



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년05월21일
 (11) 등록번호 10-1146349
 (24) 등록일자 2012년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/12 (2006.01) *H01M 8/02* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-0033163
 (22) 출원일자 2010년04월12일
 심사청구일자 2010년04월12일
 (65) 공개번호 10-2011-0113854
 (43) 공개일자 2011년10월19일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR100648144 B1*
 KR100776299 B1*
 논문 Journal of Power Sources, Vol 180, Issue
 1, 15 May 2008, Pages 15-22*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국과학기술원
 대전 유성구 구성동 373-1
 (72) 발명자
배중면
 대전광역시 유성구 대학로 291, 한국과학기술원
 (구성동)
김유미
 대전광역시 유성구 대학로 291, 한국과학기술원
 기계공학과 (구성동)
 (74) 대리인
박창희, 김종관, 권오식

전체 청구항 수 : 총 6 항

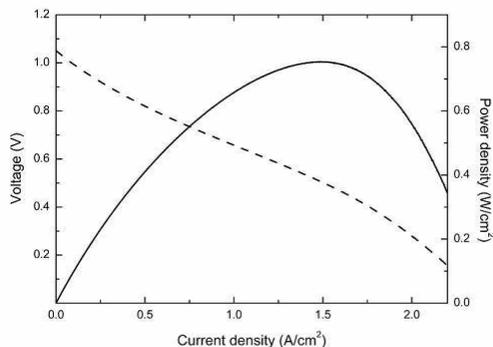
심사관 : 조준배

(54) 발명의 명칭 **금속지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 금속지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게, 상기 금속지지체 상부에 상기 연료극층 및 전해질층을 형성하고, 상기 전해질층 상부에 전해질 물질을 함유하는 버퍼 슬러리를 도포하여 그린(green) 버퍼층을 형성하고 상기 그린 버퍼층 상부에 공기극 물질을 함유하는 공기극 슬러리를 도포하여 그린(green) 공기극층을 형성한 후, 상기 금속지지체형 고체산화물 연료전지의 정상 운전에 의해 상기 그린 버퍼층 및 상기 그린 공기극층을 동시(in-situ) 소결(sintering)하는 특징이 있다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

금속지지체; 상기 금속 지지체 상부에 순차적으로 적층된 연료극층, 전해질층, 버퍼층 및 공기극층;을 포함하는 금속지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법에 관한 것으로,

연료극층과 전해질층이 적층 소결된 반전지셀과 금속지지체를 접합하는 단계;

상기 금속지지체와 접합된 반전지셀의 상기 전해질층 상부에 버퍼 슬러리를 도포하여 그린 버퍼층을 형성하는 단계;

상기 그린 버퍼층 상부에 공기극 슬러리를 도포하여 그린 공기극층을 형성하여 미소결 상태의 고체산화물 연료전지를 제조하는 단계; 및

상기 그린 버퍼층 및 상기 그린 공기극층이 소결되지 않은 상태에서 고체산화물 연료전지를 700 내지 900℃의 운전 온도로 가온하고 연료가스 및 공기를 공급하여 정상 운전하며, 상기 금속지지체형 고체산화물 연료전지의 정상 운전에 의해 상기 그린 버퍼층 및 상기 그린 공기극층을 동시(in-situ) 소결(sintering)하는 단계;

를 포함하여 수행되는 것을 특징으로 하는 금속지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 버퍼 슬러리에 함유된 전해질 물질은 세리아(CeO₂)계인 것을 특징으로 하는 금속지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 전해질층은 이트륨 안정화 지르코니아(YSZ)이며, 상기 공기극 슬러리에 함유된 상기 공기극 물질은 Ba_aSr_bCo_cFe_dO_{3-c}인 것을 특징으로 하는 금속지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법.

(상기 a는 0<a<1이며, b는 0<b<1이며, c는 0<c<1이며, d는 0<d<1이며, e는 0<e<1이며 a+b=1이며, c+d=1이다)

청구항 5

제 2항에 있어서,

상기 버퍼 슬러리에 함유된 전해질 물질의 평균 입자 크기는 0.1 내지 1μm인 것을 특징으로 하는 금속지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법.

청구항 6

제 2항에 있어서,

상기 그린 버퍼층의 두께는 1 내지 7μm인 것을 특징으로 하는 금속지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법.

청구항 7

제 2항에 있어서,

상기 공기극 슬러리에 함유된 공기극 물질의 평균 입자 크기는 1 내지 30μm인 것을 특징으로 하는 금속지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법.

청구항 8

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 금속지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 금속지지체, 연료극, 전해질 및 공기극을 포함하여 구성된 고체산화물 연료전지에 있어, 매우 낮으며 안정적인 면저항을 갖는 이중층 구조의 공기극을 동시(in-situ) 소결(sintering)에 의해 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

배경기술

[0002] 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell : SOFC)는 연료기체가 소유하고 있는 화학에너지를 전기화학반응에 의해 직접 전기에너지로 변환시키는 에너지 변환 장치이다. 연료극/전해질/공기극의 연료전지 기본 단위 셀 하나에서 얻어지는 전위차는 약 1V 정도이기 때문에, 연료전지를 동력원으로 사용하기 위해서는 여러 개의 단위 셀을 직렬 및 병렬로 연결한 스택(stack)을 중심으로 연료전지시스템이 구성되고 있다.

[0003] 이러한 고체산화물 연료전지 시스템은 기존 화력발전과는 달리 연소과정이나 기계적 일이 필요 없는 직접 발전 방식이기 때문에 40~60%로 발전효율이 높고, 정격 출력의 25~100%의 넓은 부하범위에서도 거의 일정한 효율을 갖는다.

[0004] 이와 함께, CO₂ 배출량을 30%이상 감소시킬 수 있으며, 또한 연소과정이 없기 때문에 기존 발전소에서 공해요인이 되는 NO_x, SO₂ 및 분진의 배출이 무시될 정도로 적고, 작동 소음 또한 극히 미미하여, 환경 친화적인 에너지 기술로 주목받고 있다.

