



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년06월30일
(11) 등록번호 10-1045168
(24) 등록일자 2011년06월22일

(51) Int. Cl.

H01M 8/12 (2006.01) H01M 8/02 (2006.01)

H01M 8/24 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7008251

(22) 출원일자(국제출원일자) 2006년09월06일

심사청구일자 2008년12월08일

(85) 번역문제출일자 2008년04월04일

(65) 공개번호 10-2008-0042176

(43) 공개일자 2008년05월14일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/034643

(87) 국제공개번호 WO 2007/030491

국제공개일자 2007년03월15일

(30) 우선권주장

11/220,361 2005년09월06일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP09259905 A*

JP10510664 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

넥스테크 머티리얼스, 엘티디.

미국 43035 오하이오주 루이스 센터 404 엔터프라
이즈 드라이브

(72) 발명자

데이, 마이클, 제이.

미국 43035 오하이오주 루이스 센터 엔터프라이즈
드라이브 404

평크, 제이., 마이클

미국 43035 오하이오주 루이스 센터 엔터프라이즈
드라이브 404

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 18 항

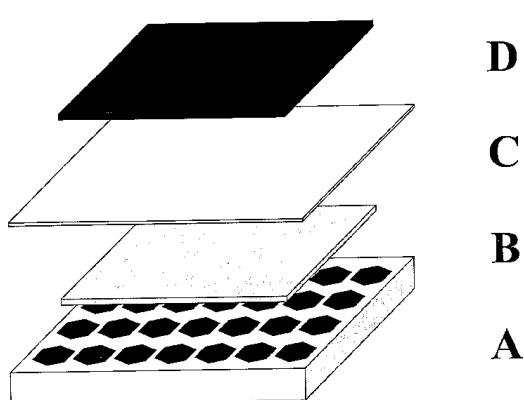
심사관 : 박진

(54) 완전하게 밀봉되고 지지된 세라믹 막, 및 이를 포함하는 전기화학 전지 및 전기화학 전지 적층체

(57) 요약

본 발명은 완전하게 밀봉되고 지지된 세라믹 막, 및 이에 관련된 전기화학 전지 및 전지 적층체에 관한 것이다. 막은 두꺼운 세라믹 지지체 층, 바람직하게는 세라믹 전해질 지지체에 지지되어 있는 다공성 전극 층에 지지되어 있는 얇은 전해질 층을 포함한다. 지지체 층은 더 두꺼운 일체형 지지체 립들의 네트워크에 의해 복수의 얇은 자가 지지(self-supporting) 막 영역들로 나누어진다. 바람직하게는, 얇은 전해질 층 및 두꺼운 세라믹 지지체 층은 다공성 전극 층 주위로 밀봉 주변부를 한정한다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

레소우스키, 토드, 지.

미국 43035 오하이오주 루이스 센터 엔터프라이즈
드라이브 404

세바우그, 매튜, 엠.

미국 43035 오하이오주 루이스 센터 엔터프라이즈
드라이브 404

특허청구의 범위

청구항 1

세라믹 전해질 물질의 하나 이상의 층;

상기 세라믹 전해질 물질에 인접하게 위치하여 지지하는, 중간의 다공성 전극 물질의 하나 이상의 층; 및

상기 다공성 전극 물질에 인접하게 위치하여 지지하는, 세라믹 전해질 지지체 물질의 하나 이상의 층

의 소결된 평면형 라미네이트를 포함하며,

여기서, 상기 세라믹 전해질 지지체 물질은 $300\mu\text{m}$ 미만의 두께를 갖고, 분리된 복수의 공간들을 한정하는 지지체 립들의 네트워크를 포함하고,

세라믹 전해질 물질 및 세라믹 전해질 지지체 물질이 각각, 다공성 전극 물질을 밀봉하는 밀봉 주변부를 한정하도록 다공성 전극 물질의 주변부를 넘어 바깥으로 연장된 것인, 세라믹 막.

청구항 2

제1항에 있어서, 세라믹 전해질 물질의 두께가 $50\mu\text{m}$ 미만이고, 다공성 전극 물질의 두께가 $100\mu\text{m}$ 미만인 것인 세라믹 막.

청구항 3

제1항에 있어서, 세라믹 전해질이 스칸디아 안정화(scandia-stabilized) 지르코니아, 도핑된 세륨 옥사이드, 도핑된 지르코늄 옥사이드, 란탄 갈레이트, 비스무트 옥사이드, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인 세라믹 막.

청구항 4

제1항의 평면형 세라믹 막; 및

세라믹 전해질 물질 표면 상에 침착되어 있는 제2의 다공성 전극 물질의 하나 이상의 층을 포함하는 전기화학 전지.

청구항 5

제1의 전자 전도성 판;

제4항에 정의된 바와 같은 제1 전기화학 전지(여기서, 제1의 전자 전도성 판은 제1 전지의 세라믹 전해질 지지체 물질에 인접하여 위치하고, 제1 전지의 밀봉된 다공성 전극 물질과 전기적으로 접촉하고 있다);

제1 전지의 세라믹 전해질 물질 상에 침착되어 있는 제2의 다공성 전극 물질과 전기적으로 접촉되어 있는, 제2의 전자 전도성 판;

제4항에 정의된 바와 같은 제2 전기화학 전지(여기서, 제2의 전자 전도성 판은 제2 전지의 세라믹 전해질 지지체 물질에 인접하여 위치하고, 제2 전지의 밀봉된 다공성 전극 물질과 전기적으로 접촉하고 있다); 및

제2 전지의 세라믹 전해질 물질 상에 침착되어 있는 제2의 다공성 전극 물질과 전기적으로 접촉하는, 제3의 전자 전도성 판을 포함하는, 전기화학 전지 적층체.

청구항 6

제5항에 있어서, 제1, 제2 또는 제3 전자 전도성 판 중 하나 이상이 니켈 크롬 초합금, 페라이트계 스테인리스 스틸 또는 란탄 크로마이트를 포함하는 것인 전기화학 전지 적층체.

청구항 7

$n \geq 2$ 이상인 n 개의 제4항의 전기화학 전지들; 및 $(n+1)$ 개의 전자 전도성 판들을 포함하며;

각각의 $(n-1)$ 개의 판들은 n 개의 전기화학 전지들 중 하나의 세라믹 전해질 지지체 물질과 인접하고, 동일한 전지의 밀봉된 다공성 전극 물질, 및 n 개의 전기화학 전지들 중 또다른 하나의 세라믹 전해질 물질 상에 침착되어 있는 제2의 다공성 전극물질 모두와 전기적으로 접촉하며, 각각의 나머지 2개의 판들은 n 개의 전기화학 전지들

의 최외부 중 하나의 외부 표면과 전기적으로 접촉하는 것인
전기화학 전지 적층체.

청구항 8

세라믹 전해질 물질의 하나 이상의 층;
상기 세라믹 전해질 물질에 인접하게 위치하여 지지하는, 중간의 다공성 전극 물질의 하나 이상의 층; 및
상기 다공성 전극 물질에 인접하게 위치하여 지지하는, 세라믹 전해질 지지체 물질의 하나 이상의 층
의 소결된 평면형 라미네이트를 포함하며,
여기서, 상기 세라믹 전해질 지지체 물질은 $300\mu\text{m}$ 미만의 두께를 갖고, 분리된 복수의 공간들을 한정하는 지지
체 립들의 네트워크를 포함하고,
세라믹 전해질 물질 및 세라믹 전해질 지지체 물질이 다공성 전극 물질을 밀봉하는 밀봉 주변부를 한정하도록,
다공성 전극 물질이 세라믹 전해질 물질 및 세라믹 전해질 지지체 물질의 주변부로부터 안쪽으로 공간을 둔 주
변부를 한정하는 것인, 세라믹 막.

청구항 9

제8항에 있어서, 세라믹 전해질 물질의 두께가 $50\mu\text{m}$ 미만이고, 다공성 전극 물질의 두께가 $100\mu\text{m}$ 미만인 것인
세라믹 막.

청구항 10

제8항에 있어서, 세라믹 전해질 물질이 스칸디아 안정화(scandia-stabilized) 지르코니아, 도핑된 세륨 옥사이
드, 도핑된 지르코늄 옥사이드, 란탄 갈레이트, 비스무트 옥사이드, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인 세라
믹 막.

청구항 11

제8항의 평면형 세라믹 막; 및
세라믹 전해질 물질 표면 상에 침착되어 있는 제2의 다공성 전극 물질의 하나 이상의 층을 포함하는 전기화학
전지.

청구항 12

제1의 전자 전도성 판;
제11항에 정의된 바와 같은 제1 전기화학 전지(여기서, 제1의 전자 전도성 판은 제1 전지의 세라믹 전해질 지지
체 물질에 인접하여 위치하고, 제1 전지의 밀봉된 다공성 전극 물질과 전기적으로 접촉하고 있다);
제1 전지의 세라믹 전해질 지지체 물질 상에 침착되어 있는 제2의 다공성 전극 물질과 전기적으로 접촉하는, 제
2의 전자 전도성 판;
제11항에 정의된 바와 같은 제2 전기화학 전지(여기서, 제2의 전자 전도성 판은 제2 전지의 세라믹 전해질 지지
체 물질에 인접하여 위치하고, 제2 전지의 밀봉된 다공성 전극 물질과 전기적으로 접촉하고 있다); 및
제2 전지의 세라믹 전해질 물질 상에 침착되어 있는 제3의 다공성 전극 물질과 전기적으로 접촉하는, 제3의 전
자 전도성 판을 포함하는, 전기화학 전지 적층체.

청구항 13

제12항에 있어서, 제1, 제2 또는 제3 전자 전도성 판 중 하나 이상이 니켈 크롬 초합금, 페라이트계 스테인리스
스틸 또는 란탄 크로마이트를 포함하는 것인 전기화학 전지 적층체.

