 장치를 위해, 특히 고온 연료 전지를 위해, 기상 증착 공정에 기초하여 번갈아 배치되는 금속성으로(1) 그리고 산화물-세라믹성으로(2) 적용되는 층들을 갖는 다층 고체 전해질을 제조하기 위한 방법으로서,

a. (다공성) 기판을 제공하는 단계,

b. 금속성으로(1) 또는 산화물-세라믹성으로(2) 적용되는 층을 번갈아 형성하는 단계로서, 금속성으로 적용되는 층(1)은 사전에 (스퍼터링 공정에 의해) 기체상으로 변환된 금속의 혼합물을 증착함으로써 형성되고, 산화물-세라믹성으로 적용되는 층(2)은 사전에 기체상(또는 기체 혼합물)으로 변환된 금속의 혼합물을 반응성 가스로서 산소의 또는 산소-함유 가스의 공급과 함께 증착함으로써 형성되는 단계,

c. 금속성으로(1) 그리고 산화물-세라믹성으로(2) 적용되는 층들이 번갈아 포개어 배치되는 층 순서를 달성하기 위해, b 단계를 한 번 또는 여러 번 반복하는 단계를 포함하는, 다층 고체 전해질 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

기판은 가스 유동 스퍼터링 공정에 의해, 특히 중공-캐소드 가스 유동 스퍼터링 공정에 의해, 코팅되는 것을 특징으로 하는, 다층 고체 전해질 제조 방법.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서,

금속성으로 적용되는 층 또는 층들(1)의 층 두께는 200 내지 800 nm 인 것을 특징으로 하는, 다층 고체 전해질 제조 방법.

청구항 14

제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

산화물-세라믹성으로 적용되는 층 또는 층들(2)의 층 두께는 200 내지 800 nm 인 것을 특징으로 하는, 다층 고체 전해질 제조 방법.

청구항 15

제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

첫 번째 층으로서 500 nm 내지 3 μm 의 층 두께를 갖는 산화물-세라믹성으로 적용되는 층(2)이 기판에 적용되고, 가능한 후속 산화물-세라믹성으로 적용되는 층(2)은 200 내지 800 nm 의 층 두께를 갖는 것을 특징으로 하는, 다층 고체 전해질 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기화학 기능 장치(electrochemical functional device)를 위한, 특히 고온 연료 전지(hightemperature fuel cell)를 위한, 캐소드(cathode)-전해질(electrolyte)-애노드(anode) 유닛에, 그리고 관련 제조 방법에, 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고온 연료 전지(고체 산화물 연료 전지, Solid Oxide Fuel Cells - SOFC)는 화학 에너지의 전기 에너지로의 적합 전환을 가능하게 한다. SOFC의 전기화학적 활성 셀은 이른바 캐소드-전해질-애노드 유닛(개개의 셀)으로 구성되며, 가스-투과성(gas-permeable) 애노드와 가스-투과성 캐소드 사이에 가스-불투과성(gas-impervious) 고체 전해질이 배치된다. 일반적으로, 이러한 고체 전해질은, 산소 이온을 전도하지만 전자를 전도하지는 않는 금속 산화물을 포함하는, 고체 세라믹 재료로 구성된다.

[0003] SOFC의 작동 시, 애노드에는, 전자를 내어놓으면서 거기에서 촉매적으로 산화되는, 연료(예를 들어 수소 또는, 메탄, 천연 가스, 바이오가스 등과 같은 통상의 탄화수소)가 공급된다. 전자는 연료 전지로부터 유도되며, 전기 소비자(electrical consumer)를 통해 캐소드로 흐른다. 캐소드에서, 산화제(예를 들어, 산소 또는 공기)는 전자의 수용에 의해 환원된다. 전기 회로는, 전해질을 통해 애노드로 흐르고 해당 경계면에서 연료와 반응하는, 산소 이온에 의해 완성된다.

[0004] 다양한 실시형태들이 SOFC 시스템에 대한 종래기술로부터 알려져 있으며, 이하에서 간략히 설명될 것이다.

[0005] 기술적으로 가장 앞서 있는, 제1 변형 형태에 있어서, 전해질은 기계적으로 지지하는 셀 구성요소(전해질 지지형 셀, Electrolyte Supported Cell, ESC)이다. 여기에서 전해질의 층 두께는 약 100 - 150 μm 로 비교적 크고, 일반적으로 산화이트륨(yttrium oxide)을 이용하여 안정화된 이산화지르코늄(YSZ) 또는 산화스칸듐(scandium oxide)을 이용하여 안정화된 이산화지르코늄(ScSZ)으로 구성된다. 전해질의 부분에서 충분한 이온 전도도를 달성하기 위해서, 이를 연료 전지는 약 850 - 1000 °C의 비교적 높은 작동 온도에서 작동되어야 한다. 이러한 높은 작동 온도는 사용되는 재료에 엄격한 요구 조건들을 부과한다.

[0006] 더 낮은 작동 온도를 위한 노력은, 결과적으로, 다양한 박층 시스템(thin-layer system)들의 개발로 이어져 왔다. 이것들은 애노드-지지형 또는 캐소드-지지형 셀 SOFC 시스템들을 포함하며, 여기서 비교적 두꺼운 (적어도 약 200 μm) 기계적으로 지지하는 세라믹 애노드 기판 또는 캐소드 기판은 얇은, 전기화학적 활성 애노드 또는 캐소드 기능 층에, 각각, 연결된다. 전해질 층은 더 이상 기계적으로 지지하는 역할을 해야 할 필요가 없기 때문에, 비교적 얇게 제조될 수 있고, 작동 온도는 더 낮은 옴 저항(ohmic resistance)에 기초하여 그에 따라 낮춰질 수 있다.

[0007] 이러한 순수 세라믹 시스템들 외에, 더 최근의 세대로서, 금속-지지형 SOFCs(금속-지지형 셀, Metal-Supported Cells, MSC)로서 알려진, 금속성 캐리어 기판에 기초하는, SOFC 박층 시스템들이 개발되어 왔다. 이러한 메탈로-세라믹 복합 시스템(metallo-ceramic composite system)들은, 제조 비용, 열 및 산화환원 순환가능성(cyclability)과 기계적 안정성 면에서 순수 세라믹 박층 시스템들보다 장점을 나타내고, 또한, 박층 전해질 덕택으로, 약 600 °C 내지 800 °C의 보다 낮은 작동 온도에서 조차 작동될 수 있다. 특유의 장점들 때문에, 그들은, 예를 들어 자동차 또는 유틸리티 차량의 전기 공급(APU - Auxiliary Power Unit, 보조 동력 장치)과 같이, 특히 휴대용 적용에 적합하다. 종래 기술에서 알려져 있는 예시적인 MSC는 약 1 mm 의 두께를 갖는, 다공성이며 그에 따라 가스-투과성인, 금속 캐리어 기판으로 구성되며, 그 위에는 60 - 70 μm 의 두께를 갖는 캐소드-전해질-애노드 유닛이 배치되며, 그 층 배치(layer arrangement)는 실제로 전기화학적으로 활성이다. 전형적으로, 애노드는 캐리어 기판을 향하고, 층 배치의 순서에서 캐소드 보다 금속 기판에 더 가까이 있다.