[0005] 현재 고체산화물 연료전지 기술의 적용 분야로는 100kW~수십MW급 규모의 중대형 발전 시스템 분야, 1kW~10kW급 규모의 가정용 소형발전 시스템 및 자동차 보조동력원용, 수W~수kW급 규모의 이동전원용으로 기술 개발이 추진되고 있는 상황이다.

[0006] 고체산화물 연료전지의 전기화학반응을 보면, 연료극에서는 수소가 전자를 내어놓고 전해질을 통해 이동해온 산소이온과 만나 물과 열을 생성시키며, 연료극에서 생성된 전자는 외부회로를 통해 직류전류를 만들면서 공기극으로 이동하고, 공기극에서 산소와 만나 산소이온이 되고 생성된 이온은 전해질을 통해 연료극으로 이동하게 된다.

[0007] 고체산화물 연료전지의 연료극으로는 Ni/YSZ cermet, Ru/YSZ cermet, Ni/SDC cermet, Ni/GDC cermet, Ni, Ru, Pt 등의 물질이 사용되고 있으며, 전해질로는 ZrO₂ 계(CaO, MgO, Sc₂O₃, Y₂O₃ doped ZrO₂), CeO₂ 계(Sm₂O₃, Gd₂O₃, Y₂O₃ doped CeO₂), Bi₂O₃계(CaO, SrO, BaO, Gd₂O₃, Y₂O₃ doped Bi₂O₃), 페로브스카이트(Perovskite) 산화물 ((La,Sr)(Ga,Mg)O_{3-δ}, Ba(Ce,Gd)O_{3-δ}) 등의 물질이 사용되고 있으며, 공기극으로는 LaMnO₃계(La(Sr, Ca)MnO₃, (Pr, Nd, Sm)SrMnO₃ 등), LaCoO₃계((La,Sr)CoO₃, (La,Sr)(Co,Fe)O₃, (La,Ca)CoO₃ 등), Ru, Pt 등의 물질이 사용되고 있다.

[0008] 지금까지 개발되고 있는 고체산화물 연료전지 형태는 원통형, 평판형 및 일체형의 3종류가 있으며, 원통형과 평판형 고체산화물 연료전지가 주로 연구개발 되고 있다.

[0009] 평판형 연료극지지체형 고체산화물 연료전지는 출력특성, 장기운전특성, 열사이클 특성 등 여러 요구조건에 부합하고 있다.

[0010] 하지만 현재까지도 해결하기 어려운 가장 큰 문제점은 밀봉(sealing), 열충격, 기계적 강도(mechanical strength)이다.

[0011] 평판형 연료극지지체형 고체산화물 연료전지는 밀봉이 어려우므로 제작 및 작동효율 향상에 큰 제약을 가져다주며, 기계적 강도가 약해 열 동적 운전이나 외부 충격에 큰 손상을 입을 수 있다.

- [0012] 이러한 문제점들을 해결하기 위한 방안으로 해외 선진연구기관에서는 금속지지체형 고체산화물 연료전지를 개발하고 있다.
- [0013] 금속지지체형 고체산화물 연료전지란 현재의 연료극지지체 연료전지의 연료극(anode)을 대신하여 금속을 지지체로 사용함으로써 세라믹 요소의 두께를 줄여 기계적 강도 및 밀봉 효율을 높일 수 있는 신개념 고체산화물 연료전지이다. 금속지지체형 고체산화물 연료전지는 세라믹지지체형 연료전지의 분리판(separator) 역할을 금속지지체가 담당함으로써 적어도 연료극(anode)과 분리판 사이의 밀봉문제를 해결할 수 있다. 또한 금속의 가공공정이 세라믹 가공공정보다 쉽게 접근될 수 있으므로 유로 가공 등을 통해 연료전지 성능을 향상시킬 수 있으며, 제작 비용 또한 현저히 줄어들 것으로 예상되고 있다.
- [0014] 현재, 고체산화물 연료전지의 실용화, 상용화를 위해, 연료전지 제조 가격의 저렴화, 스택 구조를 포함한 시스템 비용의 저렴화가 중요한 반면, 연료전지의 용도확대를 위해서는 고체산화물 연료전지 및 그 시스템의 경량화 소형화가 필수적이다. 이를 해결하기 위해, 저가격 신규재료의 개발, 콤팩트한 스택 시스템의 개발, 고밀도 수소저장 기술의 개발, 연료개질 기술의 개발 등이 필수적이다.
- [0015] 금속지지체형 고체산화물 연료전지는 시스템의 경량화 소형화 뿐만 아니라 제조공정의 단순화, 저렴화를 위한 해결책을 제시하는 신 기술이며, 고강도, 고 밀봉성 및 열적 안정성이 높은 기술이며, 종래의 세라믹지지체 사용으로 인한 느린 열전달로 온도 편차 심화, 진동이나 충격에 약한 문제 등을 해결할 수 있다.
- [0016] 비 특허 문헌으로 공개된 기술로, 다공성 금속지지체 상부에 세라믹 셀(단전지)을 적층하는 기술, 분말야금법에 의해 생성된 금속을 반 소결시킨 후, 세라믹 셀을 동시 소결하는 기술, 세라믹 셀을 금속지지체에 코팅하는 기술 및 금속 분리판, 유로 및 세라믹 셀을 단일한 모듈로 만들어 일체형으로 소결하는 기술 등이 대표적이다.
- [0017] 금속지지체형 고체산화물 연료전지에 대한 특허 문헌으로 공개된 기술로, 국제공개특허 WO 2004/012287에는 환형의 실질적인 금속 다공성 지지층 및 지지층에 동심으로 인접하여 접하는 환형의 기능층 어셈블리를 구비한 환형 산화 연료셀에 대한 기술이 공개된 바 있으며, 대한민국 공개특허 2007-0077739에는 원통형의 금속지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 기 소성된 다공성 YSZ층에 Ni 수용액의 함침과 열처리를 반복하여 형성되는 연료극을 포함하는 금속지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법에 관한 기술이 공개된 바 있다.
- [0018] 국제공개특허 WO 2006/019295에는 금속지지체형 고체산화물 연료전지를 기본 단위로 한 연료전지 스택에 대한 기술이 공개된 바 있으며, 일본공개특허 2006-73401에는 금속지지체의 미세구멍 내에 세라믹 셀(단전지)이 형성된 신규한 구조의 고체산화물 연료전지에 대한 기술이 공개되어 있다.
- [0019] 통상적으로 금속지지체형 고체산화물 연료전지의 전극들(연료극, 공기극)은 각 물질과우더를 스크린프린팅, 스프레이 또는 딥핑 등 여러 도포방법을 이용하여 제작하게 되며, 1000℃ 이상의 온도에서 열처리(소결)하여 전극을 제조한다.
- [0020] 잘 알려진 공기극 물질인 (La,Sr)MnO₃이나 (La,Sr)(Co,Fe)O₃의 경우 세라믹 지지체 SOFC에서도 1200℃가 넘는 고온 열처리를 필요로 한다. 그 이하로 온도로 열처리할 경우, 전극과 전해질 사이에 접착성(adhesion)이 좋지 않기 때문에 작동시 전극이 떨어져 나가는 경우가 생기기 때문에 적절한 소결온도를 정하는 것은 매우 중요하다.
- [0021] 더불어 공기극의 경우 적절한 기공이 존재하여 산소환원반응이 잘 일어나도록 하여야 하므로, 무조건 소결온도를 높여 접착성만 향상시키는 것도 좋지 않으며, 너무 높은 온도에서는 원자의 확산이 일어나 성능에 악영향을 주게 되므로 소결온도는 성능과 연결되는 중요한 요인임을 알 수 있다.
- [0022] 그러나, 금속지지체 SOFC의 경우의 전극은 금속지지체의 특성과 함께 구조적 문제로 인해 1000℃ 넘는 온도에서 미리 열처리를 할 수 없는 한계가 있다.
- [0023] 기존의 1000℃가 넘는 고온에서 공기극을 우선적으로 소결하게 되면, 공기극과 전해질간의 접합성이 향상되고, 공기극 물질의 입자들간의 소결이 원활히 진행되어 보다 높은 산소환원반응을 이끌어내는 효과가 있다. 그러나, 이미 세라믹 셀과 금속지지체가 함께 접합되어 있는 상황이기때 고온에서 열처리를 하게 되면 금속이 산화되고 내열성의 문제를 야기함에 따라, 금속지지체형 SOFC의 경우는 전극, 특히 공기극의 소결이 매우 중요한 문제가 된다.
- [0024] 이러한 문제점을 해결하기 위해, 본 출원인은 장기간의 연구 끝에 금속지지체의 열화(degradation)를 방지할 수