청구항 14

$n \geq 2$ 이상인 n 개의 제11항의 전기화학 전지들; 및 $(n+1)$ 개의 전자 전도성 판들을 포함하며;

각각의 (n-1)개의 판들은 n개의 전기화학 전지들 중 하나의 세라믹 전해질 지지체 물질과 인접하고, 동일한 전지의 밀봉된 다공성 전극 물질, 및 n개의 전기화학 전지들 중 또다른 하나의 세라믹 전해질 물질 상에 침착되어 있는 제2의 다공성 전극물질 모두와 전기적으로 접촉하며, 각각의 나머지 2개의 판들은 n개의 전기화학 전지들의 최외부 중 하나의 외부 표면과 전기적으로 접촉하는 것인

전기화학 전지 적층체.

청구항 15

세라믹 전해질 물질;

상기 세라믹 전해질 물질 위에 위치하며, 활성영역을 한정하는, 중간의 다공성 전극 물질; 및

상기 다공성 전극 물질 위에 위치하여 지지하는, 세라믹 전해질 지지체 물질

의 소결된 평면형 라미네이트를 포함하며,

여기서, 세라믹 전해질 지지체 물질은 $300\mu\text{m}$ 미만의 두께를 갖고, 활성 영역으로의 기체 확산을 위한 경로를 제공하도록 형성된 복수의 공간들을 가지고,

세라믹 전해질 물질 및 세라믹 전해질 지지체 물질이 각각 다공성 전극 물질을 밀봉하는 밀봉 주변부를 한정하도록 다공성 전극 물질의 주변부를 넘어 바깥으로 연장되는 것인, 전기화학 전지용 세라믹 막.

청구항 16

제15항의 평면형 세라믹 막; 및

세라믹 전해질 물질 표면 상에 침착되어 있는 제2의 다공성 전극 물질의 하나 이상의 층을 포함하는 전기화학 전지.

청구항 17

세라믹 전해질 물질;

상기 세라믹 전해질 물질 위에 위치하며 활성영역을 한정하는, 중간의 다공성 전극 물질; 및

상부 표면 및 하부 표면을 가지고, 상기 다공성 전극 물질 위에 위치하여 지지하는, 세라믹 전해질 지지체 물질의 소결된 평면형 라미네이트를 포함하며,

여기서, 세라믹 전해질 지지체 물질은 $300\mu\text{m}$ 미만의 두께를 갖고, 상부 표면으로부터 하부 표면까지 연장되며 활성 영역으로의 기체 확산을 위한 경로를 제공하도록 형성된 복수의 공간들을 포함하며,

세라믹 전해질 물질 및 세라믹 전해질 지지체 물질이 각각 다공성 전극 물질을 밀봉하는 밀봉 주변부를 한정하도록 다공성 전극 물질층의 주변부를 넘어 바깥으로 연장되는 것인, 전기화학 전지용 세라믹 막.

청구항 18

제17항의 평면형 세라믹 막; 및

세라믹 전해질 물질 표면 상에 침착되어 있는 제2의 다공성 전극 물질의 하나 이상의 층을 포함하는 전기화학 전지.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 완전하게 밀봉되고 지지된 세라믹 물질의 얇은 필름 막, 이러한 막을 포함하는 전기화학 전지, 및 이러한 전기화학 전지로부터 형성된 적층체에 관한 것이다. 개시하는 막 및 생성된 전지 및 적층 구조물은 기계적 견고성, 및 부피 및 중량 반응 밀도가 바람직한 용도에 특히 매우 적합하다. 본 발명은 전기화학 분리 및 촉매 반응기 (고체 옥사이드 연료 전지 및 산소 분리 막을 포함하지만 이에 제한되지 않음)에 유용할 수 있다.

배경기술

[0002]

관형 고체 옥사이드 연료 전지 (SOFC)는 SOFC를 위해 제안된 많은 디자인으로 가장 잘 알려져 있다. 이러한 구조체에서, 다층 관은 캐소드, 전해질 및 애노드 층들로 제조된다. 각각 애노드, 캐소드 및 전해질에 의해 지지되는 관은 문헌에 제안되어 있으며, 알려져 있다. 원형 및 편평형 관 형상의 전해질 지지 관 및 캐소드 지지 관은 웨스팅하우스(Westinghouse) 및 지멘스 웨스팅하우스 파워 코포레이션(Siemens-Westinghouse Power Corporation)에 의해 알려져 있다. 애노드 지지 관은 광범위한 공급처에 의해 알려져 있다.

[0003]

관형 SOFC에서, 관이 애노드 지지인지 캐소드 지지인지 여부에 따라, 연료 또는 공기가 관의 중심을 흐르며, 보완 기체 혼합물은 관의 외부를 흐른다. 이러한 관은 말단이 개방되거나 폐쇄될 수 있으며, 전형적으로 SOFC의 반응 대역 외부에서 밀봉된다. 큰 관들은 잘 폐킹되지 않고 표면적 대 부피 비율이 낮기 때문에, 통상적인 관형 전지는 전형적으로 부피 또는 중량 전력 밀도가 낮아서 곤란하다.

- [0004] 직경이 작은 (즉, 5 mm 미만인) 전해질의 관이 캐소드 및 애노드 성분들로 슬러리 코팅되어 있는 미세관형 SOFC는 통상적인 관의 단점을 중 일부를 해결한다. 직경이 작은 미세관을 밀봉하는 것은 통상적인 관을 밀봉하는 것보다 더 단순하다. 또한, 미세관형 전지는 통상적인 관형 전지의 표면적 대 부피 비율이 낮은 점을 해결한다. 그러나, 미세관형 전지는 복잡한 매니폴딩 및 전기적 상호연결 설계를 필요로 하며, 이는 큰 전력 적층체로 규모화하는 것을 어렵게 만든다.
- [0005] 전극 또는 전해질에 의해 지지될 수 있는 평면형 SOFC가 또한 잘 알려져 있다. 전극 지지 전지는 전지의 기계적 부하를 지탱하는 구성원으로서 작용하는 두꺼운 전극 성분과 얇은 전해질 층을 갖는다. 이러한 디자인은 전지에서 전해질 옴 저항을 감소시키며, 중간 온도 (예를 들면, 800°C 미만의 온도)에서의 작동을 가능하게 한다. 전극 지지 SOFC는 전형적으로 지지체 전극 물질과 전해질 물질의 얇은 코팅을 공소결시킴으로써 제조된다. 전극 지지체는 전형적으로 테이프 캐스팅되거나 캘린더링되거나 슬립 캐스팅되지만, 다른 제조 방법도 알려져 있다. 얇은 전해질은 다수의 방식 (전해질 테이프의 라미네이션, 스크린 인쇄, 캘린더링 및 분무 침착을 포함하지만 이에 제한되지 않음)으로 침착될 수 있다. 전극 지지 전지는 바람직하게는 소결되고 전극 지지체에 잘 접착된 후 두께가 20 μm 미만인 전해질을 갖는다.
- [0006] 전극 지지 평면형 SOFC는 캐소드 지지 전지 및 애노드 지지 전지를 모두 포함한다. 캐소드 지지 전지는 애노드 지지 전지보다 경량이며 비용이 더 적을 가능성이 있다. 그러나, 전해질과 접촉하는 대부분의 캐소드 물질들을 공소성시키면 절연 중간체 화합물이 생성되기 때문에, 캐소드 지지 전지를 가공하는 것은 어렵다. 애노드 지지 전해질은 아마도 저온 작동에 대해 가장 광범위하게 평가된 전지 기하구조물일 것이다. 애노드 물질과 지지된 전해질 사이의 상호작용에 관계없이 1300°C를 초과하는 소결 온도가 전해질을 치밀화하는데 사용될 수 있기 때문에, 애노드 지지 전지를 가공하는 것은 비교적 용이하다.
- [0007] 평면형 애노드 지지 전지는 면적 당 전력 밀도가 높고 패킹 효능이 유리하여 거대 시장의 비용 기반 용도를 위해 특히 매력적이다. 700°C에서의 애노드 지지 전지의 성능은 연료 이용률이 낮은 작은 전지에서 1 W/cm²를 초과하는 것으로 알려져 있다. 적절한 밀봉 및 상호연결 기술을 사용한 애노드 지지 전지 적층체에 대해 0.4 W/cm²보다 큰 전력 밀도가 보고되어 있다. 그러나, 애노드 지지 전지에도 결점이 있다. 통상적인 니켈 옥사이드/이트륨 안정화 지르코니아 (NiO/YSZ) 복합물이 지지체 물질로서 사용되는 경우, 니켈 금속으로의 NiO의 환원은 전해질 층에서 응력을 발생시키며, 이는 이러한 환원 과정 동안 현저한 변형을 초래할 수 있다. 또한, 평면형 애노드 지지 전지를 높은 전력 밀도 및 높은 연료 이용률로 작동시키는 것은 어려우며; 두꺼운 다공성 층은 전해질로부터 나오는 증기의 급속한 확산을 방지하고, 높은 전류 밀도에서 전지 면적비저항 (ASR)을 증가시킨다.
- [0008] 전해질 지지 평면형 전지는 전지의 기계적 강도를 제공하는 전해질 층을 갖는다. 전해질 층은 테이프 캐스팅 또는 다른 방법에 의해 제조될 수 있다. 전형적으로, 스크린 인쇄 또는 분무 코팅에 의해 전해질 층에 전극을 침착시키고, 제2 단계에서 소성시킨다. 강력한 전극 접착을 달성하기 위해, 잉크 입자 크기, 조성 및 표면적은 표적 소성 온도에 대해 적합해야 하며, 제조 동안 제어되어야 한다. 캐소드 및 애노드를 위한 필수 온도에 따라, 전극은 2개의 별도의 단계에서 또는 동시에 소결될 수 있다. 대개, 애노드 잉크가 더 내화성이고 더 소결시키기 어렵기 때문에, 애노드 잉크를 먼저 소성시키고, 제2 단계에서 전해질과 캐소드 사이의 화학적 상호작용이 최소화되도록 더 낮은 온도에서 캐소드 잉크를 적용하고, 소성시킨다.
- [0009] SOFC의 제조에서, 전해질 지지 전지는 다수의 장점을 제공한다. 치밀한 전해질 주변부가 전지 가공 동안 보존될 수 있고 이는 밀봉 작업을 위한 치밀하고 매끄러운 표면을 제공하기 때문에, 전해질 지지 전지를 밀봉하는 것은 전극 지지 평면형 전지보다 더 단순하다. 또한, 전해질 지지 전지는 환원 동안의 안정성이 양호하다. 단지 애노드 잉크의 얇은 층이 환원 과정에 의해 영향을 받기 때문에, 이러한 과정은 일반적으로 전지 기계적 안정성에 거의 영향을 미치지 않는다. 더 얇은 애노드 층 내외의 기체 확산 경로는 짧으며, 이는 연료 및 증기 확산 한계를 덜 중요하게 한다.
- [0010] 그러나, 동일한 작동 조건하에서, 전해질의 저항이 애노드 또는 캐소드 물질보다 더 크기 때문에, 종종 전해질 지지 전지의 면적비저항은 전극 지지 전지보다 매우 더 높다. 이러한 더 높은 면적비저항을 보상하기 위해, 일반적으로 전해질 지지 전지의 작동 온도는 동일한 물질 구성을 사용한 애노드 지지 전지보다 더 높다. 전해질 지지 전지의 더 높은 작동 온도는, 특히 금속성 상호연결 물질을 사용하려는 개발자들에 대해, 결점이 될 수 있다.
- [0011] SOFC 분야에서의 30년이 넘는 지속적인 연구에도 불구하고, 상기 시스템은 상용화되려면 멀었다. 현존 전지 구조체의 단점을 해결한 SOFC 전지가 개발될 때까지, SOFC가 상용화 장벽을 극복하고 통상적인 에너지 제조 방식에 필적하는 것은 어려울 것이다. 특히 평면형 전지에 대해, SOFC의 상용화를 진전시키는데 있어서 성능이

