



등록특허 10-2256568



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년05월26일  
(11) 등록번호 10-2256568  
(24) 등록일자 2021년05월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01M 4/88* (2006.01) *H01M 4/86* (2006.01)  
*H01M 4/90* (2006.01) *H01M 8/1213* (2016.01)  
*H01M 8/1226* (2016.01) *H01M 8/2425* (2016.01)
- (52) CPC특허분류  
*H01M 4/8828* (2013.01)  
*H01M 4/8621* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7005821
- (22) 출원일자(국제) 2014년08월20일  
심사청구일자 2019년08월19일
- (85) 번역문제출일자 2016년03월03일
- (65) 공개번호 10-2016-0048809
- (43) 공개일자 2016년05월04일
- (86) 국제출원번호 PCT/GB2014/052549
- (87) 국제공개번호 WO 2015/033104  
국제공개일자 2015년03월12일
- (30) 우선권주장  
1315746.6 2013년09월04일 영국(GB)
- (56) 선행기술조사문현  
KR1020070091324 A\*  
Solid State Ionics 106 (1998) pp. 263-268\*  
“수소연료전지 핸드북”, 일본 수소연료전지 핸드북 편집위원회(역 남기석), 성안당, 2011.11.10. 초판 1쇄 발행\*
- US20130108943 A1  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
케레스 인텔렉츄얼 프로퍼티 컴퍼니 리미티드  
영국 웨스트 서제스 알에이치13 5피엑스 호샵 파운드리 레인 바이킹 하우스
- (72) 발명자  
레아, 로버트  
영국 웨스트 서제스 알에이치13 5피엑스 호샵 파운드리 레인 바이킹 하우스 케레스 인텔렉츄얼 프로퍼티 컴퍼니 리미티드 사내  
랜킨, 마이크  
영국 웨스트 서제스 알에이치13 5피엑스 호샵 파운드리 레인 바이킹 하우스 케레스 인텔렉츄얼 프로퍼티 컴퍼니 리미티드 사내  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
김영철, 김순영

전체 청구항 수 : 총 15 항

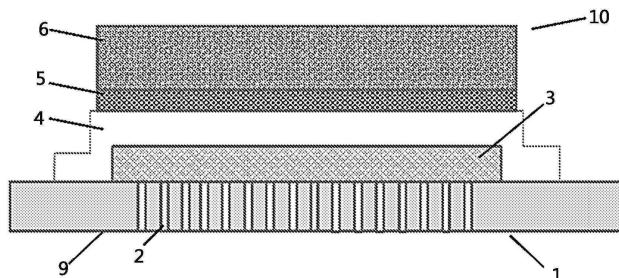
심사관 : 조수익

(54) 발명의 명칭 금속지지체형 고체산화물 연료전지

**(57) 요약**

금속지지체형 고체산화물 연료전지의 형성 공정에 관한 것으로서, 해당 공정은 a) 니켈 산화물, 구리 산화물 및 희토류-도핑 세리아를 포함하는 녹색 음극층을 금속 기판에 도포하는 단계; b) 해당 녹색 음극층을 소성하여 니켈 산화물, 구리 산화물 및 희토류-도핑 세리아를 포함하는 복합체를 형성하는 단계; c) 전해질을 제공하는 단

(뒷면에 계속)

**대표도 - 도1**

계; 및 d) 양극을 제공하는 단계를 포함하는 공정. 금속지지체형 고체산화물 연료전지들은 음극, 양극 및 전해질을 포함하고, 여기서 음극은 니켈, 구리 및 희토류-도핑 세리아를 포함하는 고체산화물 연료전지, 연료전지 스택 및 이러한 연료전지들의 사용.

(52) CPC특허분류

**H01M 4/8657** (2013.01)

**H01M 4/8885** (2013.01)

**H01M 4/8896** (2013.01)

**H01M 4/9033** (2013.01)

**H01M 8/1213** (2013.01)

**H01M 8/1226** (2013.01)

**H01M 8/2425** (2013.01)

**Y02E 60/50** (2020.08)

(72) 발명자

**피어스, 로빈**

영국 웨스트 서제스 알에이치13 5피엑스 호샵 파운

드리 레인 바이킹 하우스 케레스 인텔렉츄얼 프로

퍼티 컴퍼니 리미티드 사내

**본, 아담**

영국 웨스트 서제스 알에이치13 5피엑스 호샵 파운

드리 레인 바이킹 하우스 케레스 인텔렉츄얼 프로

퍼티 컴퍼니 리미티드 사내

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- a) 니켈 산화물, 구리 산화물 및 희토류-도핑 세리아를 포함하는 녹색 음극층을 금속 기판에 잉크로서 도포하는 단계로서, 구리 산화물에 대한 니켈 산화물의 무게비는 20:1 내지 4:1 범위이고, 상기 니켈 산화물, 구리 산화물 및 희토류-도핑 세리아는 분말화된 것이고, 상기 분말들의 입자 사이즈 분포 d90이 0.1 내지 4  $\mu\text{m}$  범위에 있는 것인 단계;
- b) 해당 녹색 음극층을 소성하여 니켈 산화물, 구리 산화물 및 희토류-도핑 세리아를 포함하는 복합체를 형성하는 단계;
- c) 전해질을 제공하는 단계; 및
- d) 양극을 제공하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속지지체형 고체산화물 연료전지 형성 공정.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 녹색 음극층을 100 내지 300 Mpa 범위의 압력에서 압축하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 금속지지체형 고체산화물 연료전지 형성 공정.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 녹색 음극층의 소성은 950 내지 1100°C 범위의 온도에서 일어나는 것을 특징으로 하는 금속지지체형 고체산화물 연료전지 형성 공정.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 녹색 음극층의 도포는, 잉크를 금속 기판에 초기 도포하고, 잉크를 건조하여 5 내지 40  $\mu\text{m}$  범위 두께를 갖는 프린트층을 제공하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속지지체형 고체산화물 연료전지 형성 공정.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 하나에 있어서, 프린트층을 가열하여 잉크 베이스를 제거함으로써 니켈 산화물, 구리 산화물 및 희토류-도핑 세리아를 포함하는 녹색 음극층이 되도록 하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 금속지지체형 고체산화물 연료전지 형성 공정.

#### 청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 하나에 있어서, 전해질을 제공하는 단계는 녹색 음극층을 소성하는 단계 전에 발생하여, 전해질 및 녹색 음극층이 동시에 소성되는 것을 특징으로 하는 금속지지체형 고체산화물 연료전지 형성 공정.

#### 청구항 7

음극, 양극 및 전해질을 포함하며, 상기 음극은 니켈 산화물, 구리 산화물 및 희토류-도핑 세리아를 포함하는 녹색 음극층으로부터 획득되고, 구리 산화물에 대한 니켈 산화물의 무게비는 20:1 내지 4:1 범위이고, 상기 니켈 산화물, 구리 산화물 및 희토류-도핑 세리아는 분말화된 것이고, 상기 녹색 음극층 내에 있는 상기 분말들의 입자 사이즈 분포 d90이 0.1 내지 4  $\mu\text{m}$  범위에 있는 것을 특징으로 하는 금속지지체형 고체산화물 연료전지.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 니켈, 구리 및 희토류-도핑 세리아는 소결되는 것을 특징으로 하는 금속지지체형 고체산화물 연료전지.

### 청구항 9

제7항에 있어서, 구리 산화물에 대한 니켈 산화물의 무게비는 15:1 내지 6:1인 것을 특징으로 하는 금속지지체형 고체산화물 연료전지.

### 청구항 10

제7항에 있어서, 니켈은 금속 니켈, 니켈 산화물, 니켈-구리 합금, 니켈-구리 산화물 및 이들의 조합으로부터 선택되는 형태인 것을 특징으로 하는 금속지지체형 고체산화물 연료전지.

### 청구항 11

제7항에 있어서, 구리는 금속 구리, 구리(II) 산화물, 구리(I) 산화물, 니켈-구리 합금, 니켈-구리 산화물 및 이들의 조합으로부터 선택되는 형태인 것을 특징으로 하는 금속지지체형 고체산화물 연료전지.

### 청구항 12

제7항 내지 제11항 중 어느 하나에 있어서, 상기 금속지지체형 고체산화물 연료전지는,

- (i) 다공성 영역 및 상기 다공성 영역과 인접하는 비다공성 영역을 포함하는 폐라이트계 스테인리스 강 지지체;
  - (ii) 지지체의 다공성 영역의 일 표면 아래 위치하고, 지지체의 다공성 영역 주변에서 비다공성 영역에 밀봉하도록 부착되는(sealing attached) 폐라이트계 스테인리스 강 양극성(bi-polar) 플레이트;
  - (iii) 지지체의 다공성 영역의 다른 표면 상에 위치하는 음극층을 포함하는 음극;
  - (iv) 상기 음극층 상에 위치하는 전해질층을 포함하는 전해질; 및
- (V) 상기 전해질층 상에 위치하는 양극층을 포함하는 양극을 포함하고,

상기 음극은 니켈, 구리 및 희토류-도핑 세리아를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속지지체형 고체산화물 연료전지.

### 청구항 13

제7항 내지 제11항 중 어느 하나에 있어서, 희토류-도핑 세리아는 가돌리늄으로 도핑된 세륨 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속지지체형 고체산화물 연료전지.

### 청구항 14

제7항 내지 제11항 중 어느 하나에 따른 둘 이상의 연료전지들을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속지지체형 고체산화물 연료전지 스택.

### 청구항 15

제7항 내지 제11항 중 어느 하나에 따른 금속지지체형 고체산화물 연료전지의 사용을 포함하는 전기에너지 생성 방법.

### 청구항 16

삭제

### 청구항 17

삭제

### 청구항 18

삭제

### 청구항 19

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 금속지지체형 고체산화물 연료전지(SOFC), 상기 연료전지를 형성하는 공정 및 이들의 사용에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 음극이 니켈 및 구리를 포함하는 금속지지체형 고체산화물 연료전지들에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002]

SOFC는 연료 가스(주로 수소계)의 전기화학적 산화를 통한 전기적 에너지를 생성하기 위한 전기화학장치이다. 이 장치는 일반적으로 세라믹계이며, 그 전해질로서 산소이온 전도성 금속 산화물 유래의 세라믹을 사용한다. 대부분의 세라믹 산소 이온 전도체들(예를 들어, 도핑된 지르코늄 산화물 또는 도핑된 세륨 산화물)은 500°C(세륨 산화물계 전해질들의 경우) 또는 600°C(지르코늄 산화물계 세라믹의 경우)를 초과하는 온도에서만 기술적으로 적절한 이온 전도성을 보여주기 때문에 SOFC들은 상승된 온도들에서 작동한다.