있으며, 공기극층을 위한 별도의 소결 처리 없이 공기극층을 제조할 수 있는 새로운 제조방법을 개발한 바 있다 (대한민국 특허출원번호 10-2008-0109694).

[0025] 그러나, 본 출원인이 제안한 제조방법에서, 전해질과 공기극 사이의 화학반응에 의한 2차상이 생성되어 성능이 저하되는 현상을 발견하였으며, 이러한 반응을 방지하기 위해 전해질과 공기극 사이에 치밀한 버퍼층이 형성되어야 할 필요가 있음을 발견하였다.

[0026] 본 출원인은 제안한 제조방법(대한민국 특허출원번호 10-2008-0109694)과 관련하여 금속지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법에 대한 보다 심도 깊은 연구를 수행한 결과, 이러한 버퍼층 또한 금속지지체를 열화시키지 않고 치밀한 버퍼층의 제조를 위한 독립된 열처리가 수행되지 않는 동시 소결을 이용하여 제조될 수 있음을 발견하여 본 발명을 출원하기에 이르렀다.

[0027]

발명의 내용

해결하려는 과제

[0028] 본 발명의 목적은 금속지지체의 열화를 방지하며, 별도의 열처리 없이 우수하고 안정적인 면저항 특성을 갖는 공기극층을 제조할 수 있는 금속지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0029] 이하 본 발명의 제조방법을 상세히 설명한다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0030] 본 발명에 따른 금속지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법은 금속지지체; 상기 금속 지지체 상부에 순차적으로 적층된 연료극층, 전해질층, 버퍼층 및 공기극층;을 포함하는 금속지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게, 상기 금속지지체 상부에 상기 연료극층 및 전해질층을 형성하고, 상기 전해질층 상부에 전해질 물질을 함유하는 버퍼 슬러리를 도포하여 그린(green) 버퍼층을 형성하고 상기 그린 버퍼층 상부에 공기극 물질을 함유하는 공기극 슬러리를 도포하여 그린(green) 공기극층을 형성한 후, 상기 금속지지체형 고체산화물 연료전지의 정상 운전에 의해 상기 그린 버퍼층 및 상기 그린 공기극층을 동시(in-situ) 소결(sintering)하는 특징이 있다.

[0031] 보다 상세하게, 본 발명에 따른 금속지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법은 연료극층과 전해질층이 적층 소결된 반전지셀과 상기 금속지지체를 접합하는 단계; 상기 금속지지체와 접합된 반전지셀의 상기 전해질층 상부에 상기 버퍼 슬러리를 도포하여 그린 버퍼층을 형성하는 단계; 상기 그린 버퍼층 상부에 상기 공기극 슬러리를 도포하여 그린 공기극층을 형성하여 미소결 상태의 고체산화물 연료전지를 제조하는 단계; 및 상기 미소결 상태의 고체산화물 연료전지를 상기 그린 버퍼층 및 상기 그린 공기극층이 소결되지 않은 상태에서 고체산화물 연료전지의 운전 온도로 가온하여 정상 운전하는 단계;를 포함하여 수행되는 특징이 있다.

[0032] 이하, 금속지지체와 접합되어, 금속지지층 상부에 연료극층, 전해질층, 그린 버퍼층 및 그린 공기극층이 순차적으로 형성된 금속지지체형 고체산화물 연료전지를 미소결 연료전지 단위셀이라 한다.