높고 기계적 강도가 높고 현재의 전해질 또는 애노드 지지 전지들보다 더 밀봉하기 쉬운 전지가 중요하다.

[0012] <발명의 개요>

본 발명은 기계적으로 강성한 지지된 세라믹 막 구조체를 제공한다. 이러한 구조체는 통상적인 전지들의 결점 없이 전해질 지지 전지의 장점 (치밀한 밀봉 주변부, 높은 기계적 강도, 및 성능의 확산 한계를 회피하는 얇은 전극 층)과 전극 지지 전지의 장점 (전해질 층의 낮은 옴 기여도, 및 저온 작동에 대한 가능성)을 제공한다. 구조체는 전기화학 전지의 제조에 유용하며; 적절한 전극 물질이 선택되는 경우, 전지는 연료 전지, 산소 분리기 또는 다른 전기화학 장치로서 사용될 수 있다.

[0014] 구조체는 다공성 전극 물질의 얇은 층 (100 μm 미만)에 의해 지지된 매우 얇은 전해질 (50 μm 미만)을 포함한다. 2 층들은 망상 기계적 지지체 층에 의해 지지된 얇은 막 반응부를 형성한다. 본 발명의 막 구조체는 그린(green) 상태의 얇은 전해질 층을 그린 상태의 전극 층과 라미네이션으로써 제조될 수 있다. 기계적 지지체는 2중층에 또한 그린 상태인 제2의 더 두꺼운 세라믹 층을 라미네이션으로써 부착될 수 있다. 이러한 기계적 지지체는 지지체 립들의 망상 네트워크를 제공하도록 예비 성형된다.

[0015] 바람직하게는, 얇은 전해질 층 및 세라믹 지지체 층은 전극 층의 주변부를 넘어 바깥으로 방사상으로 연장되어, 치밀한 밀봉 주변부를 형성한다. 이러한 밀봉 주변부는 전극 층을 밀봉한다. 전극 층은 구조체 내부 내에서 얇은 전해질 및 세라믹 지지체 층의 인접 표면들에 소결되며, 구조체의 외부 표면까지 연장되지 않는다. 얇은 전해질 층 및 세라믹 지지체 층에 의해 형성되는 치밀한 밀봉 주변부는 적층체 제조에 특히 매우 적합하다.

[0016] 얇은 전해질 층은 소성 후 두께가 50 μm 미만인 층을 생성하는 테이프 캐스팅 또는 다른 방법에 의해 제조될 수 있다. 전극 층은 소성 후 두께가 100 μm 미만인 층을 생성하는 테이프 캐스팅 또는 다른 방법에 의해 제조될 수 있다. 전극 층은 바람직하게는 다공성이다. 전극 물질은 다공성일 수 있으며; 별법으로, 그린 상태의 전극 물질은 전극 층을 소결시킬 때 기공을 형성하는 임시(fugitive) 물질을 함유할 수 있다. 더 두꺼운 지지체 층은 테이프 캐스팅; 통상적인 캐스팅 방법 (슬립 캐스팅 또는 젤 캐스팅을 포함하지만 이에 제한되지 않음); 이 소스태틱(isostatic) 또는 단축 프레스를 사용한 건식 또는 반건식 프레싱; 또는 고체 임의형상 제조(solid freeform fabrication) 또는 유사한 고도 고체 압출 방법에 의한 패턴의 인쇄에 의해 제조된 그린 시트를 편평 또는 재단함으로써 제조될 수 있다. 또한, 세라믹의 얇은 층들은 더 두꺼운 지지체 층을 형성하도록 그린 상태로 라미네이션될 수 있다.

[0017] 본원에서 기재하는 바람직한 라미네이션 방법은 층들 사이의 접촉 및 결합이 긴밀해지도록 그린 세라믹 테이프를 중합체 성분의 유리전이온도를 초과하게 가열함으로써 3개의 층들을 결합시키는 압력 및 온도를 사용하는 것이다. 전해질, 전극 및 지지체 층들을 100°C 미만의 온도에서 압착하여, 라미네이트 구조체를 생성한다. 그 후, 라미네이트를 600°C로 가열하여, 중합체 바인더를 제거한다. 생성된 구조체를 1000°C를 초과하는 온도에서 소결시켜, 구조체를 치밀화하고 층들 사이를 접착 및 결합시킨다.

[0018] 본 발명의 세라믹 막을 포함하는 전기화학 전지의 구조물은 전극 지지 전지에 비해 가공, 전기화학 성능, 기계적 완전성, 적층체의 밀봉, 및 기체 유동의 용이성에서 현저하게 유리한 장점을 제공한다. 또한, 이러한 구조물은 얇은 전해질의 장점을 강성 전해질 지지 구조체로 변환하는 수단을 제공한다.

[0019] 또한, 적절한 전극 층 (다공성 층에 대해, 애노드 또는 캐소드 층을 고려할 수 있음) 및 상응하는 비허클, 예컨대 스크린 잉크의 선택에 의해, 본 발명의 평면형 구조체는 광범위한 전기화학 전지에 대해 가요성 기반을 제공한다. 전지의 단순한 평면형 기하구조는 또한 전극 지지 전지 및 전해질 지지 전지를 위해 개발된 현존 전극 물질 및 방법의 사용을 가능하게 한다. 본 발명의 막 및 전지는 대량 제조 및 저비용 방법에 특히 매우 적합하다.

[0020] 망상의 기계적 지지체는 개시한 전지의 적어도 한 면에 거시적 텍스처를 생성하며, 전해질 층과 함께 전극 층의 가장자리를 밀봉하는 기능을 한다. 개시한 예에서, 애노드 층은 구조체의 이러한 텍스처 면에서 밀봉되어 있고, 캐소드는 반대 면에 침착되어 있다. 캐소드 층이 전해질을 지지하고 전해질 및 지지체에 의해 밀봉되어 있으며, 애노드 층이 전지의 비텍스처 면에 침착되어 있는 개념상 동등한 전지가 제조될 수 있다.

[0021] 본 발명의 치밀한 밀봉 주변부는 적층체 제조를 위해 특히 매우 적합하다. 연료 전지 적층체는 개시한 구조체와 치밀한 상호연결 판들을 사용하여 형성된 전기화학 전지들을 삽입함으로써 제조될 수 있다. 상호연결 판들은 전지들 사이를 전기적으로 직렬 연결하면서 공기 및 연료 스트림을 분리한다. 제안한 막 구조체의 강도 및 가요성은 적은 압착력을 적용하여 적층체를 조립하는 동안, 생성된 전지의 전지 대 상호연결 적합성이 달성되는 것을 가능하게 하며; 주변부를 따른 양호한 접촉은 전지들 사이의 면 접촉을 양호하게 하면서 적층체 밀봉을 개

선시키고, 상호연결은 적층체 저항을 감소시킨다.

[0022] 한 실시양태에서, 본 발명은 얇은 세라믹 전해질 층, 얇은 세라믹 전해질 층을 지지하는 중간의 다공성 전극 층, 및 중간 층을 지지하는 두꺼운 세라믹 층을 포함하며; 상기 세라믹 지지체 층이 지지체 립들의 네트워크에 의해 분리되는 복수의 공간들을 포함하는 세라믹 막을 제공한다. 얇은 전해질 층 및 세라믹 지지체 층은 각각, 다공성 전극 층을 밀봉하는 밀봉 주변부를 한정하도록 다공성 전극 층의 주변부를 넘어 바깥으로 방사상으로 연장될 수 있다. 또한, 다공성 전극 층은, 얇은 전해질 층 및 세라믹 지지체 층이 다공성 전극 층을 밀봉하는 밀봉 주변부를 한정하도록 얇은 전해질 층 및 세라믹 지지체 층 주변부들로부터 안쪽으로 공간을 둔 주변부를 한정할 수 있다. 다공성 전극 층은 그런 상태의 임시 물질 함유 세라믹 전극 물질을 소결시킴으로써 형성될 수 있다.

