



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0016947  
(43) 공개일자 2014년02월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**H01M 8/12** (2006.01) **H01M 4/88** (2006.01)  
**C04B 35/462** (2006.01) **C04B 35/486** (2006.01)  
**C04B 35/50** (2006.01) **C04B 35/44** (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7027625  
(22) 출원일자(국제) 2012년03월09일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2013년10월21일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/001065  
(87) 국제공개번호 WO 2012/126579  
국제공개일자 2012년09월27일  
(30) 우선권주장  
11002478.3 2011년03월24일  
유럽특허청(EPO)(EP)

- (71) 출원인  
**테크니칼 유니버시티 오브 덴마크**  
덴마크 101에이 디케이-2800 케이쥐에스. 링비 안  
커 엥겔룬드스베이 1  
(72) 발명자  
**라무세 세베린**  
덴마크 디케이-4000 로스킬데 상크트 한스 가데  
26  
**클레멘소 트린**  
덴마크 디케이-4000 로스킬데 1. 티에이치. 링스테  
드베이 14  
**라르센 할보르 피터**  
덴마크 디케이-6400 쇤데보르그 달스빈게트 13  
(74) 대리인  
**송봉식, 정삼영**

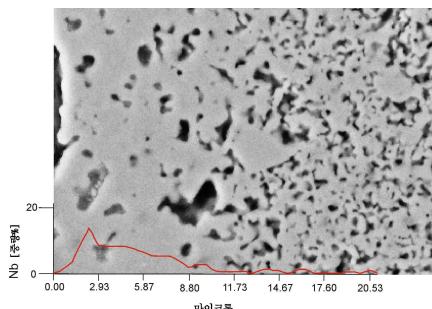
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 낮은 pO<sub>2</sub> 분위기에서 얻을 수 있는 세라믹 장치를 위한 소결 첨가제

### (57) 요 약

본 발명은 낮은 pO<sub>2</sub> 분위기에서 세라믹 장치를 제조하는 방법으로서, 베이스 재료 및 전이금속을 포함하는 조성물을 제공하는 단계로, 제1 층을 위한 상기 베이스 재료는 지르코네이트, 세레이트, 티타네이트, 란타네이트, 알루미네이트, 도핑된 지르코니아 및/또는 도핑된 세리아로 구성되는 군으로부터 선택되고, 도판트는 Ca, Ga, Sc, Y 및 란탄족 원소의 군으로부터 선택되는 단계; 상기 조성물의 제1 층을 형성하는 단계로, 상기 제1 층은 전해질 층인 단계; 상기 제1 층의 한 측면 또는 양 측면에 적어도 하나의 전극 층 또는 전극 전구물질 층을 형성하는 단계; 및 낮은 pO<sub>2</sub> 분위기에서 상기 다층 구조를 소결하는 단계를 포함하고, 전이금속의 양이 제1 층의 조성물을 기준으로 0.01 내지 4mol%이고; 산소 부분 압력(pO<sub>2</sub>)이 10<sup>-14</sup> Pa 이하이고; 소결 온도가 700 내지 1600°C의 범위인 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.

### 대 표 도



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

낮은  $pO_2$  분위기에서 세라믹 장치를 제조하는 방법으로서,

- 베이스 재료 및 전이금속을 포함하는 조성물을 제공하는 단계로, 제1 층을 위한 상기 베이스 재료는 지르코네이트, 세레이트, 티타네이트, 란타네이트, 알루미네이트, 도핑된 지르코니아 및/또는 도핑된 세리아로 구성되는 군으로부터 선택되고, 도판트는 Ca, Ga, Sc, Y 및 란탄족 원소의 군으로부터 선택되는 단계;

- 상기 조성물의 제1 층을 형성하는 단계로, 상기 제1 층은 전해질 층인 단계;

- 상기 제1 층의 한 측면 또는 양 측면에 적어도 하나의 전극 층 또는 전극 전구물질 층을 형성하는 단계; 및

- 낮은  $pO_2$  분위기에서 상기 다층 구조를 소결하는 단계

를 포함하며,

- 전이금속의 양이 제1 층의 조성물을 기준으로 0.01 내지 4mol%이고;

- 산소 부분 압력( $pO_2$ )이  $10^{-14}$  Pa 이하이고;

- 소결 온도가 700 내지 1600°C의 범위인 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 제1 층을 위한 베이스 재료는 도핑된 지르코니아 및/또는 도핑된 세리아로 구성되는 군으로부터 선택되며, 도판트는 Ca, Ga, Sc, Y 및 란탄족 원소의 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 전이금속은 Co, Cr, Fe, Mn, Nb, Ta, V 및 Zn의 원소들 중 하나로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 전이금속은 Cr, Nb, Ta 및 V의 원소들 중 하나로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전이금속은 산화물, 이온 또는 금속 원소의 형태로 조성물에 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 소결 단계는 800 내지 1500°C의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 환원 분위기에서  $pO_2$ 는  $10^{-16}$  Pa 이하인 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 낮은  $pO_2$  분위기는 불활성 가스 및 2 내지 10부피%의 수소; H<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub> 혼합물; 또는 진공을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 9**

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전이금속의 양은 상기 제1 층의 조성물을 기준으로 0.01 내지 1mol%인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 10**

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전이금속은 탄탈륨 또는 니오븀인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 11**

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전이금속은 니오븀인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 12**

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 층을 위한 베이스 재료는 도핑된 지르코니아이고, 도판트는 Ca, Ga, Sc, Y 및 란탄족 원소의 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 13**

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 층의 어느 한 측면 상의 적어도 하나의 층 위에 제3 층을 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 14**

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 층 및 상기 적어도 하나의 전극 층 또는 전극 전구물질 층은 지지체 상에 형성되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 15**

제 14 항에 있어서, 상기 지지체는 금속성 지지체인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 16**

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 세라믹 장치는 세라믹 전기화학 장치인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 17**

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 세라믹 장치는 고체 산화물 연료전지 또는 고체 산화물 전해전지인 것을 특징으로 하는 방법.

**명세서****기술 분야**

[0001]

본 발명은 특정한 소결 조제를 사용하여 낮은  $pO_2$  분위기에서 세라믹 장치를 제조하는 방법에 관한 것이다. 언어진 세라믹 장치는, 예를 들어 고체 산화물 연료전지(SOFC)와 고체 산화물 전해전지(SOEC)를 포함하는 고체 산화물 전지(SOC) 용도, 세라믹 막 용도 및 연도가스 정제 장치와 같은 전기화학적 장치로서 적합하다.

**배경 기술**

[0002]

세라믹 장치는 화학적으로 결합된 에너지를 전기 에너지(전류)로 직접 전환하는 전기화학 장치를 포함한다. 세라믹 전기화학 장치의 더 구체적인 예들은 고체 산화물 전지인데, 이것은 원하는 용도에 따라서 고체 산화물 연료전지 또는 고체 산화물 전해전지일 수 있다. 이들의 통상적인 기본 구조로 인하여 동일한 전지가 SOFC 용도로도 SOEC 용도로도 사용될 수 있다. SOFC에서는 연료가 전지에 공급되어 전기로 전환되고, SOEC에서는 전기가 인가되어 연료를 생성하므로 이를 전지는 주로 "가역적" SOC라고 불리운다.

