(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0024220
(43) 공개일자 2016년03월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/12 (2016.01) *H01M 8/02* (2016.01)
(21) 출원번호 10-2014-0110780
(22) 출원일자 2014년08월25일
심사청구일자 2015년08월19일

(71) 출원인
창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)
(72) 발명자
임형태
경상남도 창원시 성산구 원이대로 495, 218동 1708호 (반림동, 트리비앙아파트)
박미영
경상남도 창원시 마산회원구 석전동14길 43, 108호 (석전동, 명신아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충정

전체 청구항 수 : 총 7 항

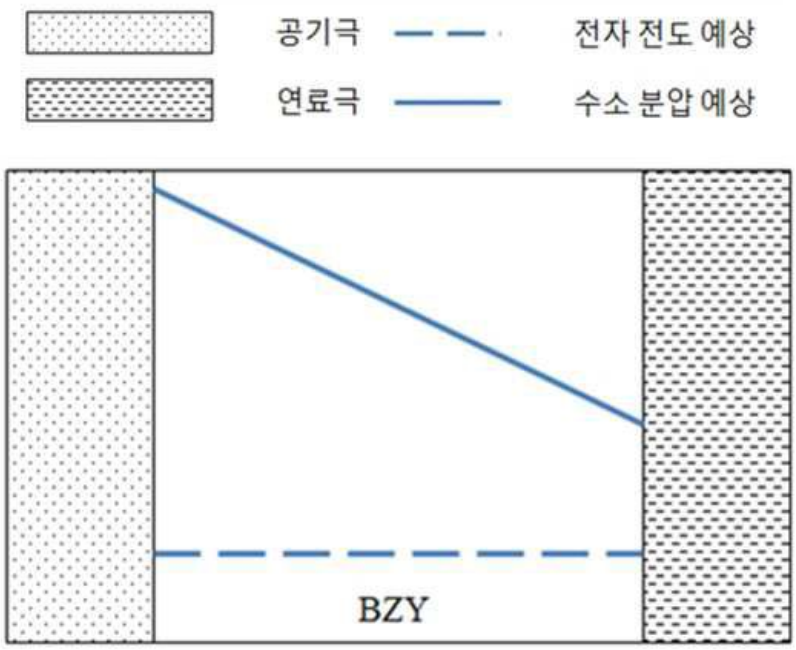
(54) 발명의 명칭 **고 신뢰성 연료전지의 적층을 위한 프로톤 전도성 세라믹 전해질**

(57) 요 약

본 발명은, 프로톤 전도성 고체 산화물 및 페로브스카이트 산화물의 혼합물인 제 1 전해질층; 및 프로톤 전도성 고체 산화물인 제 2 전해질층으로 이루어진 중저온형 연료전지용 이중층 전해질 시스템으로서, 상기 제 1 전해질층은 양극인 공기극에 배치되고, 상기 제 2 전해질층은 음극인 연료극에 배치되는 중저온형 연료전지용 이중층

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



전해질 시스템에 관한 것이다.

또한, 본 발명은, 양극인 공기극; 제 1 전해질층; 제 2 전해질층; 및 음극인 연료극이 순차적으로 적층된 중저온형 연료전지로서, 상기 제 1 전해질층은 프로톤 전도성 고체 산화물 및 페로브스카이트 산화물의 혼합물이고, 상기 제 2 전해질층은 프로톤 전도성 고체 산화물인 중저온형 연료전지에 관한 것이다.

보다 구체적으로는, 양극(공기극)에 BZY 및 LSM ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$) 의 혼합물의 제 1 전해질층이 배치되고, 음극(연료극)에 BZY 의 제 2 전해질층이 배치된 중저온형 연료전지에 관한 것이다. 또한, 둘 이상의 상기 중저온형 연료전지들이 적층된 적층형 중저온형 연료전지에 관한 것이다.