[0023] 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 그런 상태의 세라믹 전해질 물질을 포함하는 얇은 층, 얇은 전해질 층을 지지하는 중간 층, 및 중간 층을 지지하는 더 두꺼운 층을 포함하는 세라믹 막을 제공한다. 지지체 물질은 지지체 립들의 네트워크에 의해 분리되는 복수의 공간들을 한정하고 그런 상태인 세라믹 물질을 포함하며; 중간 층은 그런 상태의 임시 물질 함유 전극 물질 또는 그런 상태의 다공성 전극 물질을 포함한다. 3중층 조립체는 라미네이션된 후 소결되어, 다공성 중간 층이 있는 복합 구조체를 형성한다. 얇은 전해질 층 및 지지체 층은 각각, 다공성 전극 층을 밀봉하는 밀봉 주변부를 한정하도록 다공성 전극 층의 주변부를 넘어 바깥으로 방사상으로 연장될 수 있다. 또한, 다공성 전극 층은, 전해질 층 및 세라믹 지지체 층이 다공성 전극 층을 밀봉하는 밀봉 주변부를 한정하도록 얇은 전해질 층 및 세라믹 지지체 층의 주변부로부터 안쪽으로 공간을 둔 주변부를 한정할 수 있다.

[0024] 본 발명의 다른 실시양태는 임의의 상기한 세라믹 막과 얇은 전해질 표면에 침착되어 있는 제2 전극 층을 포함하는 전기화학 전지를 포함한다. 제2 전극 층의 극성은 다공성인 또는 밀봉된 전극과 반대이다.

[0025] 또한, 본 발명은 상기한 전기화학 전지들을 포함하는 전기화학 전지 적층체를 제공한다. 한 실시양태에서, 전기화학 전지 적층체는 제1의 치밀한 전자 전도성 판, 상기 제1 판이 지지체 표면과 인접하며 다공성인 또는 밀봉된 전극과 전기적으로 접촉하는 전기화학 전지, 얇은 전해질에 침착되어 있는 전극과 전기적으로 접촉하는 제2의 치밀한 전자 전도성 판, 상기 제2 판이 지지체 표면과 인접하며 다공성인 또는 밀봉된 전극과 전기적으로 접촉하는 제2 전기화학 전지, 및 제2 전지의 얇은 전해질에 침착되어 있는 전극과 전기적으로 접촉하는 제3의 치밀한 전자 전도성 판을 포함한다. 하나 이상의 치밀한 전자 전도성 판은 니켈 크롬 초합금, 페라이트계 스테인리스 스틸 또는 란탄 크로마이트일 수 있다.

[0026] 또 다른 실시양태에서, 전기화학 전지 적층체는 n 이 2 이상인 n 개의 상기 전기화학 전지들, 및 $(n+1)$ 개의 치밀한 전자 전도성 판들을 포함한다. 각각의 $(n-1)$ 개의 판들은 n 개의 전기화학 전지들 중 하나의 지지체와 인접하며, 동일한 전지의 다공성인 또는 밀봉된 전극, 및 n 개의 전기화학 전지들 중 또 다른 하나의 얇은 전해질에 침착되어 있는 전극 모두와 전기적으로 접촉한다. 각각의 나머지 2개의 판들은 n 개의 전기화학 전지들의 최외부 중 하나의 외부 표면과 전기적으로 접촉한다.

[0027] 또한, 본 발명은 전기화학 전지를 위한 평면형 세라믹 막 구조체를 제공한다. 한 실시양태에서, 평면형 세라믹 막 구조체는 치밀한 전해질, 복수의 공간들에 의해 천공되어 있는 치밀한 기계적 지지체, 전지의 활성 면적을 한정하는 다공성 전극, 및 활성 면적에 가장자리 밀봉을 제공하는 치밀한 원주 영역을 포함한다. 다공성 전극은 치밀한 전해질, 치밀한 기계적 지지체, 및 치밀한 원주 영역 내에 밀봉된다. 또 다른 실시양태에서, 평면형 세라믹 막 구조체는 치밀한 전해질, 복수의 공간들에 의해 천공되어 있는 치밀한 기계적 지지체, 및 전지의 활성 면적을 한정하는 다공성 전극 물질을 포함한다. 치밀한 전해질 및 치밀한 기계적 지지체는 구조체 내에 다공성 전극을 밀봉하고 활성 면적에 가장자리 밀봉을 제공하는 치밀한 원주 영역을 형성하는데 기여한다.

발명의 상세한 설명

[0045] 본 발명은 전기화학 전지에 유용한 막 구조체를 제공한다. 적절한 전극 물질이 구조체에 포함되고 노출된 전해질 표면에 적용되는 경우, 구조체는 연료 전지, 산소 분리기 또는 다른 전기화학 장치를 형성할 수 있다. 생성된 전기화학 전지는 적층체를 형성하도록 조립되고, 전기적으로 연결될 수 있다.

[0046] 도 1은 본 발명의 막 구조체를 포함하는 전기화학 전지의 분해도이다. 막 구조체는 기계적 지지체 층 (A), 다공성 전극 층 (B), 및 전해질 층 (C)를 포함한다. 극성이 전극 층 (B)와 반대인 전극 (D)는 스크린 인쇄 또는 다른 통상적인 방법에 의해 전해질 층 (C)에 적용되어, 전기화학 전지를 형성할 수 있다. 본 발명의 막 구조체는 통상적인 디자인의 결점 없이 전해질 지지 전지의 장점 (치밀한 밀봉 주변부, 높은 기계적 강도, 및 확산 한

계를 회피하는 얇은 전극 층)과 전극 지지 전지의 장점 (전해질 층의 낮은 옴 기여도, 및 저온 작동에 대한 가능성이 모두 있는 전지를 생성한다.

[0047] 전해질 막 (도 1의 층 (C))은 3개의 층들 중 가장 얇으며, 바람직하게는 두께가 50 μm 미만이다. 다공성 전극 (도 1의 층 (B))은 바람직하게는 두께가 100 μm 미만이다. 바람직하게는, 복합 구조체의 다공성 전극 층은 치밀도가 70% 미만이다. 그런 전극 층은 기공을 함유할 수 있거나, 그런 전극 층은 소결 후 전극 층에 기공이 형성되도록 임시 물질을 함유할 수 있다.

[0048] 바람직하게는, 기계적 지지체 층은 비교적 두꺼운 (두께가 50 내지 250 μm 인) 망상 성분, 바람직하게는 세라믹 물질 (세라믹 전해질 물질을 포함하지만 이에 제한되지 않음)이다. 바람직하게는, 지지체 층의 물질은 캐스팅 되거나 재단되거나 편평되어, 망 패턴을 형성한다. 망 패턴은 임의의 형태 또는 패턴의 노출 면적 대 지지 면적의 목적하는 비율을 제공하는 임의의 네트워크일 수 있다. 망 패턴의 예를 도 2, 6, 8 및 10에 나타내었지만, 다른 패턴의 결과가 또한 만족스러울 수 있다.

[0049] 공간들에 의해 분리되는 립들의 망상 패턴은 지지체 층에서 형성된다. 공간 면적 대 립 면적의 비율은 바람직하게는 60/40 이상이다. 립들은 바람직하게는 두께가 실질적으로 균일하며, 일반적으로 30 내지 300 μm 의 범위이다. 구조체의 공간들은 바람직하게는 직경이 실질적으로 균일하고, 일반적으로 0.05 mm 내지 10 mm 이며, 지지체 층의 두께 방향으로 연장되어 있다. 공간들은 실질적으로 동일한 형태로 한정되거나, 전체 공간 패킹 밀도가 개선되도록 전지에 걸쳐 크기 및/또는 형태가 다양할 수 있다. 바람직하게는, 공간들은 정다각형으로 한정되지만, 원 및 다른 형태로 한정된 공간들이 또한 사용될 수 있다. 6각형 공간들은 응력 집중 모서리의 개수를 감소시키고, 소결 동안 평면의 응력 분포가 고도로 균형을 이루게 하고, 노출 면적 대 지지 면적의 비율이 높은 강력한 지지체를 제공하기 때문에 특히 바람직하다. 바람직한 실시양태에서, 얇은 전해질 층에 평행한 평면에서의 망 지지체 층의 횡단면은, 예를 들어 도 2에 나타낸, 별집형 구조체로 한정되며, 치밀한 얇은 전해질 층으로 우수하게 접속된다.

[0050] 각각의 층은 그런 상태의 세라믹, 도성합금(cermet) 또는 금속 물질의 하나 이상의 시트를 포함할 수 있다. 각각의 전해질 층의 목적하는 두께가 달성되도록, 임의의 개수의 시트들이 사용될 수 있다. 전해질 층에서 다수의 시트를 사용하는 것은 전해질 층을 통과하는 치명적인 연속 결합 (예를 들면, 작은 구멍)의 위험을 최소화시키지만, 얇은 전해질 층을 달성하는 것이 어렵다. 전극 층에서 다수의 시트들을 사용하는 것은, 상이한 조성의 시트들이 복합 지지체 층을 만들거나 상이한 전해질 층과 상용성이도록 전극을 기능적으로 등급화하는데 (단, 촉매 또는 전기화학 기능, 또는 다른 바람직한 기능을 향상시켜야 함) 사용될 수 있다는 장점을 또한 제공한다. 기계적 지지체 층은 단일 층으로, 또는 목적하는 두께에 도달하도록 다수의 층들을 합함으로써 제조될 수 있다. 라미네이션은 제조를 복잡하게 하지만, 강도를 향상시킬 수 있는 엽층 복합물 접근법에 대한 경로를 제공한다.

[0051] 3개의 층들의 조성은 상이할 수 있으며, 아마도 상이할 것이다. 열 가공시에 층들의 수축이 유사하고 각각의 층들 사이에서 유해한 화학 반응이 발생하지 않는 층의 조성의 양태가 더 중요하다. 예를 들어 일부 경우, 기계적 지지체에 기계적으로 강하며 비교적 열약한 전도체가 있고, 다공성 층에 고전도성 전자 전도체가 있고, 전해질에 기계적으로 약하지만 이온성이 우수한 전도체가 있는 것이 바람직할 수 있다.