- [0003] 고체 산화물 전지는 평면형 및 관형 전지를 포함하여 다양한 디자인을 가질 수 있다. 전형적인 구성은 두 전극 층 사이에 샌드위치된 전해질 층을 포함한다. 일반적으로 약 500°C 내지 약 1100°C의 온도에서 전지가 작동하는 동안 하나의 전극은 산소나 공기와 접촉하고, 나머지 전극은 연료 가스와 접촉한다.
- [0004] 단일 전지의 전압은 사용된 연료와 산화제(oxidant)에 따라서 약 1볼트이다. SOC로부터 더 높은 전압과 전기를 얻기 위해서는 따라서 많은 전지를 함께 적층하는 것이 필요하다. SOC 평면형 스택의 가장 통상적인 제조 방법은 단일 전지의 제조를 포함한다. 그 다음 전지들이 인터커넥트, 접전체, 접촉층 및 시일과 함께 적층된다. 조립 후 스택은 수직 하중 하에 열처리에 의하여 합체/시일됨으로써 실링은 물론 구성요소들 사이의 전기적 접촉이 확보된다.
- [0005] 다른 세라믹 전기화학 장치는 분리막 및 연도가스 정제 장치를 포함하며, 이들도 또한 두 전극 층 사이에 중앙 층이 샌드위치된 다층 구조이다. SOC 구조와 마찬가지로, 이들 층들도 전형적으로 세라믹, 금속 및 종합체를 포함하는 다양한 무기 또는 유기 재료로 제조된다. 예를 들어, 세라믹 분리막 구조는 두 전극 사이에 위치된 산소 이온 전도층, 또는 혼성된 이온 및 전자 전도층일 수 있으며, 이들은 약 500°C 이상의 온도와 같은 고온에서 산소 이온의 선택적 투과를 야기한다. 이 과정은 전극에 전류를 인가함으로써, 또는 막 층의 내부 혼성된 이온 및 전자 전도성에 의해서 촉진될 수 있다. 따라서, 적어도 촉매 재료를 포함하는 두 층, 즉 전극 층들 사이에 샌드위치된 상기 세라믹 재료의 층을 포함하는 막은 산소 함유 가스 혼합물로부터 산소를 분리하는데 적합하다.
- [0006] 선행기술에서 제안된 상기 설명된 구조의 가장 통상적인 제조 공정은 지지체의 준비를 포함하며, 이 위에 촉매 재료를 포함하는 층, 즉 전극 층, 또는 그것의 전구물질 층이 형성되고, 이어서 전해질 층 또는 막 층이 적용된다. 이렇게 형성된 다층 구조는 건조되고, 이후 최대 1600°C의 소결 온도에서 소결된다. 마지막으로, 촉매 재료를 포함하는 제2 층, 또는 그것의 전구물질 층, 즉 제2 전극 층이 그 위에 형성되고, 이로써 완전한 전지 또는 막 구조가 얻어진다. 또한, 제2 전극 층은 첫 번째 세 층과 함께 형성되어 소결될 수 있다. 또 다르게는, 층들 중 하나는 약 300 μm 이상의 두께를 가진 지지층으로 사용될 수 있으며, 이로써 별도의 지지층은 더 이상 필요 없게 된다.
- [0007] 장치의 소결 온도는 각 층들의 특성의 미세한 조율에 중요하며, 세라믹 전기화학 장치의 대량 생산을 허용하기 위하여 저렴한 재료 및 더 저렴한 제작 비용이 이용될 수 있도록 더 낮은 소결 온도가 요구된다. 그러나 여전히 필요한 높은 소결 온도로 인하여 재료의 선택은 분해나 산화 또는 패시베이션 과정과 같은 원치않는 부반응 없이 이러한 높은 온도를 견딜 수 있는 것들에 한정된다. 또한, 저렴한 재료로서 금속이 제안되었으므로 세라믹 전기화학 장치의 소결 온도는 금속의 산화를 피할 수 있는 낮은 pO<sub>2</sub> 분위기에서 수행되어야 한다. 그러나 지금까지 선행기술에서 제안된 공정들은 여전히 사용될 수 있는 재료의 충분히 넓은 선택이 가능하지 않을 만큼의 너무 높은 소결 온도를 요구하며, 특히 환원 또는 낮은 pO<sub>2</sub> 분위기에서 그러하다. 또한, 상기 온도는 장치의 전체 제조 비용을 추가하며, 따라서 지금까지 장치의 대량 생산을 허용하지 않는다.
- [0008] US-A-6,902,790은 바람직하게는 분산된 강화 산화물을 더 포함하는 이트리아 안정화된 지르코니아(YSZ)의 생 시트를 형성하는 단계, 이어서 견조 단계 및 공기 중에서 최대 1550°C에서 소결 단계를 포함하는 평면형 고체 산화물 연료전지에 적합한 세라믹 시트를 얻기 위한 공정을 개시한다. 강화 산화물로서 바람직하게 Ti, Nb, Al, Ga, In, Ge 및 Sn의 산화물이 이용된다.
- [0009] US-A-5,807,642는 SOFC 스택에서 매니폴드로서 사용되는 세라믹체에 관한 것이다. 세라믹체는 티탄산 바륨 및 스트론튬으로 이루어지며, 열팽창 계수(TEC) 변형제 또는 소결/공정 조제로서 작용하는 첨가제를 함유한다. 상기 첨가제는 산화물, 봉소화물, 탄화물, 질화물 및 불화물일 수 있다. 세라믹체는 생 시트로서 형성되며, 이것이 약 1500°C의 온도에서 공기 중에서 소결된다.
- [0010] WO 2006/074932는
- [0011] - Fe-Cr 합금 분말과 Fe, Cr, Ni, Co, Zn, Cu의 산화물 중 적어도 하나를 포함하는 조성물을 제공하는 단계;
- [0012] - 상기 조성물의 제1 층을 형성하는 단계;
- [0013] - 상기 제1 층의 한 측면에 적어도 하나의 추가 층을 형성하는 단계;
- [0014] - 산소-함유 분위기에서 상기 층들을 열 처리하는 단계; 및
- [0015] - 환원 분위기에서 소결하여 최종 합금을 제공하는 단계