[0033] 상기 동시 소결은 금속지지체형 고체산화물 연료전지의 제조에 있어 그린 버퍼층 및 그린 공기극층의 소결을 위해 별도의 열처리가 수행되지 않고, 고체산화물 연료전지의 정상 운전을 위해 미소결 연료전지 단위셀을 포함하는 구조체를 정상 운전 온도로 가온(heating)하는 과정 또는 가온 및 정상 운전하는 과정에서 상기 그린 버퍼층 및 그린 공기극층이 소결됨을 의미한다.

[0034] 상기 정상 운전은 고체산화물 연료전지로부터 전기적 에너지를 얻기 위한 통상의 운전을 의미하며, 상세하게, 미소결 연료전지 단위셀을 포함하는 구조체에 가스(연료가스 및 공기)가 공급되며 미소결 연료전지 단위셀을 포함하는 구조체가 가열되는 것을 의미한다.

[0035] 상기 미소결 연료전지 단위셀을 포함하는 구조체는 다수개의 미소결 연료전지 단위셀로 이루어진 연료전지 스택

을 포함한다.

- [0036] 상기 그린 버퍼층은 바람직하게 상기 버퍼 슬러리가 상기 전해질층 상부에 도포된 후 건조되어 슬러리 내 함유된 액 성분이 휘발된 고체 상태를 의미하나, 상기 건조가 상기 동시 소결의 초반 과정(정상 운전을 위한 초기 가온 과정)에서 수행될 수 있으므로, 건조 과정이 동시 소결 전 수행되지 않아도 무방하다.
- [0037] 상기 그린 공기극층은 바람직하게 상기 공기극 슬러리가 상기 그린 버퍼층 상부에 도포된 후 건조되어 슬러리 내 함유된 액 성분이 휘발된 고체 상태를 의미하나, 상기 건조가 상기 동시 소결의 초반 과정(정상 운전을 위한 초기 가온 과정)에서 수행될 수 있으므로, 건조 과정이 동시 소결 전 수행되지 않아도 무방하다.
- [0038] 상술한 바와 같이 본 발명은 금속지지체에 반전지 셀을 부착한 후, 그린 버퍼층 및 그린 공기극층을 형성하여 미소결 연료전지 단위셀을 제조하고, 미소결 연료전지 단위셀의 그린 버퍼층과 그린 공기극층을 고체산화물 연료전지의 정상 운전을 위한 가온과정 및 정상 운전과정에서 소결시키는 특징이 있다.
- [0039] 따라서, 상기 금속지지체의 형상, 상기 연료극층의 물질, 연료극층 및 전해질층의 형상(dimension 포함), 금속지지체와 연료극층의 접합 방법 등에 의해 본 발명이 한정되지 않는다.
- [0040] 상기 버퍼 슬러리에 함유된 전해질 물질은 세리아(CeO₂)계인 특징이 있으며, 상기 버퍼 슬러리에 함유되어 상기 버퍼층을 이루는 상기 세리아계는 Sm₂O₃ 도핑된 CeO₂(SDC), Gd₂O₃ 도핑된 CeO₂(GDC), Y₂O₃ 도핑된 CeO₂(YDC) 또는 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0041] 바람직하게, 본 발명에 따른 동시소결에 의해 바람직한 전기화학적 물성을 가지며 매우 치밀한 버퍼층을 제조하고, 전해질층과 높은 계면 접합력(물리적 계면 접합력, 열 충격 및 열 사이클에 대한 계면 접합력을 포함함)을 가지며, 고체산화물 연료전지의 정상 운전시 전해질층과 공기극층의 화학반응에 의한 이상 생성을 억제하고, 전해질층과 공기극층간의 계면에서 전기적 저항을 감소시키고, 전해질층과 공기극층간의 계면에서의 낮은 전기적 저항을 안정적으로 유지하기 위해, 상기 버퍼 슬러리에 함유된 전해질 물질은 Gd₂O₃ 도핑된 CeO₂(이하, GDC)인 특징이 있으며, GDC는 Gd_xCe_yO_{2-z}(상기 x는 0.5≤x<1이며, y는 0<y≤0.5이며, z는 0≤z<0.5이며, x+y=1이다)인 것이 바람직하다. 상기 Gd₂O₃ 도핑된 CeO₂(GDC)의 바람직한 일 예로 Gd_{0.8}Ce_{0.2}O_{1.95}를 들 수 있다.
- [0042] 운전 온도로 승온 중 대부분의 소결 구동력을 소모하는 소결 특성, 운전 온도에서 안정적이고 낮은 면저항(ARS) 및 정상 운전에 의해 치밀한 소결층을 가지기 위해서, 상기 버퍼 슬러리에 함유된 전해질 물질의 평균 입자 크기는 0.1 내지 1μm인 특징이 있으며, 상기 버퍼 슬러리에 함유된 전해질 물질의 입도분포는 단봉 입도분포인 것이 바람직하다.
- [0043] 상술한 동시소결에 의해 치밀한 소결층으로 제조되며, 전해질층과 공기극층의 화학반응에 의한 이상 생성을 억제함과 동시에 전해질층과 공기극층간의 계면에서의 낮은 전기적 저항을 안정적으로 유지하기 위해, 상기 그린 버퍼층의 두께는 1 내지 7μm인 것이 바람직하며, 1 내지 3μm인 것이 보다 바람직하다.
- [0044] 상기 버퍼 슬러리는 점도, 접착성 및 분산성을 조절하기 위한 유기물 및 유기 용매를 함유할 수 있다. 슬러리 제조를 위해 사용될 수 있는 분산제, 가소제, 바인더 및 솔벤트 중 가소제는 고분자 물질의 고분자 물질이 서로 끌어당겨 강도를 유지할 때 직접 끌어당기는 힘을 약하게 하여 슬러리가 유연성을 가지게 한다. 바인더는 세라믹 입자 표면에 흡착되어 입자 사이의 결합을 형성하게 해줄 뿐만 아니라 입자의 침강 속도를 지연시켜 주고 점도 및 액상의 이동속도를 증가시키는 역할도 담당한다. 분산제는 분산과정을 촉진시켜 슬러리 내부에 여러 입자들이 균일하게 분포 되도록 도와준다.
- [0045] 바람직하게, 상기 버퍼 슬러리는 95 내지 99 중량%의 분산제 및 1 내지 5 중량%의 바인더가 혼합된 잉크 : 세리아(CeO₂)계인 전해질 분말이 1 : 1.5 내지 2의 중량비로 혼합되어 제조된다. 상기 분산제는 무기계 분말 슬러리를 도포하여 도포막을 제조하기 위해 사용되는 통상의 분산제를 사용할 수 있으며, 일 예로 α-테르핀올(α-terpineol)이 사용된다, 상기 바인더는 무기계 분말 슬러리를 도포하여 도포막을 제조하기 위해 사용되는 통상의 바인더를 사용할 수 있으며, 일 예로 에틸 셀룰로오스(ethyl cellulose)를 포함한 셀룰로오스계이다.
- [0046] 상기 버퍼 슬러리의 도포는 스크린프린팅법, 브러싱법, 스프인코팅법, 또는 박막공정 등을 이용하여 수행될 수 있다. 상기 그린 버퍼층의 두께는 상기 슬러리의 반복 도포에 의해 제조될 수 있다.
- [0047] 본 발명에 따른 동시소결에 의해 바람직한 전기화학적 물성을 가지며, 상기 버퍼층과의 높은 계면 접합 특성, 기공도를 위한 적절한 치밀화 정도, 버퍼층으로의 물질이동 억제, 운전 온도로 승온 중 대부분의 소결 구동력을