(72) 발명자

정명근

경상남도 창원시 의창구 대원로64번길 25 (대원동)

김영진

경상남도 양산시 동면 금산2길 12, 103동 309호 (금산휴먼시아아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2012-0061-0000
부처명	한국연구재단
연구관리전문기관	창원대학교 산학협력단
연구사업명	일반연구자지원사업-신진연구자
연구과제명	연료전지 스택 열화방지를 위한 고체 전해질 개발
기 여 율	1/1
주관기관	창원대학교
연구기간	2012.05.01 ~ 2015.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

프로톤 전도성 고체 산화물 및 페로브스카이트 산화물 (perovskite oxide) 의 혼합물인 제 1 전해질층; 및 프로톤 전도성 고체 산화물인 제 2 전해질층으로 이루어진 중저온형 연료전지용 이중층 전해질 시스템으로서,

상기 제 1 전해질층은 양극인 공기극에 배치되고,

상기 제 2 전해질층은 음극인 연료극에 배치되는 중저온형 연료전지용 이중층 전해질 시스템.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 전해질층은, BZY (yttria doped barium zirconate) 및 LSM ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$) 의 혼합물인 중저온형 연료전지용 이중층 전해질 시스템.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 전해질층은 BZY 인 중저온형 연료전지용 이중층 전해질 시스템.

청구항 4

양극인 공기극; 제 1 전해질층; 제 2 전해질층; 및 음극인 연료극이 순차적으로 적층된 중저온형 연료전지로서,

상기 제 1 전해질층은 프로톤 전도성 고체 산화물 및 페로브스카이트 산화물의 혼합물이고,

상기 제 2 전해질층은 프로톤 전도성 고체 산화물인 중저온형 연료전지.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 제 1 전해질층은, BZY 및 LSM ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$) 의 혼합물인 중저온형 연료전지.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 제 2 전해질층은 BZY 인 중저온형 연료전지.

청구항 7

제 4 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 중저온형 연료전지의 둘 이상이 적층된 적층형 중저온형 연료전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 프로톤 전도성 고체 산화물 및 페로브스카이트 산화물의 혼합물인 제 1 전해질층; 및 프로톤 전도성 고체 산화물인 제 2 전해질층으로 이루어진 중저온형 연료전지용 이중층 전해질 시스템으로서, 상기 제 1 전해질층은 양극인 공기극에 배치되고, 상기 제 2 전해질층은 음극인 연료극에 배치되는 중저온형 연료전지용 이중층 전해질 시스템에 관한 것이다.

[0002] 또한, 본 발명은, 양극인 공기극; 제 1 전해질층; 제 2 전해질층; 및 음극인 연료극이 순차적으로 적층된 중저온형 연료전지로서, 상기 제 1 전해질층은 프로톤 전도성 고체 산화물 및 페로브스카이트 산화물의 혼합물이고,

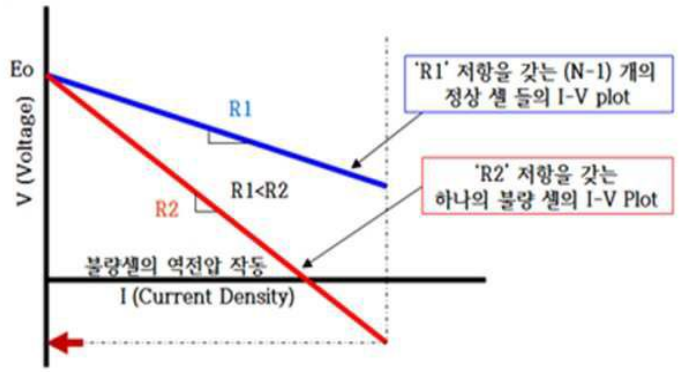
상기 제 2 전해질층은 프로톤 전도성 고체 산화물인 중저온형 연료전지에 관한 것이다.