[0052] 바람직하게는, 얇은 전해질 층 및 더 두꺼운 지지체 층은 각각 부분 안정화 지르코니아 조성물로부터 선택된다. 얇은 전해질 층은 바람직하게는 스칸디아 안정화 지르코니아 조성물이다. 도핑된 세륨 옥사이드, 도핑된 지르코늄 옥사이드, 란탄 갈레이트, 비스무트 옥사이드 세라믹, 다른 이온성 또는 혼합 전도 세라믹, 또는 이들의 혼합물을 포함하지만 이에 제한되지 않는 다른 조성물의 결과가 또한 만족스러울 수 있다. 기계적 지지체 층은 바람직하게는 부분 안정화 지르코니아 조성물, 더 바람직하게는 6 mol% 스칸디아 안정화 지르코니아 조성물, 또는 3 mol% 이트리아 안정화 조성물이다. 도핑된 세륨 옥사이드, 도핑된 지르코늄 옥사이드, 란탄 갈레이트, 비스무트 옥사이드 세라믹, 다른 이온성 또는 혼합 전도 세라믹, 금속, 도성합금, 또는 이들의 혼합물을 포함하지만 이에 제한되지 않는 다른 조성물의 결과가 또한 만족스러울 수 있다.

[0053] 전극 층은 광범위한 물질 및 복합물을 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 전극 층은 연료 전지 또는 다른 전기화학 전지를 위한 애노드로서 기능하고 환원 조건하에서 전류를 전도하기에 적합한 조성물로부터 형성될 수 있다. 이러한 실시양태에서 특히 바람직한 전극은 상기한 특성을 갖는 NiO-지르코니아 복합물, NiO-세리아 복합물, 다른 도성합금, 금속 또는 세라믹, 및 이들의 배합물을 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 전극 층은 연료 전지 또는 다른 전기화학 전지를 위한 캐소드로서 기능하기에 적합한 조성물로부터 형성될 수 있다. 이러한 실시양태에서 특히 바람직한 전극은 란탄족 맹가나이트, 페라이트, 코발타이트 또는 다른 전도 세라믹, 또는 전해질 또는 지지체와 적절한 방식으로 공조결될 수 있는 도성합금 또는 금속성 물질을 비롯한 전자 전도체 또는 혼

합 전자-이온 전도체를 포함할 수 있다.

[0054] 바람직하게는, 각각의 상기한 실시양태들에서 전극 층은 다공성이며, 다공도는 생성된 전기화학 전지에서 전기화학 반응의 주요 영역인 전해질/전극 계면으로의 기체 확산을 위한 경로를 제공한다. 상기한 바와 같이, 이는 다공성 전극 층 또는 그런 상태의 임시 물질 함유 전극 물질을 사용하여 달성될 수 있다.

[0055] 얇은 전해질 층은 소성 후 두께가 50 μm 미만인 시트 또는 시트들의 적층체를 생성하는 테이프 캐스팅 또는 다른 방법에 의해 제조될 수 있다. 얇은 전해질 층은 2개 이상의 그런 상태의 시트들의 적층체를 포함할 수 있다. 전극 층은 소성 후 두께가 100 μm 미만인 시트 또는 시트들의 적층체를 생성하는 테이프 캐스팅 또는 다른 방법에 의해 제조될 수 있으며, 층의 미시적 다공도는 소성된 층의 30%를 초과한다. 얇은 전해질 층과 마찬가지로, 얇은 전극 층은 2개 이상의 그런 상태의 시트들의 적층체를 포함할 수 있다.

[0056] 기계적 지지체 층은 테이프 캐스팅; 통상적인 캐스팅 방법 (슬립 캐스팅 또는 젤 캐스팅을 포함하지만 이에 제한되지 않음); 이소스택팅 또는 단축 프레스를 사용한 건식 또는 반건식 프레싱; 또는 고체 임의형상 제조 또는 유사한 고도 고체 압출 방법에 의한 패턴의 인쇄에 의해 제조된 그런 시트들을 편평 또는 재단함으로써 제조될 수 있다. 지지체 층 내에 함유되어 있는 임시 물질들을 연소 제거하여 더 두꺼운 지지체 층의 공간들을 생성하는 것이 또한 가능할 수 있다. 테이프 캐스팅한 시트들에 대해, 지지체 층은 바람직하게는 단일 시트를 포함하지만, 2개 이상의 시트들 (예를 들면, 3개 및 4개의 시트들)이 또한 사용될 수 있다. 다수의 시트들은, 예를 들면 80°C 및 12 MPa에서, 라미네이션될 수 있다. 그 후, 라미네이트는 공간들에 의해 분리되는 상호연결된 텁들의 네트워크가 형성되도록 레이저 재단 시스템 또는 유사한 장치를 사용하여 재단될 수 있다. 예를 들면, 이는 레이저 재단에 의해 그런 예비성형(perform) 시트를 재단함으로써 달성될 수 있다. 패턴, 예컨대 도 2에 나타낸 6각형 패턴은 얇은 전해질 층을 사용하여 효과적인 밀봉을 가능하게 하며 전극 층을 밀봉하는 재단되지 않은 주변부 영역을 포함하는 라미네이트로 재단될 수 있다. 그 후, 재단해 낸 라미네이트를 비축해 둘 수 있다.

[0057] 한 실시양태에서, 본 발명의 막은 그런 상태의 얇은 전해질 층을 전극 층에 라미네이션한 후에 그런 상태의 기계적 지지체 층에 적층함으로써 제조될 수 있다. 방법을 도 3에 도시하였다. 도 3의 단계 1에서, 전해질 (상부), 전극 (중간부) 및 기계적 지지체 (하부)의 횡단면을 도시하였다.

[0058] 도 3의 단계 2에 나타낸 바와 같이, 테이프들의 적층체에 이소스택팅 압력을 적용함으로써 절편들을 라미네이션하여, 전해질 층이 전극 층을 변형 및 밀봉한다. 도 3의 도시는 축척도가 아니지만, 전극 층이 전해질 및 기계적 지지체 층들보다 방사상으로 더 작으며; 라미네이션 후에 얇은 전해질 및 세라믹 지지체 층들 내에 전극 층이 밀봉되고 구조체의 외부 표면까지 연장되지 않도록 얇은 전해질 층 및 두꺼운 세라믹 지지체 층이 전극 층의 주변부를 넘어 바깥으로 연장되는 점을 아는 것이 중요하다. 본원에서 사용되는 "주변부"는 층의 형태와 관계없이 층의 외부 가장자리를 말한다. 라미네이트에 이소스택팅 힘을 테이프 바인더의 유리전이온도를 초과하는 온도에서 적용함으로써, 전해질을 균일하게 변형시켜 크랙형성 및 불균등한 응력 분포를 회피한다. 바람직하게는, 전극 층의 주변부를 넘어 연장되어 있는 라미네이션된 얇은 전해질 및 세라믹 지지체 층들의 부분은 전기화학 전지 적층체의 조립에 유용한 치밀한 밀봉 주변부를 형성한다.

[0059] 그 후, 엽층들로부터 테이프 캐스팅 바인더가 제거되도록 라미네이트를 열 처리한 후, 치밀한 전해질 층을 갖는 세라믹 부분이 생성되도록 소결할 수 있다. 도 3의 단계 3에 나타낸 바와 같이, 이러한 열 처리 동안, 모든 엽층은 수축하여 성분의 구조를 유지하면서 그런 부분보다 더 작은 소성된 부분을 생성한다. 전지의 소결은 다공성 전극을 밀봉하는 주변부에서 치밀한 세라믹 연속체를 생성하며, 전극 영역으로부터의 임의의 측면 기체 확산 경로를 완전하게 제거한다. 도 3의 단계 4는 반대 전극의 침착을 나타내며, 이로써 전기화학 전지가 완전해진다.

[0060] 바람직한 라미네이션 방법은 층들 사이의 접촉 및 결합이 긴밀해지도록 그런 지지체 층의 중합체 성분의 유리전이온도를 초과하게 가열함으로써 2개의 층들을 결합시키는 압력 및 온도를 사용한다. 전형적으로 100°C 미만의 온도에서 층들을 압착하여, 라미네이트 구조체를 생성한다. 라미네이션 후, 레이저 재단기를 사용하여 라미네이트를 다듬을 수 있다. 예를 들면 30W 레이저를 사용하여, 라미네이트로부터 패턴, 예컨대 도 2에 나타낸 패턴을 재단할 수 있으며, 형태의 패턴 주위에는 0.1 내지 3 cm의 밀봉 테두리가 남아 있다. 그 후, 중합체 바인더가 제거되도록 라미네이트를 약 600°C로 가열한다. 생성된 구조체를 1000°C를 초과하는 온도에서 소결시켜, 구조체를 치밀화하고, 층들 사이에 접착 및 결합을 제공한다.

[0061] 전기화학 전지는 적절한 전극 물질을 노출된 전해질 표면에 적용함으로써 본 발명의 라미네이트 막 구조체로부터 제조될 수 있다. 예를 들면, 이는 전극 잉크의 스크린 인쇄 또는 다른 통상적인 전극 적용 방법에 의해 달

성될 수 있다. 애노드 층이 전해질과 지지체 사이에 밀봉된 전지의 경우, 캐소드 물질은 연료 전지 또는 다른 전기화학 전지를 위한 캐소드로서 기능하기에 적합한 조성물, 예컨대 전자 전도체 또는 혼합 전자-이온 전도체, 예컨대 란탄족 망가나이트, 페라이트, 코발타이트 또는 다른 전도 세라믹, 또는 도성합금 또는 금속성 물질, 또는 이들의 혼합물이어야 한다. 밀봉된 캐소드 층이 있는 전지에 대해, 노출된 전해질 표면을 위한 애노드 물질은 연료 전지 또는 다른 전기화학 전지를 위한 애노드로서 기능하기에 적합하며 환원 조건하에서 전류를 전도하는 NiO-지르코니아 복합물, NiO-세리아 복합물, 또는 다른 도성합금, 금속 또는 세라믹, 또는 이들의 복합물로부터 선택될 수 있다.