[0003]

다른 연료전지들에서와 마찬가지로 SOFC들은 연료들이 산화되는 음극(anode) 및 산소가 환원되는 양극(cathode)을 포함한다. 이러한 전극들은 전기화학반응을 촉진할 수 있어야 하고, 작동 온도에서의 그들 각각의 분위기(음극 쪽에서 환원되고 양극 쪽에서 산화되는)에서 안정적이어야 하며, 전기화학반응에 의해 생성된 전류가 전극-전해질 계면으로부터 흐를 수 있도록 전자들을 전도시킬 수 있어야 한다.

[0004]

음극에 관한 특성들의 관련된 조합을 갖는 물질들을 찾는 것은 광범위한 연구에도 불구하고 어려웠다. 비록 가돌리니아(gadolinia) 또는 사마리아(samaria)로 도핑된 세리아와 같은 도핑된 세리아계 전해 물질이 덜 흔하게 사용되어 왔으나, 수년간 당해 기술 분야의 SOFC 음극은 금속 상으로서 니켈 및 세라믹 상으로서 전해질 물질(대개 이트리아(yttria) 또는 산화스칸듐(scandia)으로 안정된 지르코니아)을 갖는 다공성 세라믹 금속(서멘트(cermet)) 복합구조로 구성되어 왔다. 이러한 구조에 있어서, 니켈은 촉매 역할을 수행하고, 니켈의 부피비율은 연속적인 금속 네트워크가 형성되기에 충분히 높고, 따라서 요구되는 전기전도성을 제공할 수 있다. 전해질 물질은 연속적인 세라믹 골격을 음극에 대해 형성하고, 기계적 구조를 제공하며, 음극 및 전해질 사이 결합을 향상하고, 또한 음극-전해질 계면 영역을 음극으로 일정 거리 연장한다.

[0005]

이러한 서멘트 음극의 잘 알려진 한계는, 전지 작동 온도에서 음극에 있는 금속성 니켈이 환원 분위기에서만 안정하다는 것이다. 이 환원 분위기는 대개 연료 가스들에 의해 제공되며, 따라서 통상적인 작동 시 음극은 안정하다. 그러나 작동 온도에서 연료 가스의 공급이 SOFC에 중단되는 경우, 음극 내 분위기는 산화될 수 있다. 이러한 조건들 아래서, 금속 니켈은 산화되어 니켈 산화물로 되돌아갈 수 있다. 소결된 니켈 산화물의 환원에 의해 형성된 금속 니켈은 이를 형성하는 본래의 니켈 산화물과 같은 몰풀로지(morphology)를 가지도록 산화되지 않기 때문에, 이러한 산화는 대략 40%보다 큰 부피 증가를 수반한다. 이것은 메조기공을 생성하여, 본래의 니켈 산화물보다 더 큰 부피를 차지한다. 재산화(reoxidation)에 있어 이러한 부피 변화는 음극 구조에 큰 스트레스를 생성할 수 있으며, 이는 결국 음극의 크래킹(cracking) 및 SOFC 전지의 잠재적 파괴를 가져올 수 있다.

[0006]

예를 들어 안전상의 이유로 시스템의 긴급 정지를 요구하는 시스템 내 다른 곳의 고장으로 인해 예상 밖으로 연료가 중단되는 경우, 음극 상에 환원 분위기를 유지하기 위해 SOFC 시스템들은 일반적으로 복잡하고 값비싼 퍼지 가스(purge gas) 시스템들을 요구하므로, 많은 SOFC 전지들이 전술한 타입의 손상을 겪지 않고 다수의 환원-산화(REDOX) 사이클들을 수행할 수 없는 점은 전력 생산을 위한 SOFC 기술의 광범위한 상업적 적용을 방해하는 주요인이 되어왔다.

[0007]

부적절한 REDOX 안정성의 문제는, 현재로는 가장 흔한 형태의 SOFC 전지, 특히 음극 지지체형 연료전지들에 심각하다. 전해질이 비구조체임에 따라, 음극 지지체는(안정된 지르코니아 같은)전해질의 매우 얇은 층( $<20\mu\text{m}$ )이 사용되도록 할 수 있다는 점에서 유용하다. 이는 결국 전해질 지지체형 전지들의 경우보다 더 낮은 온도 범위(850 내지 1000°C가 아닌 650 내지 800°C)에서의 작동을 가능하게 한다. 산소 이온 수송에 대한 전해질 저항이 전해질 두께에 반비례하기 때문에, 전해질 지지체형 연료전지들에 있어서, 전해질층의 두께에 의해 야기되는 저항은 작동 온도들의 증가 및 온도에 따른 저항의 지수적 감소를 활용하여 극복한다. 더 얇은 막들이 음극 지지체 전지들에 사용될 수 있으므로 작동 온도들은 감소될 수 있고, 이는 SOFC 시스템에서 더 저렴한 물질들의 사용을 용이하게 하고 금속 성분들의 산화와 같은 다양한 물질 열화 매커니즘들의 속도를 감소시키므로 일반적으로 바람직하다.

[0008]

이러한 장점들에도 불구하고, 음극은 음극 지지체형 전지인 SOFC 전지의 구조적 지지체이므로, 스트레스에서 기

인한 크래킹은 전지의 완전한 파괴를 가져올 수 있기 때문에 전지들은 반복되는 REDOX 사이클상에서 심하게 고장나기 매우 쉽다.

[0009] 개발자들의 상당한 노력에도 불구하고, 니켈의 상대적으로 낮은 가격, 수소의 전기화학적 산화 및 탄화수소 연료 공급물의 수증기 개질에 대한 높은 촉매 활성, 및 높은 전기전도성을 병행하는 적절한 물질이 아직 개발되지 않았기 때문에 니켈의 대체물은 아직 광범위하게 적용되지 못하고 있다.

[0010] 고테 등(US 2005/227133 A1, US 7,014,942 B2)은 SOFC 음극에서 부분적으로 또는 완전히 니켈을 대체하는 구리의 사용에 대해 보고한 바 있다. 구리는 음극에서 전기전도성 상으로서 이점을 가지며, 특히 탄화수소 연료들로부터의 탄소 형성에 촉매작용을 하지 않는 이점을 가진다. 그러나 이는 수소의 전기화학 산화 및 탄화수소 연료들의 수증기 개질에 관해서는 열악한 촉매이고, 그래서 고테 등에 의해 시험된 구리 음극들에서 적절한 전극 성능을 달성하기 위해서는 세리아와 같은 추가적 촉매가 요구된다. 종래 SOFC 출원들에서 구리 사용 문제에 관한 다른 이슈들은 구리 금속 및 구리 산화물 모두가 낮은 녹는점들(각각 1084°C 및 1326°C)을 갖는다는 것이다. 서멘트 음극들은 통상적으로 금속산화물 분말 및 전해질 분말의 혼합물을 공기 중에서 1200 내지 1500°C로 소결하고, 이어 SOFC의 제1 작동 상에서 수소를 사용하여 금속산화물을 금속으로 환원함으로써 형성된다. 소결 온도들의 이 범위는 구리 산화물의 녹는점(니켈 산화물은 그에 반해 1955°C에서 녹는다)과 가깝거나 그것을 넘어서는 것이어서 구리 산화물 상의 과도한 소결을 유발한다. 또한, 종래 SOFC의 작동 온도들은 금속 구리의 녹는점과 가까운 700 내지 900°C 범위로, 이는 SOFC가 작동하는 동안에 구리 상이 소결되는 결과를 가져오기 쉽고, 잠재적으로는 수행 열화를 유발한다. 이러한 이슈를 해결하기 위해 고테 등은 건조되고 이후에 하소되어 염을 구리 산화물로 분해하는 구리염 용액들을 사용하여, 후소결 침투 단계(post-sintering infiltration step)에 있어서, 음극에 구리를 첨가하는 방법을 개발하였고, 그럼으로써 고온에서 구리 산화물을 소결할 필요성을 피할 수 있다. 그러나 상기 침투 단계는 구리 서멘트들의 사용을 가능하게 하는 한편, 이를 산업적 생산 규모로 확장하는 것을 어렵게 할 수 있다. 구리에 관한 또 다른 이슈는, 비록 니켈보다 적은 반응성을 갖더라도 온도에서 산화 분위기에 노출될 경우 이는 여전히 산화될 것이며, 따라서 구리계 음극 또한 REDOX 안정성이 약하는 점이다.

[0011] REDOX 사이클의 손상 효과를 완화하는 데 도움이 되는 SOFC 설계와 관련한 요소들이 있으며, 이는 하기 내용을 포함한다.

[0012] • 음극 지지체 전지를 사용하지 않음 - 음극은 이에 따라 더 얇아질 수 있다. 이 경우 REDOX 사이클을 통한 전체적 부피 변화 및 파괴적 크래킹 위험을 감소시킨다.

[0013] • 낮은 온도에서 작동시킴 - 니켈 산화율은 300°C를 넘는 온도에서 시작하여 온도 증가에 따라 지수적으로 상승된다. 작동 온도가 낮을수록 니켈 산화 및 부피 팽창 위험이 낮아진다. 나아가, 니켈 입자들은 코어 및 쉘 메커니즘을 통해 산화되기 쉬운데, 이는 외부 표면은 빠르게 산화되는 반면 입자의 코어는 확산 제한으로 인해 보다 느리게 산화되는 것이다. 그러므로 더 낮은 온도에서, 음극에 있는 전체적인 니켈 입자들이 아니라 니켈 입자들의 외부 표면만이 재산화될 수 있고, 부피 변화는 감소할 수 있다.

[0014] • 연속적인 세라믹 '골격'(contiguous ceramic backbone)을 갖는 음극을 제공함 - SOFC 음극들에 사용된 전해질계 세라믹 상(phase)은 대개 산소 분압에서의 변화들에 영향을 받지 않으므로, 음극의 이러한 부분은 니켈 상에 영향을 미치는 REDOX 사이클을 동안 부피를 변화시키지 않을 것이다. 그러므로 음극 내 소결된 다공성 세라믹 네트워크가 있다면, 음극의 구조적 완전성(structural integrity) 및 이의 전해질로의 결합은 향상될 것이다.