- [0016] 를 포함하며, 소결 단계 후 제1 층의 최종 합금에서 Fe의 양은 최종 합금의 총 중량을 기준으로 약 50-90중량%의 범위인 다층 구조의 제조 방법을 개시한다.
- [0017] 조성물은 V, Zr, Ce, Y, Ti, Nb, Sr, Hf, La, g, Al, Ca 및 Mn 중 적어도 하나의 산화물을 포함할 수 있다. 소결 온도는 최대 1500°C, 바람직하게 최대 1300°C이다.
- [0018] EP-A-2030674는 제1 측매층, 나노 크기의 마이크로구조를 가진 전자 및 이온 전도층 및 제2 측매층을 이 순서로 포함하며, 전자 및 이온 전도층이 전해질 재료, 과립 성장 억제제 및/또는 결정립계 변성제로 형성된 막을 개시한다.
- [0019] WO 2007/086949는
- 혼성된 이온 및 전자 막; 및
- [0021] - 상기 막의 적어도 하나의 표면에 다공성 측매층
- [0022] 을 포함하며, 측매층이 산소 이온 도체와 전자 도체로 이루어진 복합막을 개시한다.
- [0023] Z. He 등의 "Densification and grain growth during early-stage sintering of in a reducing atmosphere"(Acta Materialia 58 (2010), pp. 3860-3866)은 공기 중에서의 재료의 치밀화 거동과 비교하여 감소된 산소 부분 압력 하에서 소결 동안 Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95-δ</sub>(CGO10)의 치밀화 및 과립 성장 과정들의 조사에 관한 것이다.
- [0024] FR-A-2948821은 다공성 금속 지지체, 다공층, 다공성 장벽층, 및 다공성 수소화된 전극 층을 포함하는 전기화학 전지에 관한 것이다.
- [0025] Z. Tianshu 등의 "Sintering and densification behaviour of Mn-doped CeO<sub>2</sub>"(Materials Science and Engineering B83, (2001) pp. 235-241)은 상업용 CeO<sub>2</sub> 분말의 소결 및 치밀화 거동에 대한 Mn 도핑의 효과에 대한 연구에 관한 것이다.
- [0026] SOC, 막 및 연도가스 정화 장치와 같은 전기화학 장치의 상업화 및 대량 생산은 비용 효과적이며 아주 재현 가능한 제조 공정들을 확립하는데 크게 의존한다. 특히 상기 언급된 공정들에 의해 예시된 현재까지 요구되는 높은 소결 온도는 소결 단계의 에너지 소모와 장치들의 안전성 요건 및 고가의 내열 재료들로 인하여 높은 비용이 들게 한다. 또한, 얻어진 전기화학 장치는 높은 소결 온도에서도 살아남는 재료를 요구하며, 따라서 각 층 성분을 위한 (저렴한) 재료의 선택을 아주 심각하게 제한하며, 특히 저렴한 재료인 금속이 이용될 경우에 필요한 환원 또는 낮은 pO<sub>2</sub> 분위기에서 그러하다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0027] 상기에 비추어, 따라서 본 발명의 목적은 소결 온도가 저하되는 낮은 pO<sub>2</sub> 분위기에서 세라믹 장치를 제조하는 개선된 방법을 제공하고, 이로써 더욱 비용 효과적인 과정이 되게 하며, 동시에 세라믹 장치를 위한 적합한 재료의 선택에 있어서 더 많은 자유를 허용하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0028] 상기 목적은 낮은 pO<sub>2</sub> 분위기에서 세라믹 장치를 제조하는 방법에 의해서 달성되며, 상기 방법은
- [0029] - 베이스 재료 및 전이금속을 포함하는 조성물을 제공하는 단계로, 제1 층을 위한 상기 베이스 재료는 지르코네이트, 세레이트, 티타네이트, 란타네이트, 알루미네이트, 도핑된 지르코니아 및/또는 도핑된 세리아로 구성되는 군으로부터 선택되고, 도판트는 Ca, Ga, Sc, Y 및 란탄족 원소의 군으로부터 선택되는 단계;
- [0030] - 상기 조성물의 제1 층을 형성하는 단계로, 상기 제1 층은 전해질 층인 단계;
- [0031] - 상기 제1 층의 한 측면 또는 양 측면에 적어도 하나의 전극 층 또는 전극 전구물질 층을 형성하는 단계; 및
- [0032] - 낮은 pO<sub>2</sub> 분위기에서 상기 다층 구조를 소결하는 단계

- [0033] 를 포함하고,
- [0034] - 전이금속의 양이 제1 층의 조성물을 기준으로 0.01 내지 4mol%이고;
- [0035] - 산소 부분 압력( $p_{O_2}$ )이  $10^{-14}$  Pa 이하이고;
- [0036] - 소결 온도가 700 내지 1600°C의 범위인 것을 특징으로 한다.
- [0037] 바람직한 구체예는 하위 청구항들 및 이후의 상세한 설명에 제시된다.

### 도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 1237°C에서 소결 후에 좌측에서 우측으로 나오봄의 양의 구배를 나타내는 소결된 지르코니아 층의 현미경 사진이다.
- 도 2는 1237°C에서 소결 후에 나오봄 첨가제가 없는 소결된 구조(좌측)와 상기 첨가제를 첨가한 소결된 구조(우측)의 현미경 사진이다.
- 도 3은 1233°C에서 소결 후에 우측에서 좌측으로 나오봄의 양의 구배를 나타내는 샘플이다.
- 도 4는 도 3에 예시된 샘플에 대한 것과 동일한 조건을 사용하여 소결된 나오봄 구배를 나타내지 않는 샘플이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 이후 본 발명이 더 상세히 설명될 것이다. 본 발명은 낮은  $p_{O_2}$  분위기에서 세라믹 장치를 제조하는 방법을 제공하며, 상기 방법은
- [0040] - 베이스 재료 및 전이금속을 포함하는 조성물을 제공하는 단계로, 제1 층을 위한 상기 베이스 재료는 지르코네이트, 세레이트, 티타네이트, 란타네이트, 알루미네이트, 도핑된 지르코니아 및/또는 도핑된 세리아로 구성되는 군으로부터 선택되고, 도판트는 Ca, Ga, Sc, Y 및 란탄족 원소의 군으로부터 선택되는 단계;
- [0041] - 상기 조성물의 제1 층을 형성하는 단계로, 상기 제1 층은 전해질 층인 단계;
- [0042] - 상기 제1 층의 한 측면 또는 양 측면에 적어도 하나의 전극 층 또는 전극 전구물질 층을 형성하는 단계; 및
- [0043] - 낮은  $p_{O_2}$  분위기에서 상기 다층 구조를 소결하는 단계
- [0044] 를 포함하고,
- [0045] - 전이금속의 양이 제1 층의 조성물을 기준으로 0.01 내지 4mol%이고;
- [0046] - 산소 부분 압력  $p_{O_2}$ 가  $10^{-14}$  Pa 이하이고;
- [0047] - 소결 온도가 700 내지 1600°C의 범위인 것을 특징으로 한다.
- [0048] 본 발명의 방법에서는 제1 층을 형성하기 위하여 베이스 재료 및 특정한 양의 전이금속을 포함하는 조성물이 사용되는 것이 유익하며, 다음에 제1 층은 낮은  $p_{O_2}$  조건에서 소결된다. 이 특정한 조합은 선행기술의 공정들과 비교해서 소결 온도가 저하되는 것을 허용하며, 따라서 과정의 재현성 및 신뢰성의 희생 없이 전체적으로 더욱 비용 효과적인 과정이 된다.
- [0049] 세라믹 장치의 제1 층은 전해질 층이다. 지금까지 선행기술의 세라믹 장치를 제조하는 방법과는 달리, 본 발명의 방법에서는 전해질 층이 특정한 양의 전이금속 및 낮은  $p_{O_2}$  소결 분위기와 조합되어 베이스 재료로부터 형성된다. 단지 전해질 층에 전이금속의 첨가로 인하여 상기 방법은 유익하게 장치의 소결 온도의 감소를 허용하며, 동시에 전해질 층의 밀도가 정밀하게 제어될 수 있다.
- [0050] 필요한 더 낮은 소결 온도로 인하여 장치의 특정 재료들이 지금까지 요구된 높은 소결 온도를 견딜 필요가 없으므로 소결 장치를 작동시키기 위한 에너지 비용은 물론 그것을 얻기 위한 비용도 감소된다. 따라서, 소결 장치는 저렴한 재료로 구성될 수 있어 과정이 더욱 비용 효과적이 된다. 또한, 낮은  $p_{O_2}$  소결 온도는 유익하게 장치 재료의 변형력을 저하시켜 사용 수명을 연장한다. 소결 단계 동안 고온에서 전지에 이용된 재료들의 원자

않는 부반응이 감소되거나 회피되고, 장치의 전체적인 성능 및 사용 수명이 더욱 개선된다.