[0008] 특히 애노드-, 캐소드- 또는 금속-기판-지지형 SOFCs에 대해서, SOFC 시스템의 성능을 향상시키기 위한 열정적인 연구 활동들은, 충분한 가스-불투과도(sufficient gas-imperviosity)(압력 차이 $\Delta p = 100 \text{ hPa}$ 로 하여, 압력 증가 방법(Dr. Wiesner, Remscheid, type: Integra DDV)에 의해 공기 하에서 측정되는, 누설율(leakage rate)이 $< 1.0 \times 10^{-3} \text{ hPa dm}^3/(\text{s cm}^2)$ 를 유지하면서, 전해질의 층 두께를 감소시키는 것을 목표로 한다.

[0009] 세라믹 박층 전해질을 위한 알려진 제조 방법들은, 요구되는 가스에 대한 불투과도를 위해 (이트륨 안정화 지르코늄 산화물(yttrium-stabilized zirconium oxide, YSZ)의 사용의 경우에 약 1400 °C에서) 전해질이 이어서

소결되는, 습식 분말 코팅 또는 스크린프린팅(screenprinting)과 같은, 습식-세라믹 공정들 외에도, 예를 들어, 물리적 기상 증착(physical vapour deposition, PVD)과 같은 코팅 방법들을 포함한다. PVD 와 같은 코팅 방법들은, 특히 금속-기판-지지형 SOFCs 의 경우에, 낮춰진 작동 온도 때문에 상당한 장점을 갖는다. 주로 매끄러운 표면의 특성을 변화시키기 위해 코팅 방법들이 일반적으로 사용되는 반면, SOFCs 를 위한 PVD 의 사용은, 예를 들어, 애노드와 같은 다공성 기판 상에 가능한 한 얇은 가스 불투과성 층을 증착시키는, 도전에 직면한다. 적용되는 전해질 층의 (가스 투과성을 위해 중요한) 층 성장(layer growth)과 미세구조(microstructure)는 기판의 표면 구조(공극률(porosity), 표면 거칠기, 균열(crack), 결함 등)에 의해 실질적으로 영향을 받는다.

[0010] 전극-지지형 SOFCs 의 경우에, 3 μm 이하의 층 두께를 갖는 가스-불투과성 전해질을 실현함에 있어서 (DE 10 2007 015 358 A1), PVD 를 이용하여, 성과가 과거에 달성되었다. 전해질의 얇은 층 두께는, PVD 코팅 작업 전에, 공극률을 낮추기 위해, 애노드 기판의 표면을 전처리(pretreating)함으로써 달성된다. 예를 들어, 니켈 산화물(NiO)과, 8 mol% 의 이트륨 산화물을 이용하여 완전히 안정화된, 지르코늄 산화물(YSZ)의 혼합물을 포함하는 애노드에서 표면-근처 기공들은 진공 슬립 캐스팅(vacuum slip casting)에 의해 적용되는 YSZ 혼탁액에 의해 밀봉되어서, 후속하는 소결 이후에, 치밀한 구조(dense structure)를 갖는 전해질이 그 위에 증착될 수 있는, 충분히 매끄러운 표면 구조의 애노드 기판을 형성할 수 있다 (N. Jordan-Escalona, Production of high-temperature fuel cells via physical vapour deposition, Dissertation, Univ. Bochum 2008). 애노드의 필요한 가스-투과성은 연료 전지의 제1 동작 중에, 애노드에서 NiO 가 금속 Ni 로 환원될 때, 형성되며, 그 결과 애노드의 공극률은 약 20% 내지 30% 까지 상승한다. 최적화의 목적을 위해, 가돌리늄-도핑된 세륨 산화물(gadolinium-doped cerium oxide, CGO), YSZ 및 CGO 의 다층 조립체로 구성되는 전해질의 형태가 알려져 있다 (DE 10 2007 015 358 A1).

[0011] 애노드 지지형 SOFCs 에 사용되는 이러한 제조 방법을, 금속-기판-지지형 SOFCs (MSC) 로 전용하려는 시도는 다음의 작동상의 어려움에 직면한다: 금속 캐리어 기판 때문에, MSC 를 위한 작동 단계들은 환원 분위기에서 수행되어야 하며, 애노드의 소결은 낮은 산소 분압 하에서 수행되어야 한다. 이러한 조건 하에서, 애노드에서 Ni 는 이미 주로 금속 형태로 존재하며, 조대화된다(coarsened) - 최대 약 1 μm 까지의 결정 입도(grain size)가 형성될 수 있다. 따라서, 환원된 형태로 존재하며 코팅이 수행될, MSC 의 애노드는 전극-지지형 SOFCs 의 경우에서 산화된 애노드보다 상당히 더 큰 표면 거칠기와 더 큰 기공들을 갖는다. 이러한 이유 때문에, PVD 를 이용하여 제조되는 MSC 전해질의 경우에, 약 5 μm 이상의 전해질 층 두께를 가지고서만 충분한 가스-불투과성을 달성하는 것이 현재 가능하다 (Thomas Franco et al., Development and Industrialization of Metal-Supported SOFC; 10th European SOFC Forum 2012; Lucerne, Switzerland). 이러한 유형의 MSC 의 일례가 도 1에 도시된다. 그 경우에, Ni 와 8YSZ 의 혼합물을 포함하는 예비-소결된 애노드에, 약 5 μm 의 두께를 갖는 8YSZ 전해질이 스퍼터링 방법(sputtering method)에 의해 적용되었다. 애노드를 위한 캐리어는 철-크롬 합금에 기초한 분말-야금으로 제조된 캐리어 기판이며, 금속 기판과 애노드 사이에는 CGO 로 이루어진 확산 장벽 층이 배치된다. 반응성 가스로서 산소의 공급과 함께, 전해질은 금속성 ZrY 스퍼터링 타겟으로부터 제조된다. 층 성장 때문에, 전해질은, 전해질의 전체 두께에 개개의 스템(stem)들이 배치될 수 있고 결정립계(grain boundary)들을 따라 가스가 확산될 수 있는 틈새가 형성되는, 스템 구조(stem structure)를 갖는다. 따라서, 충분한 가스-불투과성을 달성하기 위해서, 그 전해질은 상용하는 두께를 가져야 한다.