소모하는 소결 특성, 운전 온도에서 안정적이고 낮은 면저항(ARS)을 가지기 위해서, 상기 공기극층에 함유된 공기극 물질은 $Ba_aSr_bCo_cFe_dO_{3-e}$ (상기 a는 $0 < a < 1$ 이며, b는 $0 < b < 1$ 이며, c는 $0 < c < 1$ 이며, d는 $0 < d < 1$ 이며, e는 $0 < e < 1$ 이며 $a+b=1$ 이며, $c+d=1$ 이다)인 특징이 있으며, 바람직하게, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-e}$ 인 특징이 있으며, 상기 공기극 슬러리에 함유된 공기극 물질의 평균 입자 크기는 1 내지 30 μm 인 특징이 있다. 또한, 상기 공기극 슬러리에 함유된 공기극 물질은 단일한 입도분포(unimodal particle size distribution)를 갖는 것이 바람직하다.

- [0048] 상기 공기극 슬러리는 점도, 접착성 및 분산성을 조절하기 위한 유기물 및 유기 용매를 함유할 수 있다. 상세하게, 슬러리 제조를 위해 버퍼 슬러리에서 상술한 분산제, 가스제, 바인더 및 솔벤트가 사용될 수 있다.
- [0049] 바람직하게, 상기 공기극 슬러리는 95 내지 99 중량%의 분산제 및 1 내지 5 중량%의 바인더가 혼합된 잉크 : 공기극 분말이 1:0.6 내지 1.5의 중량비로 혼합되어 제조된다. 상기 분산제는 무기계 분말 슬러리를 도포하여 도포막을 제조하기 위해 사용되는 통상의 분산제를 사용할 수 있으며, 일 예로 α -테르핀올(α -terpineol)이 사용된다. 상기 바인더는 무기계 분말 슬러리를 도포하여 도포막을 제조하기 위해 사용되는 통상의 바인더를 사용할 수 있으며, 일 예로 폴리비닐 부티랄 수지(Polyvinyl Butyral Resin) 또는 상용제품인 부트바(Butvar)를 들 수 있다.
- [0050] 상기 그린 공기극층은 상기 공기극 슬러리를 이용한 테이프 캐스팅, 스크린 프린팅, 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 또는 딥핑에 의해 제조될 수 있으며, 스크린 프린팅을 이용하여 제조되는 것이 바람직하다.
- [0051] 동시 소결에 의해 균질한 소결 특성을 얻으며, 높은 열충격 강도를 가지며, 적절한 기공도를 갖기 위한 상기 공기극층(그린 공기극층)의 두께는 10 내지 30 μm 인 것이 바람직하다.
- [0052] 고체산화물 연료전지에 바람직한 전기화학적 물성을 가지며, 상기 버퍼층과의 높은 계면 접합 특성, 및 버퍼층으로의 물질이동 억제에 의해, 상기 전해질층은 이트륨 안정화 지르코니아(YSZ; Ytria Stabilized Zircornia, 8-YSZ)인 것이 바람직하다.
- [0053] 상기 연료극층에 함유된 연료극 물질은 Ni 산화물과 전해질 물질의 혼합물인 것이 바람직하며, 상기 연료극층에서 상기 Ni 산화물과 혼합되는 전해질 물질은 ZrO_2 계(CaO , MgO , Sc_2O_3 , Y_2O_3 doped ZrO_2), CeO_2 계(Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Y_2O_3 doped CeO_2), Bi_2O_3 계(CaO , SrO , BaO , Gd_2O_3 , Y_2O_3 doped Bi_2O_3), 페로브스카이트(Perovskite) 산화물 ($(La,Sr)(Ga,Mg)O_{3-\delta}$, $Ba(Ce,Gd)O_{3-\delta}$)일 수 있으며, 바람직하게, 상기 연료극층에 함유된 연료극 물질은 상기 전해질층의 전해질 물질과 동일한 이트륨 안정화 지르코니아(8-YSZ)와 Ni 산화물이다.
- [0054] 상술한 바와 같이, 상기 금속지지체와 연료극층 및 전해질층이 적층 소결된 소결체인 반전지셀을 상기 금속지지체와 상기 반전지셀의 연료극층이 접하도록 접합한 후, 상기 반전지셀의 전해질층 상부로 그린 버퍼층 및 그린 공기극층이 순차적으로 형성되며, 상기 반전지셀은 전 연료극 시트와 전해질 시트가 적층된 그린셀(green cell)을 소결하거나, 기 소결된 펠렛형 연료극층과 전해질 시트가 적층된 그린셀을 소결하거나, 또는 연료극 시트와 기 소결된 박막형 전해질층이 적층된 그린셀을 소결하여 제조될 수 있다.
- [0055] 상기 연료극 시트는 상기 연료극 물질을 함유하는 슬러리를 테이프 캐스팅하여 제조될 수 있으며, 상기 소결된 펠렛형 연료극층은 상기 연료극 물질을 함유하는 분말을 펠렛 형상으로 가압성형한 후 열처리하여 제조될 수 있으며, 전해질 시트는 전해질 물질을 함유하는 슬러리를 테이프 캐스팅하여 제조될 수 있으며, 기 소결된 박막형 전해질층은 전해질 시트를 열처리하여 제조될 수 있다.
- [0056] 이때, 상기 연료극층의 제조시, 상기 연료극 물질과 함께 소결에 의해 제거되는 기공형성제가 사용될 수 있음은 물론이다.
- [0057] 상기 금속지지체형 고체산화물 연료전지의 금속지지체는 두께 방향으로 관통기공을 갖는 판(plate)형이 바람직하며, 상기 관통 기공을 통해 연료기체가 상기 연료극층으로 공급되는 것이 바람직하다. 상기 금속지지체는 스테인리스(SUS 400계열), 인코넬(inconel) 또는 크로퍼(crofer)의 물질로 구성될 수 있다.
- [0058] 보다 상세하게, 연료극층의 제조, 전해질층의 제조, 연료극층과 전해질층의 접합 및 상기 금속지지체와 연료극층의 접합은 통상의 고체산화물 연료전지의 제조방법에 따라 수행될 수 있으며, 바람직하게, 연료극층의 제조, 연료극층과 전해질층의 접합 및 상기 금속지지체와 연료극층의 접합은 본 출원인의 다른 특허인 대한민국 출원특허("고체산화물 연료전지의 단전지 및 분리판간 결합구조" 10-2007-0076113, "고체산화물 연료전지의 연료극 및 전해질 제조방법" 10-2007-0073847) 또는 본 출원인의 논문(Journal of Power Sources, 176(2008), 62-69)을 참고하여 수행될 수 있다.