[0003] 보다 구체적으로는, 양극(공기극)에 BZY 및 LSM ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$) 의 혼합물의 제 1 전해질층이 배치되고, 음극(연료극)에 BZY 의 제 2 전해질층이 배치된 중저온형 연료전지에 관한 것이다. 또한, 둘 이상의 상기 중저온형 연료전지들이 적층된 적층형 중저온형 연료전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0004] 고체 산화물 연료전지 기술은 분산발전용, 건물용 등 상용화 단계에 도달해 있는 수준이다. 그러나 현재 중대형 연료전지의 경우 고온형 연료전지로서, 적층(스택) 구성 시 연결재 및 구성요소의 제작이 어려우며, 고가일 뿐만 아니라 동시에 고온으로 인한 많은 문제점이 발생하고 있다. 위와 같은 문제는 현재 무한한 시장성과 경제성을 가지는 고온형 연료전지의 발전을 저해할 것으로 예상된다. 고온에 의한 장기 내구성 문제를 해결하기 위한 방법으로 중저온형을 타겟으로 한 세라믹 프로톤 전도체 (perovskite oxide) 를 전해질로 적용한 신개념 고체 산화물 연료전지가 있다. 이러한 중저온형 고체산화물 연료전지는 작동온도를 낮춤으로써 고온형 연료전지에서 나타나는 여러 가지 고온 열화 현상을 방지할 수 있고 작동온도까지 도달하는데 시간을 절약할 수 있는 많은 장점을 가지고 있기에 활발한 연구가 진행 중이다.

[0005] 중저온형 연료전지는 낮은 작동온도로 인한 많은 장점으로 각광받고 있는 기술이다. 그러나 높은 출력을 위해서는 다른 연료전지 타입과 마찬가지로 여러 장의 셀을 직렬로 연결하는 단계를 거친다. 여러 장의 셀을 직렬로 연결하는 적층 (stacking) 과정에서 가장 중요한 점은, 연결된 연료전지 간의 성능편차를 최소화하는 것이다. 전체 스택에서 만약 셀 간 성능 편차에 의해 비정상적으로 높은 저항을 가지는 불량셀이 존재한다면, 전체 스택의 성능을 낮출 뿐만 아니라 하기 그림 같이 전류밀도가 커짐에 따라 급격한 전압손실이 일어나 불량셀이 역전압에서 작동할 수 있으며, 급격한 열화로 인한 물리적 파괴가 발생하여 결국에는 스택 전체의 작동이 중지되는 상황에 이르게 된다.



[0006]

[0007] 따라서, 역전압 상황의 작동에서도 물리적 파괴, 열화를 보이지 않는 안정적인 구동을 보장할 수 있는 전해질의 개발이 필요한데, 고온형 연료전지인 YSZ 연료전지에 대해서는 이미 특허 (대한민국특허 제10-1180182호 등) 및 논문 등을 통해 상기와 같은 기술이 공개되어 있다.

[0008] 그러나, 중저온형 프로톤 세라믹 전해질이 적용된 연료전지에 대한 연구 및 기술 개발은 여전히 미비한 수준이며, 중저온형 연료전지에 대해서도 스택 내 연료전지 간의 성능편차가 존재한다면 역전압 상황에서의 작동이 불가피하므로 고온형 연료전지 뿐만 아니라 중저온형 연료전지에 대해서도 이를 방지할 수 있는 기술이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은, 양극인 공기극; 제 1 전해질층; 제 2 전해질층; 및 음극인 연료극이 순차적으로 적층된 중저온형 연료전지로서, 상기 제 1 전해질층은 프로톤 전도성 고체 산화물 및 페로브스카이트 산화물의 혼합물이고, 상기 제 2 전해질층은 프로톤 전도성 고체 산화물인 중저온형 연료전지를 제공함으로써, 보다 구체적으로는, 음극(연료극)에 중저온형 고체산화물인 BZY 전해질이 배치되고, 양극(공기극)에 BZY 및 P-형 도체인 LSM ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$) 의 혼합물의 전해질이 배치된 이중층 전해질 시스템을 포함하는 연료전지를 제공함으로써, 연료전지의