[0051] 유익하게, 상기 과정은 금속 또는 금속 합금의 사용을 포함해서 각각의 장치 층을 위한 적합한 재료를 선택하는데 있어서 더 많은 자유를 허용한다. 새로운 재료가 이용될 수 있는 가능성으로 인하여 더 저렴한 재료가 사용될 수 있으며, 따라서 장치의 전체적인 가격이 저하된다. 더욱더, 유사한 열 팽창 계수와 같은 개선된 물성을 갖는 맞춤 제작된 층들이 제조될 수 있고, 더 안정한 층, 산화에 덜 민감한 층, 낮은 열 응력을 지닌 층 등을 형성하는 것이 가능하다. 결과적으로, 장치의 사용 수명이 연장될 수 있고, 응력이나 충격 흡수에 대한 기계적 안정성과 같은 특성이 개선된다.

[0052] 또한, 유익하게 제1 층의 밀도 또는 잔류 다공도는 장치의 원하는 용도에 따라 전이금속의 양으로 인하여 미세하게 조율될 수 있다. 해당 층이 예를 들어 SOC의 전해질 층으로, 또는 분리막으로 사용되어야 한다면, 상기 층은 치밀하거나 기밀인 것이 요구된다. 그러나 상기 제1 층이 연도가스 정화 장치에 사용된다면, 상기 층은 특정한 다공도를 필요로 한다. 따라서, 제1 층에 전이금속의 첨가는 다공도의 미세한 조율을 허용하며, 동시에 소결 온도가 상기 설명된 대로 유익하게 저하될 수 있다.

[0053] 일반적으로, 본 발명의 방법은 제1 층 상에 적어도 하나의 전극 층 또는 전극 전구물질 층을 형성하는 단계를 포함한다. 이 추가의 층은 하나의 측면에만 형성될 수 있거나, 또는 달리 두 추가 층이 제1 층의 하나의 측면에 형성된다. 물론 원한다면 세라믹 장치의 의도된 용도에 따라 선택적 층(들) 중 하나의 맨 위에 더욱 많은 추가 층이 형성될 수 있다.

[0054] 예를 들어, SOC의 경우 전극 또는 전극 전구물질 층으로 사용될 수 있는 선택적 추가 층의 다공도는 전해질 층인 제1 층의 다공도보다 높다. 그렇지만 다공도는 이용된 소결 온도에 의존한다. 소결이 고온에서, 예를 들어 1450°C에서 수행된다면, 상기 온도에서는 추가 층의 다공도가 많은 경우 너무 낮을 수 있기 때문에 선택적 추가 층의 필요한 다공도를 얻기 위해서 일반적으로 기공 형성제가 첨가되어야 한다. 그러나 본 발명의 방법에 의하면 소결 온도가 유익하게 저하되므로 추가 층에 함유된 상기 기공 형성제 첨가제의 양이 감소되거나 심지어 생략될 수 있으며, 따라서 재료 비용이 더 감소된다. 또한, 불순물의 다른 공급원이 생략될 수 있으며, 제조 실패나 불량한 성능의 장치의 수가 감소한다.

[0055] 마지막으로, 고온에서 세라믹 장치를 위한 다층 구조의 제조 동안에 발생하는 문제는 인접 층들의 재료들 사이에서 일어나는 반응 및 상호확산이다. 일반적으로 말해서 특히 소결 단계 동안에 온도가 높을수록 인접 층들 사이에 상호확산의 양도 크게 될 것이다. 그러나, 본 발명의 방법에 의하면 소결 온도가 유익하게 저하되기 때문에 상호확산 양이 감소되거나 억제되어 원치 않는 부반응이 적어진다.

#### - 제1 층의 형성

[0057] 제1 층의 형성을 위한 조성물은 베이스 재료와 전이금속을 포함한다.

[0058] 베이스 재료를 위한 재료는 지르코네이트, 세레이트, 티타네이트, 란타네이트, 알루미네이트, 도핑된 지르코니아 및/또는 도핑된 세리아로 구성되는 군으로부터 선택된 재료를 포함하며, 도판트는 Ca, Ga, Sc, Y 및 란탄족 원소의 군으로부터 선택된다. 베이스 재료를 위한 바람직한 재료는 지르코네이트, 티타네이트, 란타네이트, 알루미네이트, 및/또는 도핑된 지르코니아 및/또는 도핑된 세리아로 구성되는 군으로부터 선택된 재료를 포함하며, 도판트는 Ca, Ga, Sc, Y 및 란탄족 원소의 군으로부터 선택된다. 바람직한 란탄족 원소 도판트는 Ce 및 Sm 및 Gd를 포함한다. 더 바람직한 구체예에서, 재료는 지르코니아 및/또는 도핑된 세리아로 구성되는 군으로부터 선택되며, 특히 도핑된 지르코니아이고, 도판트는 Ca, Ga, Sc, Y 및 란탄족 원소의 군으로부터 선택된다.

[0059] 제1 층을 위한 전이금속은 바람직하게 Co, Cr, Fe, Li, Mn, Nb, Si, Ta, V, 및 Zn의 원소들 중 하나로 구성되는 군으로부터 선택되고, 더 바람직하게 Co, Cr, Fe, Mn, Nb, Ta, V, 및 Zn의 원소들 중 하나로 구성되는 군으로부터 선택된다. 더욱더 바람직한 전이금속은 Cr, Nb, Ta, 및 V의 원소들 중 하나로 구성되는 군으로부터 선택되고, Nb 및 Ta가 특히 바람직하다.

[0060] 제1 층을 위한 조성물에서, 전이금속은 산화물, 금속 이온, 또는 합금, 바람직하게 Fe-Cr 합금 또는 Fe-Cr-Al 합금의 소량의(< 2wt%) 금속 성분의 형태로 존재하는 것이 바람직하다. 가장 바람직한 금속은 예를 들어 염의 형태로 Nb 및 Ta의 금속 이온, 또는 합금의, 더 바람직하게는 15-30% Cr계 스테인리스 스틸의 합금 원소로서 Nb 및 Ta이다.

[0061] 조성물에서 전이금속은 소결 조제로서 기능할 수 있으며, 낮은 pO<sub>2</sub> 분위기에서 더 낮은 소결 조건을 허용한다.

상기 전이금속은 일반적으로 조성물의 성분 합계를 기준으로 0.01 내지 4mol%, 더 바람직하게 0.01 내지 2mol%, 더욱더 바람직하게 0.01 내지 1mol%, 가장 바람직하게 0.1 내지 0.5mol%의 양으로 조성물에 포함된다. mol%는 혼합물에 첨가되는 각 화합물 형태로, 바람직하게는 산화물, 이온 또는 금속(합금)의 형태로 사용되는 전이금속에 관한 것이다. 전이금속의 전체적인 적은 양으로 인하여 제1 층을 형성하는 베이스 재료의 골격 구조를 방해하지 않으며, 이후 세라믹 장치에서 골격의 특성이 유지된다.

[0062] 제1 층의 조성물을 위해 가장 바람직한 것은 베이스 재료로서 도평된 지르코니아와 전이금속으로서 산화물 또는 이온 형태의 나오븀의 조합이다.

[0063] 본 발명의 방법의 제1 단계에서 제1 층이 형성된다. 조성물의 성분들은 용매와 혼합되어 혼탁액을 형성하는 것이 바람직하다. 다음에, 상기 혼탁액을 사용해서 제1 층을 형성할 수 있으며, 바람직하게 테이프 캐스팅, 또는 압출과 같은 방법을 이용한다. 혼탁액은 또한 계면활성제 및 바인더와 같은 첨가제를 더 포함할 수 있다. 또한, 다공성 제1 층을 얻기 위하여 혼탁액은 바람직하게 탄소 입자/섬유 또는 콘플라워와 같은 기공 형성제를 포함할 수 있다. 원한다면 또한 추가의 소결 조제들이 첨가될 수 있다. 혼탁액은 상기 첨가제들을 혼탁액의 총 중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 80wt%의 총량으로 포함할 수 있다.