[0015] 이러한 기준을 충족하는 잠재성을 가진 SOFC 전지 설계는 GB 2 368 450에서 출원인에 의해 개시된 금속 지지체 SOFC 설계이다. 이러한 SOFC 전지는 페라이트계 스테인리스 강 포일을 구조적 지지체로서 사용한다. 포일(foil)은 연료가 음극에 접근할 수 있도록 이의 중심 영역에서 다공성으로 만들어졌다. 활성 전지층들(음극, 전해질 및 양극)은 모두 기판 포일 상부에 필름들로서 적층된다(deposited). 이는, 음극이 연료전지를 위한 구조적 지지체가 아님에 따라 대략 15  $\mu$ m 두께만을 필요로 함을 의미한다. 이러한 전지는 또한 표준적인 작동 온도보다 훨씬 낮은 온도인 450 내지 650°C 범위의 온도에서의 작동을 허용한다. 이는 산소 이온 전도성 전해질로서 CG010(가돌리늄으로 도핑된 세륨 산화물, CG010-Ce<sub>0.9</sub> Gd<sub>0.1</sub> C<sub>1.95</sub>)과 같은 주로 세륨 산화물(세리아)계 세라믹 물질들의 사용을 통해 달성되며, 이는 지르코니아계 물질들보다 본질적으로 높은 산소 이온 전도성을 갖는다. GB 2 456 445에 개시된 바와 같이, 안정된 지르코니아 박막은 세리아계 전해질의 혼합된 이온-전기전도성으로 인한 전지의 내부적 단락을 방지하기 위하여 전해질 내에 적층된다. 그러나 지르코니아층은 매우 얇고 이의 산소 이온 수송에의 저항성이 충분히 낮기 때문에 낮은 온도 작동은 방지되지 않는다. GB 2 368 450의 SOFC 전지는 5

내지 30  $\mu\text{m}$  사이의 두께를 갖는 두꺼운 필름으로 제조된 다공성 금속-CGO10 복합 서멧트 음극을 사용한다. 이 음극은 일반적으로 금속산화물 및 CGO10 파우더들을 함유하는 잉크를 스크린 프린팅하여 적층되고 적층된 파우더들을 소결하여 강철 기판에 결합된 연속적 구조를 형성하는 가열공정을 통해 다공성 세라믹층 안으로 형성된다.

[0016] 페라이트계 스테인리스 강 지지체 상에 종래의 세라믹 공정 방법들을 통한 세라믹층들을 적층 시의 제한은, 산화 분위기의 높은 온도에서의 크롬 산화물 스케일 형성으로 인해 강철이 산화 분위기에서 노출될 수 있는 최대 온도이다. 이러한 상한은 세라믹들을 소결할 때 전형적으로 사용되는 1200 내지 1500°C보다 실질적으로 낮고, 따라서 원하는 기밀층 형성을 용이하게 하여 희토류-도핑 세리아 전해질들을 1100°C 미만에서 96% 초과의 이론 상 밀도로 소결시키기 위한 방법들이 개발되어왔다. (GB 2 368 450, GB 2 386 126 및 GB 2 400 486)

[0017] 놀랍게도, 이러한 온도들에서 니켈 산화물-희토류-도핑 세리아 조성 음극 소결은 전해질 소결보다 더 어려운 것으로 입증되었다. 이는 두 개의 다른 산화물질들의 복합체가 단독 상 물질들보다 소결이 잘 안되는 것으로 밝혀졌기 때문이다. 따라서 니켈 산화물 또는 세라믹 단독으로는 이러한 온도들에서 적절하게 소결될 수 있지만, 공기 중에서 복합체 소결은 열악할 수 있기 때문에 입자들 사이의 약한 넥들(necks) 및 약한 세라믹 구조들을 유발할 수 있다. 이에 따라, REDOX 사이클링의 결과 전지가 고장날 수 있는데, REDOX 사이클 동안의 부피 변화들에 따라 니켈 입자들 사이에 약한 결합들이 끊어지기 때문이다. 이는 결과적으로 음극으로부터의 전해질 박리를 통한 전지의 심한 고장을 야기할 수 있다.

[0018] 전지의 REDOX 안정성을 향상시키기 위해, 강철 기판 상의 세라믹층들을 소성할 수 있는 온도 범위에서 서멧트 구조의 충분한 소결을 가능하게 하는 수단들을 찾는 것이 바람직하다. 따라서, 음극이 REDOX 사이클링에 안정하고, 작동 온도에서의 환원 분위기 유실에 견고하며, 그러면서도 상업적으로 적용 가능한 제조 방법을 사용하여 제조될 수 있는 금속지지체형 SOFC 제조 방법을 제공하는 것은 이점이 있을 것이다. 본 발명은 전술한 이러한 문제들의 적어도 몇 가지 측면을 극복 또는 개선하기 위한 것이다.

### 발명의 내용

[0019] 이에 따라, 본 발명의 제1 측면에 있어서, 금속지지체형 SOFC 형성 공정이 제공되며, 공정은 다음의 단계들을 포함한다.

[0020] a) 니켈 산화물, 구리 산화물 및 희토류-도핑 세리아를 포함하는 녹색 음극층을 금속 기판에 도포하는 단계;

[0021] b) 해당 녹색 음극층을 소성하여 니켈, 구리 및 희토류-도핑 세리아의 산화물들을 포함하는 복합체를 형성하는 단계;

[0022] c) 전해질을 제공하는 단계; 및

[0023] d) 양극을 제공하는 단계

[0024] 음극층 내 구리의 존재는 일반적으로 구리 산화물로서 니켈 산화물 및 희토류-도핑 세리아 사이에서 향상된 소결을 갖는 음극을 제공한다. 음극의 미세구조는 구리가 부재하는 경우보다 견고하고 연료 전지의 첫번째 사용 시 니켈 및 구리 산화물이 니켈 및 구리로 환원되는 동안 혹은 작동 온도들에서 예를 들어 계획에 없던 시스템 고장 및 연료 공급의 유실의 경우와 같이 환원 분위기가 유실되는 경우에 재산화에 변화가 있는 동안에 부피 변화가 적은 경향이 있기 때문에, 이는 결국 음극 내에서 세라믹 골격의 형성을 강화하고 REDOX 사이클링에 대한 음극(및 전체로서 연료전지)의 안정성을 향상시킨다.

[0025] 많은 경우들에 있어서, 본 발명의 공정은 녹색 음극층을 100 내지 300 MPa 범위의 압축에서 압축하는 단계를 더 포함할 것이다. 이러한 압축 단계는 소결되지 않은 녹색 음극층의 밀도를 증가시켜, 니켈 산화물, 구리 산화물 및 희토류-도핑 세리아 입자들이 충분히 가까이에서 접촉하도록 하여 본 발명의 공정에서 이용되는 온도에서 효과적으로 소결되는 것을 보장한다. 상기 압축 단계는 프린트층을 가열하는 단계와 조합하여 사용되어, 압축 전에 잉크 베이스로부터 잔류 유기물들을 제거하도록 하여, 니켈 산화물, 구리 산화물 및 희토류-도핑 세리아를 포함하는 압축될 수 있는 녹색 음극층이 되도록 할 수 있다.

[0026] 본 명세서에 개시된 공정의 제1 단계는, 금속 기판에 녹색 음극층을 도포하는 것인데, 이때 통상적으로 금속 기판은 스테인리스 강 기판, 특히 페라이트계 스테인리스 강이 가열될 때 크롬 산화물 표면 부동층을 형성할 수 있으므로 금속 기판은 페라이트계 스테인리스 강 기판일 수 있다. 이 부동층은 지지체의 벌크 금속을 보호하고, 음극 및 지지체의 벌크 금속 사이에 확산 배리어를 제공한다. 본 명세서에 사용된 것으로서, 금속 기판/지지체

를 지칭하는 "지지체" 및 "기판"의 용어는 호환하여 사용되도록 의도된다. 다른 열저항 금속들에서 흔히 형성되는 알루미늄 산화물 또는 실리콘 산화물과 달리 크롬 산화물 부동층의 형성은 크롬 산화물이 절연되기보다는 높은 온도에서 전기적 반전도체라는 이점을 가져, 페라이트계 스테인리스 강이 연료전지에서 적절히 사용될 수 있도록 한다. 페라이트계 스테인리스 강은 안정제들로서 티타늄 및/또는 니오븀을 함유하는 페라이트계 스테인리스 강과 같은 알루미늄 없는 페라이트계 스테인리스 강일 수 있다. 종종, 페라이트계 스테인리스 강은 약 17.5 내지 23 중량% 크롬을 포함할 것이다. 특히, 페라이트계 스테인리스 강은 유럽 지정(European designation) 1.4509(17.5 내지 18.5 중량% 크롬) 및/또는 유럽 지정 1.4760(22 내지 23 중량% 크롬)으로부터 선택될 수 있고, 페라이트계 스테인리스 강의 유사한 지정들 역시 사용될 수 있으며 이는 당해 분야의 기술자에게 이해될 것이다.

[0027] 상기 기판은 약 50 내지 500  $\mu\text{m}$  범위의 두께를 가질 수 있고, 종종 100 내지 400  $\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있으며, 어떠한 경우에는 약 200 내지 350  $\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있다. 기판의 두께는 전지를 형성하거나 사용되는 동안 뒤틀리지 않지만 연료 및 음극 사이에 효과적인 접촉을 가능하게 할 만큼 얇은 안정한 기판 제공을 제공할 필요에 의해 결정된다. GB 2 368 450에 개시된 바와 같이, 이러한 접촉은 음극이 형성되는 기판의 비다공성 영역에 결합된 다공성 영역을 제공함에 따른 탁월한 결과들을 통해 달성될 수 있다. 기판의 다공성 영역은 상기 기판의 한 면 및 다른 면을 유동적(fluidly)으로 상호연결하는 복수 개의 관통 구멍들을 포함하는 것이 보통이고, 종종 이들은 일정하게 이격될 수 있고, 추가적으로 혹은 대안적으로 약 5 내지 500  $\mu\text{m}$  또는 약 100 내지 300  $\mu\text{m}$ 의 측면 치수를 가질 수 있다. 나아가, 상기 구멍들은 기판 다공성 영역의 약 0.1 내지 5 영역% 또는 0.2 내지 2 영역%를 포함할 수 있다. 이러한 특성들 각각은 기판을 통한 음극으로의 효율적 연료 수송에 기여하고, 금속 기판이 상기 연료전지를 지지하도록 하며, 전지 내에서 급격하게 감소된 두께들을 갖는 전기화학적 활성층들의 이용을 용이하게 한다.

[0028] 전형적으로, 소결된 기판이 또한 사용될 수 있더라도, 기판은 포일일 수 있다. 포일들의 이점은 다공성 영역 구조의 제어가 쉬운 것이다.