[0012] 또한, 코팅 방법들에 의해 제조되는 전해질의 가스 투과성을 낮추기 위해, 코팅 작업에 이어서 열 처리 단계가 후속되는 하이브리드 방법(hybrid method)들이 종래 기술로부터 알려져 있다.

[0013] 하나의 그러한 예는 EP 2 083 466 A1 에서 발견되며, 거기에서 스퍼터링 공정에 의해 적용된 전해질은 후속 소결 단계에서 압축된다. EP 2 083 466 A1 에서, 전해질을 형성하기 위해, 가장 먼저, 예를 들어 8YSZ 와 같은, 산화물 스퍼터링 타겟의 제1 층이 RF(radio-frequency) 마그네트론 스퍼터링 방법에 의해 애노드 층 위에 증착되고, 후속 단계에서 반응성 스퍼터링 방법(DC 또는 RF)에 의해, 예를 들어 Zr_xY_{1-x} 와 같은, 금속성 스퍼터링 타겟으로부터 제2 층이 적용된다. 이어서 이러한 애노드-전극 유닛은, 캐소드 층이 종결 단계에서 적용되기 전에, 약 1400 °C 에서 약 6 시간의 지속 기간 동안 소결 작업에 투입된다. 단점은 2 개의 상이한 스퍼터링 타겟을 갖는 2 개의 제조 유닛이 요구되고, 전해질 층을 고체화하기 위해서 고온에서 고가이며 시간-소모적인 소결 단계가 필요하다는 것이다. 또한, 높은 작동 온도 때문에, 이러한 방법은 MSCs 에 적합하지 않다.

[0014] 코팅 방법을 후속 열-처리 단계와 결합하여, 가스-불투과성인 지극히 얇은 전해질 층을 제조하는 또 다른 접근 방안이 EP 1 513 623 B1 에 개시되어 있다. EP 1 513 623 B1 에서, 미세-기공형성된(fine-pored) 알루미늄 기판(최대 200 nm 까지의 기공 직경)은 이트륨-지르코늄(YZ) 스퍼터링 타겟을 이용하여 DC 스퍼터링 방법에 의해

코팅되며, 그 이후에, 금속성으로 증착된 YZ는 약 300 °C - 400 °C에서 산화 분위기에서 산화되어 YSZ로 되고, 균일한 필름을 형성하기 위해 약 700 °C에서 종결 열-처리 단계에 투입된다. 이렇게 해서, 500 nm 이하의 층 두께를 갖는, 단층 디자인(single-ply design)의 가스-불투과성 전해질이 얻어졌다. 그 방법은, 특히 MSCs의 경우에, 실용적인 적용을 위한 전용에 대해 단지 제한된 가능성만을 갖는데, 왜냐하면 한편으로 MSC의 경우에 기판 기공 크기는 더 크고, 다른 한편으로 산화물 층과 함께 존재하는 알루미늄은 전극으로서의 사용을 위해 전기 전도성으로 되어야 할 것이기 때문이다.

[0015] 또한, 특히 문헌으로부터, 전해질을 위한 다양한 다층 시스템들이 알려져 있다: 예를 들어, WO 2007/045111 A1, WO 02/17420 A1 또는 WO 2005/057685.

[0016] MSCs의 경우, 특히, 전해질의 지속적인 개발의 필요가 있다. SOFC와 같은 전기화학적 기능 장치의 전해질에 부과되는 요구조건들은 다음과 같이 요약될 수 있다: 작동 온도에서 높은 산소 이온 전도도와 낮은 전자 전도도, 사용되는 공정 가스 분위기(공기 분위기 또는 연료 가스 분위기)에서 화학적 및 기계적 안정성, 후속하는 기능 층들과의 우수한 접착 특성, 그리고 애노드 측에서 공정 가스(연료 가스)를 캐소드 측에서 공정 가스(공기)로부터 분리시키기 위해 충분한 가스-불투과성.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 본 발명이 기초로 하는 과제는, 전기화학적 기능 장치에, 특히 고온 연료 전지에, 사용하기 위한 저렴한 캐소드-전해질-애노드 유닛으로서, 여기에서 전해질은 앞서 언급된 요구조건들을 충족하며 지극히 낮은 옴 저항을 갖는, 캐소드-전해질-애노드 유닛을 제공하는 것이다. 이러한 유형의 캐소드-전해질-애노드 유닛을 제조하기 위한 방법은 특히 MSC에 적합해야 한다.

과제의 해결 수단

[0018] 이러한 과제는 독립 청구항들에 따른 특징들을 갖는 대상물 및 방법에 의해 해결된다.

[0019] 캐소드와 애노드 사이에 배치되는 고체 전해질이 다층으로 구현되며 물리적 기상 증착에 의해 형성되는, 캐소드-전해질-애노드 유닛이 본 발명에 따라 제안된다. 물리적 기상 증착은, 특히, 스퍼터링(음극성 원자화, cathodic atomization), 반응성 스퍼터링(반응성 음극성 원자화), 전자 빔에 의한 기상 증착(전자-빔 물리적 기상 증착), 레이저 빔 증발(펄스화된 레이저 증착) 또는 필적하는 코팅 방법들, 또는 이러한 코팅 방법들의 조합을 포함한다. 고체 전해질은 적어도 하나의 제1 층과 적어도 하나의 제2 층으로 구성되는 층상 구조(layered structure)를 가지며, 제2 층은 제1 층보다 더 높은 산소 함량을 갖고, 2 개의 층들은, 산소를 제외하고는, 미량 원소(trace element)들에 이르기까지 실질적으로 동일한 조성을 갖는다. 따라서, 2 개의 층들은 주로 산소 함량에서 상이하다.

[0020] 보다 낮은 산소 함량을 갖는 제1 층은 금속성으로 적용될 수 있다; 보다 높은 산소 함량을 갖는 제2 층은 산화물-세라믹성으로 적용될 수 있다. 금속성으로 적용된다는 것은 사전에 (예를 들어, 스퍼터링 공정에 의해) 기체상(gas phase)으로 변환되었던 금속성 화합물의 증착을 의미한다; 산화물-세라믹성으로 적용된다는 것은 이러한 금속성 화합물의 산화물의 증착을 의미한다. 여기에서 금속 산화물은, 예를 들어, 금속 산화물로 구성되는 (스퍼터링) 타겟을 이용하여 또는 반응 가스로서 산소의 공급과 함께 (반응성 스퍼터링) 금속성 타겟을 이용하여 증착될 수 있다. 그 공정의 필연적인 결과로서, 예를 들어 코팅 유닛 내 잔류 산소 때문에, 일부 산소는 금속성으로 적용된 층 안으로 삽입될 수도 있고, 따라서 금속성으로 적용된 층은 순수하게 금속성일 필요는 없고 비-금속성 상들을 가질 수도 있다. 그러나, 금속성으로 적용된 층은 산화물-세라믹성으로 적용된 층보다 상당히 더 낮은 산소 함량을 갖는다. 따라서, 제1 층은 형태에서 아화학량론적(substoichiometric)이다. “아화학량론적(substoichiometric)”이라는 것은 문제의 층의 증착에서, 산소의 삽입(intercalation)이, 증착되는 층에서 화학량론적 비율을 달성하기 위해 필요한 것보다, 더 낮다는 것을 의미한다.