[0064] 도 1은 9부피%의 수소를 포함하는 낮은 pO<sub>2</sub> 분위기에서 1237°C에서 소결 단계 후 지르코니아 층의 단면의 현미경 사진으로서, 해당 층은 나오븀을 구배에 따라 더 포함한다. 우측 부분은 나오븀이 없어서 덜 치밀하거나 다공성인 구조를 형성하며, 좌측 부분은 소결 첨가제로서 나오븀을 포함해서 완전히 치밀한 층을 형성한다.

[0065] 도 2는 소결된 지르코니아 층의 구조를 예시한다. 낮은 pO<sub>2</sub>에서 1237°C에서 소결 후 Nb가 존재하는 영역(우측)의 증가된 치밀화가 관찰되며, 이것은 지르코니아 층에서 소결 조제로서 나오븀의 효과를 입증한다. 동일한 구조이지만 첨가제를 사용하지 않은 것이 좌측에 도시된다. 따라서, 지금까지 선행기술에서 주지된 방법과 비교해서 각각의 밀도를 가진 지르코니아 층에는 낮은 소결 온도가 요구된다. 사용된 샘플에서 소결된 지르코니아 층 중 전이금속인 Nb의 양은 3.5mol%이다. 상기 첨가로 인하여 Nb의 첨가가 없는 동일한 층과 비교해서 소결 온도가 적어도 100°C까지 유익하게 저하될 수 있다.

[0066] 도 3은 1233°C에서 소결 후 우측에서 좌측으로 나오븀 양의 구배를 나타내는 샘플이다. 나오븀 공급원은 우측에 예시된다. 나오븀 공급원과 직접 접촉하는 층은 공급원으로부터 상기 층으로 확산한 나오븀으로 인하여 증가된 치밀화를 나타냈다.

[0067] 비교를 위해서 도 4는 도 3의 샘플과 동일하지만 어떠한 나오븀 공급원도 없는 샘플을 예시한다. 모든 다른 조건은 동일하다. 도 3과의 비교에서 증명된 대로 계면에서는 도 3의 치밀층이 유실된다.

[0068] 다른 바람직한 구체예에서, 제1 층은 지지체 상에 형성된다. 지지체는 최종 장치의 추가의 기계적 안정성을 제공하고, 더 얇은 제1 층을 허용한다. 지지체가 사용된다면, 지지체는 금속성 지지체인 것이 바람직하다. 더 바람직하게, 지지체는 Fe<sub>1-x-y</sub>Cr<sub>x</sub>Ma<sub>y</sub> 합금을 포함하며, Ma는 Ni, Ti, Ce, Mn, Mo, W, Co, La, Y 또는 Al, 및/또는 NiO + TiO<sub>2</sub> 또는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 금속 산화물이다. 상기 식에서 x 및 y는 바람직하게 0 내지 1, 더 바람직하게 0.2 내지 0.8, 가장 바람직하게 0.3 내지 0.7이다. 환원 분위기에서 감소된 소결 온도로 인하여 금속성 지지체는 원치않는 부반응을 겪지 않는다. 또한, 금속성 지지체는 세라믹 지지체와 비교해서 더 높은 기계적 안정성 및 견뢰성을 제공하고, 저렴하므로 아주 비용 효과적이다.

[0069] 별도의 지지체가 사용되지 않는다면, 제1 층은, 예를 들어 상대적으로 두꺼운 층으로 형성되는 것이 바람직하며, 그 자체가 어떤 선택적 층이 그 위에 적용될 수 있는 지지층으로 기능한다. 제1 층이 지지층으로도 기능하는 경우, 그것의 두께는 바람직하게 150 내지 500 μm, 더 바람직하게 200 내지 300 μm이다. 이 층이 지지체로서 기능하지 않는다면, 층의 두께는 각각의 용도에서 필요한 만큼 얇을 수 있으며, 예를 들어 5 내지 140 μm, 더 바람직하게 10 내지 100 μm이다. 지지층으로도 기능하는 층으로 인하여 별도의 지지체를 제공하기 위한 추가의 방법 단계가 생략될 수 있다.

[0070] - 전극 또는 전극 전구물질 층(들)의 형성

[0071] 본 발명의 방법에서는 상기 제1 층의 한 측면 또는 양 측면에 적어도 하나의 전극 층 또는 전극 전구물질 층이 형성된다. 의도된 용도에 따라서 원하는 기능에 일치하는 재료들이 선택될 수 있다. 상기 층들은 본 분야에 주지된 어떤 적합한 방법을 사용하여, 예를 들어 테이프 캐스팅, 스크린 프린팅 또는 스프레이 폐인팅에 의해서 적용될 수 있다. 바람직한 구체예에서, 상기 방법은 제1 층에 각 측면에 하나의 층씩 두 층의 적용을

포함한다. 이러한 3층 구조는 바람직하게 지지체 층과 조합하여 SOC에 사용된다.

[0072] SOC를 위해 의도된 3층 구조의 경우, 나중에 전극 층으로 기능하는 선택적 층을 위한 바람직한 재료는 LSM( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ,  $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_{3-\delta}$ ,  $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ,  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ,  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ,  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ,  $(\text{Y}, \text{Ca})\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ , 도핑된 세리아 및 도핑된 지르코니아, 또는 이들의 혼합물이다( $\text{Ln} = \text{란탄족}$ ). 도판트는 제1 층의 형성에 대한 절에서 언급된 것과 동일하다. 상기 식들에서,  $x$  및  $y \leq 0 < 1$ , 바람직하게 0.1 내지 0.9, 더 바람직하게 0.2 내지 0.8이다.

[0073] 상기 식들에서  $\delta$ 는 격자 중의 산소 결함의 수이며, 조성 및 실제 산소 부분 압력에 의존한다( $p_{\text{O}_2}$ 가 감소할수록  $\delta$ 는 증가한다). 상기 수는 전형적으로 0 내지 약 0.3이며, 바람직하게  $\delta$ 는 0.05 내지 0.25이다.

[0074] 전극 층이 전구물질 층의 형태로 적용된다면, 당업자에게 주지된 대로, 낮은  $p_{\text{O}_2}$  분위기에서 소결하는 단계 동안 촉매 재료로 환원되는 촉매 전구물질 재료를 포함시킴으로써, 또는 소결 후에 촉매 또는 촉매 전구물질 재료로 함침시킴으로써 각각의 층이 각각의 전극 층으로 전환될 수 있다.

#### - 다층 구조의 소결

[0075] 모든 원하는 층들의 형성 후, 해당 구조는 유기 성분들을 연소시키기 위하여 열처리되는 것이 바람직하다. 열처리는 바람직하게 약 300~700°C 범위, 더 바람직하게 약 350~650°C의 범위의 온도에서 수행된다.

[0076] 소결 단계는 일반적으로 700 내지 1600°C, 더 바람직하게 800 내지 1500°C, 가장 바람직하게 850 내지 1300°C의 온도에서 수행된다. 도핑된 지르코니아계 샘플의 경우, 층 조성 및 소결 조제의 첨가에 따라 1100~1300°C의 소결 온도가 요구된다. 세리아계 산화물의 경우, 다른 포함하는 장치 층들 및 소결 조제의 첨가에 따라 1050~1300°C의 소결 온도가 요구된다. 세리아는 공기 중에서 소결하는 것에 비해 낮은  $p_{\text{O}_2}$  소결시 더 낮은 온도에서 치밀하게 될 것이다.

