

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2010년 9월 23일 (23.09.2010)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2010/107228 A2

- (51) 국제특허분류: H01M 8/02 (2006.01) H01M 8/12 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/001620
- (22) 국제출원일: 2010년 3월 16일 (16.03.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2009-0022365 2009년 3월 16일 (16.03.2009) KR
10-2009-0023390 2009년 3월 19일 (19.03.2009) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 한국과학기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 서울특별시 성북구 하월곡동 39-1 번지, 136-791 Seoul (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 손지원 (SON, Ji-Won) [KR/KR]; 서울특별시 성북구 하월곡2 동 과학기술연구원 과학자숙소 C 동 304 호, 136-791 Seoul (KR). 노호성 (NOH, Ho-Sung) [KR/KR]; 서울특별시 동대문구 휘경동 183-209 번지 202 호, 130-900 Seoul (KR). 이혜원 (LEE, Hae-Weon) [KR/KR]; 서울특별시 서초구 서초1 동 1428-1 번지 햄프톤코트 701 호, 137-864 Seoul (KR). 이종호 (LEE, Jong Ho) [KR/KR]; 서울특별시

광진구 광장동 484 번지 현대아파트 301 동 1601 호, 143-801 Seoul (KR). 김혜영 (KIM, Hae-Ryoung) [KR/KR]; 서울특별시 성북구 하월곡동 39-1 번지 한국과학기술연구원 아파트 B 동 303 호, 130-791 Seoul (KR). 김종철 (KIM, Jong Cheol) [KR/KR]; 대구광역시 수성구 황금동 368 번지 23/5 캐슬폴드파트 1416 동 1502 호, 706-040 Daegu (KR).

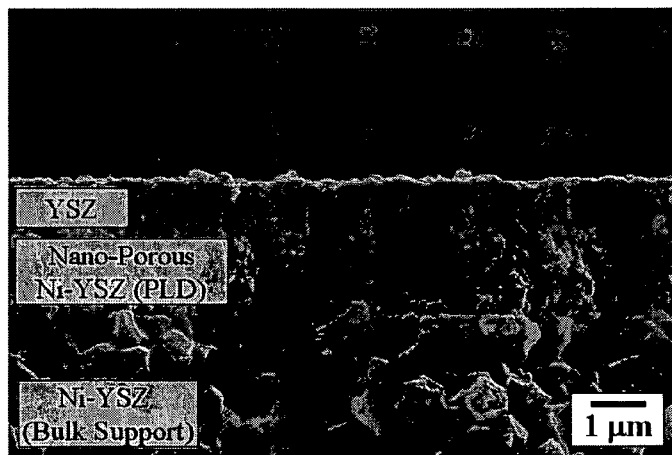
- (74) 대리인: 박장원 (PARK, Jang-Won); 서울 강남구 논현동 49-4 번지 신영와코루빌딩 3 층, 135-814 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ANODE-SUPPORTED SOLID OXIDE FUEL CELL COMPRISING A NANOPOROUS LAYER HAVING A PORE GRADIENT STRUCTURE, AND A PRODUCTION METHOD THEREFOR

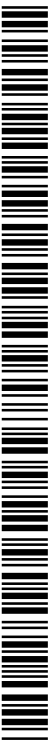
(54) 발명의 명칭 : 기공 경사 구조의 나노 기공성 층을 포함하는 연료극 지지형 고체 산화물 연료 전지 및 그 제조 방법

【도 14】



(57) Abstract: The present invention relates to a solid oxide fuel cell having a gradient structure in which pore size becomes gradually smaller from a porous electrode to an electrolyte thin film in order to form a dense electrolyte thin film of less than about 2 microns and preferably less than about 1 micron on the porous electrode.

(57) 요약서: 본 발명은 다공성 전극 위에 약 2 마이크로론 이하, 바람직하게는 약 1 마이크로론 이하의 치밀한 전해질 박막을 형성하기 위하여 다공성 전극에서부터 전해질 박막까지 기공 크기가 점차 작아지는 경사 구조를 갖는 고체 산화물 연료 전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다.



WO 2010/107228 A2



럽 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

【명세서】

【발명의 명칭】

기공 경사 구조의 나노 기공성 층을 포함하는 연료극 지지형 고체 산화물 연료 전지 및 그 제조 방법

【기술분야】

<1> 본 발명은 기공 경사 구조의 나노 기공성 층을 포함하는 연료극 지지형 고체 산화물 연료 전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

【배경기술】

<2> 고체 산화물, 즉 세라믹 재료를 전해질로 사용하는 고체 산화물 연료 전지 (Solid Oxide Fuel Cell; SOFC)는 다른 연료 전지에 비하여 효율이 높고, 수소 이외에도 다양한 연료를 사용할 수 있는 장점이 있어, 주로 대형 발전용으로 개발되어 왔다. 최근에는, 고 출력 및 고 에너지 밀도를 갖는 휴대 전원의 수요가 높아지면서, 초소형 휴대용 전원으로서 소형 SOFC의 개발에도 많은 관심이 모아지고 있다.

<3> 대형 발전용 SOFC의 경제성 향상 및 초소형 SOFC를 구현하기 위해서는, 기존의 800-1000℃에 이르는 작동 온도를 낮추는 것이 필요하다. 기존의 높은 작동 온도는 계면 반응을 야기하고, 전해질, 전극, 밀봉재 등의 구성 요소 간의 열팽창 부정합으로 인한 성능 저하를 야기하여, 사용될 수 있는 소재와 부품에 제약을 주므로 경제성이 떨어진다. 특히, 휴대용 전원으로서의 응용에 있어 작동 온도의 저하는 매우 중요한 문제이다. 하지만, 작동 온도의 저하에 따라 전해질의 전도도나 촉매의 활성이 낮아져 성능의 감소가 초래되므로, 이를 상쇄하기 위한 신소재의 채용이나 구조 변화가 이루어져야 한다.

<4> 특히, 작동 온도 저하에 따른 전해질의 전도도 감소를, 전해질 두께를 감소시켜 저항을 낮추는 방식으로 보상하는 것은 중요한 연구 분야 중 하나이다. 가장 많이 사용되는 전해질인 이트리아 안정화 지르코니아 (yttria stabilized zirconia; YSZ)의 경우, 기존의 수 마이크론의 두께에서는 작동 온도가 약 700℃ 이상이 되어야 만족스러운 성능을 낼 수 있지만, 두께가 1 마이크론 이하로 감소되면 500℃ 이하에서의 작동도 가능하다.

<5> 전해질 박막을 사용하기 위해서 실리콘 웨이퍼와 같은 치밀한 기판 위에 전해질 박막을 증착하고, 이후 MEMS 공정을 이용하여 free-standing 멤브레인을 만들어 연료 전지를 구현하는 방법이 일반적인데 (US 6,638,654 B2, US 2007-0184322A

등), 이러한 멤브레인 형태의 연료 전지는 구조적으로 매우 취약하고, 특히 섭씨 수백 °C의 작동 온도 및 열 사이클에서 열적 기계적 취약성을 피할 수 없다. 따라서, 다공성 구조를 가지는 지지체 위에 전해질 박막을 구현하는 것이 열적 기계적 안정성 및 장기 안정성 면에서 유리하다.

<6> 그러나, 다공성 기판 위에 전해질 박막을 구성할 때, 박막의 두께가 기공의 크기보다 작은 경우 기공에 의한 결함이 발생하게 된다 (DeJonghe *et al.*, *Annu. Rev. Mater. Res.* 2003. 33:169-82). 따라서, 기공 크기가 수 마이크로에 달하는 기존의 다공성 기판 위에 두께 1 마이크로 이하의 치밀한 전해질 박막을 형성하는 것은 사실상 불가능하다. 일반적인 연료극 지지체를 기판으로 하는 경우, 시작 분말의 크기도 마이크로 사이즈이고, 소결 온도가 1000°C 정도 이상에 달하면서 입자의 크기가 수 마이크로에 이르게 되는데, 이 경우 표면 조도와 기공의 크기 또한 수 마이크로에 달하게 되며, 이를 가스 투과도가 전혀 없는 완전 치밀한 막으로 덮기 위해서는 기공의 크기에 상응하거나 그 이상의 막 두께를 요구하게 된다.

<7> 따라서, 전해질 박막을 사용하기 위해서는 전해질 박막에 바로 맞는 지지체 부분의 기공 구조 제어가 필수적이다. 만약 이를 해결하기 위해서 지지체 전체를 마이크로 이하의 입자 크기나 기공 크기를 갖는 구조로 구현하려면 미세 구조를 제어하기 위한 공정상의 제약이 많아 매우 복잡한 과정을 거쳐야 하며, 기체의 유입이 저해되어 SOFC의 성능을 저하시키는 원인이 될 수 있다.

<8> 또한, 다공성 전극 기판의 기공 구조와 표면 조도를 제어하더라도, 전해질 박막 형성 공정에서 소결 수축 차의 억제와, 입 성장으로 인한 박막의 해체와 같은 결함이 억제되지 않으면 결함의 발생을 막을 수가 없다. 건조, 소결 과정 등에서 전해질 박막에 발생하는 수축이 기판의 수축보다 크므로, 전해질 박막에는 인장 응력이 발생하게 되어 결함을 피하기 어렵다.

<9> 다공성 지지체의 구조를 경사 구조로 구현하는 방법은 US 5,114,803과 US 6,228,521에도 기술되어 있다. 그러나, 전자의 경우는 특히 공기극 지지형 관형 SOFC에서의 전극 지지체에서 확산과 삼상 계면을 향상시키기 위해 경사 구조를 형성하는 방법에 관한 것으로서, 통상의 분말 공정과 높은 소결 온도(> 1300°C)를 사용하기 때문에, 비록 경사 구조를 형성하였다 하더라도 다공성 전극 상부에 1 마이크로 이내의 치밀한 전해질 박막을 형성하는 것은 불가능하다. 상기 특허의 실시예에서도 전해질의 두께는 100 마이크로였다. 후자의 경우는 Ni-YSZ 다공성 기판의 하부에서 높은 기공률을 얻고, 전해질과 맞는 부분에서 삼상 계면을 넓히기 위

해, 니켈(Ni)을 통상의 조성보다 많이 넣은 하부와 Ni의 함량을 줄인 상부로 이루어진 경사 구조를 논하고 있으나, 기존의 분말 공정을 통해 고온에서 경사 구조를 형성하고, 표면 조도, 기공경 및 기공경 분포 등을 조절하지 않았기 때문에 상부에 전해질 박막을 형성할 수 없다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

<10> 본 발명은 이러한 종래의 문제점들을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명은 다공성 전극 위에 전해질 박막 (예컨대, 두께 약 2 μm 이하, 바람직하게는 약 1 마이크로미터 이하의 박막)을 결함 없이 치밀하게 형성하기 위하여, 다공성 전극의 하부에서부터 전해질 박막까지 기공 크기를 점진적으로 줄여 최종적으로 전해질 박막과 맞닿는 표면에서의 기공 크기를 전해질 박막의 두께보다 작게 만든 기공 경사 구조를 갖는 고체 산화물 연료 전지를 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

<11> 또한 본 발명은 전해질 박막과 맞닿는 다공성 전극 부위의 표면 조도, 기공 크기 및 기공 크기 분포 등을 잘 제어하고, 다공성 전극과 전해질 박막의 계면에서의 소결 수축 차이에 의한 결함 발생을 방지하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

【기술적 해결방법】

<12> 이러한 목적들은 다음의 본 발명의 구성에 의하여 달성될 수 있다.

<13> (1) 다공성 연료극 지지체, 전해질 박막 및 상기 다공성 연료극 지지체와 전해질 박막 사이에 배치되어 있는 나노 기공성 층을 포함하고,

<14> 상기 전해질 박막과 접촉하는 면의 상기 나노 기공성 층의 기공 크기는 상기 다공성 연료극 지지체의 기공 크기 및 전해질 박막의 두께보다 작은 것인

<15> 연료극 지지형 고체 산화물 연료 전지.

<16> (2) (a) 전해질용 세라믹과 전극용 금속산화물의 복합 박막을 다공성 연료극 지지체 위에 형성시키는 단계,

<17> (b) 상기 복합 박막을 후열 처리하는 단계,

<18> (c) 후열 처리한 복합 박막 위에 전해질 박막을 형성시키는 단계, 및

<19> (d) 상기 복합 박막을 환원 처리하여 나노 기공성 층을 형성시키는 단계

<20> 를 포함하는, 상기 (1)의 연료극 지지형 고체 산화물 연료 전지의 제조 방법.

<21> (3) 전해질용 세라믹 나노 분말과 금속산화물의 나노 분말이 분산되어 있는

복합 나노 분말 슬러리를 다공성 연료극 지지체 위에 도포하고 건조 및 소결시킨 다음 단계 (a)를 수행하여, 연료극 지지형 고체 산화물 연료 전지가 2단 경사 구조의 나노 기공성 연료극 기능층을 갖도록 하는 것인 상기 (2)의 연료극 지지형 고체 산화물 연료 전지의 제조 방법.