[0021] 본 발명에 의해 제공되는 해결방안의 기초가 되는 개념은, 대응하는 금속 산화물과 비교하여 금속의 더 낮은 용융 온도 때문에, 그 외에는 동일한 공정 조건 하에서, 금속성으로 적용된 층은 관련 금속 산화물의 산화물-세라믹 층보다 상당히 더 콤팩트(compact)하고 조밀한 형태로, 유리하게, 증착될 수 있다는 것이다. 금속성으로 증착된 층에서의 스템들은 대응하는 산화물-세라믹성으로 증착된 층에서의 스템들보다 일반적으로 더 작다. 또한, 더 낮은 또는 더 높은 산소 함량을 갖는 층들 (금속성으로 그리고 산화물-세라믹성으로 적용된 층들) 사이에서 스위칭의 결과로서, PVD에 의해 제조된 8YSZ의 통상적인 전해질의 경우에, 개개의 스템들이 전형적으

로 전해질의 전체 두께에 걸쳐 이어질 수 있는, 코팅 공정의 특징인, 전해질의 스템 구조가 중단되고, 성장 방향에서 결정자(crystallite)들의 장방향 크기(elongate extent)는 중간층의 두께로 제한된다. 전해질은 어떠한 후속 소결 공정에도 투입되지 않기 때문에, 성장 방향에서 결정자들의 형태(morphology) 및 우선배향(preferred orientation)은 유지된다. 일반적으로, 이것은 전해질의 산소 이온 전도도에 긍정적이다. 원래, 금속성으로 적용된 아화학량론적 층은 0 이거나 지극히 낮은 산소 이온 전도도를 갖지만, 전해질이, 예를 들어 캐소드-전해질-애노드 유닛의 제1 작업의 초기 몇 분 동안처럼, 공기 또는 산소-함유 분위기에 놓이고 산소 이온들이 금속성으로 층착된 층 또는 층들 안으로 삽입되는 경우에, 전해질의 산소 이온 전도도는 상당히 증가한다. 전해질의 개개의 층들의 화학적 조성은 그 경우에 실질적으로 동일하지만, 예를 들어, 원래 금속성으로 적용된 아화학량론적 층들과 산화물-세라믹성으로 적용된 층들의 결정자들이 결정화에서 차이를 겪을 수도 있는, 결정계에서, 구조적인 차이들은 계속 유지될 수 있다. 산소의 삽입의 결과로서, 원래 낮은 산소 함량을 갖는 금속성으로 적용된 층의 부피에서 증가가 있고, 이것의 결과로서, 금속성으로 적용된 층은 추가로 압축될 수 있고 어떤 틈새들은 크기가 줄어들 수 있다. 미량 원소들에 이르기까지 유사한, 조성물의 관점에서, 전해질의 경계 층들은 서로에 대해 화학적으로 안정하고, 유사한 열팽창 계수를 갖는다.

[0022] 제1의 기본적인 실시형태에서, 전해질은 2 개의 층을 갖는다: 바람직하게는 금속성으로 적용되는, 보다 낮은 산소 함량을 갖는 제1 층과, 바람직하게는 산화물-세라믹성으로 적용되는, 보다 높은 산소 함량을 갖는 제2 층. 산소 함량 및 어떠한 불순물들 또는 미량 원소들 외에는, 2 개의 층의 화학적 조성에서 차이가 없다. 특히, 희토류 원소들 또는 알칼리토류 원소들을 포함하는 전극 재료의 경우에는, 전해질과 전극 사이에, 예를 들어 CGO 확산 장벽 층과 같은, 적어도 하나의 추가 기능 층이 있을 수 있다. 전형적으로, 보다 낮은 산소 함량을 갖는 금속성 층은 보다 높은 산소 함량을 갖는 산화물-세라믹 층에 상층(top layer)으로서 적용된다.

[0023] 바람직한 일 실시형태에 있어서, 상이한 산소 함량을 갖는 (산화물-세라믹성으로 그리고 금속성으로 적용되는) 층들 사이에서 스위칭이 여러 번 반복되며, 그 경우에 전해질은, 보다 낮은 산소 함량을 갖는 제1의, 금속성으로 적용된 층과 보다 높은 산소 함량을 갖는 제2의, 산화물-세라믹성으로 적용된 층이 번갈아 포개어 배치되는, 적어도 3 개의 중간층들의 층 시스템으로 구성된다. 개개의 산화물-세라믹성으로 그리고 금속성으로 적용된 층들의 조성은 바람직하게는 동일하다.

[0024] 따라서, 3-층 전해질 층 시스템(three-layered electrolyte layer system)의 경우에, 층 배치의 순서는 다음과 같다: 보다 높은 산소 함량을 갖는 중간층, 보다 낮은 산소 함량을 갖는 중간층, 보다 높은 산소 함량을 갖는 중간층 (그리고 산화물-세라믹성으로/금속성으로/산화물-세라믹성으로 적용되는) 또는 보다 낮은 산소 함량을 갖는 중간층, 보다 높은 산소 함량을 갖는 중간층, 보다 낮은 산소 함량을 갖는 중간층 (그리고 금속성으로/산화물-세라믹성으로/금속성으로 적용되는). 본 발명의 장점들은 특히 상이한 산소 함량을 갖는 층들 사이에서 다수의 스위칭의 경우에 명백해진다; 유리한 변형 실시형태에서, 다층 전해질은 층 4 개의 중간층(즉, 교변하는 배치(alternating arrangement)로, 2 개의, 보다 높은 산소 함량을 갖는, 산화물-세라믹성으로 적용된 층과, 2 개의, 보다 낮은 산소 함량을 갖는, 금속성으로 적용된 층의 총합)에서부터 층 50 개의 중간층(즉, 교변하는 배치로, 25 개의, 보다 높은 산소 함량을 갖는, 산화물-세라믹성으로 적용된 층과, 25 개의, 보다 낮은 산소 함량을 갖는, 금속성으로 적용된 층의 총합)까지 가질 수 있다. 주어진 전체 전해질 두께에 대해서, 더 많은 수의 얇은, 교변하여 적용된 중간층들이 전해질의 가스-불투과성에 유리한데, 왜냐하면, 중간층의 전체 두께에 걸쳐 이어지는 가늘고 긴 틈새들이 결정립계에서 형성될 수 있는, 결정자들의 스템, 주상 구조(columnar structure)가 더 자주 단절되기 때문이다. 또한, 상이한 산소 함량을 갖는 층들의 다수 반복에 의해, 전해질이 적용되는 기판에서 잠재적인 층 결함들이 더 효과적으로 치유될 수 있다. 그러나, 매우 많은 수의 중간층들은, 중간층들 사이에서 큰 경계면 때문에, 전해질의 산소 이온 수송 능력에 불리한 결과를 가져올 수도 있다.