[0077] 소결 단계는 낮은  $p_{\text{O}_2}$  조건에서 수행된다. 본 발명에 있어서 낮은  $p_{\text{O}_2}$  조건은 산소의 부분 압력이 낮은 분위기로서 정의된다. 이러한 낮은  $p_{\text{O}_2}$  조건은 진공의 형태, 불활성 가스의 존재 또는  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  및 이들의 혼합물과 같은  $\text{O}_2$ 와는 상이한 다른 가스의 존재일 수 있다. 분위기 또는 진공의 종류와 독립적으로 중요한 변수는 산소 부분 압력이며, 이것은  $10^{-14}$  Pa 이하가 되어야 한다. 바람직하게, 분위기 중 산소 부분 압력  $p_{\text{O}_2}$ 는  $10^{-15}$  Pa 이하, 더 바람직하게  $10^{-16}$  Pa 이하, 가장 바람직하게  $10^{-18}$  Pa 이하이다.

[0078] 바람직한 구체예에서, 분위기는 진공이다. 이 경우, 분위기의 전체 압력은 바람직하게  $10^2$  Pa 이하, 더 바람직하게  $10^{-1}$  Pa 이하, 가장 바람직하게  $10^{-2}$  Pa 이하이다. 물론 진공에서 산소 부분 압력은 여전히  $10^{-14}$  Pa 이하여야 한다.

[0079] 다른 바람직한 구체예에서, 산소 이외의 다른 가스들이 소결 분위기에 존재한다. 상기 분위기의 전체 압력이 대기압보다 낮은 것이 바람직한 경우, 상기 분위기의 전체 압력은 바람직하게  $10^2$  Pa 이하, 더 바람직하게  $10^{-1}$  Pa 이하, 가장 바람직하게  $10^{-2}$  Pa 이하이다.

[0080] 다른 바람직한 구체예에서, 소결 분위기의 압력은 대기압이다. 이 경우, 산소 부분 압력은  $10^{-14}$  Pa 이하이고, 상기 분위기는 불활성 가스,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  및/또는  $\text{H}_2$ 를 포함한다.

[0081] 더 바람직한 구체예에서, 소결 분위기의 압력은 대기압보다 약간 높으며, 즉  $2 \cdot 10^5$  내지  $1 \cdot 10^5$  Pa이다.  $p_{\text{O}_2}$ 는  $10^{-14}$  Pa 이하, 바람직하게  $10^{-15}$  Pa 이하, 더 바람직하게  $10^{-16}$  Pa 이하, 가장 바람직하게  $10^{-18}$  Pa 이하이다. 잔류 압력은 가스 조성에 따라  $p_{\text{H}_2}$ ,  $p_{\text{CO}}$ ,  $p_{\text{CO}_2}$  및/또는 불활성 가스에 의해 구성된다. 더 바람직한 구체예에서, 수소만 존재하는 경우  $p_{\text{H}_2}$ 는  $10^5$  Pa 이상이다.  $\text{H}_2$  또는  $\text{CO}/\text{CO}_2$  가스와의 불활성 혼합물이 존재한다면,  $p_{\text{H}_2}$  또는  $p_{\text{CO}}+p_{\text{CO}_2}$ 는 가스 혼합물 중에서의 비율과 관련될 것이다. 적합한 가스 혼합물의 예들이 하기 언급된다.

[0082]  $p_{\text{O}_2}$ 는 소결 노와 조합하여 전위차 산소 센서를 사용하여 결정된다. 상기 센서의 원리는 Joachim Maier의

"Ionic and mixed conductors for electrochemical devices"(Radiation Effects & Defects in Solids, 2003, Vol. 158, pp. 1-10)에 설명된다.

[0084] 소결 분위기에 존재하는 적합한 불활성 가스의 구체적인 예들은 He, Ne, N<sub>2</sub>, Ar 및 Kr과 같은 영족 가스이며, 아르곤이 바람직하다. 적합한 수소와 CO/CO<sub>2</sub> 혼합물의 예들은 75부피% H<sub>2</sub>와 25부피% CO, 또는 30-50부피% H<sub>2</sub>, 18-25부피% CO, 28-48부피% N<sub>2</sub>, 미량의 CO<sub>2</sub>이다. 더 바람직하게, 상기 분위기는 1 내지 20부피%, 더 바람직하게 2 내지 10부피%, 가장 바람직하게 3 내지 9부피%의 양으로 수소를 포함한다. 또한, 순수한 수도 분위기도 바람직하다. 다른 구체예에서, 수소와 CO/CO<sub>2</sub>의 혼합물이 바람직하다. 다른 구체예에서, 진공이 바람직하다. 특정 분위기는 이용된 구체적인 재료 및 특정한 가스 혼합물에서 그것의 반응성, 또는 안정성에 의존한다.

[0085] 본 발명의 방법에 의해서 얻어진 세라믹 장치는, 예를 들어 세라믹 전기화학 장치로서 사용하기에 적합하다. 더 구체적으로, 세라믹 장치는 고체 산화물 연료전지 또는 고체 산화물 전해전지, 세라믹 막, 또는 연도가스 정제 장치로서 사용하기에 적합하다. 장치의 디자인은 원하는 만큼 미세하게 조율될 수 있으며, 평면형 및 관형 디자인을 포함한다.

[0086] 유익하게, 낮은 pO<sub>2</sub> 소결 분위기에서 전이금속과 조합된 베이스 재료의 사용으로 인하여 소결 온도가 저하될 수 있고, 그 결과 낮은 작동 비용 및 저렴한 장치가 가능하면서 동시에 전지에 금속과 같은 저렴한 재료의 사용이 허용된다. 또한, 더 낮은 소결 온도는 부식 및 상호확산과 같은 고온 과정과 관련된 고유한 재료 분해를 감소시킨다. 또한, 치밀하고 다공성인 층이 동시에 존재한다면, 더 낮은 소결 온도로 인하여 다공도가 더 쉽게 최적화될 수 있다. 더욱이, 기공 형성제가 적거나 없기 때문에 다공도가 더 높은 층의 제작이 용이하게 되고, 인접 층들로 재료의 상호확산 및 원치 않는 재료들의 부반응이 방지될 수 있다.

[0087] 이후 본 발명은 실시예에 의해서 예시될 것이다. 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 다른 구체예 및 실시예들도 존재한다.

#### 실시예

##### 실시예 1: 금속-지지된 고체 산화물 전지의 제조

[0089] 제1 단계는 4개의 층(층 1 - 금속 지지층, 층 2 - 애노드 층, 층 3 - 전해질 층, 및 층 4 - 캐소드 층)의 테이프-캐스팅을 포함한다. 테이프-캐스팅을 위한 혼탁액은 폴리비닐 피롤리돈(PVP), 폴리비닐 부티랄(PVB) 및 첨가제로서 EtOH + MEK와 함께 분말들을 볼 밀링하여 제조한다. 입자 크기의 제어 후, 혼탁액을 더블 닥터 블레이드 셋업을 사용하여 테이프-캐스트하고, 이후 테이프를 건조시킨다.

[0091] 층 1: 혼탁액은 FeCr 합금에 기초하며, 기공 형성제로서 숯(charcoal)을 사용한다. 건조된 두께는 약 400 μm이다. 이 층의 소결된 다공도는 약 30%이다.

[0092] 층 2: 혼탁액은 Y-도핑된 ZrO<sub>2</sub>와 FeCr 금속 분말에 기초하며, 기공 형성제로서 숯을 사용한다. 호일의 건조된 두께는 약 30 μm이다. 이 층의 소결된 밀도는 약 30%이다.