[0029] 다른 방법들이 사용될 수 있으나 녹색 음극층은 일반적으로 니켈 산화물, 구리 산화물 및 희토류-도핑 세리아를 포함하는 잉크를 도포하여 형성된다. 이러한 세 성분들은 일반적으로 잉크 베이스 내에서 분말들로 혼탁될 수 있고, 잉크 베이스는 일반적으로 하나 또는 그 이상의 휘발성 용매들, 하나 또는 그 이상의 용해된 비활성 폴리머 바인더들, 분산제들, 습윤제들, 및 다른 일반적인 잉크 성분들을 포함할 수 있고, 니켈 산화물, 구리 산화물 및 희토류-도핑 세리아는 종종 입자 사이즈 분포 d90이 0.1 내지 4  $\mu\text{m}$  범위, 또는 0.2 내지 2  $\mu\text{m}$  범위, 혹은 0.7 내지 1.2  $\mu\text{m}$ 의 범위일 수 있다. 니켈 산화물, 구리 산화물 및 희토류-도핑 세리아 각각의 입자 사이즈 분포들 및 이들 사이즈들 자체는 다를 수 있지만, 이들이 동일하거나 유사할 경우가 분말들의 양호한 혼합을 촉진하고, 이에 따라 음극이 강하게 소결되는 데 도움이 되기 때문에 유용할 수 있다. 작은 입자 사이즈들은 잉크 내에서 더 쉽게 혼탁되고 음극층 내 성분들의 보다 큰 균질성을 제공하며 더 높은 체적 당 표면적 비율(surface area to volume ratio)을 가져 입자들의 반응성과 소결의 용이성을 증대시킨다는 점에서 일반적으로 선택된다.

[0030] 전형적으로, 잉크는 혼합된 금속 산화물들(즉, 구리 산화물 및 니켈 산화물의 조합)의 잉크에서 30 내지 70 중량%의 범위로 고형분들을 포함할 것이다. 종종, 상기 함량은 35 내지 45 중량%일 수 있으며, 나머지 고형분들은 희토류-도핑 세리아일 것이다. 즉, 상기 잉크 내 유일한 고형분들은 금속 산화물들 및 희토류-도핑 세리아일 것이다, 이에 따라 음극은 니켈 산화물, 구리 산화물 및 희토류-도핑 세리아를 포함, 혹은 필수적으로 포함할 것이다.

[0031] 종종, 잉크의 금속 산화물 구성분은 전체 금속 산화물의 5 내지 50 중량% 범위로 구리 산화물을 포함할 것이고, 종종 전체 금속 산화물의 8 내지 25 중량% 범위로 구리 산화물을 포함할 것이다. 많은 경우들에 있어서, 구리 산화물은 전체 금속 산화물의 대략 10 중량%일 것이고, 8 또는 9 내지 11 또는 12 중량%일 것이며, 따라서 구리 산화물에 대한 니켈 산화물의 비율은 대략 9:1일 것이다. 상기 비율은 전형적으로 20:1 내지 4:1의 범위일 것이고, 종종 15:1 내지 6:1의 범위일 것이다. 구리 산화물의 이러한 도핑 수준들을 선택함으로써, 금속 산화물의 녹는점을 희토류-도핑 세리아의 소결이 발생하는 데 필요한 것보다 낮게 낮추지 않고도, 특히 연료가 수소이나 혹은 연료전지가 수증기 개질 탄화수소들일 경우에 음극 기능을 손상시키지 않으면서도, 구리 산화물의 상대적으로 낮은 녹는점이 복합 음극 물질 내 향상된 소결을 제공한다는 것이 밝혀졌다.

[0032] 구리 산화물은 구리(II) 산화물일 것인데, 이는 구리(I) 산화물보다 높은 녹는점을 갖고 반전도성 특성을 갖기 때문이다. 그러나 공기 중 높은 온도에서 구리(II) 산화물을 형성할 수 있기 때문에 구리(I) 산화물이 또한 사용될 수도 있다.

- [0033] 많은 실시예들에 있어서, 희토류-도핑 세리아는 화학식  $Ce_{1-x}RE_xO_{2-x/2}$ 를 가지며, 이때 RE는 희토류이며  $0.3 \geq x \geq 0.05$ 이다. 종종, 희토류-도핑 세리아는 가돌리늄으로 도핑된 세륨 산화물일 것이고, 종종  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  (CGO1 0)의 화학식을 갖는 것일 수 있다. 이러한 화합물들은 지르코니아계 물질들을 포함하는 많은 전해질 물질들보다 높은 산소 이온 전도성을 갖기 때문에 일반적으로 사용되며, 이에 따라, 종래 SOFC들보다 더 낮은 온도들에서 연료전지가 작동될 수 있도록 한다. 본 발명의 연료전지의 작동 온도는 전형적으로 450 내지 650°C일 수 있고, 종종 500 내지 620°C일 수 있다. 더 낮은 온도들에서 연료전지를 작동하는 것은 비활원 분위기에서 감소된 니켈 산화율을 포함하는 많은 이점이 있으며, 이는 결국 종종 입자의 외각 쉘만이 산화되는 결과를 낳아 음극 내 부피 변화를 감소시키고, 그 결과 연료 공급이 중단되는 환원 분위기의 경우에 크래킹 위험을 감소시키게된다. 나아가, 이는 금속 지지체들의 사용을 가능하게 하여 보다 얇은 층의 전극 및 전해질 물질들이 사용되도록 하는데, 이들은 구조적 역할(그러한 역할을 한다면)을 보다 적게 수행하도록 한다. 게다가, 이러한 온도들은 구리의 녹는점보다 훨씬 아래여서, 전지의 구성요소서 구리 사용의 옵션을 제공한다.
- [0034] 녹색 음극층의 도포는 일반적으로 잉크를 금속 기판으로 초기 도포하는 것을 포함하고, 이는 전형적으로 프린팅일 수 있으며, 예를 들어 스크린 프린팅일 수 있다. 그러나 당해 분야의 기술자에게 알려진 바와 같이, 테이프 캐스팅(tape casting), 진공 슬립 캐스팅(vacuum slip casting), 전기영동 전착(electrophoretic deposition) 및 칼렌더링(calendering)과 같은 다른 방법들이 사용될 수 있다. 다공성 영역이 존재하는 경우, 잉크의 기판으로의 도포는 전형적으로 다공성 영역 상에 층이 형성되도록 하는 것이고, 비다공성 영역은 실질적으로 커버되지 않도록 남겨두도록 하는 것이다. 이는, 연료가 음극을 우회할 수 없도록 보장하면서 필요 이상의 기판 커버에 따른 재료의 비용 및 무게를 최소화하도록 한다.
- [0035] 이러한 초기 도포 이후에 선택적으로 잉크 건조 단계를 수행하여 프린트층을 제공할 것이다. 상기 건조는 공기 건조일 수 있고, 또는 알맞은 열(gentle heat) 아래서의 건조일 수 있다. 알맞은 열은 종종 프린트층 형성을 가속하는 데 사용될 수 있다. 50 내지 150°C 범위의 온도가 전형적이다. 건조 단계에서는 어떤 잉크 배합을 사용하든 용매를 증발시키고 바인더들이 굳어지도록 하여, 잉크를 고체화시키고, 비록 부서지기 쉬우나, 여기서 프린트층으로 명명된 초기 음극층을 형성한다. 이러한 층은 일반적으로 5 내지 40  $\mu m$ 의 두께이며, 종종 7 내지 20  $\mu m$ 의 두께이고, 종종 9 내지 15  $\mu m$ 의 두께이다. 본 발명의 연료전지들이 음극 지지체형 연료들이 아니므로, 음극층은 많은 종래 연료전지들에서보다 훨씬 얇을 수 있다. 이는 REDOX 사이클 동안에 전체 부피변화가 더 작고, 따라서 시간 경과에 따라 음극의 크래킹이 현저히 감소하는 이점을 가진다.
- [0036] 도포된 니켈 산화물, 구리 산화물 및 희토류-도핑 세리아 혹은 건조 단계가 존재하는 프린트 층은 이후 가열되어 잉크 혼합물 내 유기 성분들은 어느 것인든, 예를 들어 잉크 내 통상적으로 존재하는 폴리머 바인더들을 제거할 수 있다. 이 단계의 온도는 존재하는 바인더들에 의존할 수 있지만 종종 300 내지 500°C 범위일 수 있다. 잘 형성되고 평평한 녹색 음극층을 제공하기 위해 용매는 일반적으로 먼저 제거되고 이후에 분리 단계에서 상기 혼합물의 유기 성분들이 제거될 수 있더라도, 이러한 가열 단계는 건조 단계와 결합될 수 있다.
- [0037] 종종, 요구될 경우, 전술한 압축 단계는 전형적으로 잉크가 건조되고 유기물들이 제거된 후에 적용될 것인데, 이 단계에서 녹색 음극층은 오직 활성성분들(즉, 니켈 산화물, 구리 산화물 및 희토류-도핑 세리아)을 포함하기 때문이다. 이는 소결이 향상되도록 음극을 가장 효율적으로 압축하고 산화물들 및 세리아의 밀도를 증가시키는 압축 단계를 가능하게 한다. 종종 단축(uniaxial) 또는 냉각 등방성 압축(cold isostatic pressing)이 사용될 수 있으나, 당해 분야의 기술자에게 알려진 바와 같이 다양한 압축 방법들이 사용될 수 있다.
- [0038] 녹색 음극층을 소성(firing)하여 니켈, 구리 및 희토류-도핑 세리아의 산화물들을 포함하는 복합체를 형성하는 단계는 희토류-도핑 세리아 및 금속 산화물들의 소결을 위해 제공되어 음극의 세라믹 구조를 형성한다. 그러므로 녹색 음극층의 소성은 퍼니스(furnace) 내에서 일반적으로 950 내지 1100°C 범위의 온도에서 발생하고, 종종 980 내지 1050°C 범위의 온도에서 발생하며, 혹은 1000 내지 1030°C 범위의 온도에서 발생한다. 이들 범위들의 상한은 기판 안정성에 기초하여 선택된다. 약 1100°C보다 높으면 높은 산화저항력으로 유명한 고-크롬 함유 강철일지라도 공기 중에서 매우 쉽게 산화되므로 기판이 소성 단계에서 존속할 수 없다. 구체적으로, 크롬 산화물 부동층은 음극 서넷트가 형성되는 동안에 성장하고 박편화되길 반복하여, 금속 기판을 예측할 수 없을 정도로 약하게 할 수 있다. 희토류-도핑 세리아의 사용은 세리아 화합물들이 1100°C보다 낮은 온도에서 소결되기 때문에 금속 기판의 사용과 더불어 견고한 서넷트의 형성을 용이하게 한다. 하한은 물질들의 성공적 소결의 필요에 의해 가이드 된다.
- [0039] 다른 비활원 분위기들이 사용될 수 있지만, 소성 단계는 전형적으로 공기 중에서의 소성이다. 전형적으로 소성 단계는 15 내지 60분 동안 행해진다. 해당 소성 시간은 금속 산화물들 및 희토류-도핑 세리아의 소결을 가능하

게 하고 퍼니스가 열적 평형에 도달하도록 하는 데 충분해야 한다. 너무 긴 소성 시간은 금속 지지체의 산화를 증가시키고 기판으로부터 크롬이 증발되면서 페라이트계 스테인리스 강이 사용되는 음극의 오염을 야기할 수 있다. 그러므로 최적 소성 시간은 15 내지 60분 범위이다. 소결 후, 음극은 냉각되어, 세라믹 산소 이온전도체로서 희토류-도핑 세리아, 구리 및 니켈을 함유하는 견고한 다공성 음극 구조물을 제공할 수 있다.