[0025] 200 nm 이하의 층 두께가 기상 층착 공정에 의해 일반적으로 실현될 수 있지만, 약 200 nm 의 (금속성으로 또는 산화물-세라믹성으로 적용된) 중간층의 최소 두께가 유리하다는 것이 밝혀졌다. 보다 낮은 산소 함량을 갖는, 금속성으로 적용된 중간층의 층 두께는 800 nm 를, 특히 500 nm 를 초과하지 않는데, 왜냐하면 산소의 추후 삽입은 부피의 증가와 그에 따라 중간층의 플레이킹(flaking) 또는 디라미네이션(delamination)의 위험이 있다는 것을 의미하기 때문이다. 따라서, 주어진 누설율에 대해서, 본 발명의 다층 전해질을 이용함으로써, 층 두께가 감소될 수 있고 그에 따라 옴 저항이 감소될 수 있다.

[0026] 다층 전해질을 제조하기에 특히 적합한 하나의 재료는, 금속성으로 층착되는 중간층을 위한, 알칼리토류 원소로 또는 희토류 원소로 도핑된 지르코늄인, $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Yb}$ 또는 Er 이며 $0.08 \leq y \leq 0.12$ 인, $\text{Ln}_y\text{Zr}_{1-y}$ 와, 산화물-세라믹성으로 적용되는 중간층을 위한, $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Yb}$ 또는 Er 이며 $0.08 \leq y \leq 0.12$ 인, 화학양론적 비율

$\text{Ln}_x\text{Zr}_{1-y}\text{O}_{2-\delta}$ 로 대응하는 산화물이다. 금속성으로 적용되는 중간층을 위한, $A = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Y}$ 또는 Ca 이며 $0.05 \leq x \leq 0.3$ 인, 도핑된 세륨 $\text{A}_x\text{Ce}_{1-x}$ 과, 산화물-세라믹성으로 적용되는 층을 위한, $A = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Y}$ 또는 Ca 이며 $0.05 \leq x \leq 0.3$ 인, 대응하는 도핑된 세륨 산화물 $\text{A}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 가 또한 적합하다. 금속성으로 증착된 중간층들 안으로 일부 산소가 삽입될 수도 있지만, 그 산소 함량은 아화학량론적이며, 산화물-세라믹성으로 적용된 중간층에서보다 상당히 더 낮다.

[0027] 본 발명의 중요한 장점은 다층 전해질을 제조하기 위하여 고가이며 에너지-소모적이고 시간-소모적인, 고온에서의 소결 작업을 회피하는 것이 가능하다는 것이다. 전해질을 제조하기 위해 물리적 기상 증착 공정이 코팅 공정으로서 채용된다. 이러한 공정에서, 전해질 재료는 기체상으로 변환되고, 코팅될 기판에 공급되며, 거기에서 응축된다. 교번하는 순서로, 보다 낮은 산소 함량을 갖는 층과 보다 높은 산소 함량을 갖는 층(금속성으로 또는 산화물-세라믹성으로 적용된 층)이, 전극과 같은, 또는 선택적으로, 기능성 층이 전극과 전해질 사이에 제공되는 경우에는, 추가 기능성 층과 같은, 다공성 기판에 포개어 적용된다. 본 발명을 위한 코팅 공정은, 특히, DC 스퍼터링, RF 스퍼터링, 이온 빔 스퍼터링, 마그네트론 스퍼터링 또는 반응성 스퍼터링과 같은, 스퍼터 증착 공정을 포함한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 의하면, 전기화학적 기능 장치에, 특히 고온 연료 전지에, 사용하기 위한 저렴한 캐소드-전해질-애노드 유닛으로서, 여기에서 전해질은 앞서 언급된 요구조건들을 충족하며 지극히 낮은 옴 저항을 갖는, 캐소드-전해질-애노드 유닛이 제공된다. 이러한 유형의 캐소드-전해질-애노드 유닛을 제조하기 위한, 특히 MSC에 적합한, 방법이 또한 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 종래 기술에 따른 MSC의 일례를 도시한다.

도 2는 본 발명의 제1 개발 형태의 MSC를 단면으로 도시한다.

도 3은 본 발명의 제2 개발 형태의 MSC를 단면으로 도시한다.

도 4는 중공 캐소드 가스 유동 스퍼터링 공정의 개략도를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 중공 캐소드 가스 유동 스퍼터링(hollow cathode gas flow sputtering)으로 불리는, 특정 스퍼터 증착 공정이 특히 유리하다고 밝혀지고 있으며, 거기에서 고체 물질은, 중공 캐소드 글로우 방전으로 음극성 원자화에 의해 침식되며, 중공 캐소드를 통해 유동하는, 일반적으로 아르곤인, 작동 가스(working gas)에 의해, 중공 캐소드 외부에 위치하는, 기판으로 수송되며, 거기에서 충돌로서 증착된다. 도 4는 이러한 공정의 개략도를 도시한다. 스퍼터링 타겟(11)은, 일반적으로, 병렬로 배치된 2개의 직사각형 플레이트의 형태로, 또는 짧은 튜브의 형태로, 중공 캐소드의 형태를 가지며, 그것을 통해, 중공 캐소드에서 후방 개구(14)로부터 유동하고 전방 개구(15)에서 나오는, 작동 가스(13)가 유동하며, 그렇게 함으로써, 원자화된 캐소드 재료(atomized cathode material)를 함께 운반한다. 중공 캐소드는 냉각 시스템(12)을 이용하여 냉각된다. 타겟은 글로우 방전으로부터 작동 가스의 이온들에 의해 원자화되며, 중공 캐소드의 기하학적 구조는 글로우 방전을 강화한다. 글로우 방전은 문턱전압(threshold voltage)(16)에 의해 점화된다. 전형적인 작동 압력은 0.2 - 0.8 mbar이다. 비교적 높은 공정 압력 때문에, 고-에너지 플라즈마 입자들은 기판까지 가는 도중에 그 에너지의 대부분을 잃어서, 저-응력 층(low-stress layer)들이 생성되는 것을 가능하게 한다.