[0093] 층 3: 혼탁액은 YSZ(Y 및 Sc 공-도핑된 지르코니아)와 0.1mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 포함한다. 건조된 두께는 약 20 μm이다. 이 층의 소결된 밀도는 이론 밀도(밀폐된 기공도)의 > 96%이다.

[0094] 층 4: 혼탁액은 (Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>)O<sub>2-δ</sub>를 포함하며, 기공 형성제로서 숯을 사용한다. 호일의 건조된 두께는 약 50 μm이다. 이 층의 소결된 밀도는 약 40%이다.

[0095] 제2 단계는 애노드 층에 기계적 지지층을 둔 상태로 두 전극 전구물질 층 사이에 샌드위치된 전해질 층을 포함하는 상기 언급된 호일들을 층상 구조로 라미네이션하는 것을 포함한다. 라미네이션은 가열된 룰을 사용하여 수행되며, 이중 룰 셋업에 압력이 적용되어 1회 통과시 발생한다.

[0096] 제3 단계에서 라미네이트된 테이프를 정사각형 조각으로 자른다. 이것은 나이프 편침에 의해 수행되며, 5x5 내지 30x30cm<sup>2</sup> 범위의 소결된 면적이 얻어진다.

[0097] 제4 단계는 소결을 포함한다. 라미네이트를 먼저 흐르는 공기에서 약 500°C까지 약 50°C/h의 온도 증가로 가열한다. 이 온도에 2시간 노출 후, 노를 소기하고 9부피% H<sub>2</sub>/Ar 혼합물을 도입한다. 이 가스 흐름에 3시간 노출 후, 노를 100°C/h의 온도 증가로 약 1200°C까지 가열하고, 5시간 방치한 후 실온까지 냉각한다. 소결 온도에서

도달된  $p_{O_2}$ 는  $10^{-15}$  Pa 이하이다.

[0098] 제5 단계는 캐소드 함침이다. 소결된 전지를 애노드 층에서 밀폐한다. La, Sr, Co 및 Fe의 질산염 용액을 다공성 구조에 침윤시킨다. 침윤은 4번 수행되며, 중간 가열 단계를 두어 질산염을 분해한다. 함침된 페로브스카이트 캐소드의 결과의 조성은  $(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_{3-\delta}$ 이다.

[0099] 제6 단계에서는 애노드가 함침된다. 캐소드 함침된 층을 밀폐한다. Ni, Ce 및 Gd의 질산염 용액을 다공성 구조에 진공 침윤시킨다. 침윤은 3번 수행되며, 각 침윤 사이에 중간 가열 단계를 두어 함침된 질산염을 분해한다. 함침된 애노드 부분의 결과의 조성은 10부피% Ni 및 90부피%  $(Ce_{0.8}Gd_{0.2})O_{2-\delta}$ 이다(NiO 환원 후).

[0100] 이렇게 형성된 전지는 바로 전지 스택으로 구축된다. 적층 전 열처리는 필요하지 않다.

#### 실시예 2: 분리막 장치의 제조

[0102] 제1 단계는 실시예 1에 설명된 것과 유사한 방식으로 다공성 금속 지지층을 테이프 캐스팅하는 것을 포함한다.

[0103] 층 1 - 혼탁액은 Fe-Cr-Al에 기초하며, 수계 폴리비닐 아세테이트(PVA) 슬러리가 사용되고, 기공 형성제는 첨가되지 않는다. 층 두께는  $1000\ \mu m$ 이다. 소결된 다공도는 약 40%이다.

[0104] 제2 단계는 생(건조되지만 소결되지는 않은) 금속 테이프 위에 제2 층을 스프레이 코팅하는 것을 포함한다.

[0105] 층 2 - 혼탁액은  $(Ce_{0.9}Gd_{0.1})O_{2-\delta}$ 과 Fe-Cr-Al 금속 분말의 혼합물을 포함한다. 층 두께는  $30\ \mu m$ 이다. 소결된 밀도는 약 30%이다.

[0106] 제3 단계에서는 샘플을 나이프 편침에 의해  $2x2$  내지  $30x30\text{cm}^2$  크기의 샘플로 자른다.

[0107] 제4 단계는 2시간 동안  $1250^\circ C$ 에서  $10^{-15}$  Pa 이하의  $p_{O_2}$ 에서 9%  $H_2/Ar$  혼합물 중에서 층 1과 층 2를 함께 소결하는 것을 포함한다.

[0108] 제5 단계는 막 층의 부착을 포함하며, 이것은 스프레이 코팅, 전기영동 부착 또는 물리적 증착 기술에 의해서 수행될 수 있다. 막 층(예를 들어,  $(Ce_{0.9}Gd_{0.1})O_{2-\delta}$  및 소결 조제로서 첨가된 0.1mol% Nb)의 층 두께는  $20\ \mu m$ 이고, 밀도는 96% 이상이다.

[0109] 제6 단계는 막 층의 열처리를 포함하며, 이것은 2시간 동안  $800^\circ C$  내지  $1100^\circ C$ 의 온도에서  $10^{-15}$  Pa 이하의  $p_{O_2}$ 에서 9%  $H_2/Ar$  혼합물 중에서 수행된다.

[0110] 제7 단계는 막 층의 맨 위에 층 4 혼탁액을 스크린 프린팅하는 것이다.

[0111] 층 4 - 혼탁액은  $(La_{0.58}Sr_{0.4})Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}/(Ce_{0.9}Gd_{0.1})O_{2-\delta}$  복합체를 포함한다. 층 두께는  $30\ \mu m$ 이고, 소결된 다공도는 50%이다.

[0112] 형성된 전지는 가스 분리를 위한 산소 분리막으로 직접 사용되거나, 또는 예를 들어 합성 가스의 제조를 위해서 막의 한쪽에서는 공기가 제공되고 다른 쪽에서는 연료(예를 들어,  $CH_4$ )가 제공되는 경우 막 반응기에 사용될 수 있다.

#### 실시예 3: 연도가스 정제 장치의 제조

[0114] 제1 단계는 두 종류의 층의 테이프 캐스팅을 포함한다. 테이프 캐스팅은 실시예 1에 설명된 대로 수행된다.

[0115] 층 1 - 혼탁액은  $La_{0.58}Sr_{0.15}CrO_3$ 에 기초한다. 층 두께는  $40\ \mu m$ 이고, 소결된 다공도는 45%이다.

[0116] 층 2 - 혼탁액은  $(Ce_{0.9}Gd_{0.1})O_{2-\delta}$  및 금속 이온으로서 첨가된 0.1mol% Nb(Nb-질산염의 형태로)에 기초한다. 층 두께는  $15\ \mu m$ 이고, 소결된 다공도는 45%이다.

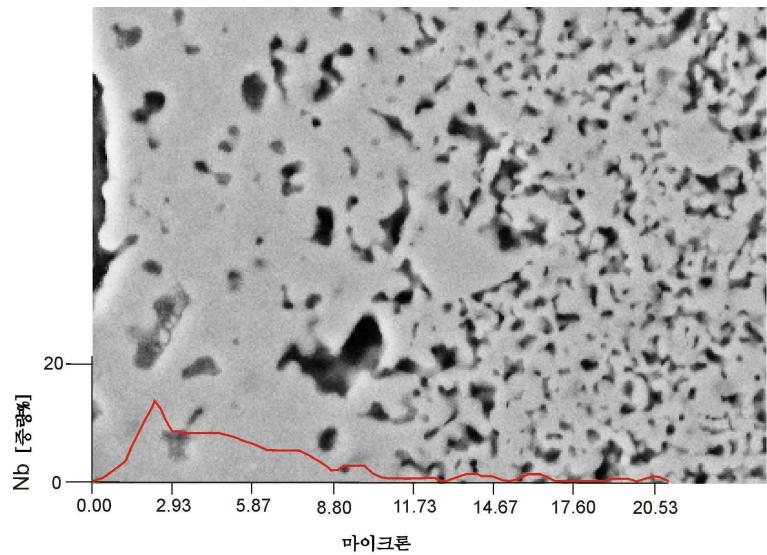
[0117] 제2 단계는 층 1-층 2-층 1 형태의 3중 층 구조로 상기 언급된 층들을 라미네이션하는 것을 포함한다. 이 3중 층 유닛은 함께 더 라미네이트되며, 이로써 3중 층 구조가 11번 반복된다.