[0040] 전술한 것과 같이 전해질이 제공되기 전에 음극의 소성이 발생할 수 있지만, 전해질은 소성이 발생하기 전에 녹색 음극층 상으로 도포될 수 있다. 이에 따라, 공정은 녹색 음극층을 소성하는 단계 전에 전해질을 제공하는 단계를 포함할 수 있어, 전해질 및 녹색 음극층은 동시에 소성될 수 있다.

[0041] 전형적으로, 본 발명의 연료전지들에 사용되는 전해질은 5 내지  $30\text{ }\mu\text{m}$  범위의 두께일 것이고, 종종 10 내지  $20\text{ }\mu\text{m}$  범위의 두께일 것이다. 이러한 얇은 전해질층의 제공은 양극에서 음극으로의 산소 이온들의 빠른 수송을 제공한다. 종종 전해질은 희토류-도핑 세리아를 포함할 것이고, 적절한 희토류-도핑 세리아는 음극에 대해 앞서 정의된 바와 같다. 몇몇 실시예들에 있어서, 전해질은 소결조제(sintering aid)로서 낮은 농도의 코발트 산화물 및/또는 구리 산화물과 결합한 희토류-도핑 세리아를 포함할 수 있다. 예를 들어, 0.5 내지 5 중량% 범위의 코발트 산화물 및/또는 구리 산화물일 수 있고, 나머지 전해질은 희토류-도핑 세리아이다. 음극 및 전해질 모두에 대한 희토류-도핑 세리아들의 사용은 화학적 및 열팽창의 측면 모두에서 연료전지의 구성요소들 사이 호환성을 향상하는 데 도움이 되고, 이는 REDOX 사이클들 동안 층들 사이 기계적 스트레스를 감소하는 데 밀접하게 부합하며, 따라서 사용 중 연료전지 고장 및 크래킹의 가능성 또한 감소시킨다. 나아가, 이러한 세리아들이 높은 전하 수송률을 가짐으로써, 이들을 포함하는 것은 전해질 및 음극 사이 양호한 전하 수송률을 보장한다.

[0042] 전해질은 일반적으로 전술한 음극과 동시에 또는 음극이 완전히 형성된 후 분리된 소성 단계에서 소결될 것이다.

[0043] 전형적으로, 양극은 30 내지  $60\text{ }\mu\text{m}$  범위의 두께일 것이고, 종종 40 내지  $50\text{ }\mu\text{m}$  범위의 두께일 것이다. 양극은 일반적으로 두 개의 층들, 즉 산소 환원이 발생하는 얇은 활성층 및 이보다 두꺼운 집전층을 포함할 것이며, 이는 스택 내 전지로부터 전류가 수집되는 것을 가능하게 한다. 전기전도성 세라믹 물질이라면 어느 것인든 사용될 수 있지만, 상기 집전층은 일반적으로 란탄늄 스트론튬 코발트와 같은 페로브스카이트(perovskite)일 것이다.

[0044] 활성층 양극은 페로브스카이트 산화물이 혼합된 도전체 및 희토류-도핑 세리아의 소결된 분말 혼합물을 포함할 수 있고, 희토류-도핑 세리아는 앞서 정의한 것과 같은 것일 수 있다. 페로브스카이트는  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ 를 포함할 수 있고, 이때,  $0.5 \geq x \geq 0.2$  및  $1 \geq y \geq 0.2$ 일 수 있다. 특히, 페로브스카이트 산화물이 혼합된 도전체는  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_y\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  및  $\text{Re}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$  중 하나 또는 그 이상을 포함할 수 있다(이때,  $\text{Re}=\text{La}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Pr}$  및  $0.5 < x < 0.8$ ) 이러한 화합물들을 사용하는 것은 이들이 대부분의 페로브스카이트들보다 높은 이온전도성을 갖기 때문에 유용할 수 있다. 몇몇 경우에는 상기 혼합물이 20 내지 50 중량% 범위, 어떠한 경우에는 30 내지 45 중량% 범위, 어떠한 경우에는 35 내지 45 중량% 범위, 혹은 앞서 정의한 것과 같이 대략 40 중량% 희토류-도핑 세리아를 포함할 수 있다. 이는 화학적 및 전술한 열팽창의 측면 모두에서 양극 및 전해질 사이 호환성을 향상하는 데 도움이 되고, 이러한 세리아들은 높은 전하 수송률을 가지므로써, 이들을 포함하는 것은 전해질 및 양극 사이에 양호한 전하 수송률을 보장한다.

[0045] 양극은 일반적으로 사용 전에 소결될 것이다. 양극은 하나 또는 그 이상의 층들(예를 들어, 활성층 및 집전층)로서 소결된 전해질 상에 직접적 혹은 간접적으로 전형적으로 도포되고, 음극에 대해 전술한 바와 유사한 조건들 하에서 소결될 것이다. 이는 중간 온도 금속지지체형 SOFC를 제공하는데, 해당 SOFC는 반복되는 REDOX 사이클에 견고하고, 음극 구조가 형성된 결과로 인해 높은 온도 동안에서의 연료 손실에 견고하다.

[0046] 본 발명의 제2 측면에 있어서, 음극, 양극 및 전해질을 포함하는 금속지지체형 SOFC를 제공한다. 이때, 상기 음극은 니켈, 구리 및 희토류-도핑 세리아를 포함한다. 전술한 바와 같이, 견고한 연료전지 구조물을 제공하기 위해, 니켈, 구리 및 희토류-도핑 세리아는 일반적으로 소결된다. 사용 시, 니켈은 금속 니켈, 니켈 산화물 및 이들의 조합들을 포함하는 형태로 있을 수 있고, 이는 니켈의 REDOX 상태에 의존한다. 예를 들어, 니켈은 전지 형성 시 니켈 산화물의 형태로 있을 것이지만, 전지의 첫번째 사용 순간에는 니켈 금속으로 환원될 것이다. 유사하게, 구리는 금속 구리, 구리(I) 산화물, 구리(II) 산화물 및 이들의 조합들을 포함하는 형태로 있을 것이다. 나아가, 고온들에서 니켈 및 구리의 상호 용해도로 인해, 혼합된 금속 및 금속 산화물 상들이 형성될 것이다. 이와 같이, 산화될 때 니켈-구리 혼합된 금속 산화물을 형성하는 니켈-구리 합금이 형성되고, 이는 일반적으로 화학식  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}$ 를 갖는 것으로 기술될 수 있고, 이때  $x$ 는 당해 분야의 기술자에 의해 이해될 수 있는 바와 같

이 0과 1 사이의 변수이다. 도핑된 세리아 내 구리 산화물의 용해성으로 인해, 세륨을 함유하는 혼합된 산화물들이 또한 형성될 수 있다. 음극, 양극 및 전해질은 다른 측면에 있어서 일반적으로는 전술한 바와 같은 것이다.

- [0047] 예시들에 있어서, 연료전지는 본 출원인의 허여된 특허 GB 2 368 450에 개시된 유형의 연료전지일 것이고, 이는 본 발명에서 참조로 포함될 것이다. 그러한 경우에, 연료전지는 다음을 포함할 수 있다.
- [0048] (i) 다공성 영역, 및 상기 다공성 영역과 인접하는 비다공성 영역을 포함하는 폐라이트계 스테인리스 강지지체;
- [0049] (ii) 지지체의 다공성 영역의 일 표면 아래 위치하고, 지지체의 다공성 영역 주변에서 비다공성 영역에 밀봉하도록 부착되(sealing attached)는 폐라이트계 스테인리스 강 양극성(bi-polar) 플레이트;
- [0050] (iii) 지지체의 다공성 영역의 다른 표면 상에 위치하는 음극층을 포함하는 음극;
- [0051] (iv) 상기 음극층 상에 위치하는 전해질층을 포함하는 전해질; 및
- [0052] (v) 상기 전해질층 상에 위치하는 양극층을 포함하는 양극.
- [0053] 여기서, 상기 음극은 니켈, 구리 및 희토류-도핑 세리아를 포함한다.
- [0054] 연료 전지는 연료전지 스택으로 존재할 수 있고, 둘 또는 그 이상의 연료전지들을 포함할 수 있다. 그러므로 본 발명의 제3 측면에서 본 발명의 제2 측면에 따른 연료전지들을 포함하는 연료전지 스택이 제공될 수 있다. 각각의 연료전지는 지지체가 결합되거나 혹은 밀봉되는 전술한 양극성(bi-polar) 플레이트를 포함할 수 있다.
- [0055] 본 발명의 제4 측면에 있어서, 본 발명의 제2 측면에 따른 연료전지의 전기에너지 생성에 있어서의 사용이 또한 제공될 수 있다.
- [0056] 본 발명의 공정은 열악한 음극 소결 및 사용 중 전해질 박리 문제들을 피하면서도 금속지지체형 SOFC 전지 사용에 적합한 고도로 소결된 니켈-구리-희토류-도핑 세리아 두꺼운 음극막의 제조 방법을 제공하기 위해 의도된 것이다. 상기 공정은 금속지지체형 고체산화물 연료전지를 제조하는 공정이며, 이는 다음의 단계들을 포함할 수 있다.
- [0057] a) 니켈 산화물, 구리 산화물 및 희토류-도핑 세리아(선택적으로 분말화된)를 포함하는 녹색 음극층을 금속 기판에 도포하되, 여기서 상기 분말들의 입자 사이즈 분포 d90이 선택적으로는 0.2 내지 3  $\mu\text{m}$  범위에 있고, 니켈 산화물; 구리 산화물; 및 희토류-도핑 세리아는 선택적으로는 잉크로서 도포되며, 상기 잉크는 선택적으로는 혼합된 금속 산화물의 30 내지 70 중량% 범위의 총 고형분 함량을 포함하고, 해당 금속 산화물은 선택적으로 전체 금속 산화물의 5 내지 50 중량%로 구리 산화물을 포함하는 단계;
- [0058] b) 선택적으로는, 상기 잉크를 건조하여 5 내지 40  $\mu\text{m}$  범위 두께의 프린트층을 제공하는 단계;
- [0059] c) 선택적으로는, 100 내지 300 MPa 범위의 압력에서 해당 음극층을 압축하는 단계;
- [0060] d) 선택적으로는, 상기 프린트층을 가열하여 잉크 베이스를 제거하고 니켈 산화물, 구리 산화물 및 희토류-도핑 세리아를 포함하는 녹색 음극층을 남겨두는 단계;
- [0061] e) 해당 음극층을 선택적으로는 950 내지 1100°C 범위의 온도에 소성하여 복합체를 형성하는 단계;
- [0062] f) 전해질을 제공하는 단계; 및
- [0063] e) 양극을 제공하는 단계.
- [0064] 다른 언급이 없으면 본 발명에 기재된 각각의 정수들(integers)은 당해 분야의 기술자에게 이해될 수 있는 정수라면 어느 것이든 조합하여 사용될 수 있다. 나아가, 본 발명의 모든 측면들은 해당 측면과 관련하여 기재된 특징들을 바람직하게는 "포함"하지만, 이는 청구항들에서 서술된 해당 특징들로 "구성되는" 또는 "필수적으로 구성되는"의 표현들일 수 있는 것으로 구체적으로 이해될 수 있다. 게다가, 특별히 정의되지 않는 한 본 발명의 모든 용어들은 당해 분야의 기술에서 통상 이해되는 의미를 갖는 것으로 의도된다.
- [0065] 나아가, 본 발명의 토의에서, 달리 명시되지 않는 한, 파라미터의 허용된 범위의 상한 및 하한에 관한 대안적 수치들의 개시는, 더 작고 더 큰 대안값들 사이에 놓인 각각의 중간값이다. 그 자체가 파라미터로 가능한 수치로서 또한 개시된 것임을 암시하는 서술로서 이해될 것이다.