- <22> (4) (a) 전해질용 세라믹 나노 분말과 금속산화물의 나노 분말이 분산되어 있는 복합 나노 분말 슬러리를 다공성 연료극 지지체 위에 도포하고 건조시켜 세라믹과 금속산화물의 도포막을 형성시키는 단계,
- <23> (b) 상기 도포막을 소결시키는 단계, 및
- <24> (c) 상기 도포막 위에 전해질 박막을 형성시키는 단계
- <25> 를 포함하는, 상기 (1)의 고체 산화물 연료 전지의 제조 방법.

【유리한 효과】

- <26> 본 발명에 의하면, 수 마이크로 수준의 기공을 갖는 다공성 지지체와, 기공이 없는 치밀질 전해질 박막 사이에 수십 내지 수백 나노미터 수준의 기공을 갖는 나노 기공성 층을 단층 또는 다층으로 형성하고, 상기 치밀질 전해질 박막과 맞닿는 나노 기공성 층 부위의 표면 조도, 기공 크기 및 기공 크기 분포 등을 잘 제어함으로써, 대형 발전용 SOFC의 경제성을 향상시키거나 초소형 SOFC를 구현할 수 있게 된다. 이 경우, 상기 나노 기공성 층은 SOFC의 전극 기능성 층일 수도 있고, 혹은 전해질 층일 수도 있으며, 혹은 전극 기능성 층과 전해질 층을 포함하는 다층 구조일 수도 있다.

- <27> 또한, 본 발명에서는 지지체로서의 다공성 전극의 입자 크기와 기공 크기를 점진적으로 변화시켜, 최종적으로 전해질과 맞닿는 부분의 미세 구조와 기공 크기를, 그 상부에 1 마이크로 이하의 두께를 갖는 치밀질 전해질 박막을 형성하는 데 충분하도록 조절함으로써, 고온에서도 구조적 안정성이 우수하고, 기존의 전해질 박막을 이용한 SOFC의 free-standing membrane 구조의 열적 기계적 안정성 및 장기 안정성 면에서의 단점을 해결할 수 있다.

- <28> 또한, 다공성 전극 구조 전체를 서브마이크론 구조로 구현한 경우의 공정상 복잡성 및 고 비용의 문제와, 기체 투과의 저해에 따른 성능 저하의 문제를 해결할 수 있다.

- <29> 특히, 이러한 기술을 파인 세라믹 공정 (fine ceramic process), 진공 증착 공정 및/또는 용액 공정과 같은 집적과 대량 생산이 가능한 공정을 이용하여 구현함으로써, 타 기술로의 이식성, 확장성 및 범용성 (호환성)이 매우 우수하다. 고체

는 사진이다.

- <43> 도 9는 도 8에 나타낸 미세 구조를 갖는 각 시편을 600℃에서 5시간 동안 환원시킨 후의 미세 구조이다.
- <44> 도 10은 도 6에 나타낸 미세 구조를 갖는 시편을 800℃에서 10시간 동안 환원시킨 후의 미세 구조이다.
- <45> 도 11은 2단 경사 구조 연료극 지지체 위에 복합 나노 분말 슬러리를 도포하고 소결한 시편의 단면 사진이다.
- <46> 도 12는 실시예 1에 따라 PLD법으로 진공 증착한 NiO-YSZ 박막을 후열 처리한 후의 NiO-YSZ 박막 표면의 미세 구조이다.
- <47> 도 13은 본 발명의 실시예 1에 따라 PLD법으로 진공 증착한 NiO-YSZ 박막을 후열 처리하고, 이어서 환원한 후의 Ni-YSZ 박막 표면의 미세 구조이다.
- <48> 도 14는 본 발명의 실시예 1에 따라 PLD법으로 NiO-YSZ 박막을 증착하고, 이 박막 위에 YSZ 전해질 박막을 1 마이크로미터 두께로 형성시키고 환원한 후의 다공성 연료극 지지체, 나노 다공성 연료극 기능층 및 전해질 박막의 단면 사진이다.
- <49> 도 15는 본 발명의 실시예 1에 따라 PLD법으로 NiO-YSZ 박막을 증착하고, 이 박막 위에 YSZ 전해질 박막을 1 마이크로미터 두께로 형성시키고 환원한 후의 전해질 박막의 표면 사진이다.
- <50> 도 16은 본 발명의 실시예 1에 따른 SOFC와, 나노 기공성 연료극 기능층 (F.L., interlayer)이 없는 전해질 박막을 사용하여 제작한 SOFC (비교예 1)의 OCV의 발현을 비교한 그래프이다.
- <51> 도 17은 본 발명의 실시예 1에 따른 SOFC의 OCV 측정 후 단전지의 단면 미세 구조이다.
- <52> 도 18은 비교예 1에 따른 SOFC의 OCV 측정 후 단전지의 단면 미세구조이다.
- <53> 도 19는 본 발명의 실시예 2에 따른 SOFC의 단전지 성능 측정 후의 단면 미세 구조이다.
- <54> 도 20은 본 발명의 실시예 2에 따른 SOFC와 후막 전해질 SOFC의 출력 밀도 성능 비교 결과로서, 왼쪽의 그래프는 박막 전해질 출력 밀도를 보여주는 온도별 I-V 커브이고, 오른쪽의 표는 이 그래프에서 읽은 출력 밀도 (박막 전해질 단전지)와, 따로 측정한 후막 전해질 단전지의 출력 밀도 데이터이다.
- <55> 도 21은 본 발명의 실시예 2에 따른 SOFC의 30회 열사이클 특성 측정 결과이다.

<56> 도 22는 본 발명의 실시예 3에 따라 NiO와 YSZ의 복합 나노 분말의 제조 과정 중 각 단계에서의 주사전자현미경 (SEM) 사진이다 (a: GNP법으로 합성한 직후의 이미지, b: 6시간 동안 건식 밀링한 후의 이미지, c: 600°C에서 5시간 동안 하소환 후의 이미지, d: 고에너지 밀로 20분간 밀링한 후의 이미지).

<57> 도 23은 본 발명의 실시예 3에 따라 NiO-YSZ 복합 나노 분말 슬러리를 스�핀 코팅하여 나노 기공성 층을 형성시킨 시편의 단면 (a) 및 표면 (b) 이미지이다.

<58> 도 24는 본 발명의 실시예 3에서 스크린 프린팅법, 스�핀 코팅법 및 펄스 레이저 증착법을 차례로 이용하여 제작한 4단 경사 구조의 다공성 연료극 지지체를 환원시킨 후의 단면 미세 구조이다.

<59> 도 25는 도 24에 나타난 미세 구조를 갖는 4단 경사 구조의 다공성 연료극 지지체 위에 전해질 박막, 반응 억제층 및 공기극을 형성한 후 단전지 출력 성능을 시험한 후의 단면 구조이다.

<60> 도 26은 본 발명의 실시예 3에 따른 박막 SOFC 단전지의 출력 성능 그래프이다.

<61> 도 27은 본 발명의 실시예 4에 따라 분말 공정으로 제작한 2단 경사 구조의 다공성 연료극 지지체 위에 NiO-YSZ 복합 나노 분말 슬러리를 스프레이 증착하고, 1200°C에서 1시간 동안 소결한 시편의 단면 (a) 및 표면 (b) 이미지이다.

<62> 도 28은 각각 도 27에 나타난 시편의 환원 후의 단면 (a) 및 표면 (b) 이미지이다.

【발명의 실시를 위한 형태】

<63> 본 발명은 다공성 연료극 지지체, 전해질 박막 및 상기 다공성 연료극 지지체와 전해질 박막 사이에 배치되어 있는 나노 기공성 층을 포함하고, 상기 전해질 박막과 접촉하는 면의 상기 나노 기공성 층의 기공 크기는 상기 다공성 연료극 지지체의 기공 크기 및 전해질 박막의 두께보다 작은 것인 연료극 지지형 고체 산화물 연료 전지에 관한 것이다.

<64> 상기 다공성 연료극 지지체는 (1) 니켈 (Ni), 루테튬 (Ru), 팔라듐 (Pd), 로듐 (Rd), 백금 (Pt) 등의 금속 및 그 합금, (2) 상기 (1)의 금속 또는 그 합금과, 이트리아 안정화 지르코니아 (yttria stabilized zirconia, YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아 (scandia stabilized zirconia, ScSZ) 등의 도핑된 지르코니아, 가돌리나 도핑 세리아 (gadolinium doped ceria, GDC), 사마리아 도핑 세리아 (samarium doped ceria) 등의 도핑된 세리아 등의 SOFC 전해질 소재의 서멧

(cermet) 복합체, 및 (3) 루테튬 산화물로 구성된 군에서 선택되는 재료로 이루어진 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

<65> 상기 나노 기공성 층은 전해질용 세라믹과 금속의 서멧 복합체를 포함하는 것으로서, 상기 전해질용 세라믹은 이트리아 안정화 지르코니아 (yttria stabilized zirconia, YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아 (scandia stabilized zirconia, ScSZ), 가돌리아 도핑 세리아 (gadolinium doped ceria, GDC), 사마리아 도핑 세리아 (samarium doped ceria), 스트론튬 망간 도핑 란타늄 갈레이트 및 은 이트리아 도핑 비스무스 산화물로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것이고, 상기 금속은 니켈 (Ni), 루테튬 (Ru), 팔라듐 (Pd), 로듐 (Rd), 백금 (Pt) 등의 금속 또는 그 합금과의 서멧 (cermet) 복합체로 이루어진 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

<66> 상기 전해질 박막은 지르코늄 산화물 (Zr_xO_y), 세륨 산화물 (Ce_xO_y), 란타늄 갈레이트 (lanthanum gallate), 바륨 세레이트 (barium Cerate), 바륨 지르코네이트 (barium zirconate), 비스무스 계열 산화물 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택되는 산소 이온 전도체 (oxygen ion conducting materials), 및 양성자 전도체 (proton conducting materials) 중에서 선택되는 이온 전도체로서, 구체적인 예로는 이트리아 안정화 지르코니아, 스칸디아 안정화 지르코니아, 가돌리아 도핑 세리아, 사마리아 도핑 세리아, 스트론튬 망간 도핑 란타늄 갈레이트 및 은 이트리아 도핑 비스무스 산화물로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

<67> 상기 연료극 지지형 고체 산화물 연료 전지의 공기극은 (1) 백금 (Pt), 금 (Au), 은 (Ag), 란탄-스트론튬 망간 산화물 (LSM), 란탄-스트론튬 철 산화물 (LSF) 또는 란탄-스트론튬 코발트 철 산화물 (LSCF)과 같은 란탄 산화물계 페로브스카이트, 사마리움-스트론튬 코발트 산화물 (SSC) 및 비스무스-루테튬 산화물로 구성된 군에서 선택되는 물질, 또는 (2) 상기 (1)의 물질과 이트리아 안정화 지르코니아 (yttria stabilized zirconia, YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아 (scandia stabilized zirconia, ScSZ) 등의 도핑된 지르코니아, 가돌리아 도핑 세리아 (gadolinium doped ceria, GDC), 사마리아 도핑 세리아 (samarium doped ceria) 등의 도핑된 세리아 등의 SOFC 전해질 소재의 복합체로 이루어진 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

<68> 본 발명에 있어서 상기 나노 기공성 층의 기공 크기는 상기 다공성 지지체의

기공 크기보다 작다. 즉, 본 발명에 따른 SOFC는 상기 다공성 지지체에서 상기 나노 기공성 층을 거쳐 상기 치밀질 전해질 박막에 이르기까지 기공 크기가 층별로 작아지는 다층 기공 경사 구조를 이룬다. 또한, 상기 전해질 박막과 접촉하는 면의 나노 기공성 층의 기공 크기는 상기 전해질 박막의 두께보다 작는데, 이는 상기 전해질 박막의 함몰 또는 편향을 방지하기 위한 것이다.

<69> 상기 나노 기공성 층의 평균 기공 크기는 30 내지 300 nm인 것이 바람직하다. 또한, 상기 전해질 박막의 두께는 상기 전해질 박막과 접촉하는 상기 나노 기공성 층 부위의 기공 크기보다 크고 2 μm 이하, 바람직하게는 1 μm 이하이다.

<70> SOFC의 작동 온도를 낮추기 위해서는 상기 치밀질 전해질 박막의 두께를 매우 얇게, 예컨대, 약 2 μm 이하, 바람직하게는 1 μm 이하의 두께로 하여야 하는데, 이를 위해서는 상기 전해질 박막과 접촉하는 면의 나노 기공성 층의 기공 크기를 수십 내지 수백 나노미터 수준으로 제어하고, 상기 전해질 박막과 접촉하는 면의 나노 기공성 층의 표면 조도 및 기공 크기 분포를 잘 제어하여야 한다. 또한 SOFC의 구조적 안정성을 확보하기 위해서는 다층 구조 내 각 계면에서의 소결 수축 차이에 의한 결함 발생을 방지하여야 한다.