[0062]

스크린 인쇄는 노출된 전해질에의 전극 침착의 바람직한 방법이지만, 다른 통상적인 방법도 사용될 수 있다. 전형적인 캐소드 전극은 전기화학적으로 활성인 물질 (예컨대, 유기 비히를 중에 분산되어 있는 란탄 망가나이트 및 가돌리늄 도핑된 세리아 분말 혼합물)의 제1 층을 침착시킨 후, "전류 수집체"로서 제2 잉크 층 (예컨대, 유기 비히를 중에 분산되어 있는 순수 란탄 망가나이트 분말)을 침착시킴으로써 제조된다. 순서대로 2개의 층들을 인쇄하고 건조시킨 후, 캐소드를 1150°C의 온도에서 소결시킨다. 애노드 전극에 대해서, 전기화학적으로 활성인 애노드 층간 잉크 (예를 들면, 유기 비히를 중에 분산되어 있는 미분된 NiO 및 가돌리늄 도핑된 세리아 분말 혼합물)를 먼저 침착시킨 후, 그 상부에 제2 전기 전도성 잉크 층 (예를 들면, 유기 비히를 중에 분산되어 있는 더 조악하게 분산된 NiO 및 이트륨 안정화 지르코니아 분말 혼합물)을 침착시킬 것이다. 제2 층은 고전도성 "전류 수집체" 층으로서의 기능을 한다. 층들은 바람직하게는 스크린 인쇄 또는 다른 통상적인 적용 방법 (에어로졸 분무 침착, 페인팅, 및 스텐실 또는 전이 인쇄 공정을 포함하지만 이에 제한되지 않음)에 의해 잉크 제형물을 적용함으로써 침착된다. 순서대로 2개의 층들을 침착하고 건조시킨 후, 전극을 1300°C의 온도에서 소결시킨다.

[0063]

전기화학 전지 적층체는 통상적인 전기 전도 물질의 치밀한 상호연결 판들이 있는 전지를 삽입함으로써 생성된 전기화학 전지로부터 제조될 수 있다. 치밀한 판들은 전지들 사이에 일련의 전기적 연결을 제공하면서 공기 및 연료 스트림을 분리하는 기능을 한다. 판들은 산화 및 환원 분위기에서 전도성인 치밀한 물질 (전자 전도성인 치밀한 세라믹 물질, 란탄 크로마이트, 니켈 크롬 초합금 및 페라이트계 스테인리스 스틸을 포함하지만 이에 제한되지 않음)로부터 형성될 수 있다.

[0064]

전기화학 적층체는 제1 판이 제1 막 또는 전지의 지지체 면과 인접하는 내부 면을 갖고, 제2 판이 제1 막 또는 전지의 얇은 전해질 면과 인접하는 한 면과 제2 막 또는 전지의 지지체 면과 인접하는 반대 면을 갖고, 제3 판이 제2 막 또는 전지의 얇은 전해질 면과 인접하는 내부 면을 갖는 3개의 판들; 및 최소 2개의 자가 지지(self-supporting) 막들 또는 전기화학 전지들로부터 형성될 수 있다. 막들 또는 전지들의 개수가 n 이고 판들의 개수가 $(n+1)$ 인 적층체에 추가의 단위체가 부가될 수 있다.

[0065]

적층체는 접촉 페이스트가 있는 판에 막 또는 전지를 연결함으로써 제조될 수 있다. 접촉 페이스트는 지지체의 공간들로 침투하여, 판과 밀봉된 전극 사이의 전기적 접촉을 제공할 수 있다. 접촉 페이스트는 란탄 크로마이트와 같은 전도 세라믹 물질, NiO/YSZ와 같은 도성합금, 또는 백금 또는 은과 같은 금속을 포함할 수 있다.

[0066]

치밀한 밀봉 주변부는 적은 압착력의 적용으로 효과적인 적층체 밀봉이 가능하게 한다. 막 구조체의 가요성 및 강도는 더 낮은 압력에서 구조체의 효과적인 편평화를 가능하게 한다. 효과적인 기계적 밀봉을 위해 필요한 적합성은 적층체에 더 낮은 기계적 부하를 외부 적용하여도 달성될 수 있다.

[0067]

본 발명에 따른 막 구조체 및 전기화학 전지의 실시예를 하기에 기재한다. 이러한 실시예는 본 발명의 해석을 예시하고 보조하려는 것이며, 본 발명의 범위를 기재한 실시양태로 제한하려는 것은 아니다.

실시예

실시예 1: 막 구조체 I의 제조

[0068]

3중층을 6 mol% 스칸듐 안정화 지르코니아 분말로 제조된 전해질 및 지지체 테이프들로 구성하였다 (초기 SSA = 8.704 m^2/g). 통상적인 테이프 캐스팅 방법에 의해 지지체 구조체를 위한 6ScSZ 테이프들을 제조하였으며, 이는 그린 상태에서 두께가 대략 45 μm 였다. 테이프를 15 cm \times 15 cm 시트들로 재단하였다. 시트들을 서로의 위에 적층하였다 (적층체 당 5개의 시트들). 생성된 5 시트 적층체를 80°C 및 12 MPa에서 라미네이션하였다. 그 후, 레이저 재단 시스템을 사용하여 라미네이트에서 도 2에 나타낸 패턴을 재단하였다. 재단해 낸 라미네이트를 비축해 두었다.

[0070]

다공성 애노드 층을 니켈 옥사이드 및 이트리아 안정화 지르코니아 분말 혼합물로 제조된 캐스팅된 테이프들로

구성하였다. 상기 혼합물을 60 mol% NiO 분말 (노바메트(Novamet)) 및 40 mol% 이트리아 안정화 지르코니아 (유티텍(Unitec))를 사용하여 제조하였다. 건조 테이프의 두께는 45 μm 였다. 그 후, 손으로 시트들을 15 cm \times 15 cm로 재단하고, 30W 레이저 재단 시스템으로 옮겨, 직경이 도 4에 나타낸 망 패턴보다 0.5 cm 큰 원을 형성하도록 재단하였다.

[0071] 통상적인 테이프 캐스팅 방법에 의해 얇은 전해질 층을 위한 6ScSZ 전해질 테이프들을 제조하였다. 전해질 테이프의 두께는 45 μm 였다. 테이프를 15 cm \times 15 cm 시트들로 재단하였다.

[0072] 구조체의 라미네이션을 위해, 전해질 테이프를 마일라(Mylar)로 커버링된 알루미늄 세터(setter)에 두었다. 애노드 층을 전해질 층에 적층하고, 전해질 시트의 중앙에 오도록 조정하였다. 그 후, 라미네이션할 때 전해질 및 지지체 층들을 중첩시킴으로써 전극 층이 밀봉되도록, 재단해 낸 지지체 라미네이트를 애노드 시트의 위에 두고 전해질 및 기계적 지지체가 균일하게 중첩되도록 다시 중앙에 오도록 조정하였다. 적층체를 80°C 및 12 MPa에서 라미네이션하였다. 라미네이션 후, 도 4에서 점선으로 나타낸 패턴을 기준으로 라미네이트로부터 최종 부분을 재단하였다. 생성된 성분을 1400°C에서 2시간 동안 소결시켜, 전해질 및 지지체 층들을 치밀화시켰다. 생성된 성분의 사진을 도 5에 나타내었다.

실시예 2: 막 구조체 II의 제조

[0073] 실시예 1에 기재한 바와 같이 3중층을 제조하고, 캐스팅하고, 라미네이션하였다. 도 6에 나타낸 패턴이 생성되도록 지지체 라미네이트를 레이저 재단하였다. 재단해 낸 적층체를 비축해 두었다. 2 시트 전해질-전극 적층체를 실시예 1에 기재한 바와 같이 제조하고, 또한 실시예 1에 기재한 바와 같이 재단해 낸 지지체와 라미네이션하였다. 도 7에서 점선으로 나타낸 패턴을 사용하여 라미네이트로부터 최종 부분을 재단하였다. 생성된 성분을 1400°C에서 2시간 동안 소결시켜, 전해질 및 지지체 층들을 치밀화시켰다.

실시예 3: 막 구조체 III의 제조

[0074] 실시예 1에 나타낸 바와 같이 3중층을 제조하고, 캐스팅하고, 적층하였다. 도 8에 나타낸 패턴이 생성되도록 지지체 라미네이트를 레이저 재단하였다. 재단해 낸 라미네이트를 비축해 두었다. 2 시트 전해질-전극 적층체를 실시예 1에 기재한 바와 같이 제조하고, 또한 실시예 1에 나타낸 바와 같이 재단해 낸 지지체와 라미네이션하였다. 도 9에서 점선으로 나타낸 패턴을 사용하여 라미네이트로부터 최종 부분을 재단하였다. 생성된 성분을 1400°C에서 2시간 동안 소결시켜, 전해질 및 지지체 층들을 치밀화시켰다.

실시예 4: 막 구조체 IV의 제조

[0075] 실시예 1에 나타낸 바와 같이 3중층을 제조하고, 캐스팅하고, 적층하였다. 도 10에 나타낸 패턴이 생성되도록 지지체 라미네이트를 레이저 재단하였다. 재단해 낸 라미네이트를 비축해 두었다. 2 시트 전해질-전극 적층체를 실시예 1에 기재한 바와 같이 제조하고, 또한 실시예 1에 나타낸 바와 같이 재단해 낸 지지체와 라미네이션하였다. 도 11에서 점선으로 나타낸 패턴을 사용하여 라미네이트로부터 최종 부분을 재단하였다. 1400°C에서 2시간 동안 소결시킨 후, 도 12에 나타낸 성분을 생성하였다.

실시예 5: 막 구조체 V의 제조

[0076] 실시예 1에 기재한 바와 같이 3중층을 제조하고, 캐스팅하고, 적층하였다. 도 13에 나타낸 패턴이 생성되도록 지지체 라미네이트를 레이저 재단하였다. 재단해 낸 적층체를 비축해 두었다. 2 시트 전해질-전극 적층체를 실시예 1에 기재한 바와 같이 제조하고, 또한 실시예 1에 기재한 바와 같이 재단해 낸 지지체 층과 라미네이션하였다. 도 14에서 점선으로 나타낸 패턴을 사용하여 라미네이트로부터 최종 부분을 재단하였다. 생성된 성분을 1400°C에서 2시간 동안 소결시켜, 전해질 및 지지체 층들을 치밀화시켰다.