[0031] 산화물 층들은 반응성 작동으로 형성될 수 있다. 이러한 목적을 위해, 원자화된 캐소드 재료와 작동 가스의 혼합물이 중공 캐소드로부터 유동으로서 나오는, 중공 캐소드의 개구(mouth) 부분에서 산소(17)가 반응성 가스로서 공급된다. 작동 가스의 유동의 결과로서, 반응성 가스는 타겟의 표면에 침투할 수 없고, 그렇게 함으로써 반응성 마그네트론 스퍼터링의 경우에 종종 발생하는 플라즈마 불안정성 또는 그와 같은 속도에서의 감소를 방지한다. 자기장에 대한 필요가 없기 때문에, 타겟 침식(target erosion)이 균일하고, 매우 높은 출력 밀도가 작동될 수 있으며, 높은 코팅 속도에 이롭다. 본 발명에 관하여 중공 캐소드 가스 유동 스퍼터링의 하나의 특별한 장점은, 코팅 작업 동안에 금속성으로 그리고 산화물-세라믹성으로 적용되는 층들 사이에서 전환(switch)이, 그 밖에는 동일한 파라미터들을 가지고, 각각, 반응성 산소 가스의 공급을 스위칭 온(on) 그리고 오프(of

f) 함으로써 용이하게 달성될 수 있으며, 다층 전해질이, 하나의 제조 유닛에서 연속으로 그리고 중단없이, 샘플이 냉각되어야 하거나 코팅 챔버가 코팅 과정들 사이에서 개방되어야 하는 어떠한 필요도 없이, 제조되는 것을 가능하게 한다는 것이다. 결과적으로, 개개의 층들 사이에서 매우 우수한 접촉(contact)과 접착(adhesion)을 달성하는 것이 가능하다. 제조 유닛 내의 전류 산소 때문에, 일부 산소는 금속성으로 적용되는 층 안으로 삽입될 수도 있고, 그에 따라 금속성으로 적용되는 층은 순수하게 금속성일 필요는 없고 비-금속성 상들을 가질 수도 있다. 그러나, 그것은 산화물-세라믹성으로 적용되는 층보다 상당히 더 낮은 산소 함량을 갖는다. 추가로, 기판상에 작동 가스 이온의 에너지 입력을 높이고 증착되는 층을 콤팩트하게 하기 위해서, 기판상에서, 애노드와 기판 홀더(19) 사이에 바이어스 전압(bias voltage)(18)을 인가하는 것이 가능하다. 기판 홀더를 가열하는 것(세라믹 히터(20))이 층 형성을 위해 유리할 수 있다. 비교적 큰 면적을 코팅할 수 있기 위해서는, 코팅에 의해 적용될 샘플(21)과 함께 기판 홀더(19)가 소스(source)의 전방에서 이동되어야 한다. 이것은 소스의 전방에서 기판 홀더를 천천히 패싱(passing)하는 것에 의해 또는 전후 이동(back-and-forth motion)에 의해 달성될 수 있다. 바이어스 전압뿐만 아니라, 기판 온도, 작동 가스의 유동, 반응 가스 유동, 그리고 스레스홀드 프런트(threshold front)와 기판 표면 사이의 거리가 코팅 속도에서 그리고 증착되는 층 구조에서 역할을 한다. 중공 캐소드 가스 유동 스퍼터링을 위한 장치는 예를 들어 EP1520290 B1에 기술되어 있다.

[0032] 본 발명의 캐소드-전해질-애노드 유닛은 애노드-지지형 그리고 캐소드-지지형 SOFCs에, 특히, 금속성 캐리어 기판상에 캐소드-전해질-애노드 유닛이 적용되고 지지되는, MSC에, 이용될 수 있다. 대안적으로, 그것은 예를 들어 전해조(electrolyzer)를 위해 또는 전기화학적 가스 분리를 위한 맴브레인 기술(membrane technology)에서 채용될 수도 있다.

[0033] 본 발명은, 도 2와 도 3을 참조하여, 뒤따르는 실시예들을 이용하여 더 상세히 설명된다. 도 2와 도 3에서의 실시예들은 MSC를 단면으로 도시하며, 도 1에 도시된 종래기술 MSC로부터 본 발명의 개발 형태들이다. 구조를 도시하기 위해서 도면들은 한쪽에서 개략적으로 보충되어 있다. MSCs의 금속성 캐리어 기판은, AT 008 975 U1에 따라, 각각의 경우에 분말 야금에 의해 제조되며, 추가적인 혼합산화물 분획(0.01 ~ 2 중량%의, 바람직하게는 Y, Sc 및 희토류 금속으로 구성되는 그룹으로부터 그리고/또는 Ti, Al 및 Cr로 구성되는 그룹으로부터 형성되는, 혼합산화물)을 갖고 30 ~ 60 %의 공극률을 갖는, 페라이트계 철-크롬 합금(Fe > 50 중량% 및 15 중량% 내지 35 중량%의 Cr)으로 구성된다. 캐리어로서 역할을 하는 이러한 다공성 금속 기판에, 금속 기판과 후속 애노드 사이에서 상호화산을 방지하기 위해, CGO 확산 장벽 층이, PVD에 의해, 적용된다. 애노드는 약 30 내지 50 μm 의 두께를 갖는 Ni-8YSZ 서멧(cermet)으로 이루어진 다층의, 계층화된 애노드 층 복합체 형태를 취하며, 습식-세라믹 방법(스크린프린팅 공정)에 의해 제조되고 이후에 환원 분위기 중에서 약 1200 °C에서 5시간 동안 소결된다. 전해질 층은, 금속성 ZrY 스퍼터링 타겟(Zr 85.2 원자%, Y 14.8 %)을 채용하는 중공 캐소드 가스 유동 스퍼터링 유닛 내에서, 기상 증착에 의해 형성된다. 금속성 타겟은 상업적으로, 예를 들어, MaTecK GmbH 사로부터 또는 Sindlhauser Materials GmbH 사로부터, 이용가능하다. 실제 코팅에 앞서, 기판은 초음파 배스(ultrasound bath) 내에서 액체 세정제를 이용하여 예비-세정된다. 코팅 공정 챔버는 진공처리되어 (챔버 부피 약 200 l, 펌프 유닛 흡입 용량 1000 m^3/h), 기판은 약 500 °C까지 천천히(분당 최대 20 K) 가열되고 이후에 (공칭 바이어스 전압 > 100 V, 200 kHz 및 1 μs 카운터-펄스 지속시간을 갖는, 중주파 DC 펄스 바이어스 전압을 인가함으로써 형성되는) 아르곤 플라즈마를 이용하여 세정되며, 약 400 sccm의 Ar 체적 흐름(volume flow)에 대해 약 0.1 mbar의 작동 압력을 갖는다. 이러한 “파인 이온 세정(fine ion cleaning)” 공정에 이어서 진정한 코팅 공정이 후속된다. 이하에서 제시되는 파라미터들은 250 μm 의 디자인 길이를 갖는 가스 유동 스퍼터링 소스에 관한 것이며, 다른-크기의 소스에 대해서는 - 예를 들어, 선형 스케일링(linear scaling)에 의해 - 조정될 필요가 있다. 사용되는 공정 가스는 약 5000 sccm의 체적 흐름(주어진 소스 디자인 길이와 약 0.5 mbar의 작동 압력에 대해서 중공 캐소드 방전의 형성)을 갖는 아르곤이며, 사용되는 반응성 가스는 약 60 sccm의 체적 흐름을 갖는 산소이다. 캐소드와 애노드 사이에서의 소스 전압은 약 330 V이며, 이 경우에 약 5000 W의 전력(power)이 플라즈마에서 실현된다. 코팅의 과정에서, 기판(샘플)과 캐소드 사이에는 약 30 ~ 150 V의 공칭 중주파 바이어스 전압이 설정된다 (200 kHz, 1 μs 카운터-펄스 지속시간) (공칭 바이어스 전압의 수준은 원하는 스퍼터 층의 밀도 및/또는 존재하는 기판의 유형을 포함하는 요인들에, 그리고 또한 기판과 소스 프런트(source front) 사이의 거리(이 경우에 약 40 μm)에, 의존하며, 당업자에 의해 특정 상황에 맞추어질 수 있다).