<71> 상기 나노 기공성 층은 필요에 따라 전극 부위에서 구현될 수도 있고, 전해질 부위에서 구현할 수도 있으며, 필요에 따라 전극과 전해질 부위 모두에서 구현될 수도 있다. 즉, 상기 나노 기공성 층은 SOFC의 전극 기능성 층 (예컨대, 연료극 기능성 층)일 수도 있고, 전해질 층일 수도 있고, 전극 기능성 층과 전해질 층을 포함하는 다층 구조일 수도 있다.

<72> 또한, 상기 나노 기공성 층은 단층 구조일 수 있지만, 상기 전해질 박막 쪽으로 갈수록 층별로 기공 크기가 작아지는 기공 경사 구조를 갖는 2층 이상의 다층 구조를 가질 수도 있다. 상기 다공성 연료극 지지체 역시 단층 구조일 수 있지만, 상기 나노 기공성 층 쪽으로 갈수록 층별로 기공 크기가 작아지는 기공 경사 구조를 갖는 2층 이상의 다층 구조를 가지도록 기공 크기를 순차적으로 줄일 수도 있다.

<73> 도 1은 본 발명에 따른 연료극 지지형 고체 산화물 연료 전지의 구조를 보여준다.

<74> 도 1에 의하면, 본 발명에 따른 연료극 지지형 고체 산화물 연료 전지는 다공성 연료극 (10), 전해질 박막 (20) 및 공기극 (30)을 포함하고, 상기 다공성 연료극 (10)은 다공성 연료극 지지체 (11) 및 나노 기공성 연료극 기능층 (13)을 포

함한다.

<75> 본 발명에서는 상기 다공성 연료극 (10) 위에 상기 전해질 박막, 예컨대, 두께가 약 2 마이크로, 바람직하게는 약 1 마이크로 이하인 박막 (20)을 결합 없이 치밀하게 형성하기 위하여, 상기 다공성 연료극 (10)의 하부에서부터 상기 전해질 박막 (20)에 이르기까지 기공 크기를 점진적으로 줄여 최종적으로 상기 전해질 박막 (20)과 접촉하는 면에서의 기공 크기를 상기 전해질 박막 (20)의 두께보다 작게 만드는 것이 바람직하다. 이 경우, 상기 다공성 연료극 (10)을 다층 구조로 만들고, 각 층의 기공 크기를 층별로 점차 줄여나갈 수 있다.

<76> 도 2는 종래의 벌크 공정을 이용하여 구현된 고체 산화물 연료 전지의 단면 구조를 나타낸다. 이 구조는 치밀한 전해질 (8YSZ)과 다공성 연료극 지지체 (NiO/8YSZ) 사이에 상기 연료극 지지체보다 기공률과 기공 크기가 축소된 연료극 기능층 (F.L.)이 삽입되어 있다. 도 3은 종래 기술에 따른 고체 산화물 연료 전지의 연료극 기능층의 환원 후의 표면 모습을 보여준다. 환원 후 형성된 기공과 입자 크기가 수 마이크로에 이르는 것을 알 수 있다. 하층인 상기 연료극 지지체보다 치밀해진 상기 연료극 기능층의 구조와 작아진 기공 크기는 전해질과의 열적, 기계적 및 구조적 정합성을 향상시켜 약 5 내지 10 마이크로 두께의 전해질 막을 안정하게 형성할 수 있게 한다. 하지만, 상기 연료극 기능층의 기공 크기는 1 마이크로를 초과하므로, 저온 작동을 위하여 2 마이크로, 바람직하게는 1 마이크로 이하의 두께를 가지는 전해질 박막을 형성하고자 할 때에는 위와 같은 통상의 방법으로 제조된 연료극 기판을 지지체로 사용할 수가 없다.

<77> 따라서, 두께가 2 마이크로, 바람직하게는 1 마이크로 이하인 치밀질 전해질 박막을 사용하기 위해서는, 전해질 박막이 입혀지는 면 (즉, 상기 연료극 기능층의 상면)이 마이크로 이하의 기공 크기 및 입자 크기와 평탄도를 가져야 한다.

<78> 이를 위하여 본 발명에서는 상기 다공성 연료극 지지체 (11) 위에 전해질 원료인 세라믹 (예컨대, YSZ)과 연료극 원료인 금속산화물 (예컨대, NiO)의 치밀질 복합 박막을 형성시키고, 이 복합 박막을 후열 처리하여 충분한 강도를 갖는 세라믹 골격을 형성한 다음, 상기 복합 박막 위에 전해질 박막 (20)을 형성한 후, 이 다층 구조물을 환원 처리하여, 상기 연료극 지지체 (11)와 상기 전해질 박막 (20) 사이에 상기 연료극 지지체 (11)의 기공 크기보다 작은 서브마이크론 크기의 나노 기공을 갖는, 세라믹과 금속의 복합체로 이루어진 나노 기공성 연료극 기능층 (13)을 형성한다.

- <79> 상기 세라믹 골격은 상기 복합 박막을 구성하는 세라믹 (예컨대, YSZ)이 서로 연결된 구조적 지지체로서, 상기 복합 박막을 충분한 온도 (예컨대, 1000 내지 1300℃)에서의 후열 처리에 의하여 충분한 강도를 가지게 되므로, 상기 환원 처리 시 금속 (예컨대, Ni)의 응집 내지 조대화가 방지된다.
- <80> 상기 연료극 기능층 (13)은 진공 증착에 의해 박막 형태로 입혀질 수 있으므로, 상기 연료극 기능층 (13)이 입혀지는 면은 표면 조도 (surface roughness)가 작은 것 (즉, 매끄러운 것)이 바람직하다. 따라서, 상기 연료극 기능층 (13)이 입혀지는 면의 표면 조도가 큰 경우 (즉, 거친 경우)에는, 상기 연료극 기능층의 저면에 접촉하도록 형성되며 상기 연료극 지지체 (11)의 기공 크기보다 작은 기공을 갖는 평탄화층 (도시되지 않음)을 더 포함할 수도 있다. 이러한 평탄화층은 연료극 원료 물질과 전해질 원료 물질의 복합 나노 분말을 스프레이법 또는 스�핀 코팅법에 의해 증착한 후 적절한 온도 (예컨대, 1000 내지 1300℃)에서 소결하여 얻을 수 있다. 다만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- <81> 이와 같이, 본 발명에 따른 연료극 지지형 고체 산화물 연료 전지는, 수 내지 수십 마이크론에 이르는 기공 크기 및 표면 조도를 갖는 상기 다공성 연료극 지지체 (11)에서 상층으로 갈수록 점진적으로 기공 크기 및 표면 조도가 작아지게 되고, 마침내 상기 나노 기공성 연료극 기능층 (13)의 상면에서는 기공 크기 및 표면 조도가 수백 나노미터 수준 이하로 제어되어, 상기 연료극 기능층 (13) 상부에 1 마이크론 이하의 치밀한 전해질 박막 (20)을 형성할 수 있게 된다. 여기서, 상기 연료극 기능층의 평균 기공 크기는 30 내지 300 nm인 것이 바람직하다. 또한, 상기 연료극 기능층의 평균 입자 크기는 30 내지 300 nm인 것이 바람직하다. 기공의 크기가 30 nm 이하인 경우 연료 및 산화제 등 기체의 도달이 원활하지 않고, 기공의 크기가 300 nm 이상의 경우 1 마이크론 이하의 전해질 박막을 형성할 때, 형성하는 것 자체가 어렵고, 형성이 되었다고 하더라도 추후 연료전지 운전 과정에서 열기계적 취약성을 피하기 어렵다. 상기 나노 기공성 연료극 기능층 (13)은 진공 증착에 의해 박막 형태로 형성되므로, 그 상부에 형성되는 전해질 박막 (20)과의 수축 부정합의 문제가 발생하지 않는다.
- <82> 또한, 본 발명에서는 상기 연료극 지지체 (11)와 상기 나노 기공성 연료극 기능층 (13)의 기공 크기 차이가 너무 큰 경우에는, 도 1에 도시된 바와 같이, 상기 연료극 지지체 (11)와 상기 연료극 기능층 (13) 사이에, 상기 연료극 지지체 (11)의 기공 크기보다 작고 상기 연료극 기능층 (13)의 기공 크기보다 큰 기공을

갖는 다공성 중간층 (15)을 적어도 한 층 더 포함시킬 수 있다. 상기 다공성 중간층 (15)은 스크린 프린팅법, 슬러리 코팅법, 정전 분무법 (electrostatic spray deposition), 가압 분무법 (pressurized spray deposition), 분무 열분해법 (spray pyrolysis) 등에 의하여 형성될 수 있다.

<83> 상기 다공성 중간층 (15)은 다공성 연료극 지지체와 동일한 재료, 즉 (1) 니켈 (Ni), 루테튬 (Ru), 팔라듐 (Pd), 로듐 (Rd), 백금 (Pt) 등의 금속 및 그 합금, (2) 상기 (1)의 금속 또는 그 합금과, YSZ (yttria stabilized zirconia) 또는 ScSZ (scandia stabilized zirconia)와 같은 도핑된 지르코니아, GDC (gadolinium doped ceria) 또는 SDC (samarium doped ceria)와 같은 도핑된 세리아 등의 SOFC 전해질 소재의 서멧 (cermet) 복합체, 및 (3) 루테튬 산화물로 구성된 군에서 선택되는 재료로 이루어진 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

<84> 본 발명에 따른 고체 산화물 연료 전지의 첫 번째 제조 방법은 (a) 전해질용 세라믹과 전극용 금속산화물의 복합 박막을 다공성 연료극 지지체 위에 형성시키는 단계, (b) 상기 복합 박막을 후열 처리하는 단계, (c) 후열 처리한 복합 박막 위에 전해질 박막을 형성시키는 단계, 및 (d) 상기 복합 박막을 환원 처리하여 나노 기공성 층을 형성시키는 단계를 포함한다.

<85> 상기 전해질 용 세라믹은 이트리아 안정화 지르코니아 (yttria stabilized zirconia; YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아 (scandia-stabilized zirconia; ScSZ), 가돌리아 도핑 세리아 (gadolinia-doped ceria; GDC), 사마리아 도핑 세리아 (samarium-doped ceria; SDC), 스트론튬 망간 도핑 란타늄 갈레이트 (strontium manganese-doped lanthanum galate; LSGM) 및 은 이트리아 도핑 비스무스 산화물 (silver yttria-doped bismuth oxide; YDB)로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것일 수 있고, 상기 전극용 금속산화물은 니켈, 루테튬, 팔라듐, 로듐, 백금 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택되는 금속의 산화물일 수 있다.

<86> 앞에서 설명한 바와 같이, 다공성 연료극 (10) 위에 2 마이크로 이하, 바람직하게는 1 마이크로 이하 두께의 전해질 박막 (20)을 형성시키는 경우에는, 구조적 안정성과 효과적인 전극 활성을 얻어내기 위해, 상기 전해질 박막 (20)과 접하는 연료극 기능층 (13)이 나노 기공성 구조를 가질 필요가 있다.

<87> 본 발명에서는 이를 위하여 상기 단계 (a)에서 다공성 연료극 지지체 위에 세라믹과 금속산화물을 진공 증착시켜 복합 박막을 형성시킨다.

<88> 예로서, 본 발명자들은 펄스 레이저 증착법 (pulsed-laser deposition; PLD)

으로 NiO-YSZ (환원 후 Ni 40 vol.%) 박막을 형성시키고, 이를 환원하여 나노 기공성 구조를 얻고자 하였다. 즉, NiO-YSZ 박막 중의 NiO를 Ni로 환원시켜 나노 기공성 구조와 전기 전도도를 함께 얻고자 하였다. 그러나, 도 4에 나타낸 바와 같이, 환원 시 Ni의 극심한 응집이 발생하였다. 이는 YSZ와 Ni이 나노 크기로 활성이 매우 높아 Ni 응집의 구동력이 매우 높고, YSZ는 Ni의 응집을 억제할 만큼 충분한 강도를 나타내지 못한 때문으로 판단되었다. 나아가, 도 5에 나타낸 바와 같이, 환원 온도와 Ni의 함량을 변화시켜도 Ni의 조대화를 막기는 어려웠고, 원하는 나노 기공성 구조도 얻어지지 않았다. 이 중 Ni의 조대화가 나타나지 않은 박막은 전기 전도성이 없었다.