[0059] 본 발명에 따른 금속지지체형 고체산화물 연료전지는 중/저온 고체산화물 연료전지로, 정상 운전 시의 운전 온도는 700℃ 내지 900℃인 특징이 있으며, 미소결 연료전지 단위셀의 정상 운전을 위한 최초 승온시 그린 공기극층의 소결이 수행되며, 운전온도에서의 정상 운전, on/off의 반복 운전에 의해 공기극층의 소결이 추가로 진행될 수 있다. 이때, 운전을 위한 운전 온도까지의 승온 속도는 2.67 내지 3.33 ℃/분인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0060] 본 발명의 제조방법은 공기극층 및 버퍼층의 제조를 위해 별도의 열처리가 수행되지 않고, 정상 운전 온도로 승온하는 과정 및 정상 운전 중에 그린 버퍼층 및 그린 공기극층이 소결되어, 금속지지체의 열화를 방지할 수 있으며, 고체산화물 연료전지의 제조시간 및 공정이 단축되고 제조에 소요되는 비용을 감축할 수 있는 장점이 있다.

[0061] 또한, 동시 소결에 의해 매우 치밀한 버퍼층이 제조되고, 전해질층과 동시 소결에 의해 제조된 공기극층간의 화학 반응이 방지되어, 연속적인 정상 운전시간이 1000시간을 경과하여도 매우 낮은 ASR(area specific resistance)값이 안정적으로 유지되는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0062] 도 1은 제조예 2에서 제조된 미소결 상태(정상 운전 전)의 단전지의 표면(도 1(a))과 단면(도 1(b))을 관찰한 주사전자현미경 사진이며,

도 2는 2 μ m의 두께를 갖는 그린 버퍼층이 구비된 미소결 상태의 단전지의 정상 운전시 성능을 측정한 결과를 도시한 것이며,

도 3은 반전지를 이용하여 측정한 ASR(area specific resistance) 값을 운전시간별로 측정 도시한 것이며,

도 4는 반전지의 버퍼층의 두께에 따른 전기화학 임피던스 측정결과를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0063] YSZ/GDC/BSCF 반전지의 제조

[0064] 0.5 μ m의 평균 입자크기를 갖는 Gd_{0.8}Ce_{0.2}O_{1.95} 분말(ANAN KASEI, Japan, GDC)과 잉크액(α -terpineol : ethyl cellulose = 4g : 1g)을 잉크액 : GDC 분말의 질량비가 3 : 5가 되도록 혼합하고 모르타르(mortar)에 넣어 잘 혼합하여 버퍼 슬러리를 제조하였다.

[0065] Ba:Sr:Co:Fe의 몰비가 0.5:0.5:0.8:0.2 몰이 되도록 Ba(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂, Co(NO₃)₂·6H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O 파우더를 칭량하여 탈이온수에 투입한 후, 글리신(glycine)을 첨가하고 교반하였다. 이때, 탈이온수에 투입된 전체 파우더양 100g당 80g의 글리세린을 첨가하였다.

[0066] 이후, 핫 플레이트(Hot plate)와 핫 밴드(heat band)를 이용하여 자발적으로 합성반응이 일어날 때까지 350℃로 열을 가해주었다. 합성이 완료된 후, 합성된 입자들을 탈이온수에서 분리하여 공기분위기, 1000℃에서 6시간동안 하소하여, 합성된 파우더가 페로브스카이트 상(perovskite phase)을 갖도록 하였다. (이하, 페로브스카이트 상을 갖는 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-e} (0<e<1임, BSCF5582로 통칭한다))

[0067] 열처리 이후, 100 μ m 체를 이용하여 체거름을 하였고, 이후, 38 μ m 체를 이용하여 체거름 하였다. 체거름된 BSCF5582 파우더를 다시 24시간 정도 습식 불밀하여 건조하고 최종적인 BSCF5582 파우더의 평균 입자크기를 약 3 μ m로 조절하였다.