[0034] 실시예 1(도 2)에서는 약 4 μm 두께의 전해질이 형성되어 있으며, 처음 3.5 μm 는 산소의 공급과 함께 증착되었고, 약 0.5 μm 두께의 상층은 반응성 가스로서의 산소의 공급 없이 적용되었다. 따라서, 전해질은 3.5 μm 의 보다 높은 산소 함량을 갖는 층과 0.5 μm 의 보다 낮은 산소 함량을 갖는 상층을 포함한다.

[0035] 실시예 2(도 3)는 총 8 개의 중간층을 갖는 전해질 층 조립체를 특징으로 한다: 금속성으로 증착된 층으로 시작 해서, 각각의 경우에, 반응성 가스 없이 약 $0.5 \mu\text{m}$ 두께의 중간층과, 반응성 가스의 공급과 함께 약 $0.5 \mu\text{m}$ 두께의 중간층이 번갈아 적용되었다.

[0036] 각각의 경우에, 이러한 전해질에, 1 내지 $2 \mu\text{m}$ 두께의 추가 CGO 보호층이, PVD 공정에 의해, 적용되었다. 이러한 보호층은, 전해질과 캐소드 재료 사이에서 화학 반응을, 특히 스트론튬 지르코네이트(LaSrZrO, SrZrO)의 형성을, 방지한다. 끝으로, 20 내지 $60 \mu\text{m}$ 두께이며 란타늄 스트론튬 코발트 철 산화물(LSCF, (La_{0.6} Sr_{0.4} Co_{0.8} Fe_{0.2}) O_{3-δ})로 제조된, 다공성 캐소드가 스크린프린팅 방법에 의해 적용되며, 샘플은 스크린프린팅에 앞서, 선택적으로, 추가적인 플라즈마 처리에 투입되는 것이 가능하다. 캐소드는 셀의 작동 초기 시간 동안에 제자리에서 활성화된다. 도 1 내지 3에 도시된 실시예들의 경우에는, 각각의 경우에 CGO 보호층 또는 캐소드가 없다.

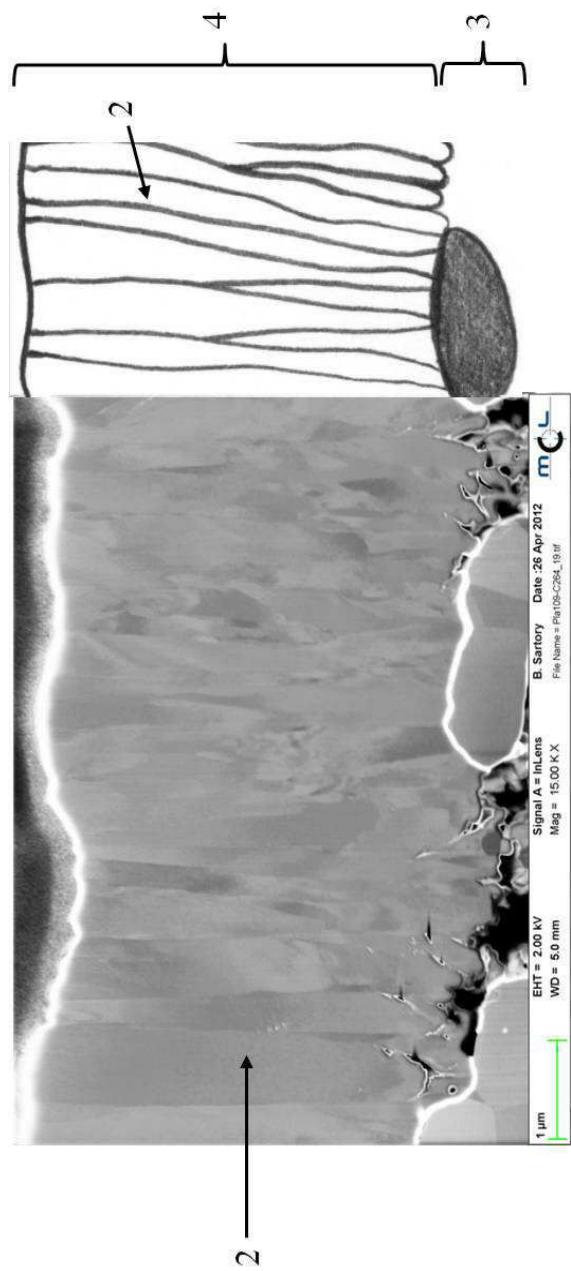
[0037] 두 예시적인 실시형태의 경우에서, 전해질의 다층 구조를 볼 수 있다. 종래 기술로부터 알려진 도 1에서의 실시예에서 전해질의 전체 두께에 걸쳐 이어질 수 있는, 전해질의 주상 구조는 중단되고 중간층의 두께로 제한된다. 금속성으로 그리고 산화물-세라믹성으로 증착되는 층들의 결정자들은 형태가 그리고 형성되는 결정계가 다르다. 산화물-세라믹성으로 증착되는 층의 개개의 스템들은 8YSZ 의 전형적인 정방정(tetragonal) 또는 입방정(cubic) 결정계를 형성하고, 바람직하게는 성장 방향에서, 주상으로 배치되는 반면, 금속성으로 증착되는 층의 결정자들은 보다 작고, 산소 원자들의 결여로 인해, 일반적으로 다른 결정계들로 결정화된다. 그러나, X-선 회절 상 분석(X-ray diffraction phase analysis)(사용된 기기: 브루커(Bruker) 사의 AXS D4 Endeavor)에서, 금속성으로 증착된 층은 어떠한 순수 금속 상을 보이지 않으며, 대신에 6방정 상(hexagonal phase)(Zr₃O의 특징)과 입방정 상(YZrO₃의 특징)을 보이는데, 이는, 반응성에서 금속성으로 전환시 더 오랫동안 제조 유닛 내에 있는, 존재하는 잔류 산소에 기인한다. 전해질이 공기 중에 보관(500 °C에서, 유지 시간 20 시간)되는 경우에는, ZrO₂의 단사정 상(monoclinic phase) 특성이 추가로 발견될 수 있다.