<89>

이에, 본 발명자들은, Ni의 조대화 구동력을 감소시키고, YSZ의 연결도 및 강도를 높이기 위해 후열 처리를 실시하였다. 도 6은 PLD법으로 NiO-YSZ 박막을 증착한 후, 1000°C에서 후열 처리한 후의 미세 구조이고, 도 7은 상기 후열 처리하고, 이어서 600°C에서 5시간 동안 환원시킨 후의 미세 구조이다. 도 7에서 보는 바와 같이, 도 4에 나타낸 미세 구조와는 달리, 후열 처리를 한 후에 환원하면 Ni의 조대화가 발생하지 않았다. 또한, 진공 증착으로 박막을 형성하였음에도 주상 구조가 아닌 등방성의 미세 구조를 가짐을 확인할 수 있다. 이는 본 발명자들에 의해 새롭게 발견된 것으로서, 서로 섞이지 않는 2상 이상의 복합체를 함께 증착한 후 후열 처리를 하면 주상 구조가 아닌 등방성 구조를 가지는 것으로 판단된다.

<90>

도 8은 PLD법으로 NiO-YSZ 박막을 증착한 후, 후열 처리 온도를 변화시키면서 입성장을 일으킨 미세 구조를 나타낸 것이다. 후열 처리 온도가 상승함에 따라 입자 크기가 점차 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 이를 통하여 원하는 크기의 나노 기공을 가지는 고온 안정성 연료극 기능층을 얻을 수 있었다. 도 9는 도 8에 나타낸 각 시료를 600°C에서 5시간 환원한 후에 얻어진 나노 기공성 구조이다. 도 10은 연료극 지지체 위에 진공 증착한 NiO-YSZ 박막을 1000°C에서 후열 처리한 다음, 800°C에서 10시간 동안 환원한 후의 미세 구조를 보여준다. 도 10의 미세 구조는 도 9의 가장 왼쪽의 미세 구조의 경우보다 환원 온도가 높고 환원 시간이 긴 경우로서, Ni의 응집이 발생하였음을 관찰할 수 있다. 이러한 결과로부터, 후열 처리에 의해 세라믹 골격의 강도가 충분히 확보되지 않으면, 환원 온도를 올리거나 환원 시간을 증가시킬 경우 금속의 응집이 발생한다는 것이 확인되었다. 즉, 상대적으로 가혹한 환경 (높은 환원 및 작동 온도, 장시간 환원)에서 금속이 조대화하지 않고 세라믹-금속 나노 복합체가 구조적 안정성을 갖기 위해서는, 세라믹 골격이 충분한

강도를 갖도록 하는 온도에서 후열 처리를 하는 것이 필요하다. 또한, 후열 처리 온도가 1000℃와 같이 상대적으로 낮은 경우에는 입성장이 적어 더욱 미세한 구조가 얻어질 수 있으나, 이 경우 환원 온도 및 시간, 그리고 연료전지의 작동에서 600℃ 이하의 저온 작동으로 온도를 한정지을 필요성이 있다. 즉, 이와 같은 제한 조건을 만족시키는 범위에서 후열 처리 온도 및 환원, 작동 온도를 조절하여 나노 다공성 구조의 자유도를 얻어낼 수 있다. 이러한 관점에서, 상기 후열 처리 온도는 1000 내지 1300℃, 바람직하게는 1100 내지 1300℃에서 이루어지는 것이 바람직하다. 1300℃를 넘는 온도에서의 후열 처리는 입성장이 500 nm 이상으로 일어나고, 그에 따라 기공 크기도 증가하게 되므로, 상부에 1 마이크로 이하의 전해질막을 형성하기는 어려울 것으로 예상된다.

<91> 또한, 1200℃ 이상에서 열처리 한 경우에는 환원이 400 내지 800℃에서 수행 되어도 나노 복합체의 구조가 안정할 것으로 예상되고, 1100℃ 이하에서 열처리 한 경우에는 환원 온도가 400 내지 650℃ 범위인 경우에도 안정할 것으로 예상된다.

<92> 이상에서는 펄스 레이저 증착법 (pulsed-laser deposition; PLD)을 이용하여 연료극 기능층을 진공 증착한 결과에 대하여 설명하였으나, 상기 (a) 단계에서는 펄스 레이저 증착법 이외에도, 예컨대, 화학 기상 증착법 (chemical vapor deposition; CVD)을 사용할 수도 있고, 전자빔 증착법 (e-beam evaporation), 열 증발법 (thermal evaporation), 스퍼터링법 등과 같은 물리 기상 증착법 (physical vapor deposition; PVD)을 이용할 수도 있다.

<93> 또한 본 발명에 따른 고체 산화물 연료 전지의 첫 번째 제조 방법은 상기 단계 (a) 이전에 다공성 연료극 지지체 (11) 위에 전해질용 세라믹 나노 분말과 전극용 금속산화물 나노 분말이 균일하게 분산되어 있는 복합 나노 분말 슬러리를 도포하고 건조 및 소결시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

<94> 이 경우 본 발명에 따른 고체 산화물 연료 전지는 다공성 연료극 지지체 (11)와 나노 기공성 연료극 기능층 (13) 사이에, 다공성 연료극 지지체 (11)와 나노 기공성 연료극 기능층 (13)의 기공의 중간 정도의 기공 크기를 갖는 다공성 중간층 (15)을 더 포함하게 되고, 이에 의하여 연료 기체의 유입을 더 용이하게 할 수 있어서 박막연료전지의 성능과 신뢰성을 더욱 향상시킬 수 있다.

<95> 상기 단계 (c)에서 전해질 박막은 화학 기상 증착법 (chemical vapor deposition; CVD), 또는 펄스 레이저 증착법 (pulsed-Laser Deposition; PLD), 전자빔 증착법 (e-beam evaporation), 열 증발법 (thermal evaporation), 스퍼터링법

과 같은 물리 기상 증착법 (physical Vapor Deposition; PVD) 등의 진공 증착법에 의하여 형성시킬 수 있다. 또한 전해질 산화물 전구체를 용해시킨 전해질 염 용액을 정전 분무법, 가압 분무법 또는 분무 열분해법 등의 분무법, 스핀 코팅법 또는 딥핑법으로 도포하고 소결 (열처리)하여 형성시킬 수도 있다.

<96> 본 발명에 따른 고체 산화물 연료 전지의 첫 번째 방법은 상기 단계 (c)의 이후에 전해질 박막의 상부에 공기극을 형성시켜 단전지 구조를 완성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

<97> 본 발명에 따른 고체 산화물 연료 전지의 두 번째 제조 방법은 (a) 전해질용 세라믹 나노 분말과 금속산화물의 나노 분말이 분산되어 있는 복합 나노 분말 슬러리를 다공성 연료극 지지체 위에 도포하고 건조시켜 세라믹과 금속산화물의 도포막을 형성시키는 단계, (b) 상기 도포막을 소결시키는 단계, 및 (c) 상기 도포막 위에 전해질 박막을 형성시키는 단계를 포함한다.

<98> 상기 다공성 연료극 지지체는 통상의 벌크 공정으로 제조된 것으로서 수 마이크로 크기의 기공을 갖는 것이다.

<99> 단계 (a)에서는 상기 다공성 연료극 지지체 위에 전해질용 세라믹 나노 분말과 전극용 금속산화물 나노 분말이 균일하게 분산되어 있는 복합 나노 분말 슬러리의 도포막을 형성시키고 건조시킨다. 상기 도포막은 소결 후 환원 과정을 거치게 되면 수십 내지 수백 나노미터 크기의 기공을 갖는 나노 기공성 층을 형성한다.

<100> 상기 복합 나노 분말 슬러리는 알코올, 예를 들면 에탄올, 또는 아세틸아세톤 등의 용매에 전해질용 세라믹, 예컨대 YSZ 또는 GDC의 나노 분말과, 전극용 금속산화물, 예컨대 NiO의 나노 분말이 균일하게 분산되어 있는 분산액 또는 콜로이드 용액이다.

<101> 종래의 벌크 공정에 의하여 연료극 기능성 층을 제조하는 경우에는, YSZ와 NiO를 기계적으로 혼합하여 얻은 분말을 사용하여 슬러리를 만들고, 이를 스크린 인쇄법으로 연료극 지지체 위에 도포하였다. 그러나, 기계적인 혼합에 의하여 얻은 분말은 YSZ의 밀도 (5.6 내지 6.0 g/cm³)와 NiO의 밀도 (7.4 g/cm³) 차이로 인하여 슬러리 제조 과정에서 YSZ와 NiO가 분리되는 문제가 있다.

<102> 따라서, 본 발명에서는 전극용 금속산화물과 전해질용 세라믹이 혼합된 복합 나노 분말의 분산성을 향상시키고 다성분계 재료 (예컨대, NiO와 YSZ)를 합성하기 위하여, 산화제와 연료 (예컨대, 글리신)를 이용하는 자발 연소 합성법 (self-sustaining combustion synthesis), 또는 글리신-나이트레이트 법 (glycine-

nitrate process; GNP)으로 전해질용의 이온 전도성 세라믹 (예컨대, YSZ)과 전극용 금속산화물 (예컨대, NiO)을 합성하여 복합 분말을 제조하는 것이 바람직하다. 이렇게 제조한 복합 분말을 super apex mill과 같은 고에너지 밀로 분쇄하여 상기 복합 나노 분말을 얻는다.

<103> 복합 나노 분말은 수십 내지 수백 나노미터 수준의 크기를 가지므로 활성이 매우 커서 서로 응집하려는 경향이 강하다. 따라서, 이들 복합 나노 분말을 용매 내에 균일하게 분산시키는 것이 중요하다. 본 발명에서는 분산제로서 polyvinylbutyral (PVB), polyvinylpyrrolidone (PVP) 등과 같은 폴리머를 사용하여 매우 우수한 분산도를 달성할 수 있었다.

<104> 상기 복합 나노 분말 슬러리는 정전 분무법 (electrostatic spray deposition; ESD), 가압 분무법 (pressurized spray deposition; PSD), 분무 열분해법 (spray pyrolysis)과 같은 분무법 및 스프인 코팅법 및 딥핑법 (dipping)으로 구성된 군에서 선택되는 한 가지 이상의 방법으로 도포될 수 있다.

<105> 상기 전해질 용 세라믹은 이트리아 안정화 지르코니아 (yttria stabilized zirconia; YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아 (scandia-stabilized zirconia; ScSZ), 가돌리아 도핑 세리아 (gadolia-doped ceria; GDC), 사마리아 도핑 세리아 (samaria-doped ceria; SDC), 스트론튬 망간 도핑 란타넘 갈레이트 (strontium manganese-doped lanthanum galate; LSGM) 및 은 이트리아 도핑 비스무스 산화물 (silver yttria-doped bismuth oxide; YDB)로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것일 수 있고, 상기 전극용 금속산화물은 니켈 (Ni), 루테튬 (Ru), 팔라듐 (Pd), 로듐 (Rd), 백금 (Pt) 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택되는 금속의 산화물일 수 있다.

<106> 상기 단계 (b)에서는 복합 나노 분말 슬러리의 도포막을 소결하는데, 소결에 의하여 상기 세라믹은 서로 연결되어 구조적 지지체로서의 골격 (skeleton)을 형성하게 된다. 이때 상기 도포막을 충분한 온도, 예컨대, 1000 내지 1300°C에서 소결하여 상기 세라믹 골격이 충분한 강도를 갖도록 하면 이후의 환원 과정에서 상기 금속의 응집 내지 조대화를 방지할 수 있다.

<107> 상기 단계 (c)에서 전해질 박막은 화학 기상 증착법 (chemical vapor deposition; CVD), 또는 펄스 레이저 증착법 (pulsed-Laser Deposition; PLD), 전자빔 증착법 (e-beam evaporation), 열 증발법 (thermal evaporation), 스퍼터링법과 같은 물리 기상 증착법 (physical Vapor Deposition; PVD) 등의 진공 증착법에

의하여 형성시킬 수 있다. 다만, 진공 증착법으로 전해질 박막을 형성시키는 경우에는, 주상 구조로 인한 마이크로 핀홀을 방지하기 위하여 전해질 박막 상부에 추가적인 슬 스펀 공정이 필요할 수도 있다.

<108> 상기 단계 (c)에서는 1종 이상의 금속산화물 전구체를 용해시킨 전해질용 염 용액을 준비하고, 이 전해질 용 용액을 상기 복합 나노 분말 슬러리 도포막 위에 정전 분무법, 가압 분무법 또는 분무 열분해법 등의 분무법, 스펀 코팅법 또는 딥핑법에 의하여 도포하고 소결 (열처리)하여 전해질 박막을 형성시킬 수도 있다. 이를 위한 구체적인 절차는 대한민국 특허출원 제 2008-100491호에 설명되어 있다.

<109> 본 발명에 따른 고체 산화물 연료 전지의 두 번째 방법은 상기 단계 (c)의 이후에 전해질 박막의 상부에 공기극을 형성시켜 단전지 구조를 완성하고, 연료극을 환원하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 환원에 의하여 최종적으로 얻어지는 나노 기공성 층은 전해질용 세라믹과, 전극용 금속산화물의 환원으로 생성되는 금속의 서멧 (cermet) 복합체를 포함하게 된다.