[0118] 제3 단계에서는 다층 구조를 나이프 편침에 의해서  $30x30\text{cm}^2$ 의 샘플 면적으로 자른다.

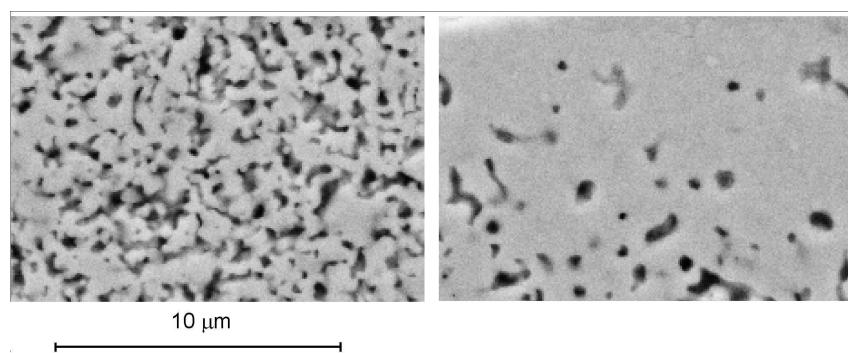
- [0119] 제4 단계는 분리(실시예 1에 설명된 대로), 및  $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$  기울기 및  $10^{-15}$  Pa의  $p_{\text{O}_2}$ 에서 3시간 동안  $1400^{\circ}\text{C}$ 에서 소결하는 것을 포함한다.
- [0120] 이렇게 형성된 소결된 구조는 연도가스 정제 셋업으로 구축될 수 있다.
- [0121] 비교예 1: 금속-지지된 고체 산화물 전지의 제조
- [0122] 제1 단계는 4개의 층(층 1 - 금속 지지층, 층 2 - 애노드 층, 층 3 - 전해질 층, 및 층 4 - 캐소드 층)의 테이프-캐스팅을 포함한다. 테이프-캐스팅을 위한 혼탁액은 폴리비닐 피롤리돈(PVP), 폴리비닐 부티랄(PVB) 및 첨가제로서 EtOH + MEK와 함께 분말들을 볼 밀링하여 제조한다. 입자 크기의 제어 후, 혼탁액을 더블 닥터 블레이드 셋업을 사용하여 테이프-캐스트하고, 이어서 테이프를 건조시킨다.
- [0123] 층 1: 혼탁액은 FeCr 합금에 기초하며, 기공 형성제로서 속을 사용한다. 건조된 두께는 약  $400 \mu\text{m}$ 이다. 이 층의 소결된 밀도는 약 30%이다.
- [0124] 층 2: 혼탁액은 Y-도핑된  $\text{ZrO}_2$ 와 FeCr 금속 분말에 기초하며, 기공 형성제로서 속을 사용한다. 호일의 건조된 두께는 약  $30 \mu\text{m}$ 이다. 이 층의 소결된 밀도는 약 30%이다.
- [0125] 층 3: 혼탁액은 YSZ를 포함한다. 건조된 두께는 약  $20 \mu\text{m}$ 이다. 이 층의 소결된 밀도는 이론 밀도(밀폐된 기공도)의 > 96%이다.
- [0126] 층 4: 혼탁액은  $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2-\delta}$ 를 포함하며, 기공 형성제로서 속을 사용한다. 호일의 건조된 두께는 약  $50 \mu\text{m}$ 이다. 이 층의 소결된 밀도는 약 40%이다.
- [0127] 제2 및 제3 단계는 실시예 1의 제2 및 제3 단계에 상응한다.
- [0128] 제4 단계는 소결을 포함한다. 라미네이트를 먼저 흐르는 공기에서 약  $500^{\circ}\text{C}$ 까지 약  $50^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 의 온도 증가로 가열한다. 이 온도에 2시간 노출 후, 노를 소기하고 9부피%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  혼합물을 도입한다. 이 가스 흐름에 3시간 노출 후, 노를  $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 의 온도 증가로 약  $1200^{\circ}\text{C}$ 까지 가열하고, 5시간 방치한 후 실온으로 냉각한다. 소결 온도에서 도달된  $p_{\text{O}_2}$ 는  $10^{-15}$  Pa 이하이다.
- [0129] 소결 후, 얻어진 소결된 구조를 층 3의 구조에 관해 시험했다. 니오븀 산화물의 생략으로 인하여 이 층은 고체 산화물 전지로서 사용될 수 있는 소결된 구조를 위한 필요한 밀도를 갖지 않았는데, 이는 소결 온도가 층 3을 필요한 밀도까지 치밀화할 만큼 충분하지 않았기 때문이다.
- [0130] 비교예 2: 금속-지지된 고체 산화물 전지의 제조
- [0131] 비교예 1에 따라서 다층 구조가 얻어졌다. 라미네이트를 먼저 흐르는 공기에서 약  $500^{\circ}\text{C}$ 까지 약  $50^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 의 온도 증가로 가열한다. 이 온도에 2시간 노출 후, 노를 소기하고 9부피%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  혼합물을 도입한다. 이 가스 흐름에 3시간 노출 후, 노를  $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 의 온도 증가로 약  $1300^{\circ}\text{C}$ 까지 가열하고, 5시간 방치한 후 실온으로 냉각한다. 소결 온도에서 도달된  $p_{\text{O}_2}$ 는  $10^{-15}$  Pa 이하이다.
- [0132] 얻어진 소결된 구조의 시험은 층 1이 높은 소결 온도를 견딜 수 없었다는 것을 보여주었으며, 소결된 구조는 고체 산화물 전지에 사용되기에 적합하지 않았다.

도면

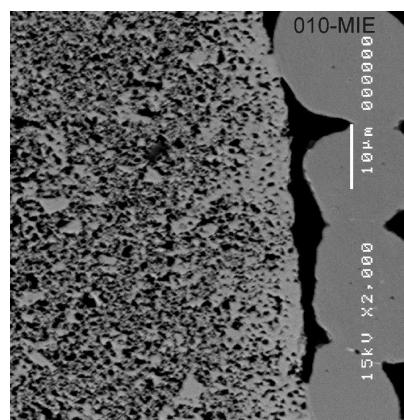
## 도면1



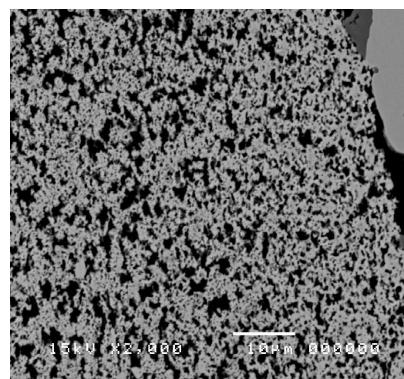
도면2



도면3



도면4



15.0 x 2,000 1.0 μm 0.00000