[0066] 게다가, 다른 언급이 없으면, 본 출원에 의해 나타나는 모든 수치값들은 "약"이라는 용어에 의해 수정될 수 있는 것으로 이해될 것이다.

### 도면의 간단한 설명

[0067] 본 발명이 보다 잘 이해되도록 이하에서는 첨부된 도면들 및 상세한 실시예들을 참조하여 추가적으로 설명한다.

도 1은 GB 2 368 450에 개시된 SOFC의 개략도이다;

도 2는 도 1의 SOFC의 단면을 보여주는 주사전자현미경(SEM)이다(15.0kV, 7.9mm x 1.50k);

도 3은 니켈 산화물-구리 산화물-GCO 복합체로부터 형성된 음극을 포함하는 SOFC의 단면을 보여주는 SEM이다(15.0kV, 8.5mm x 1.0k);

도 4는 니켈 산화물-GCO 복합체로부터 형성되고 소결된 음극의 단면을 보여주는 SEM이다(15.0kV, 7.1mm x 13k);

도 5는 니켈 산화물-구리 산화물-GCO 화합물로부터 형성되고 소결된 음극의 단면을 보여주는 SEM이다(15.0kV, 8.9mm x 13k);

도 6은 도 3의 SOFC에 대한 전지 작동 온도에 따른 대한 전류-전압 곡선이다(56% 수소-44% 질소연료, 양극으로의 과량 공기 주입);

도 7은 도 3의 SOFC의 전력-사이클 그래프이다; 그리고

도 8은 도 2에 도시된 니켈-CGO 음극에 대하여, 도 3에 도시된 것들과 같은 니켈 산화물-구리 산화물-GCO 복합체의 향상된 기계적 강도를 보여주는 표이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0068] GB 2 368 450에 개시된 SOFC(10)는 도 1에 개략적으로 도시되어 있고, 도 2의 SEM 단면도에 도시되어 있다. 이들 도면들 모두는 기판의 중심 영역을 통해 수천 개의 홀들을 레이저 드릴링(drilling) 함으로써 부분적으로 다공성(2)을 갖도록 만들어진 페라이트계 스테인리스 강 기판(1)을 도시한다. 다공성 기판은 기판(1)의 다공성 영역(2)을 커버하는 니켈 산화물 및 CGO 음극층(3)에 의해 커버된다. CGO 전해질층(10 내지 20  $\mu\text{m}$ , CGO)(4)은 음극층(3) 상에 적층되고(deposited), 이는 기판(1)의 드릴링되지 않은 영역(9) 상에서 음극(3)에 오버랩되며, 따라서 음극(3)의 가장자리 부근에 밀봉을 형성한다. 양극(5, 6)은 산소의 환원이 발생하는 얇은 활성층(CGO 복합체)(5) 및 스택 내 전지(10)로부터 전류가 수집되는 보다 두꺼운 집전층(6)을 가진다. 도 2는 매우 얇은 안정된 지르코니아층(7) 및 이보다 더 얇은 도핑된 세리아층(8)을 추가적으로 도시하는데, 이는 전기전도성을 차단하고(양극(5, 6) 및 지르코니아층(7) 사이의 바람직하지 않은 화학적 반응에서 기인한 단락을 방지하며) 음극(3) 및 전해질들(5, 6) 각각의 사이에 계면을 형성한다.

[0069] 도 1 및 2의 SOFC(10)는 혼탁된 니켈 산화물 파우더 입자들 및 CGO 파우더 입자들을 함유하는 스크린 프린팅 잉크( $d90=0.7$  내지  $1.2 \mu\text{m}$ , 잉크 내 CGO에 대한 니켈 산화물 중량비는 1.8:1)를 도포함으로써 제조되었다. 잉크는 종래 방법들을 사용하여 페라이트계 스테인리스 강 기판(1) 상으로 스크린 프린팅되었고, 오븐에서 건조시켜 용매들을 증발시키고 바인더들이 굳어지게함에 따라 두께 9 내지  $15 \mu\text{m}$ 의 건조된 프린팅층을 형성하였다. 상기 건조된 프린팅층은 300Mpa 압력의 냉각 등방성 압축(cold isostatic pressing)을 사용하여 압축되었다. 녹색 음극층은 퍼니스에 놓여 공기 중에서  $960^\circ\text{C}$  온도로 40분 동안 가열됨으로써 소결된 음극층(3)이 형성되었다. CGO 전해질층(4)은 음극층(3) 상으로 분사되었고 퍼니스에서  $1020^\circ\text{C}$  온도에서 40분 동안 소성되었다. 마지막으로, 지르코니아층(7)이 GB 2 456 445에 개시된 방법을 통해 소성된 전해질층에 도포되었고, 뒤이어,  $825^\circ\text{C}$ 의 온도로 소성되기 전에 도핑된 세리아층(8) 및 두 개의 양극층들(5, 6)이 GB 2 456 445의 방법들을 사용하여 도포되어, SOFC(10) 구조가 형성되었다.

[0070] 도 3은 청구항에 기재된 니켈 산화물-구리 산화물-GCO 복합체를 포함하는 SOFC의 단면을 도시한다. 니켈 산화물 및 구리 산화물은 9:1의 무게비율로 존재하고, 그 결과 사용 시 구리에 대한 니켈의 비율은 9:1이다. 음극 구조로 구리를 도입하게 되면 전술한 1:1.3의 니켈 산화물:CGO 비율은 1:1.3의 CGO에 대한 혼합된 금속 산화물(즉, 니켈 산화물 및 구리 산화물)비율이 되고, 연료전지의 구조는 도 1 및 2의 종래 기술 전지에 부합한다. 이 제조는, 잉크 내 유기 바인더들을 제거하고 녹색 음극을 제공하기 위해 상기 건조된 프린트층을 압축 전에 오븐에서  $350^\circ\text{C}$ 의 온도까지 가열하고, 음극을  $1020^\circ\text{C}$ 에서 45분간 소성하는 것을 예외로 하면, 종래 기술 전지의 제조 방법에 가깝게 따랐다.

[0071] 실시예들

[0072] 음극 구조

도 4 및 5는 복합체 구조에 구리 산화물을 첨가함으로써 획득된 음극 구조에서의 차이를 도시한다. 도 4의 복합체는 36 중량% CGO에 대한 64 중량% 니켈 산화물의 구성을 갖고, 도 5의 복합체는 51 중량% 니켈 산화물, 5.7 중량% 구리(II) 산화물 및 43.3 중량% CGO의 구성을 갖는다. 도 5에서 니켈-구리 음극의 REDOX 안정성을 향상시키기 위해, 금속 산화물 수준은 도 4의 원래 음극에 비해 어느 정도 감소되었다. 연료전지가 작동하는 동안 환원 후에, 도 5에서 금속은 45 부피%인 반면, 도 4의 음극 서넷트는 53 부피% 금속이다. 이는, 금속 함량의 감소 단독으로는 적절한 REDOX 안정성이 부여되지 않고 구리를 첨가하는 것이 또한 요구된다는 것을 보여준다. 복합체들 모두는 전술한 바와 같이 제조되었고, 전지들로의 조립 및 인-시츄로 금속 환원 전에 공기 중 1020°C에서 60분간 소성되어 도시된 서넷트들을 형성하였다.

[0074] 양호한 소결은 세라믹 및 금속 영역들 사이의 분명한 구분 및 함께 녹여진 세라믹 및 금속 상들 둘 다의 입자들에 의해서 입증된다. 세라믹 영역들은 밝은 영역들(light regions)로 나타나고, 상기 금속 영역들은 어두운 패치들(dark patches)로서 나타난다. 구리를 함유하는 도 5의 복합체가 양호한 소결을 암시하는 크고 더 어두운 금속 입자들을 포함하는 것을 볼 수 있으므로, CGO의 양호한 소결 구조 또한 쉽게 나타난다. 이러한 양호한 소결 구조는 또한 도 3(음극(3))에서 또한 볼 수 있다.

[0075] 그 결과로 생긴 음극 구조물은 650°C 미만의 작동 온도들에서 높은 REDOX 안정성을 보이고, 심각한 전지 수행 열화 없이 수많은 고온 연료 중단들을 견딜 수 있다.