<110> 본 발명에 이어서, 상기 나노 기공성 층은 단층 구조를 가질 수도 있지만, 상기 전해질 박막 쪽으로 갈수록 층별로 기공 크기가 작아지는 2층 이상의 다층 구조를 가질 수도 있다. 상기 나노 기공성 층이 다층 구조를 가질 때 기공 크기는 소결 온도와, 상기 금속산화물 나노 분말의 크기 및 양 등을 조절함으로써 조절될 수 있다.

<111> 상기 다공성 연료극 지지체는 단층 구조를 가질 수도 있지만, 상기 나노 기공성 층 쪽으로 갈수록 층별로 기공 크기가 작아지는 2층 이상의 다층 구조를 가지도록 하여 기공 크기를 순차적으로 줄일 수도 있다.

<112> 이와 같이, 본 발명에 따른 SOFC는, 수 내지 수십 마이크론에 이르는 기공 크기 및 표면 조도를 갖는 상기 다공성 연료극 지지체에서 상층으로 갈수록 점진적으로 기공 크기 및 표면 조도가 작아지게 되고, 마침내 상기 나노 기공성 층의 상면에서는 기공 크기 및 표면 조도가 수백 나노미터 수준 이하로 제어되어, 상기 나노 기공성 층 상부에 2 마이크론 이하, 바람직하게는 1 마이크론 이하의 치밀한 전해질 박막을 형성할 수 있게 된다.

<113> 특히, 단계 (a)에서 사용하는 복합 나노 분말 슬러리 내의 세라믹과 금속산화물 나노 분말이 다공성 연료극 지지체의 거친 표면을 메우게 되므로, 상기 나노 기공성 층의 상면은 매우 매끄럽게 형성될 수 있다. 도 11은 다공성 연료극 지지체 위에 복합 나노 분말 슬러리를 도포하고 소결한 시편의 단면 구조를 보여주는데,

다공성 연료극 지지체의 거친 표면이 잘 메워진 것을 관찰할 수 있다. 여기서, 상기 치밀질 전해질 박막과 접하는 나노 기공성 층 표면에서의 평균 기공 크기는 20 내지 500 nm인 것이 바람직하다. 또한, 상기 나노 기공성 층의 평균 입자 크기는 20 내지 500 nm인 것이 바람직하다. 기공 크기가 20 nm 미만인 경우 연료, 산화제 등 기체의 도달이 원활하지 않고, 기공 크기가 500 nm를 초과하는 경우 2 마이크로 이하, 바람직하게는 1 마이크로 이하의 전해질 박막을 형성할 때 박막 형성 자체가 어렵고, 박막이 형성되더라도 추후 연료 전지 운전 과정에서 열적 기계적 취약성을 피하기 어렵다. 또한, 상기 복합 나노 분말 슬러리 내의 세라믹 및 금속산화물 나노 분말로 인하여 수축력에 저항성이 크고 치밀질 전해질 박막과의 계면 접착력이 향상되므로, 치밀질 전해질 박막과의 수축 부정합의 문제가 발생하지 않는다.

<114> **실시예**

<115> 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 그러나, 실시예는 본 발명의 예시에 불과할 뿐 본 발명의 범위가 실시예의 범위로 한정되는 것은 아니다.

<116> **실시예 1: 분말 공정으로 제작한 다공성 연료극 지지체와, 상기 다공성 연료극 지지체 상에 진공 증착법으로 형성한 다공성 연료극 기능층을 포함하는 SOFC의 제작 (2단 연료극 기공 경사 구조)**

<117> 분말 공정을 이용하여 제작한 NiO-YSZ 태입을 적층하고, 1300°C에서 4시간 동안 소결하여 다공성 연료극 지지체를 제조하였다.

<118> 그 다음, 상기 연료극 지지체의 온도를 700°C로 고정하고, 산소 공정압 50 mtorr에서 NiO-YSZ 타겟을 펄스 레이저 증착법(PLD)으로 상기 연료극 지지체 상에 약 2 마이크로 두께로 증착시켰다.

<119> 그 다음, 증착된 NiO-YSZ 박막을 1200°C에서 후열 처리하였다. 후열 처리는 YSZ간의 결합력을 강화하여 환원 시에 Ni 금속이 조대화하는 것을 방지한다. 이 과정에서 입자 크기가 초기의 약 2 내지 3 nm에서 100 nm 수준으로 성장하였다. 도 12는 후열 처리한 NiO-YSZ 박막 표면의 미세 구조를, 도 13은 후열 처리하고, 이어서 환원한 후의 Ni-YSZ 박막 표면의 미세 구조를 나타낸 것이다. **도 13**은 환원 후에 NiO-YSZ 박막 표면에 100 nm 수준의 매우 작은 기공이 균일하게 형성된 것을 보여준다. 실제 SOFC 제작 공정에서는 PLD법으로 NiO-YSZ 박막을 증착하고, 이 박막 위에 전해질을 형성한 이후에 환원 공정을 실시하지만, 여기서는 환원 후의 연료극 기능층의 표면을 관찰하기 위하여 전해질 형성 전에 환원 공정을 실시하고, 그 결

과를 도 13에 나타낸 것이다.

<120> 도 14 및 15는 PLD법으로 NiO-YSZ 박막을 증착하고, 이 박막 위에 YSZ 전해질 박막을 1 마이크로미터 두께로 형성시키고 환원한 후의 구조의 단면 (도 14) 및 표면 (도 15) 사진이다. 도 14는 연료극 기능층의 기공 크기가 위로 갈수록 층별로 점점 작아지는 기공 경사 구조가 잘 형성된 것과, 상층의 전해질 박막이 파괴나 균열 발생 등의 손상 없이 치밀하게 유지된 것을, 도 15는 1 마이크로미터 두께의 전해질 박막이 치밀하게 형성되었다는 것을 각각 보여준다.

<121> 도 14 및 15에 나타낸 구조체를 사용한 SOFC (실시에 1)와, 나노 기공성 연료극 중간층(interlayer)이 없는 전해질 박막을 사용한 SOFC (비교예 1)를 각각 제작하고, 개회로 전압 (open circuit voltage, OCV)의 발현을 측정하여, 그 결과도 도 16에 나타내었다. 도 16은 본 발명의 실시예 1에 따른 SOFC에서는 1 V가 넘는 OCV 값이 발현되었으나, 비교예 1에 따른 SOFC에서는 전해질 박막이 파괴되어 OCV가 발현되지 않음을 알 수 있다. 도 17은 본 발명의 실시예 1에 따른 SOFC의 OCV 측정 후 단전지의 단면 미세 구조를, 도 18은 비교예 1에 따른 SOFC의 OCV 측정 후 단전지의 단면 미세 구조를 각각 나타낸 것이다. 비교예 1에 따른 SOFC에서는 도 18에 나타난 것과 같은 다량의 결함 (전해질 파괴)이 발생하여 전해질 박막 단전지가 구현되지 않았다는 것을 보여준다.

<122> **실시에 2: 분말 공정으로 제작한 2단 경사 구조의 다공성 연료극 지지체 상에 진공 증착법으로 형성한 연료극 기능층을 포함하는 박막 SOFC 제작 (3단 연료극 기공 경사 구조) 및 성능 평가**

<123> 기존의 분말 공정에 따라 NiO-YSZ 복합체 분말을 가압 성형한 후 가소결한 다음, 분말 공정으로 형성시킨 층에 비하여 기공 크기가 작은 층을 스크린 프린팅 방법으로 형성시키고 1400°C에서 3시간 동안 소결하여 2단 기공 경사 구조의 다공성 연료극 지지체를 제조하였다.

<124> 그 다음, 상기 2단 기공 경사 구조의 연료극 지지체의 온도를 700°C로 고정하고, 산소 공정압 50 mtorr에서 NiO-YSZ 타겟을 이용하여 펄스 레이저 증착법 (PLD)으로 약 4-6 마이크로미터 두께로 NiO-YSZ 박막을 증착하고, 1200°C에서 후열 처리하였다.

<125> 그 다음, 후열 처리한 상기 NiO-YSZ 박막이 상부에 형성된 2단 경사 구조 연료극 지지체의 온도를 700°C로 고정하고, 상기 NiO-YSZ 박막 위에, 산소 공정압 50 mtorr에서 YSZ 타겟을 펄스 레이저 증착법으로 1 마이크로미터 이하의 두께로 증착시켜

전해질 박막을 형성시키고, 이어서 온도를 700°C로 고정하고, 반응 억제층으로서 GDC를 펄스 레이저 증착법으로 산소 공정압 50 mtorr에서 200 nm 두께로 증착한 다음, 공기극으로서 상온에서 100 mtorr의 산소 공정압에서 LSC를 펄스 레이저 증착법으로 1 마이크론의 두께로 증착시키고, 650°C에서 후열 처리하여 SOFC 단전지를 구성하였다.

<126> 도 19는 단전지 출력 성능 테스트 이후 단전지의 단면 사진이다. 별도로 연료극 지지체의 평탄화 작업을 거치지 않았으므로 도 21과는 달리 기판 굴곡에 따라 단전지 구성요소들이 굴곡이 약간 저 있는 것을 관찰할 수 있고, 1 마이크론 이하의 전해질 박막이 나노 기공성 연료극 기능층 위에 형성되어 있는 것을 관찰할 수 있다.

<127> 도 20 및 21은 상기 방법으로 제작한 단전지의 출력 성능과 600 - 350°C에서의 열사이클 특성을 각각 나타낸 것이다. 도 20은 본 발명의 SOFC 단전지가 동일한 연료극 지지체 및 공기극을 포함하지만, 연료극 기능층은 없는, 약 8 마이크론 두께의 전해질을 가지는 단전지에 비하여 저온에서의 출력 성능이 훨씬 향상된 것을 보여주며, 도 21은 본 발명의 SOFC 단전지에서는 30회 이상의 열사이클 이후에도 OCV 등의 출력 성능이 회복된 것을 보여준다. 이와 같은 열-기계적 성능의 향상은 1 마이크론 이하의 박막 전해질을 갖는 SOFC에서 현재까지 보고된 적이 없다.

<128> **실시예 3: 분말 공정으로 제작한 2단 경사 구조의 다공성 연료극 지지체에 복합 나노 분말 슬러리 스핀 코팅법으로 형성한 연료극 기능층과, 상기 연료극 기능층 위에 진공 증착법으로 형성한 추가 연료극 기능층을 포함하는 박막 SOFC 제작 (4단 연료극 기공 경사 구조) 및 성능 평가**

<129> 실시예 2에서와 동일한 방법으로 2단 기공 경사 구조의 다공성 연료극 지지체를 제조하였다.

<130> 전해질용 세라믹과 전극용 금속산화물 나노 분말이 분산되어 있는 복합 나노 분말 슬러리 제조에 사용하기 위한 복합 나노 분말은 다음과 같은 방법으로 제조하였다.

<131> NiO, Y₂O₃ 및 ZrO₂의 원료로서의 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O (JUNSEI Co. 제품), Y(NO₃)₃ · 6H₂O (ALDRICH Co. 제품) 및 N₂O₇Zr · xH₂O (ACROS Co. 제품)를 glycine-nitrate process (GNP)의 산화제로서 사용하고, 연료로서 glycine (H₂NCH₂COOH) (DAEJUNG CHEMICAL Co. 제품)을 사용하였다. NiO/YSZ 중량 비율을 56/44로 조절하고, YSZ는

Y_2O_3 이 8 mol%로 고용된 지르코니아가 되도록 하였다. 3000 ml 비이커에 증류수 1500 ml를 넣은 후 상기 산화제를 차례로 녹이고 계속 교반하면서 용해 상태를 확인하였다. 환원 후의 Ni의 함량이 40 vol%가 되도록 하는 비율의 Ni/YSZ 분말이 얻어지도록 금속 질산염의 양을 조절하고, 500 ml 비이커에 나눠 담아 증류수가 완전히 제거될 때까지 400°C로 가열하여 자연 발화하도록 하였다. 증류수가 완전히 제거되면 금속 질산염과 결합한 글리신이 자연 발화하여 N_2 , CO_2 및 H_2O 가 생성되면서 매우 높은 열이 발생하여 금속산화물을 생성시킨다. 반응이 끝난 후에 생성물에 잔류하는 탄소나 질산염을 제거하기 위해 6시간 동안 dry milling한 다음, 600°C에서 5시간 동안 하소하였다. 하소한 분말을 나노 크기의 입자로 만들기 위하여 Super Apex Milling (UAM-015)으로 20분 동안 4975 rpm으로 밀링하여 분말의 평균 입경을 약 200 nm로 줄이고, 분말의 분산성을 향상시키기 위해 PVP (분자량: 10,000)를 분말에 대하여 5 wt% 첨가하였다.

<132> 도 22의 (a) 내지 (d)는 상기 금속산화물 나노 분말의 제조 과정 중 각 단계에서의 주사전자현미경 (SEM) 사진이다. 도 22의 (a)는 GNP법으로 합성된 직후의 이미지이고, 도 22의 (b)는 6시간 동안 건식 밀링한 후의 이미지이고, 도 22의 (c)는 600°C에서 5시간 동안 하소한 후의 이미지이고, 도 22의 (d)는 고에너지 밀로 20분 동안 밀링한 후의 이미지이다.