스택 내에서 발생할 수 있는 성능 편차로 인한 비정상적 작동 또는 역전압의 상황에서 박리(열화)로 인한 작동 중지 발생을 방지하고, 전해질의 국부적인 부분만 전자전도성을 부여함으로써 누설전류로 인한 성능 감소 문제를 해결하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 프로톤 전도성 고체 산화물 및 페로브스카이트 산화물의 혼합물인 제 1 전해질층; 및 프로톤 전도성 고체 산화물인 제 2 전해질층으로 이루어진 중저온형 연료전지용 이중층 전해질 시스템으로서, 상기 제 1 전해질층은 양극인 공기극에 배치되고, 상기 제 2 전해질층은 음극인 연료극에 배치되는 중저온형 연료전지용 이중층 전해질 시스템을 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은, 양극인 공기극; 제 1 전해질층; 제 2 전해질층; 및 음극인 연료극이 순차적으로 적층된 중저온형 연료전지로서, 상기 제 1 전해질층은 프로톤 전도성 고체 산화물 및 페로브스카이트 산화물의 혼합물이고, 상기 제 2 전해질층은 프로톤 전도성 고체 산화물인 중저온형 연료전지를 제공한다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제 1 전해질층은, BZY (yttria doped barium zirconate) 및 LSM ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$) 의 혼합물일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제 2 전해질층은 BZY 일 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명에 따른 중저온형 연료전지의 둘 이상이 적층된 적층형 중저온형 연료전지를 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0015] 본 발명은, 양극(공기극)에 BZY 및 LSM 의 혼합물의 전해질이 배치되고, 음극(연료극)에 BZY 전해질이 배치되는 중저온형 연료전지용 이중층 전해질 시스템을 포함하는 중저온형 연료전지에 관한 것으로서, 본 발명의 연료전지를 이용하여 연료전지의 스택 내에서 발생할 수 있는 성능 편차로 인한 비정상적 작동 또는 역전압의 상황에서 박리(열화)로 인한 작동 중지 발생을 방지할 수 있으며, 전해질의 국부적인 부분만 전자전도성을 부여함으로써 누설전류로 인한 성능 감소 문제를 해결할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은, 단층 BZY 전해질을 포함하는 연료전지의 모식도를 나타낸다.

도 2는, 양극(공기극)에 BZY 및 LSM 의 혼합물의 전해질이 배치되고, 음극(연료극)에 BZY 전해질이 배치된 이중층 전해질 시스템을 포함하는 연료전지의 모식도를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명은, 프로톤 전도성 고체 산화물 및 페로브스카이트 산화물의 혼합물인 제 1 전해질층; 및 프로톤 전도성 고체 산화물인 제 2 전해질층으로 이루어진 중저온형 연료전지용 이중층 전해질 시스템으로서, 상기 제 1 전해질층은 양극인 공기극에 배치되고, 상기 제 2 전해질층은 음극인 연료극에 배치되는 중저온형 연료전지용 이중층 전해질 시스템에 관한 것이다.

[0018] 또한, 본 발명은, 양극인 공기극; 제 1 전해질층; 제 2 전해질층; 및 음극인 연료극이 순차적으로 적층된 중저온형 연료전지로서, 상기 제 1 전해질층은 프로톤 전도성 고체 산화물 및 페로브스카이트 산화물의 혼합물이고, 상기 제 2 전해질층은 프로톤 전도성 고체 산화물인 중저온형 연료전지에 관한 것이다.