실시예 6: 망 지지 전지의 전극화 및 시험

[0077] 실시예 1에 기재한 바와 같이 제조된 막 구조체를 사용하여 고체 옥사이드 연료 전지를 제조하였다. 페인트 롤러에 의해, 소결된 애노드와 정반대에 있는 노출된 전해질 막에, Sr 도핑된 란탄 망가나이트/Gd 도핑된 세리아 복합 캐소드를 적용하였다. 접착력이 양호해지도록 캐소드를 1100°C에서 소결시켰다. 애노드 전류 수집체로서 기능하도록, NiO 잉크를 사용하여 전지의 애노드 면에 백금 망을 부착하였다. 캐소드 전류 수집체로서 기능하도록, Sr 도핑된 란탄 망가나이트 잉크를 사용하여 전지의 캐소드 면에 은 망을 부착하였다. 애노드 및 캐소드 활성 영역을 밀봉하는 폭이 1.5 cm인 주변부가 형성되도록, 알루미나 펠트 밀봉재를 재단하였다. 밀봉 물질의 밀도를 개선하고 기체 누출을 방지하기 위해, 알루미나 펠트를 알루미나 분말의 수성 슬러리를 사용하여 포화시

켰다.

[0083] 캐소드 면에서는 공기 그리고 애노드 면에서는 질소 기체하에서, 전지를 850°C로 가열하였다. 전지는 N₂에서의 개방 회로 전압이 높았으며, 그 후 1시간에 걸쳐 애노드 기체 스트림의 질소를 수소로 대체하여 환원시켰다. 환원 과정이 완료될 때, 먼저 전지에 애노드 면에는 350 sccm H₂ 그리고 캐소드에는 1.6 slpm 공기를 공급하였다. 전류 밀도에 따른 전지 전압을 측정하여, 데이터를 도 15에 도시하였다. 전지를 750°C로 냉각시키고, 다양한 연료 희석에 대한 전류 밀도에 따른 전압을 측정하였다. 전압 대 전류 밀도의 기울기를 계산하고, 전지의 활성 면적으로 나누어, 전지의 면적비저항 (ASR)을 결정하였다. 시험 전지의 ASR 값은 850°C에서 0.279 ohm-cm² 그리고 750°C에서 0.420 ohm-cm²로 계산되었다.

[0084] 3종의 SOFC 성분들의 비교 데이터를 나타낸 도 16에서, 성능에 있어서의 전지 구조체의 효과를 더 명백하게 알 수 있다. 3종의 전지들은 전극 조성이 유사하였으며, 동등한 연료 이용률 및 온도 (750°C) 조건하에서 시험되었다. 샘플들 사이의 본래의 차이점은 구조, 특히 전해질의 두께 및 전극-전해질 계면의 긴밀도(intimacy)였다. 도 15에 나타낸 바와 같이, 통상적인 전해질 지지 전지 (두께가 120 μm인 그린 테이프)는 ASR 값이 1.01 ohm-cm²으로 비교적 높았다. 더 얇은 전해질 지지 전지 (두께가 45 μm인 그린 테이프)는 ASR 값이 0.753 ohm-cm²으로 성능이 개선되었다. 전해질 두께가 동일하지만 (두께가 45 μm인 그린 테이프) 애노드와 전해질 사이의 접촉이 가장 긴밀한 개시한 구조물은 ASR 값이 0.421 ohm-cm²으로 3종 중 성능이 가장 양호했다. 모든 3종의 전지들이 기계적 강도가 양호하고 밀봉 주변부들이 치밀하면서 가요성인 점을 감안하면, 개시한 기술의 이점은 명백하다.

[0085] 본 발명의 바람직한 실시양태는 당업계의 숙련자들에게 공지되어 있는 많은 기술 및 방법에 의해 달성될 수 있다. 상기로부터 본 발명에 관련된 당업계의 숙련자는 본 발명의 의도 및 범위에서 벗어나지 않는 많은 광범위한 상이한 실시양태를 제안할 수 있을 것이다. 본원의 상세한 설명 및 개시내용은 단지 예시를 위한 것이며, 청구의 범위에 기재되어 있는 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되지 않아야 한다.

도면의 간단한 설명

[0028] 본 발명의 상기 및 다른 목적은 하기 상세한 설명으로 명백해질 것이다.

[0029] 도 1은 특히 막 구조체를 예시하는, 본 발명의 전기화학 전지의 분해도이다.

[0030] 도 2는 실시예 1의 막 구조체의 지지체 층에 대한 절단면 패턴의 도시이다.

[0031] 도 3은 특히 구조체의 횡단면 구조 및 층 제작의 순서를 예시하는, 본 발명의 한 실시양태의 조립 및 가공의 여러 단계 동안의 성분들의 단면도이다.

[0032] 도 4는 실시예 1의 막 구조체의 최종 절단면 패턴 (점선)의 도시이다.

[0033] 도 5는 실시예 1의 막 구조체를 소결한 후 생성된 복합 구조체의 사진이다.

[0034] 도 6은 실시예 2의 막 구조체의 지지체 층에 대한 절단면 패턴의 도시이다.

[0035] 도 7은 실시예 2의 막 구조체의 최종 절단면 패턴 (점선)의 도시이다.

[0036] 도 8은 실시예 3의 막 구조체의 지지체 층에 대한 절단면 패턴의 도시이다.

[0037] 도 9는 실시예 3의 막 구조체의 최종 절단면 패턴 (점선)의 도시이다.

[0038] 도 10은 실시예 4의 막 구조체의 지지체 층에 대한 절단면 패턴의 도시이다.

[0039] 도 11은 실시예 4의 막 구조체의 최종 절단면 패턴 (점선)의 도시이다.

[0040] 도 12는 실시예 4의 막 구조체를 소결한 후 생성된 복합 구조체의 사진이다.

[0041] 도 13은 실시예 5의 막 구조체의 지지체 층에 대한 절단면 패턴의 도시이다.

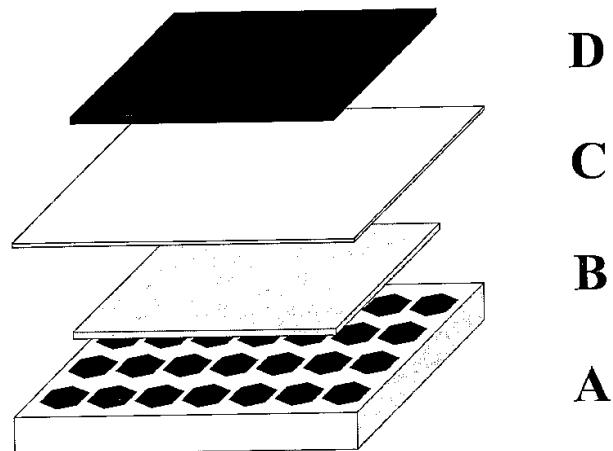
[0042] 도 14는 실시예 5의 막 구조체의 최종 절단면 패턴 (점선)의 도시이다.

[0043] 도 15는 실시예 6의 전지의 850°C 및 750°C에서의 연료 전지 성능의 그래프이다.

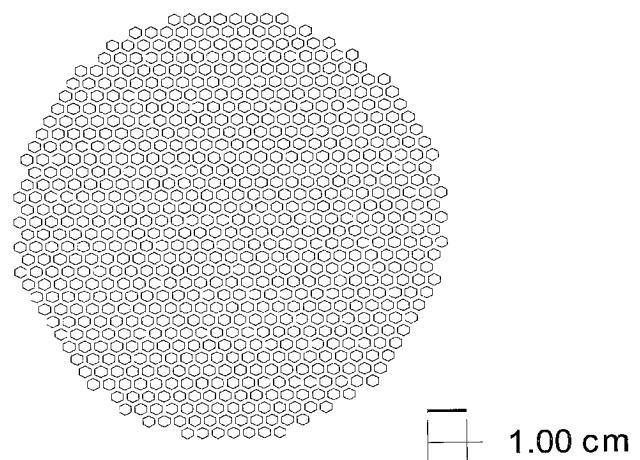
[0044] 도 16은 실시예 6의 전지 및 통상적인 연료 전지에 대한 750°C에서의 연료 전지 성능의 비교 그래프이다.