[0076] 구리의 선택

[0077] 양이온들 범위는 도핑된 세리아의 소결을 향상하는 것으로 알려졌고, 이들은 구리, 코발트, 철, 망간 및 리튬을 포함한다(US 6 709 628, J.D. 니콜라스 및 L.C. 데정, 고체 상태 이온들, 178(2007), 1187-1194). 그러므로 희토류-도핑 세리아를 이들 양이온들 중 하나로 도핑하는 것이 고려되었다. 전술한 양이온들 중 구리, 코발트 및 리튬이 희토류-도핑 세리아의 소결을 향상하는 데 가장 효과적인 것으로 보고되어있다. 리튬 산화물은 높은 반응성을 갖고 더욱이 입계에 절연 상을 형성함으로써 희토류-도핑 세리아의 이온전도성에 매우 해로운 것으로 알려져 있으므로, 구리 및 코발트가 SOFC 음극에 사용되기에 적합한 것으로 출원인에 의해 고려된 유일한 양이온들이었다. 코발트는 통상적으로는 니켈보다는 덜 하지만 희토류-도핑 세리아의 소결을 강화하는 것으로 잘 알려졌고, 더욱이 음극 촉매로서 효과적인 것으로 알려졌다(C.M.Grgicak, R.C. 그린 및 J.B. 조지(Giorgi), J. 전력 소스들, 179(1), 2008, 317-328). 그러나 푸시-로드 딜라토미터(push-rod dilatometer)를 사용한 복합체들의 소결 거동 초기 평가는 놀랍게도 코발트 산화물이 니켈 산화물의 소결을 향상하는 데 비효율적이고, 그러므로 니켈 산화물을 코발트 산화물로 부분적으로 혹은 완전히 대체하여도 음극 복합체의 소결성이 충분히 강화되지 않았음을 보여준다. 반면, 구리 산화물은 상기 복합체의 소결성을 대단히 증가시키는데, 부분적으로 이는 니켈 산화물과 공용하는(eutectic) 낮은 녹는점을 형성하기 때문에 액상-상 소결(liquid-phase sintering)을 도입하는 것으로 생각된다.

[0078] 연료전지 성능

[0079] 도 6은 도 3의 연료전지에 관한 다른 작동 온도들에서 일련의 전류-전압 분광 곡선이다. 급유 비율(fueling rate)은 각각의 측정 온도들에서 0.75V/전지로 대략 60% 연료 사용을 제공하는 것으로 계산되는데, 이는 시스템이 최소한 495 내지 616°C만큼 넓은 온도 범위에 걸쳐서 작동될 수 있는 것을 보여주고, 적용에 최적화된 작동 온도, 스택 내 전지들의 수, 요구되는 산출량 등을 가능하게 한다.

[0080] 도 7은 이러한 음극 구조로 얻어질 수 있는 매우 양호한 REDOX 안정성을 도시한다. 일련의 사이클들은 600°C에서 7-층 쇼트 스택(short stack) 상에서 운전되었고, 이때 전류-전압 곡선은 스택 성능을 수립하도록 운전되었다. 스택은 이후에 개방 회로로 되돌아가고, 스택이 580 내지 600°C로 유지되는 동안 스택으로의 수소 공급은 끊어졌다. 공기 및 질소는 이 기간 동안에 스택에 유지되었다. 해당 연료 중단은 20분간 유지되어 음극이 부분적으로 재산화될 수 있는 시간을 허용하였다. 이어서 수소 주입은 회복되었고, 회복하기 위한 몇 분이 상기 스택에 주어진 후에 음극의 REDOX 사이클 결과로서 스택 성능이 순실되었는지를 알아보기 위해 또 다른 전류-전압 곡선이 운전되었다. REDOX 사이클의 결과로서 하나 또는 그 이상의 전지들에의 손상을 나타내는 스택 성능 저하가 시작할 때까지 해당 순서로 계속하였다.

[0081] 도 3의 SOFC 전지들을 가지는 스택 내 7개 전지들은 총 544회 사이클들이 운전 시 작은 초기의 고온 변인(burn-

in) 후에 어떠한 심각한 성능 손실도 없이 500회보다 많은 REDOX 사이클들을 견디는 것을 도 7로부터 볼 수 있다.

#### 구리 첨가로부터 기인한 음극의 향상된 기계적 강도

도 8은 도 2에서 도시된 것과 같은 표준 니켈-CGO 음극들 및 도 3에서 도시된 것과 같은 니켈-구리-CGO 음극들에 대해, 초기 제조 후 및 초기 성능 특성화 시험에서 전지들이 작동된 후에 SOFC 전지들에 수행된 기계적 강도 시험들 결과의 표이다.

제조된 전지들에서, 음극들은 산화된 상태에 있고, 기계적 시험 전 이들은 작동이 시작될 때 전지에 있는 음극 구조들을 모방하기 위해 환원되며, 반면, "작동 후" 전지들 내 음극들은 작동 음극들의 최종 서랫 상태에 있다.

전지들 상에 기계적 강도 측정을 수행하기 위하여, 전지들의 금속 기판들은 견인력(pulling force)이 적용될 때 전지들의 플렉싱(flexing)을 방지하기 위해 평평한 강철 플레이트에 최우선으로 접착된다. 전지들의 양극들은 기계적으로 제거되어 전해질을 노출시킨다.

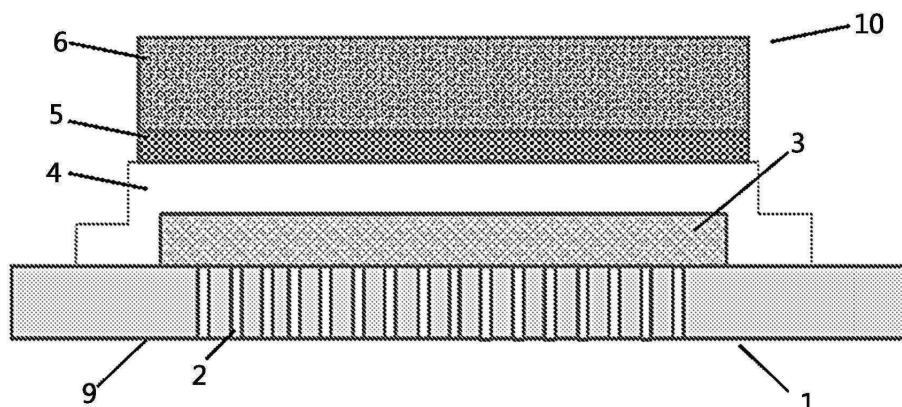
음극 및/또는 음극-전해질 결합의 기계적 강도를 평가하기 위해, 순환 금속 시험 편들(pieces)이 전지의 중앙 및 네 개의 전해질 모서리들에 있는 전해질 표면에 접착된다. 다이아몬드 스크라이브(scribe)는 금속 시험 편 주변에 있는 전지의 세라믹층들을 관통하도록 절단하는 데 사용된다. 이어서, 눈금이 매겨진 수압 견인기(calibrated hydraulic puller)는 시험 편들에 부착되고, 시험 편들이 전지 기판으로부터 당겨 떨어뜨리는 데 요구되는 스트레스를 측정하는 데 사용된다. 이러한 기술을 사용하여 최대 견인 스트레스 17 MPa를 적용할 수 있고, 이후에는 전해질에 시험 편들을 결합시키는 접착제(glue)가 시험 중 연료전지층들보다 파손되기 쉽다. 시험 편이 17 MPa보다 적은 범위에서 견인될 경우, 이는 가장 약한 전지층(대개 음극의 내부 구조)의 파손 스트레스(failure stress)를 암시한다.

표준 니켈-CGO 음극들이 제조된 상태에서 강한 반면, "작동 후" 전지에서 금속 니켈로의 니켈 산화물의 환원 후에 이들은 훨씬 낮은 스트레스들에서 파손된다는 것을 알 수 있다. 이론에 국한되지 않지만, 이는 대개 음극 내의 연속적인 세라믹 구조의 부족으로 인한 것으로 생각되며, 이는 음극의 기계적 강도가 니켈 입자들 사이의 상대적으로 약한 넥들에 의해서 전적으로 제공되는 것을 의미한다. 이와는 대조적으로, 서랫 구조물로 환원된 후에 니켈-구리-CGO 음극들은 강도를 유지하는데, 이는 금속 및 세라믹 상들 모두의 훨씬 큰 소결을 나타낸다.

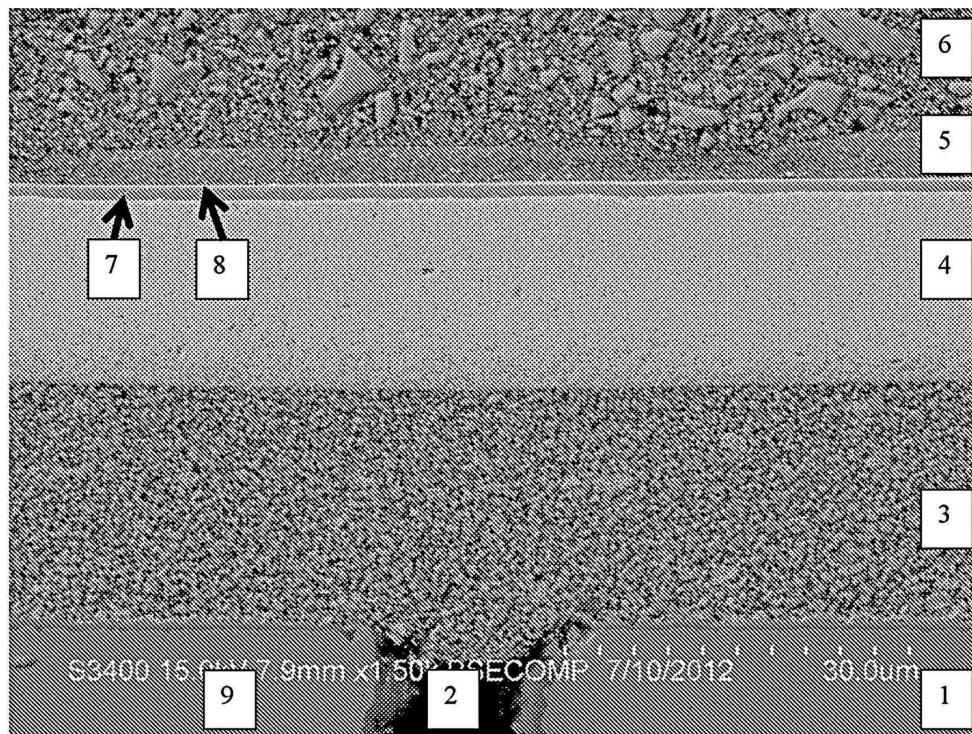
본 발명의 연료전지들 및 공정들은 다양한 구현들의 형태들로 결합될 수 있으며, 이들 중 매우 일부만이 도시되고 앞서 기재되어 있음이 이해되어야 한다.