[0068] 이후, 제조된 BSCF5582 10g 당 14.7g α -terpineol 및 0.3 g butvar를 혼합하여 공기극 슬러리를 제조하였다.

[0069] 전해질을 제조하기 위해 YSZ 분말(Tosho, 일본)을 이용하여 2톤의 압력으로 일축가압프레싱을 통해 펠렛으로 만들어 준 후 1500℃에서 4시간동안 소결을 하여 치밀한 펠렛형 전해질을 제조하였다.

[0070] 전해질 상부로 제조된 버퍼 슬러리를 브러싱하여 버퍼 슬러리를 도포한 후 80℃에서 24시간동안 건조하여 그린 버퍼층을 제조하였으며, 브러싱을 반복 수행하여 그린 버퍼층의 두께가 각각 2, 4, 6 μ m가 되도록 그린 버퍼층을

제조하였다. 제조된 그린 버퍼층 상부로 제조된 공기극 슬러리를 스크린 프린팅한 후 80℃에서 12시간동안 건조하여 16μm 두께의 그린 공기극층을 제조하였으며, 전류 콜렉터로 Pt 페이스트를 도포하였다.

- [0071] (제조예 2)
- [0072] Ni-YSZ/YSZ/GDC/BSCF 단위셀의 제조
- [0073] 연료극 물질인 NiO(J.T. Baker, USA), 8YSZ 분말(Tosho, 일본) 및 기공형성제인 그라파이트 형태의 탄소(현대코마산업, CS12)의 중량비가 1.5(NiO) : 1(8YSZ) : 0.3(탄소)이 되도록 200ml의 에탄올과 혼합하고, 지르코니아 불을 이용하여 24시간 동안 불밀을 하였다.
- [0074] 불밀이 완료된 후, 에탄올을 증발시키고 남은 분말을 100 μm의 체를 사용하여 체거름하였다. 체거름된 분말을 펠렛 형태로 제조하기 위해 몰드에 넣고 60kgf/cm²의 압력을 가해 펠렛을 제조하였다. 제조된 펠렛을 고순도 알루미늄 판에 올려 열처리 노에 삽입하고 1200℃에서 2시간동안 열처리하여 연료극을 제조하였다.
- [0075] 전해질을 제조하기 위해 YSZ 분말(Tosho, 일본) 20g에 자일렌(xylene) 78 wt.% 과 1-부탄올(1-butanol) 22wt.% 로 이루어진 솔벤트 160g, PVPD (polyvinyl pyrrolidone) 1g, 폴리에틸렌 글리콜 2g, butvar B-98 0.6g 을 혼합하고 지르코니아 불을 이용하여 24시간동안 불밀하여 전해질 슬러리를 제조하였다. 제조된 전해질 슬러리를 딥코팅 방법을 이용하여 연료극 펠렛 위에 전해질을 형성하였다. 딥코팅 조건은 30초간 천천히 펠렛을 슬러리용액에 담근 후 1분간 유지하고, 이후 30초간 천천히 펠렛을 용액으로부터 빼낸다. 이는 균일하게 도포하기 위함으로 기포 등이 발생되지 않도록 도와준다. 이후 제조된 전해질을 상온에서 30분 건조 후, 1500℃에서 4시간 열처리를 하여 연료극 및 조밀한 YSZ 전해질로 이루어진 적층체를 제조하였다.
- [0076] 이후, 제조예 1과 유사한 버퍼 슬러리 및 공기극 슬러리를 이용하여 제조예 1과 유사한 방법으로 제조된 적층체의 전해질층 상부에 그린 버퍼층 및 그린 공기극층을 제조하였다.
- [0077] 제조예 1에서 제조된 그린 버퍼층 및 그린 공기극층이 구비된 미소결 상태의 반전지 및 제조예 2에서 제조된 그린 버퍼층 및 그린 공기극층이 구비된 미소결 상태의 단전지를 각각 정상 운전 온도인 800℃까지 2.67 내지 3.33 ℃/min의 승온 속도로 승온하고 공기극에 100 sccm 공기를 투입하고 연료극에 50 sccm H₂를 투입하는 정상운전을 통해, 그린 버퍼층 및 그린 공기극층을 동시 소결시켰으며, 반전지 또는 단전지의 정상 운전시 전기화학적 특성을 실험하였다.
- [0078] 도 1은 제조예 2에서 제조된 미소결 상태(정상 운전 전)의 단전지의 표면(도 1(a))과 단면(도 1(b))을 관찰한 주사전자현미경 사진이다. 도 1에서 알 수 있듯이 그린 버퍼층이 소결하지 않았음에도 불구하고 꽤 치밀하게 형성되어 있음을 확인할 수 있으며, 다공질의 공기극이 형성됨을 알 수 있다. 도 1은 버퍼 슬러리를 3회 도포한 단전지의 관찰 사진으로, 버퍼 슬러리의 도포를 1, 2 또는 3회 수행함에 따라 2μm, 4μm 또는 6μm의 두께를 갖는 그린 버퍼층이 제조됨을 확인하였으며, 16μm 두께의 그린 공기극층이 제조됨을 확인하였다. 버퍼 슬러리에 0.1~1μm의 평균 입자크리를 갖는 GDC 분말을 사용하여 그린 버퍼층을 제조할 때, 서로 응집되어 잘 패킹(packing)된 치밀한 그린 버퍼층이 제조됨을 알 수 있다.
- [0079] 도 2는 2μm의 두께를 갖는 그린 버퍼층이 구비된 미소결 상태의 단전지의 정상 운전시 성능을 측정된 결과를 도시한 것으로, 800℃로 승온된 후 2시간 후에 측정된 값이다. 도 2에서 알 수 있듯이 0.78 W/cm² 정도의 전력밀도가 측정되었으며, OCV(Open Circuit Voltage)는 800℃에서 1.05 V로 우수한 밀봉효과를 나타내었다. 금속지지체 셀이 아닌 세라믹 지지체 셀을 이용한 이유는, 금속지지체의 영향을 배제하여 버퍼층만의 영향을 보기 위함이다. 완전히 공기극 및 버퍼층이 소결된 셀(1.2W/cm² at 800℃)에 비해서는 다소 낮은 전력밀도 결과이지만, 금속지지체셀의 특성상 미리 소결공정을 할 수 없는 상황을 고려하였을 때 충분히 높은 성능이라 볼 수 있다. 다른 연구기관의 금속지지체 셀의 성능과 비교하였을 때, 성능은 우수한 편이다.
- [0080] 도 3은 제조예 1에서 제조된 반전지를 이용하여 측정된 ASR(area specific resistance) 값을 운전시간별로 측정 도시한 것으로, 도 3에서 unsintered BSCF on GDC buffered YSZ는 제조예 1에서 제조된 반전지를 의미하며, unsintered BSCF on YSZ는 그린 버퍼층을 형성하지 않고, 제조예 1과 유사한 방법으로 전해질층에 바로 그린 공