[0038] 후속 작업에서는, 산소의 삽입의 결과로서, 정방정 또는 입방정 결정계가 금속성 층에서 또한 형성된다.

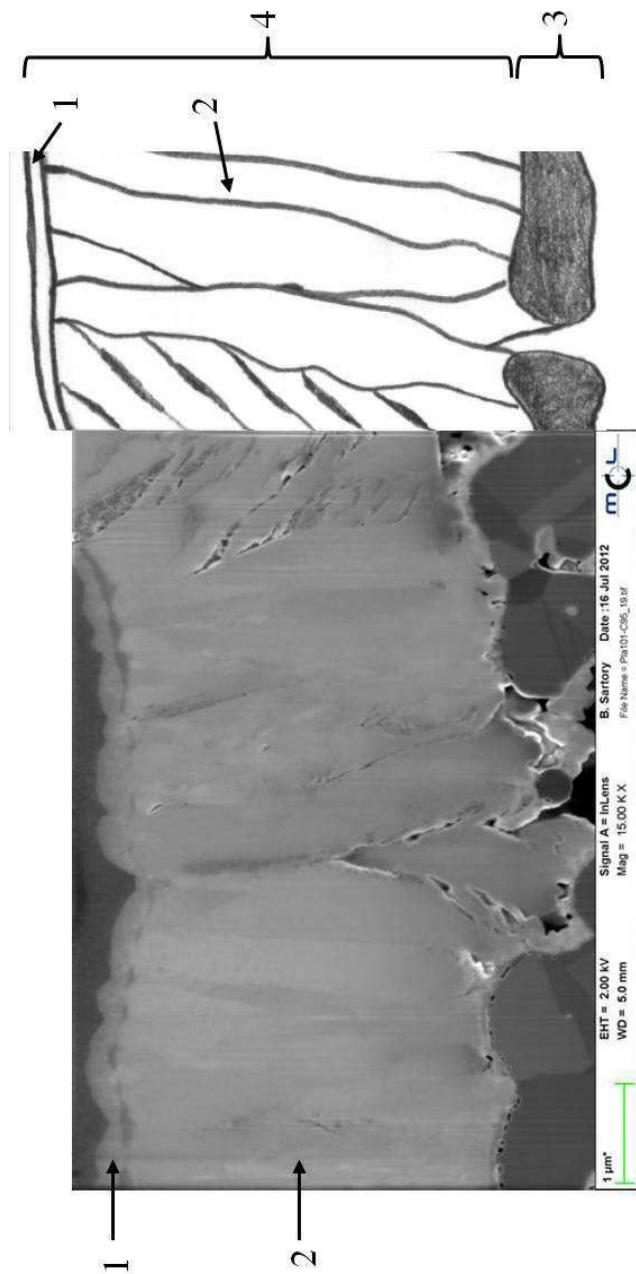
[0039] 본 발명에 따라, $4 \mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 가스-불투과성 전해질이 제조되었다. 실시예 1(도 2)에서의 전해질은 $7.6 \cdot 10^{-4} \text{ hPa dm}^{3} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 의 누설율을 갖는다; 실시예 2(도 3)에서의 전해질은 $2.9 \cdot 10^{-4} \text{ hPa dm}^{3} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 의 누설율을 갖는다 (각각의 경우에, 압력 차이 $dp = 100 \text{ hPa}$ 로 하여, 압력 증가 방법(Dr. Wiesner, Remscheid type: Integra DDV)으로 공기 중에서 실온에서 측정하였다). 미량 원소들 외에는, 전해질은 이트륨, 지르코늄 및 산소 이외의 다른 원소를 갖지 않는다.

도면

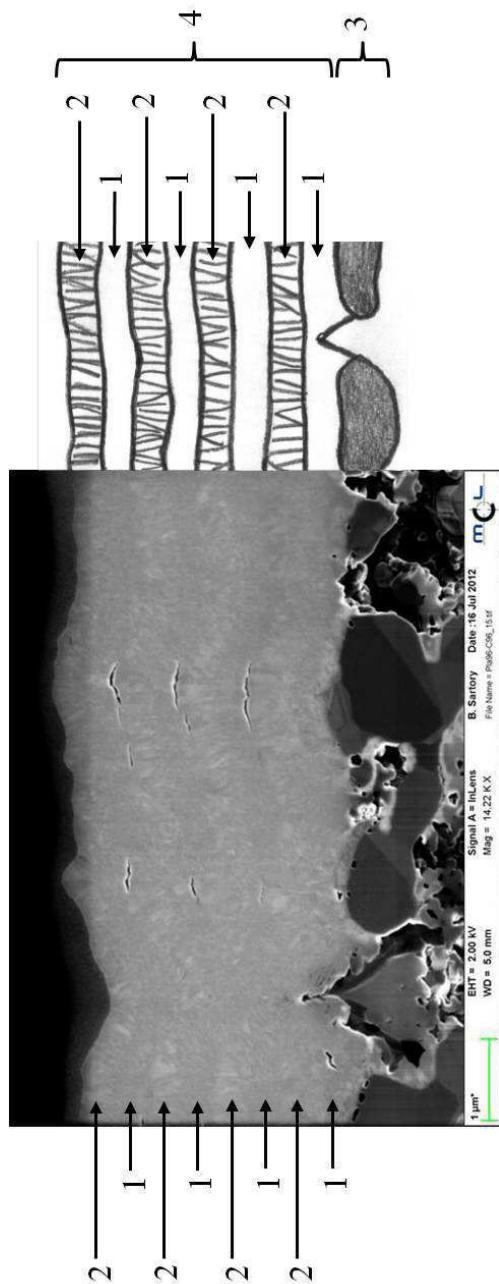
도면1



도면2



도면3



도면4