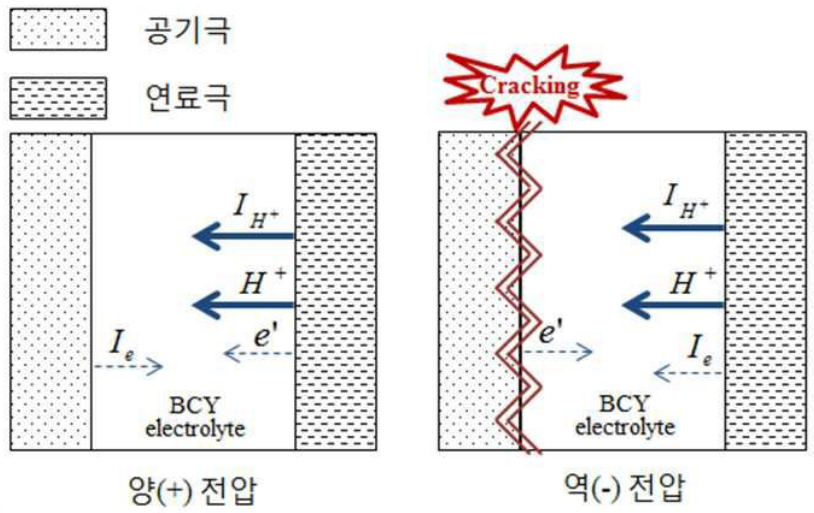
[0019] 보다 구체적으로는, 양극(공기극)에 BZY 및 LSM ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$) 의 혼합물의 제 1 전해질층이 배치되고, 음극(연료극)에 BZY 의 제 2 전해질층이 배치된 중저온형 연료전지에 관한 것이다. 또한, 둘 이상의 상기 중저온형 연료전지들이 적층된 적층형 중저온형 연료전지에 관한 것이다.

[0020] 한편, 산소이온 전도체인 YSZ 의 경우 산소이온은 전해질을 따라 공기극에서 연료극으로 이동하며, 전자는 연료극에서 공기극으로 이동하게 된다. 즉 이온과 전자의 전류밀도 방향은 반대가 된다. 그러나, 역전압의 상황에서 전자의 방향이 공기극에서 연료극방향으로 바뀌면서, 이온과 전자의 전류밀도 방향이 동일한 방향으로 진행되어, 전극(연료극) 계면에 높은 산소분압이 형성되므로 연료극 계면에 박리가 발생하게 된다.

[0021] 이에 반해, 프로톤 전도체의 경우 아래의 그림과 같이 수소이온(프로톤)은 연료극에서 공기극방향으로 이동하며, 전자는 YSZ 와 동일하게 연료극에서 공기극방향으로 이동하게 된다. (+) 전압 상에서는 전자와 이온의 전류밀도 방향은 YSZ 셀의 (+) 전압 조건과 마찬가지로 반대이다. 그러나, 역전압 상황에서 작동하게 되는 경우 전자의 이동방향이 공기극에 연료극으로 이동하여, 전자와 이온의 전류밀도 방향은 연료극에서 공기극방향으로 동일하게 되며, 공기극에 높은 수소분압이 형성되어 공기극에서 박리가 발생하게 된다.

[0022] 이와 같은 공기극/전해질 계면에 발생하는 물리적 파괴를 방지하기 위해서는 비정상적으로 높은 수소분압이 해소되어야 하며, 이를 위해서는 전해질 내 전자전도성이 요구된다. 그러나, 전해질 전체에 대한 전자전도성 증가는 누설전류로 인한 개방회로 감소와 이에 의한 성능감소의 문제가 있으므로, 열화에 의한 박리가 일어나는 공기극/전해질 계면의 부근에만 전자전도성을 증가시키는 이중층 전해질 시스템을 제공하기에 이르렀으며, 하기 그림과 같은 본 발명의 이중층 전해질 시스템은 박리가 발생하는 양극 부근에만 전자전도성이 부여된 혼합전도체를 적용한 것으로서, 개방회로전압, 성능 감소 방지와 동시에 셀의 신뢰성을 증가시킬 수 있는 기술이다.