기극층을 형성한 비교예의 측정값을 의미한다.

[0081] 도 3에서 알 수 있듯이, 그린 버퍼층의 존재 여부와 무관하게 초반 150시간 동안 약간의 ASR 증가가 나타나지만, 버퍼층이 존재하는 경우 그 이후로 매우 안정적인 ASR 값을 나타냄을 확인할 수 있으며, 버퍼층이 없는 경우는 ASR 변화가 나타나며, 특히 350시간 이후에는 지속적인 저항 증가가 나타남을 확인할 수 있다.

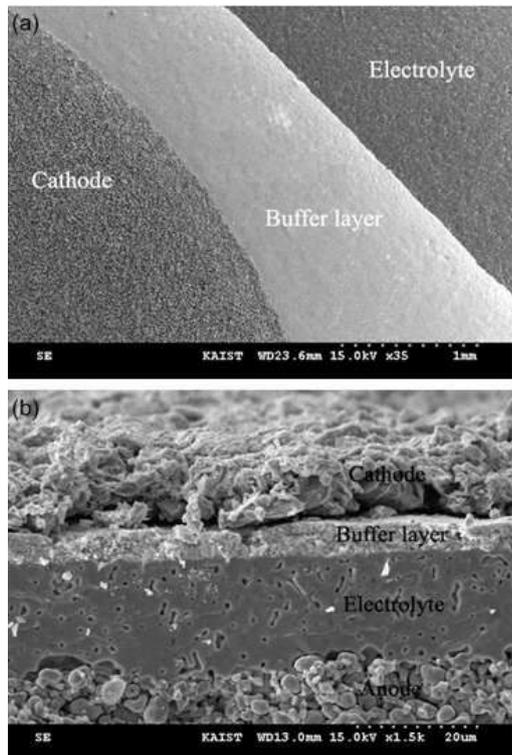
[0082] 도 4는 제조예 1에서 제조된 반전지의 버퍼층의 두께에 따른 전기화학 임피던스 측정결과를 도시한 것으로, 800 °C로 승온 2시간 후 공기 분위기에서 측정된 값이다. 측정결과, 2개의 아크로 구성되어 있으며, GDC 버퍼층이 전체 셀에서 저항층으로 작용하여, 2 μ m 두께의 그린 버퍼층이 구비된 반전지에서 저항이 가장 낮은 값을 가짐을 알 수 있으며, 그린 버퍼층의 두께가 두꺼워질수록 저항이 높아짐을 알 수 있었다.

[0083] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

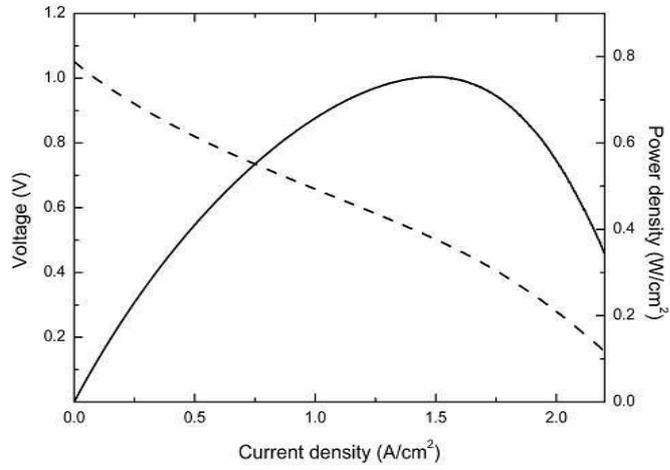
[0084] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

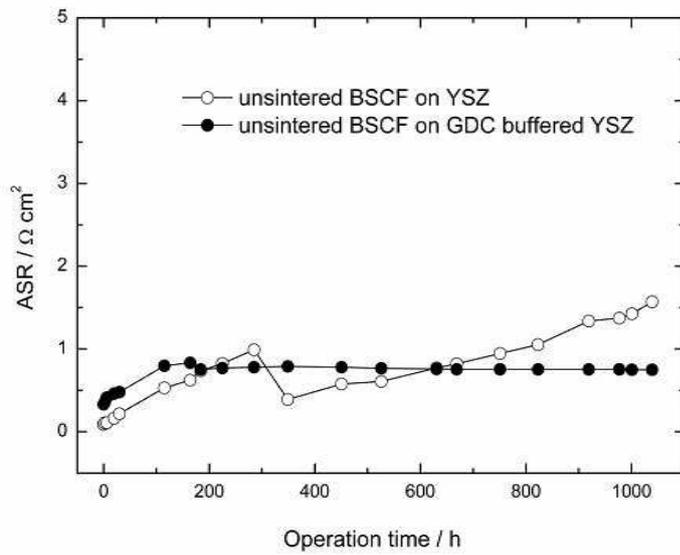
도면1



도면2



도면3



도면4