<133> 부피비 1:1의 에탄올 (ethanol):아세틸아세톤 (acetylacetone) 혼합물에 앞서 설명한 방법으로 얻은 NiO-YSZ 복합 나노 분말을 5 vol%로 혼합하여 복합 나노 분말 슬러리를 제조하고, 슬러리에 점도를 부여하기 위하여 슬러리의 총중량에 대하여 10 wt%에 해당하는 polyvinylbutyral B29 (PVB, 분자량=50,000-80,000)을 첨가하여 최종적으로 복합 나노 분말 슬러리를 완성하였다. 기판에 도포하기 전 1시간 동안 초음파 (ultrasonic) 처리하여 추가적으로 균일하게 분산시켰다.

<134> 상기 다공성 연료극 지지체 위에 앞에서 제조한 NiO-YSZ 복합 나노 분말 슬러리를 스핀 코팅으로 도포하였다. 도포 후 200°C에서 2시간 건조시킨 후, 1200°C에서 2시간 동안 소결하여 나노 기공성 연료극 기능층을 형성시켰다. 도 23의 (a) 및 (b)는 첫 번째 나노 기공성 연료극 기능층이 형성된 소결체의 단면 및 표면 미세 구조이다. 스핀층의 두께는 1회 코팅으로 2 마이크로론이 얻어지며, 2-4 마이크로론의 범위가 되도록 하였다. 코팅 시간은 50초, 회전속도는 2500 rpm이었다.

<135> 그 다음, 상기 스핀 코팅층 위에 상기 실시예 1 및 2에 설명된 것과 동일한

방법으로 펄스 레이저 증착법 (PLD)으로 추가 나노 기공성 연료극 기능층을 약 2-4 마이크로미터 두께로 형성시켜, 4단 기공 경사 구조의 다공성 연료극을 얻었다.

<136> 그 다음, 얻어진 4단 경사 구조의 연료극의 추가 나노 기공성 연료극 기능층 위에 상기 실시예 2에 설명된 것과 동일한 방법으로 전해질 박막, 반응 억제층 및 공기극을 형성시켜 SOFC 단전지를 구성하였다.

<137> 도 24는 스크린 프린팅법, 스핀 코팅법 및 펄스 레이저 증착법을 차례로 이용하여 제작한 4단 기공 경사 구조의 다공성 연료극을 환원시킨 후의 단면 미세 구조이다. 도 24는 마이크로미터 크기, 200-300 nm 크기, 100 nm 정도 크기의 기공 구조가 순차적으로 나타나는 것을 보여준다. 도 25는 도 24에 나타낸 4단 기공 경사 구조의 다공성 연료극 위에 전해질 박막, 반응 억제층 및 공기극을 형성한 후 단전지 성능을 실험한 후의 단면 구조로서, 두께 1 마이크로미터 이하의 치밀 전해질 박막이 잘 형성되어 있는 것을 볼 수 있다.

<138> 도 26은 상기 4단 기공 경사 구조의 다공성 연료극을 사용하여 제작한 박막 SOFC 단전지의 성능 평가 결과를 나타낸 것으로서, 600°C에서 OCV 값이 약 1.1 V, 최대 출력 밀도가 약 800 mW/cm²으로 전지의 성능이 매우 우수하다는 것을 보여준다.

<139> **실시예 4: 복합 나노 분말 슬러리의 정전 분무 증착 (Electro-Spray Deposition: ESD)에 의한 나노 기공성 층의 형성**

<140> 실시예 2에서와 동일한 방법으로 2단 기공 경사 구조의 다공성 연료극 지지체를 제조하였다.

<141> 상기 실시예 3에 설명된 방법으로 제조한 NiO-YSZ 복합 나노 분말을 부피비 1:1의 에탄올 (ethanol):아세틸아세톤 (acetylacetone) 혼합물에 1 wt%로 혼합하여 복합 나노 분말 슬러리를 제조하고, 1시간 동안 초음파 (ultrasonic) 처리하여 균일하게 분산시켰다.

<142> 상기 다공성 연료극 지지체의 표면 온도를 100°C로 상승시키고, 다공성 연료극 지지체 위에 상기 NiO-YSZ 복합 나노 분말 슬러리를 정전 분무 증착법 (ESD)으로 증착시켰다.

<143> 도 27은 분말 공정으로 제작한 2단 경사 구조의 다공성 연료극 지지체 위에 NiO-YSZ 복합 나노 분말 슬러리를 스프레이 증착하여 나노 기공성 층을 형성시키고, 1200°C에서 1시간 동안 소결한 시편의 단면 (a) 및 표면 (b) 이미지를 각각 나타낸 것이다. 도 27의 (a)는 스크린 프린팅(S/P)으로 형성된 연료극 기능층 위에

나노 기공성 층이 형성된 것을 보여준다.

<144> 또한, 도 28은 도 27의 시편을 환원시킨 후의 단면 (a) 및 표면 (b) 이미지로서, 환원 후에 나노 크기의 기공이 매우 균일한 분포로 형성되어 있음을 확인할 수 있다.

<145> 그러나 복합 나노 분말 슬러리의 정전 분무 증착법 (ESD)만으로 연료극 기능층을 형성한 경우에는 도 28의 (b)에 나타낸 표면을 갖게 되는데, 이러한 표면 상태는 1 마이크론의 전해질 박막을 형성하기에 충분한 정도의 기능층의 기공 크기, 밀도 등을 나타내지 못하고, 또한 진공 증착으로 형성한 나노 기능층이 없이는 그 상부에 두께 1 마이크론 이하의 전해질 박막을 형성시키기가 어렵다. 따라서, 복합 나노 분말 슬러리의 스프레이로 이루어진 나노 다공성 기능층 상부에는 상기 실시예 3에서와 같이 박막 공정으로 추가 나노 다공성 기능층을 증착시키고 후열 처리하여 구조를 안정화시킨 나노 복합체로 이루어진 연료극 기능층을 형성시키는 것이 바람직할 수 있다.

<146> 대안으로서, 박막 공정에 의한 추가 나노 다공성 기능층을 증착 없이, 복합 나노 분말 슬러리의 스프레이 증착에 의하여 형성한 나노 기공성 층 위에 대한민국 특허출원 제2008-1000491호에 설명되어 있는 방법에 따라 기공 경사 구조 전해질을 형성시킴으로써, 다공성 표면 구조의 문제점을 극복할 수도 있다.

<147> **실시예 5: 복합 나노 분말 슬러리의 스핀 코팅에 의한 나노 기공성 층의 형성**

<148> 상기 실시예 3에 설명한 방법으로 제조한 NiO-YSZ 복합 나노 분말 슬러리를 상기 실시예 2에 설명된 방법으로 제작한 2단 경사 구조의 다공성 연료극 지지체 위에 스핀 코팅법으로 도포하였다. 도포 후 200℃에서 2시간 건조시키고, 1200℃에서 2시간 동안 소결하여 나노 기공성 연료극 기능층을 형성시켰다.

<149> 도 23은 소결체의 단면 (a) 및 표면 (b) 미세 구조이다. 스핀층의 두께는 1 회 코팅으로 2 마이크론이 얻어지며, 2-4 마이크론의 범위가 되도록 하였다. 코팅 시간은 50초, 회전속도는 2500 rpm이었다. 도 11은 이 방법으로 표면 조도가 평탄화된 다공성 지지체의 사진이다.

<150> 그러나 복합 나노 분말 슬러리의 스핀 코팅만으로 연료극 기능층을 형성한 경우에는 도 23의 (b)에 나타낸 표면을 갖게 되는데, 이러한 표면 상태는 1 마이크론의 전해질 박막을 형성하기에 충분한 정도의 기능층의 기공 크기, 밀도 등을 나타내지 못하고, 또한 진공 증착으로 형성한 나노 기능층이 없이는 그 상부에 두께

1 마이크론 이하의 전해질 박막을 형성시키기가 어렵다. 따라서, 복합 나노 분말 슬러리의 스프레이로 이루어진 나노 다공성 기능층 상부에는 상기 실시예 3에서와 같이 박막 공정으로 추가 나노 다공성 기능층을 증착시키고 후열 처리하여 구조를 안정화시킨 나노 복합체로 이루어진 연료극 기능층을 형성시키는 것이 바람직할 수 있다.

<151>

대안으로서, 박막 공정에 의한 추가 나노 다공성 기능층을 증착 없이, 복합 나노 분말 슬러리의 스프레이 증착에 의하여 형성한 나노 기공성 층 위에 대한민국 특허출원 제2008-1000491호에 설명되어 있는 방법에 따라 기공 경사 구조 전해질을 형성시킴으로써, 다공성 표면 구조의 문제점을 극복할 수도 있다.

【청구의 범위】**【청구항 1】**

다공성 연료극 지지체, 전해질 박막 및 상기 다공성 연료극 지지체와 전해질 박막 사이에 배치되어 있는 나노 기공성 층을 포함하고,

상기 전해질 박막과 접촉하는 면의 상기 나노 기공성 층의 기공 크기는 상기 다공성 연료극 지지체의 기공 크기 및 전해질 박막의 두께보다 작은 것인

연료극 지지형 고체 산화물 연료 전지.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 나노 기공성 층은 전해질용 세라믹과 금속의 서멧 복합체를 포함하는 것인 연료극 지지형 고체 산화물 연료 전지.

【청구항 3】

제2항에 있어서, 상기 전해질용 세라믹은 이트리아 안정화 지르코니아, 스칸디아 안정화 지르코니아, 가돌리아 도핑 세리아, 사마리아 도핑 세리아, 스트론튬 망간 도핑 란타넘 갈레이트 및 은 이트리아 도핑 비스무스 산화물로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것인 연료극 지지형 고체 산화물 연료 전지.

【청구항 4】

제2항에 있어서, 상기 금속은 니켈, 루테튬, 팔라듐, 로듐, 백금 및 이들의 합금으로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것인 연료극 지지형 고체 산화물 연료 전지.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 전해질 박막은 이트리아 안정화 지르코니아, 스칸디아 안정화 지르코니아, 가돌리아 도핑 세리아, 사마리아 도핑 세리아, 스트론튬 망간 도핑 란타넘 갈레이트 및 은 이트리아 도핑 비스무스 산화물로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것인 연료극 지지형 고체 산화물 연료 전지.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 다공성 연료극 지지체는 (1) 니켈, 루테튬, 팔라듐, 로듐, 백금 및 그 합금, (2) 상기 (1)의 금속 또는 그 합금과, 이트리아 안정화 지르코니아, 스칸디아 안정화 지르코니아, 가돌리아 도핑 세리아 또는 사마리아 도핑 세리아의 서멧 (cermet) 복합체, 및 (3) 루테튬 산화물로 구성된 군에서 선택되는 재료로 이루어진 것인 연료극 지지형 고체 산화물 연료 전지.

【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 다공성 연료극 지지체는 단층 구조를 가지거나, 또는 상기 나노 기공성 층 쪽으로 갈수록 기공 크기가 순차적으로 작아지는 기공 경사 구조를 갖는 2층 이상으로 이루어진 다층 구조를 갖는 것인 연료극 지지형 고체 산화물 연료 전지. 고체 산화물 연료 전지.

【청구항 8】

제1항에 있어서, 상기 나노 기공성 층은 단층 구조를 가지거나, 또는 전해질 박막 쪽으로 갈수록 기공 크기가 순차적으로 작아지는 기공 경사 구조를 갖는 2층 이상으로 이루어진 다층 구조를 갖는 것인 연료극 지지형 고체 산화물 연료 전지.

【청구항 9】

제2항에 있어서, 상기 전해질용 세라믹은 서로 연결되어 구조적 지지체로서의 골격을 형성함으로써 금속의 응집을 방지하는 역할을 하는 것인 연료극 지지형 고체 산화물 연료 전지.

【청구항 10】

제1항에 있어서, 상기 나노 기공성 층의 평균 기공 크기는 30 내지 300 nm이고, 상기 전해질 박막의 두께는 2 μm 이하인 연료극 지지형 고체 산화물 연료 전지.

【청구항 11】

제1항에 있어서, 상기 나노 기공성 층의 평균 입자 크기는 30 내지 300 nm인 연료극 지지형 고체 산화물 연료 전지.

【청구항 12】

제1항에 있어서, 상기 연료극 지지체와 나노 기공성 층 사이에 배치되어 있고, 상기 연료극 지지체의 기공보다 작고 상기 나노 기공성 층의 기공보다 큰 기공을 갖는 다공성 중간층을 더 포함하는 것인 연료극 지지형 고체 산화물 연료 전지.