도면

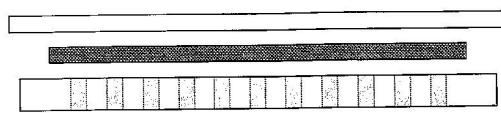
도면1



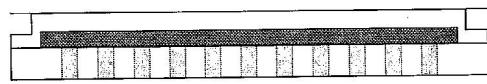
도면2



도면3



단계 1



단계 2

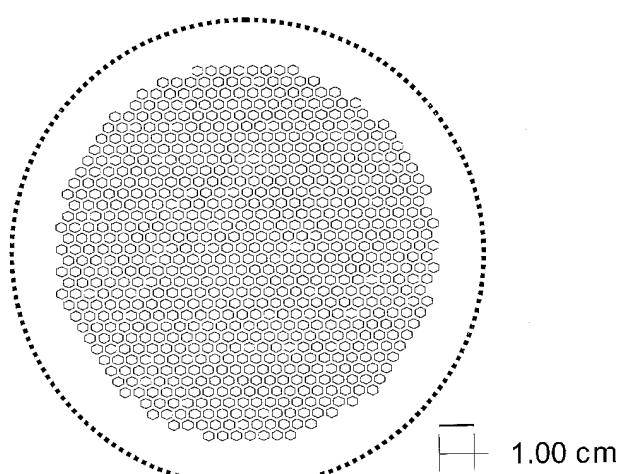


단계 3

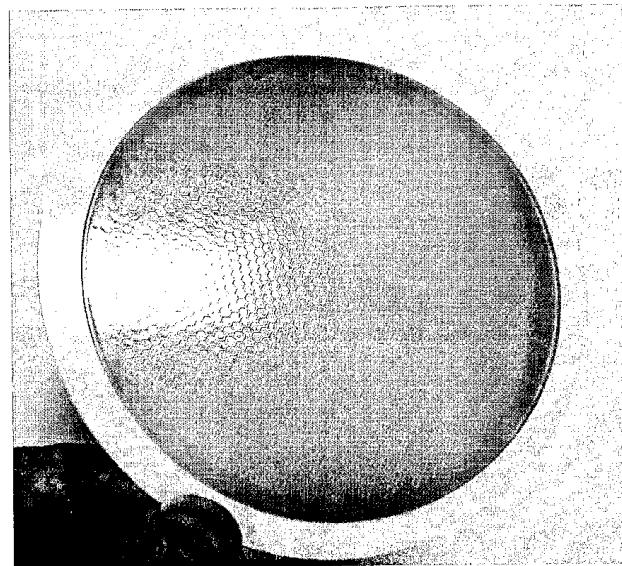


단계 4

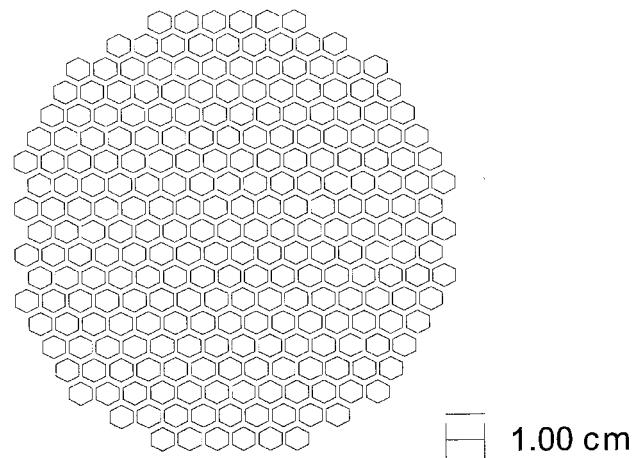
도면4



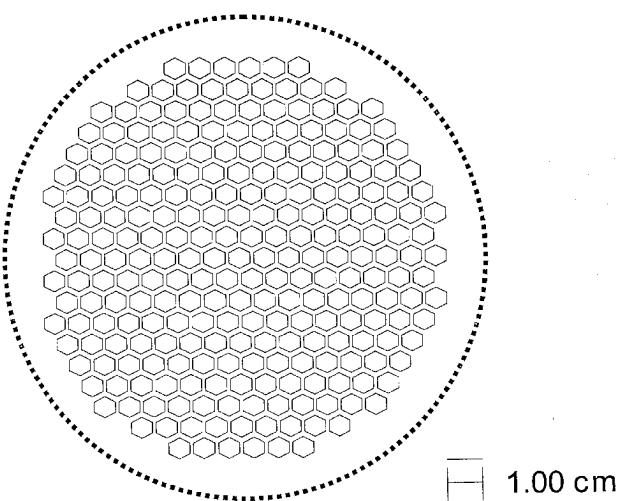
도면5



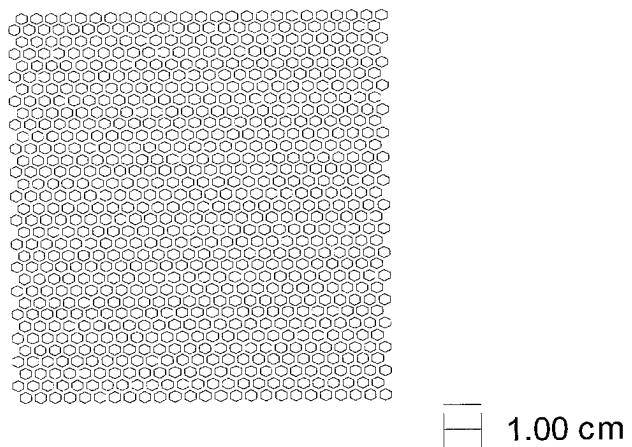
도면6



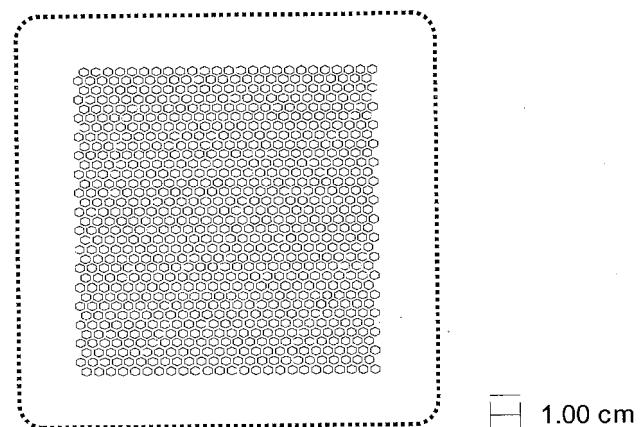
도면7



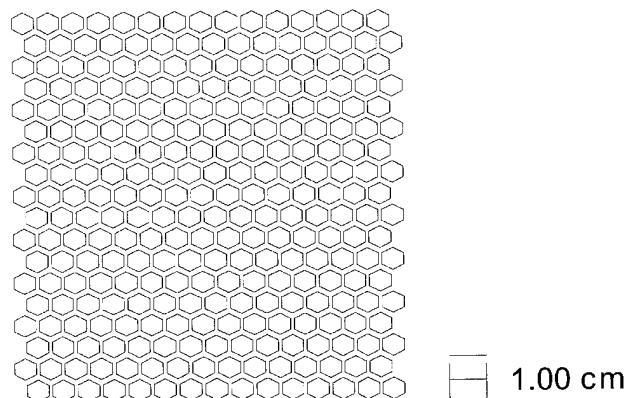
도면8



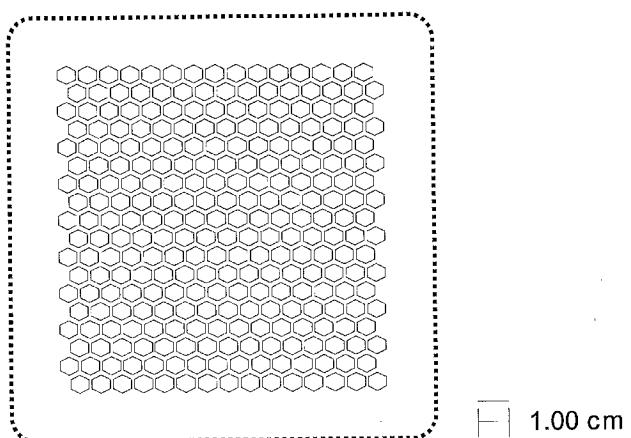
도면9



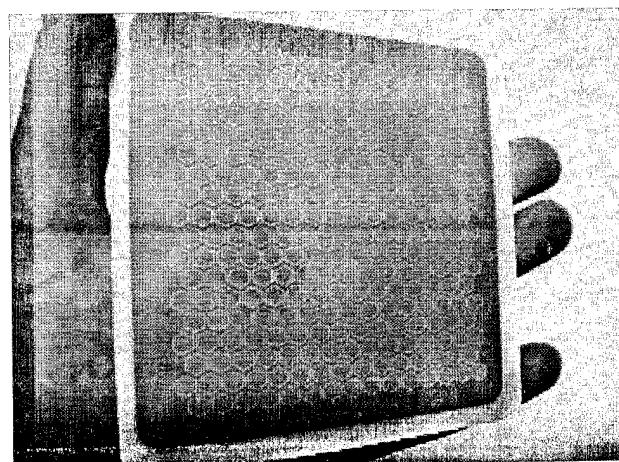
도면10



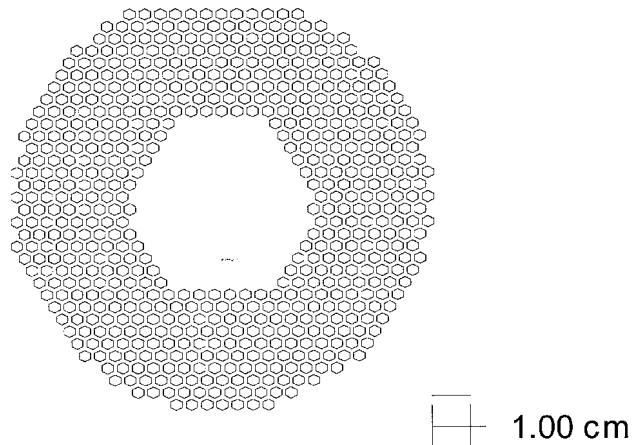
도면11



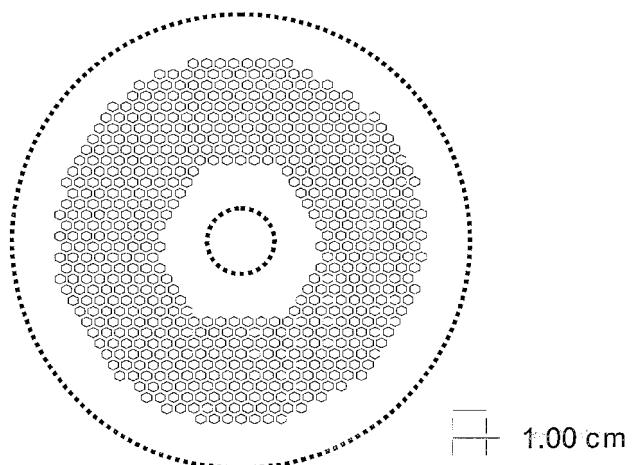
도면12



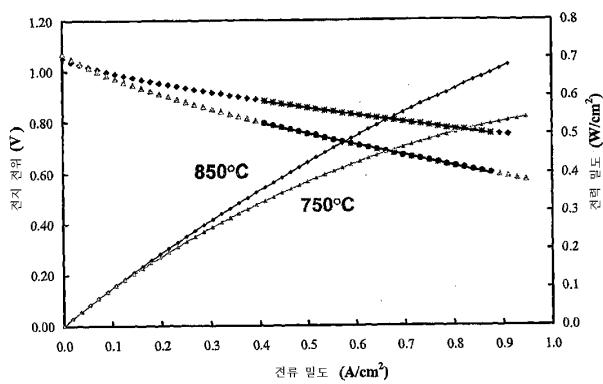
도면13



도면14



도면15



도면16