[0023]



[0024] 즉, 본 발명은 역전압, 비정상적인 작동환경에서 박리와 같은 물리적 열화현상을 방지하는 동시에 OCV, 출력 등의 성능적인 감소를 막는 기술로 위의 설명과 같이 역접압 상황에서 공기극/전해질 계면에 발생하는 열화를 전해질 내 전자전도성의 증가로 방지하는 것이다.

[0025] 고체 산화물 전해질 중, 프로톤 전도성 물질로는 BCY (yttria doped barium cerate) 와 BZY (yttria doped barium zirconate) 가 있으며, 본 발명의 일 구현예에서는 BZY 물질을 사용한다. 이는 수증기 등과 같은 부산물에 화학적으로 안정하지 못하다는 BCY 의 기본 물성을 고려한 선정이다. 하지만, BZY 또한 역전압 상황에서 동일한 이유로 인해 공기극/전해질 계면에서 박리가 발생할 수 있으므로, 이를 방지하기 위해서 BZY 의 전자전도성 증가를 위해 유사한 결정구조인 페로브스카이트 산화물 (perovskite oxdie) 계 양공 전도체 (electron hole conductor) 인 LSM ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$) 을 첨가한다. 하지만 전해질 모든 영역에 전자 전도성 물질이 첨가되면 누설전류로 인한 OCV (개방회로전압) 이 감소할 수 있어 성능에 영향을 줄 수 있다. 따라서, [도 2] 와 같이 BZY 과 LSM 이 혼합되어 있는 전해질층을 양극쪽에만 국부적으로 배치하고, 음극쪽의 전해질층에는 전자전도성이 없는 BZY 만을 배치하여, 이중층 구조를 형성함으로써, 누설전류로 인한 OCV 감소를 방지하는 동시에 양극/전해질 박리를 막는 효과를 나타내도록 하였다.

[0026] 하기에서는, 본 발명의 연료전지의 제조방법을 간단히 기술한다: 먼저, 연료극은 일축가압성형과 드롭 코팅 (drop coating) 방법을 통한 성형 과정을 거친다. 그 후 전자전도성을 보이지 않는 세라믹 프로톤 전도체 (BZY)

전해질 슬러리를 코팅한 후, 간단한 열처리 (소결) 과정을 거친다. 이 후, LSM 에 의해 약간의 전자전도성을 부여한 BZY + LSM 복합 전해질 슬러리를 위와 동일한 방식으로 제조한 후, 소결의 과정을 거친다. 이때 전해질 층은 BZY 단층일 때와 유사한 두께로 제조한다. 이는 전해질 층의 두께가 증가할수록 저항의 증가로 인해 성능의 감소를 가져 올 수 있기 때문이다. 이후 공기극의 제조를 마지막으로 셀 제조를 끝낸다. 제조된 연료전지 셀은 역전압 시 높은 수소분압이 형성되는 공기극/전해질 계면에 부여된 전자전도성에 의해 [도 2] 와 같이 비교적 평탄한 수소분압으로 박리가 발생되지 않는다.

[0027] 본 발명에서 사용되는 "일축가압성형 (uniaxial pressing)" 은, 단단한 성형틀 (몰드) 내에서 단일축 방향으로 단단한 펀치, 플런저 또는 피스톤을 이용 가압하여 분말을 압축하는 성형 방법이다.

[0028] 본 발명의 "중저온형 연료전지" 는 500 ℃ 내지 700 ℃ 의 작동 온도 범위를 갖는다.

[0029] 본 발명의 "프로톤 전도성 고체 산화물" 로는, 희토류 도핑된-바륨 세레이트 (rare earth doped - barium cerate), 희토류 도핑된-스트론튬 세레이트 (rare earth doped - strontium cerate), 희토류 도핑된-바륨 지르코네이트 (rare earth doped - barium zirconate) 계가 있으며, BCY (yttria doped barium cerate), BZY (yttria doped barium zirconate) 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다. 특히, BCY, BZY 는 각각 높은 이온전도도와 화학적 안정성 장점을 가지고 있다.