【청구항 13】

(a) 전해질용 세라믹과 전극용 금속산화물의 복합 박막을 다공성 연료극 지지체 위에 형성시키는 단계,
 (b) 상기 복합 박막을 후열 처리하는 단계,
 (c) 후열 처리한 복합 박막 위에 전해질 박막을 형성시키는 단계, 및
 (d) 상기 복합 박막을 환원 처리하여 나노 기공성 층을 형성시키는 단계를 포함하는, 제1항에 따른 연료극 지지형 고체 산화물 연료 전지의 제조 방법.

【청구항 14】

제13항에 있어서, 상기 복합 박막은 화학 기상 증착법, 또는 펄스 레이저 증착법, 전자빔 증착법, 열 증발법 및 스퍼터링법으로 구성된 군에서 선택되는 물리 기상 증착법 중 어느 한 가지 방법으로 형성시키는 것인 연료극 지지형 고체 산화물 연료 전지의 제조 방법.

【청구항 15】

제13항에 있어서, 전해질용 세라믹 나노 분말과 금속산화물의 나노 분말이 분산되어 있는 복합 나노 분말 슬러리를 다공성 연료극 지지체 위에 도포하고 건조 및 소결시킨 다음 단계 (a)를 수행하여, 연료극 지지형 고체 산화물 연료 전지가 2 단 경사 구조의 나노 기공성 연료극 기능층을 갖도록 하는 것인 연료극 지지형 고체 산화물 연료 전지의 제조 방법.

【청구항 16】

(a) 전해질용 세라믹 나노 분말과 금속산화물의 나노 분말이 분산되어 있는 복합 나노 분말 슬러리를 다공성 연료극 지지체 위에 도포하고 건조시켜 세라믹과 금속산화물의 도포막을 형성시키는 단계,

(b) 상기 도포막을 소결시키는 단계, 및

(c) 상기 도포막 위에 전해질 박막을 형성시키는 단계

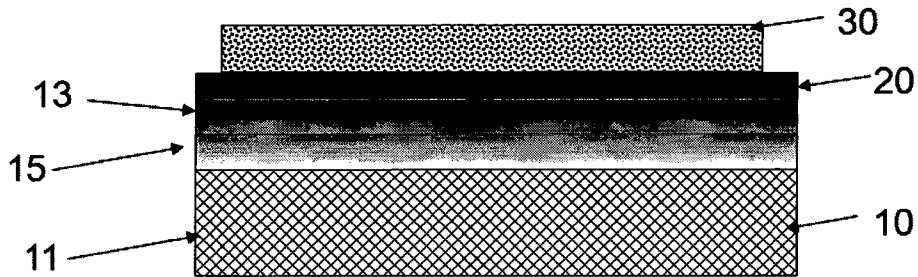
를 포함하는, 제1항에 따른 연료극 지지형 고체 산화물 연료 전지의 제조 방법.

【청구항 17】

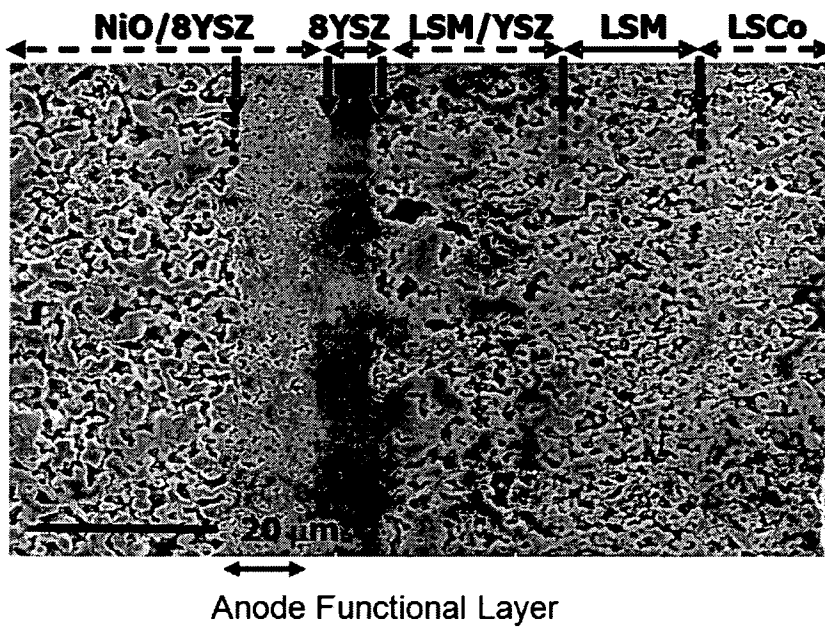
제15항 또는 제16항에 있어서, 복합 나노 분말 슬러리는 정전 분무법, 가압 분무법, 분무 열분해법, 스프인 코팅법 및 딥핑법 중 한 가지 이상의 방법으로 도포 되는 것인 제조 방법.