#### 도면

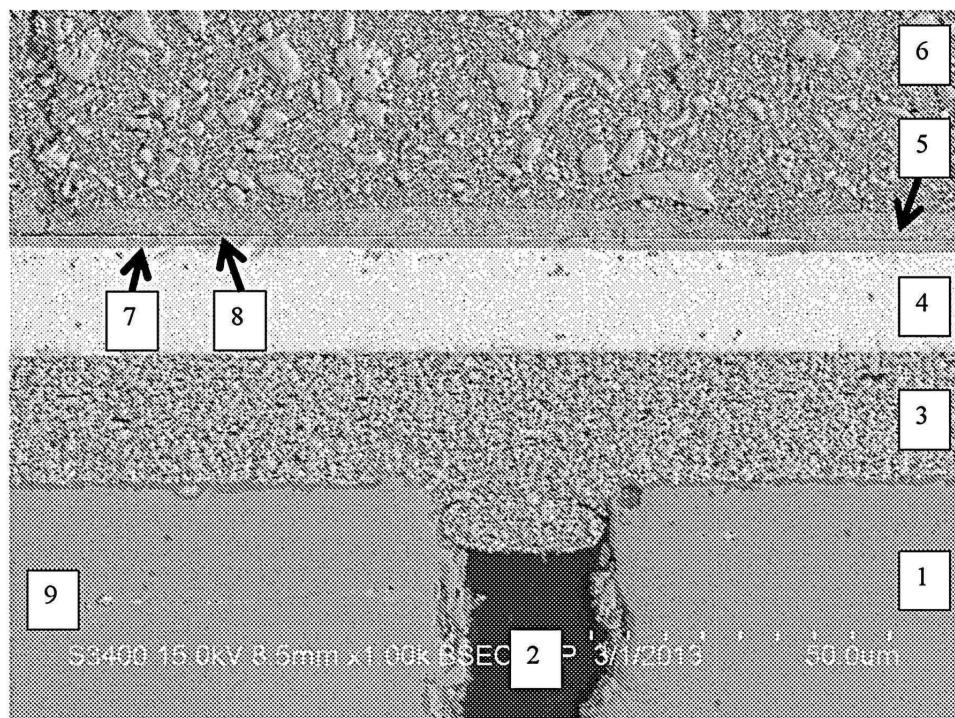
##### 도면1



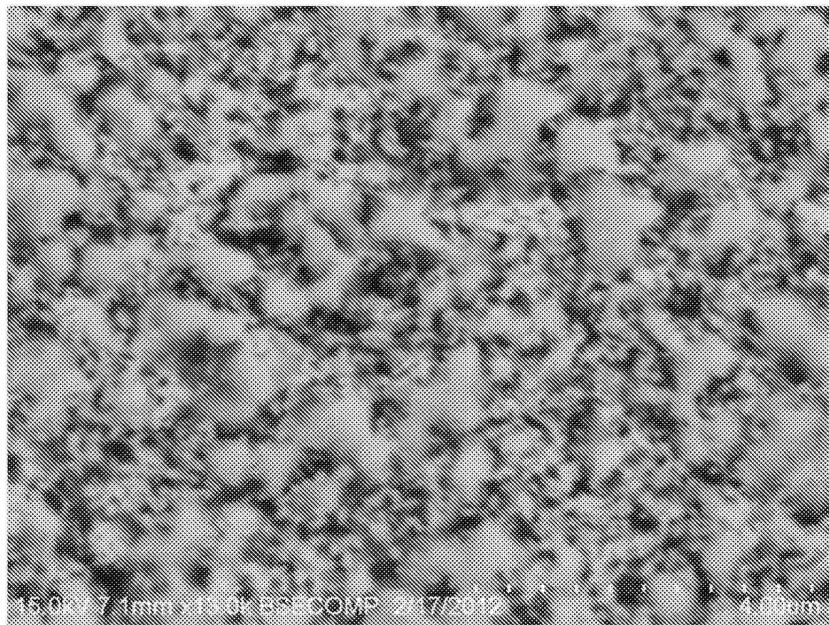
도면2



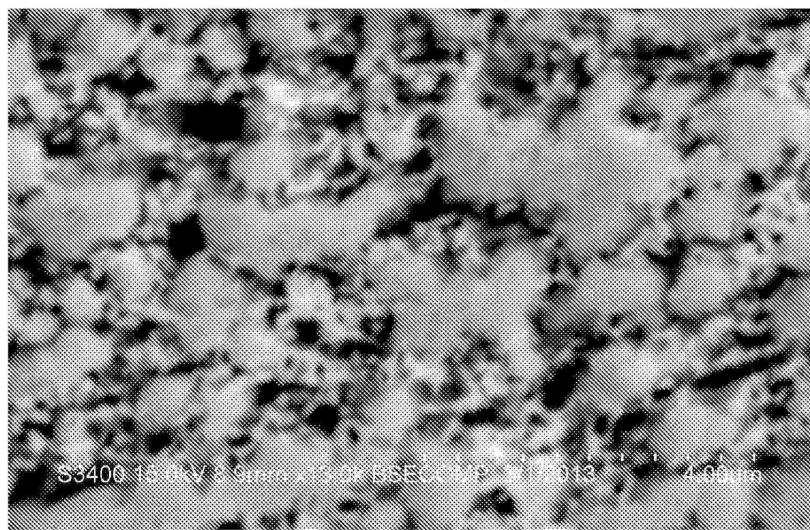
도면3



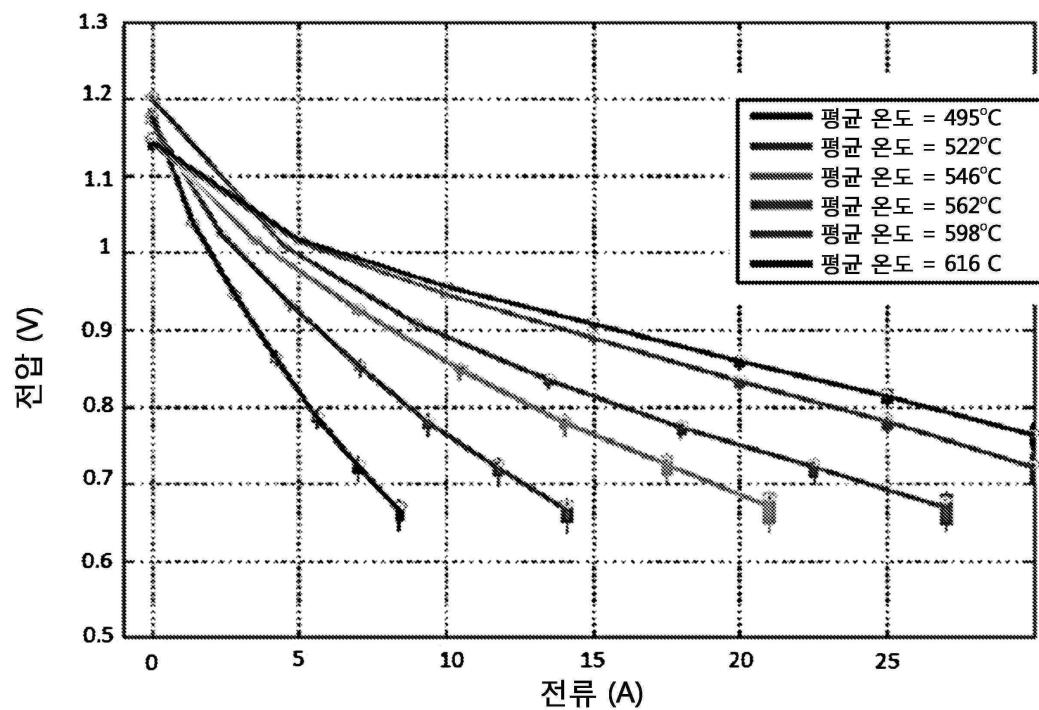
도면4



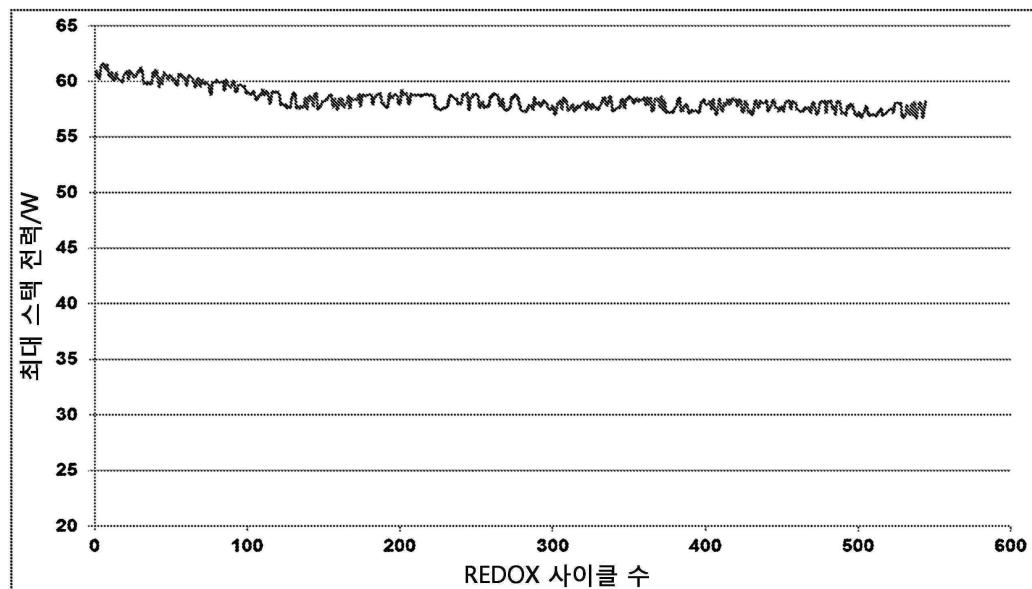
도면5



도면6



도면7



## 도면8

시험 유형	음극 유형	평균 견인(pull-off) 압력/MPa	시험된 전지들 수*
제조 시	NiO/CGO10	14.0	19
제조 시	NiO/CuO/CGO10	>17	5
시험 후	Ni/CGO10	6.7	21
시험 후	Ni/Cu/CGO10	>17	5

\*전지 당 5번 측정