[0030] 본 발명의 "프로톤 전도성 고체 산화물" 의 입자 크기는 0.1 내지 1 ㎛ 이다.

[0031] 본 발명의 "페로브스카이트 산화물" 의 입자 크기는 0.1 내지 1 ㎛ 이다.

[0032] 본 발명의 "페로브스카이트 산화물" 로는, LSM ($La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$), LSC ($La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$) 또는 LSCF ($La_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_{3-\delta}$) 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0033] 본 발명의 "프로톤 전도성 고체 산화물 및 페로브스카이트 산화물의 혼합물" 중의 프로톤 전도성 고체 산화물은, 프로톤 전도성 고체 산화물 및 페로브스카이트 산화물의 혼합물의 90 내지 95 몰% 로 함유된다.

[0034] 본 발명의 "프로톤 전도성 고체 산화물 및 페로브스카이트 산화물의 혼합물" 중의 페로브스카이트 산화물은, 프로톤 전도성 고체 산화물 및 페로브스카이트 산화물의 혼합물의 5 내지 10 몰% 로 함유된다.

[0035] 본 발명의 "제 1 전해질층" 의 슬러리의 총 중량을 기준으로, "프로톤 전도성 고체 산화물 및 페로브스카이트 산화물의 혼합물" 은 5 내지 10 중량% 이다.

[0036] 본 발명의 "제 2 전해질층" 의 슬러리의 총 중량을 기준으로, "프로톤 전도성 고체 산화물" 은 5 내지 10 중량% 이다.

[0037] 본 발명의 "제 1 전해질층" 의 두께는 10 내지 20 ㎛ 이다.

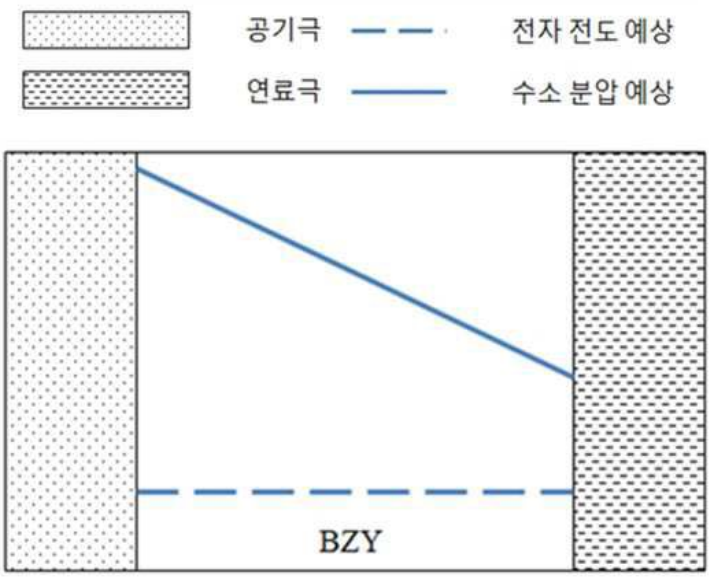
[0038] 본 발명의 "제 2 전해질층" 의 두께는 10 내지 20 ㎛ 이다.

[0039] 본 발명의 "제 1 전해질층" 또는 "제 2 전해질층" 의 슬러리에 제조에는 부탄올 (butyl alcohol) 용매에 프로톤 전도성 고체 산화물 및 페로브스카이트 산화물의 혼합 분말을 용질로 한 용액 등이 사용되나, 이에 한정되지 않는다.

[0040] 본 발명의 "제 1 전해질층" 또는 "제 2 전해질층" 의 슬러리의 코팅은 1500 ℃ 내지 1550 ℃ 에서 열처리 (소결) 된다.

도면

도면1



도면2