【도면】

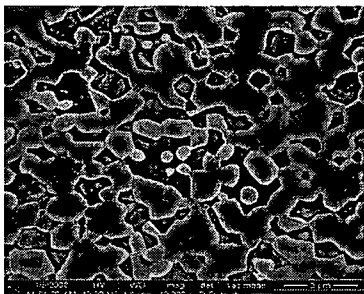
【도 1】



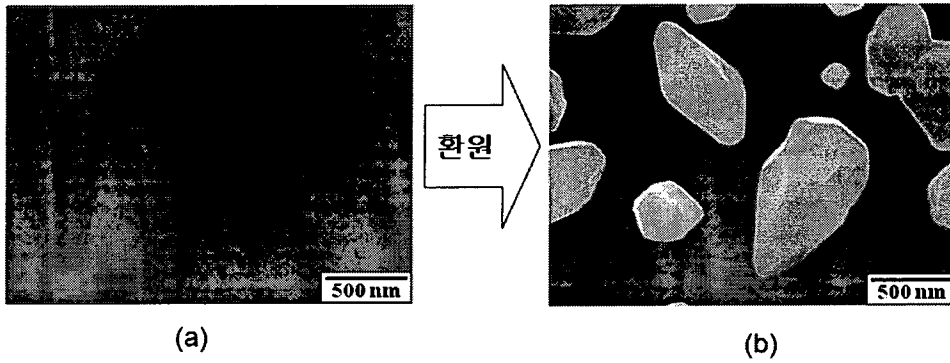
【도 2】



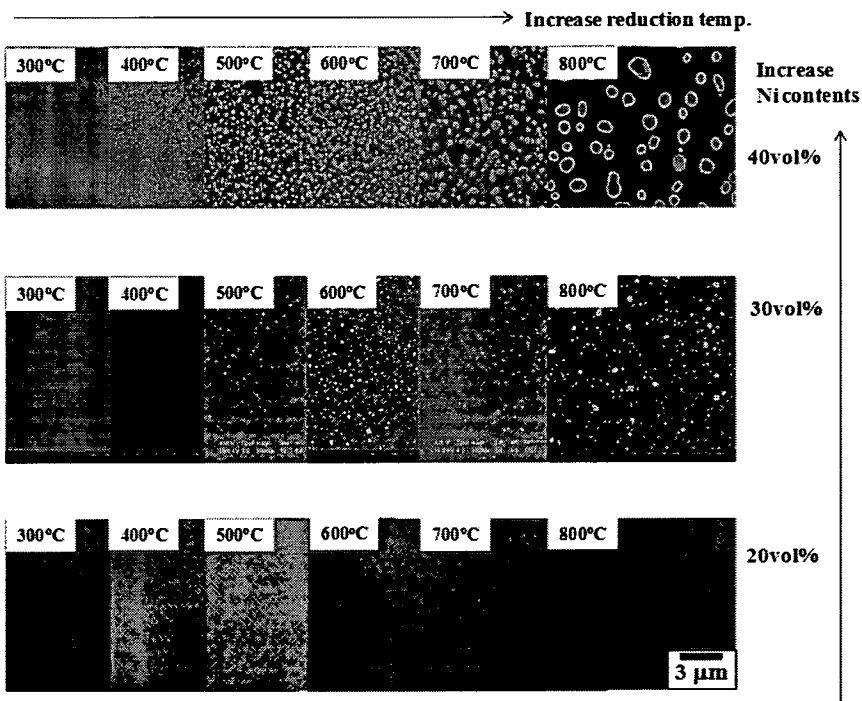
【도 3】



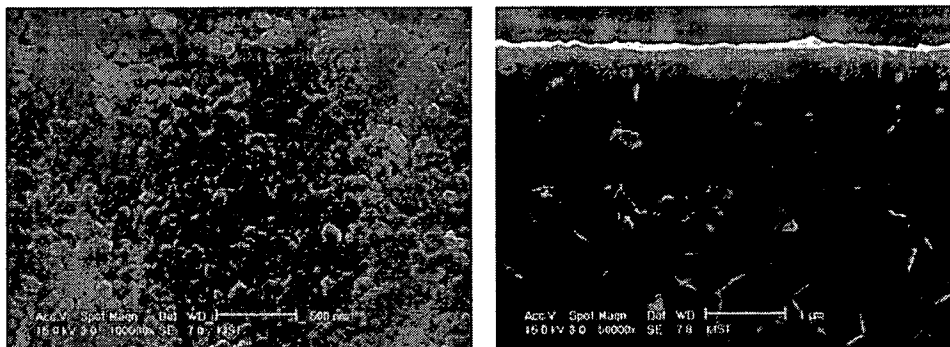
【도 4】



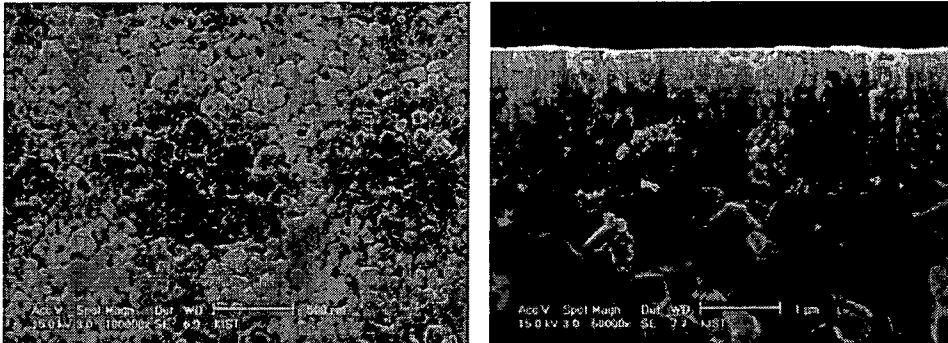
【도 5】



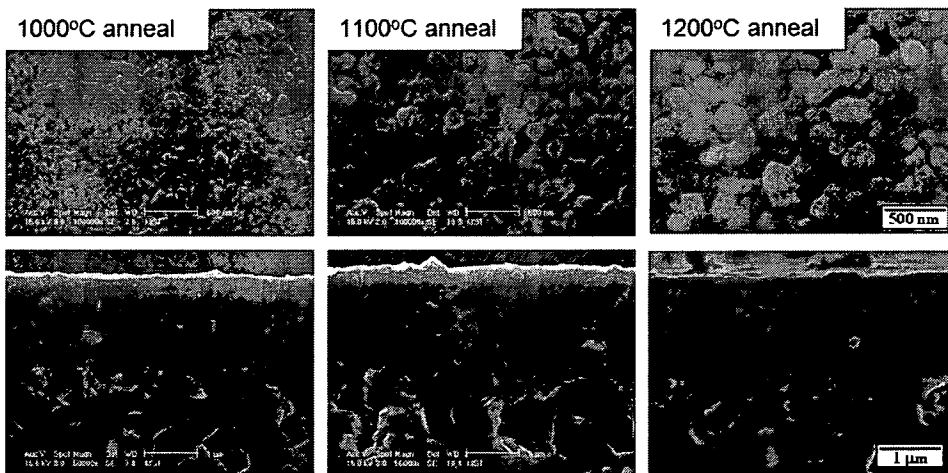
【도 6】



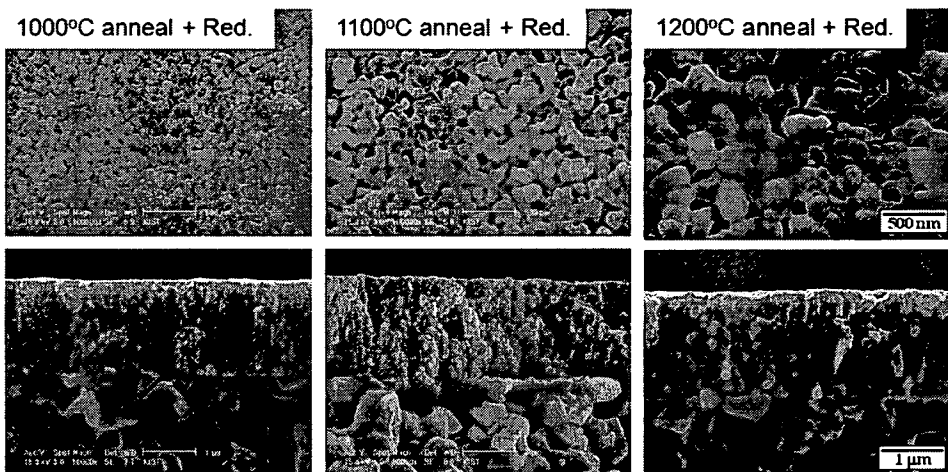
【도 7】



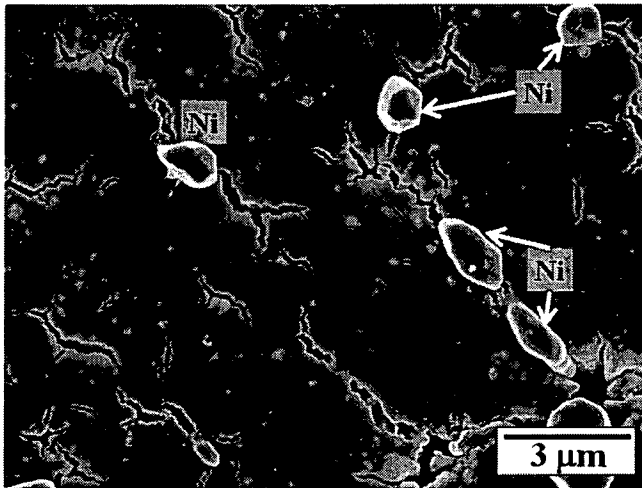
【도 8】



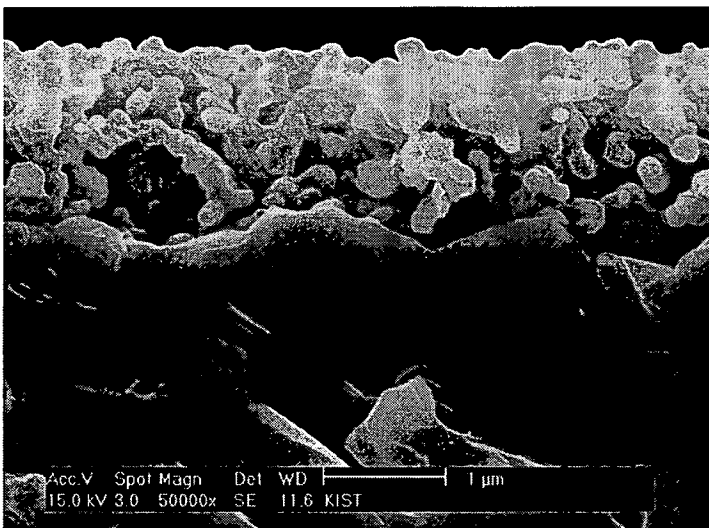
【도 9】



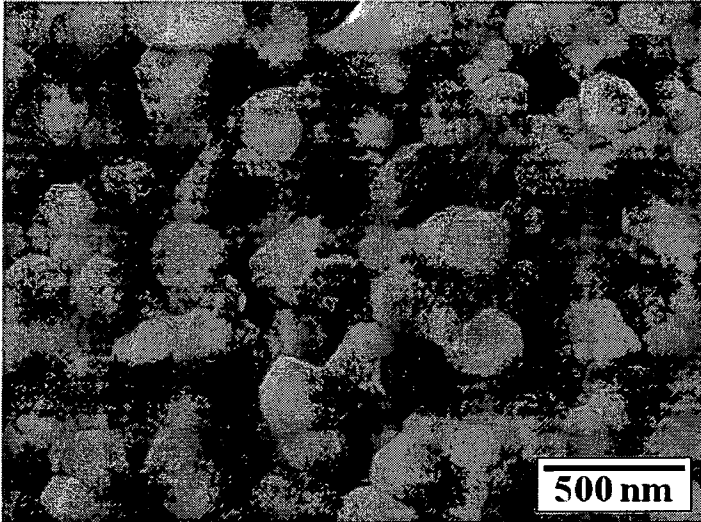
【도 10】



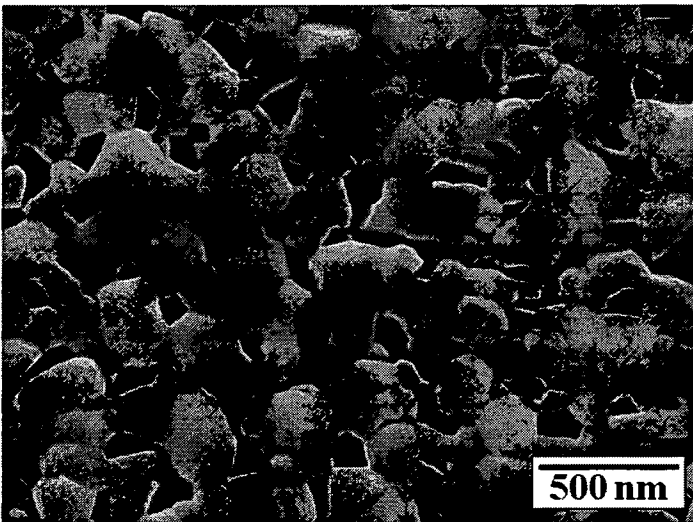
【도 11】



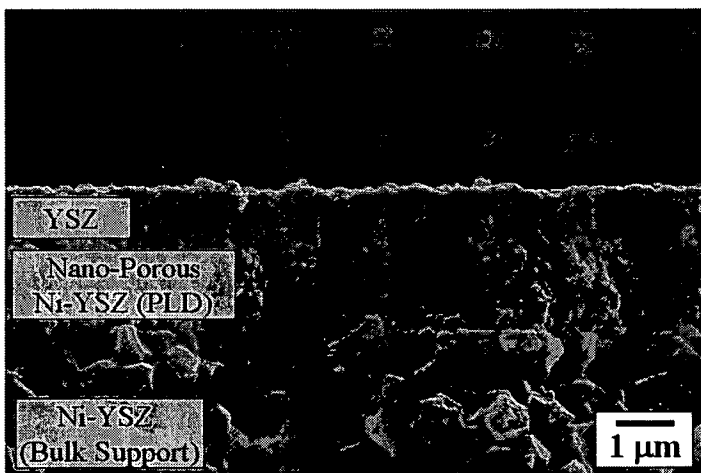
【도 12】



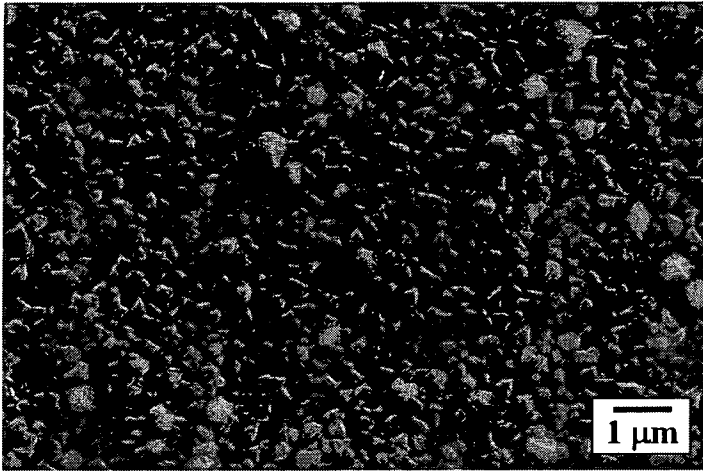
【도 13】



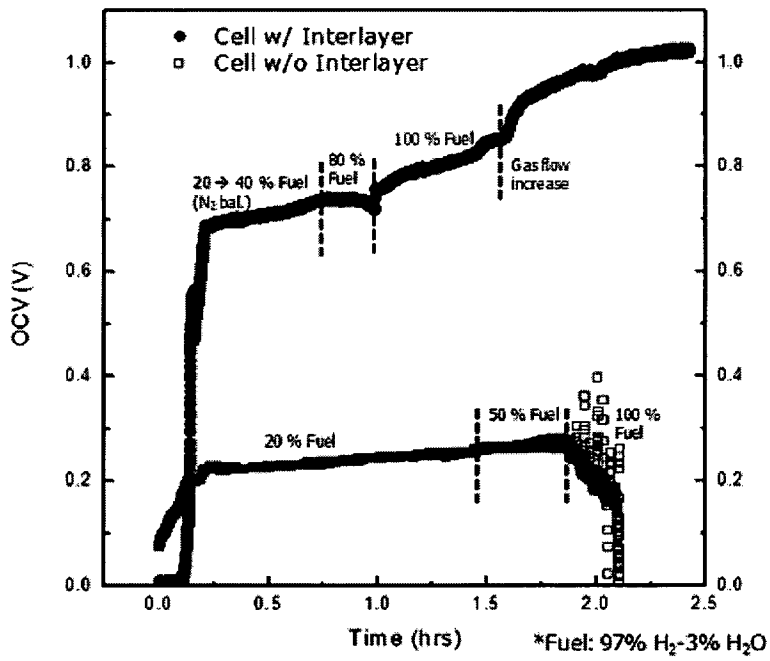
【도 14】



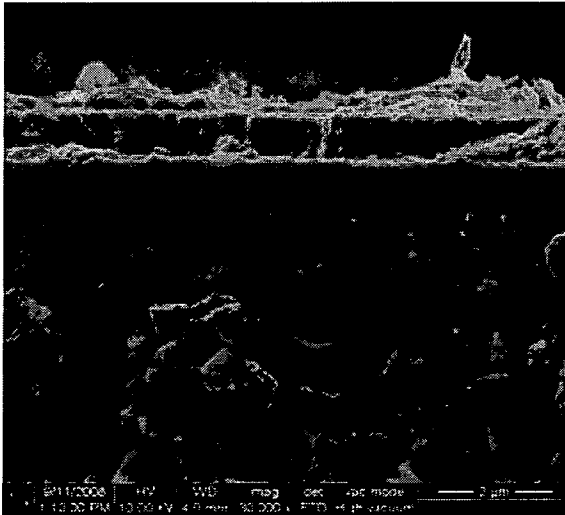
【도 15】



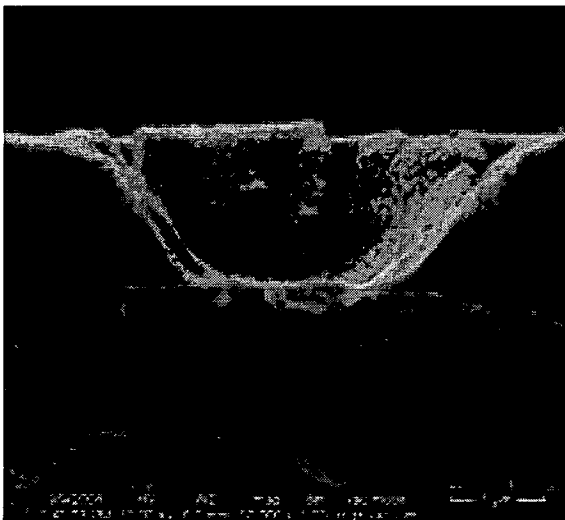
【도 16】



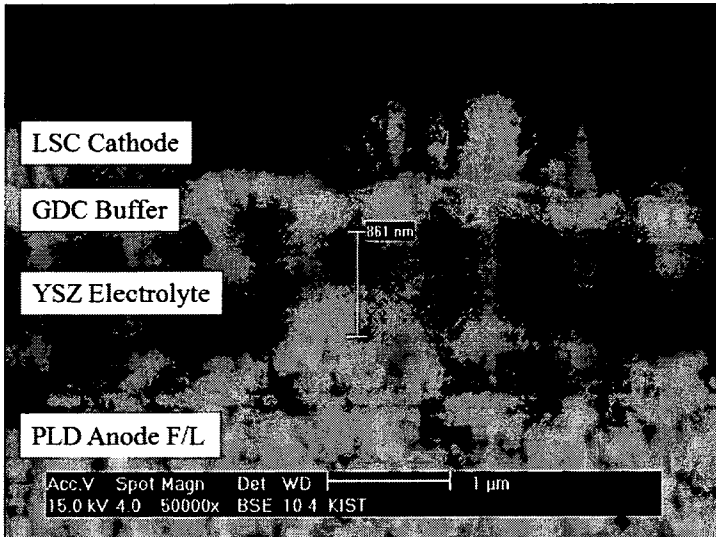
【도 17】



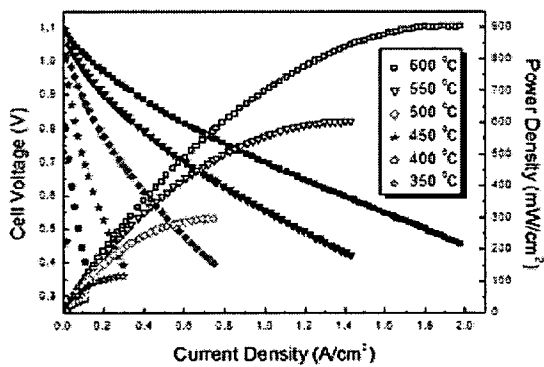
【도 18】



【도 19】

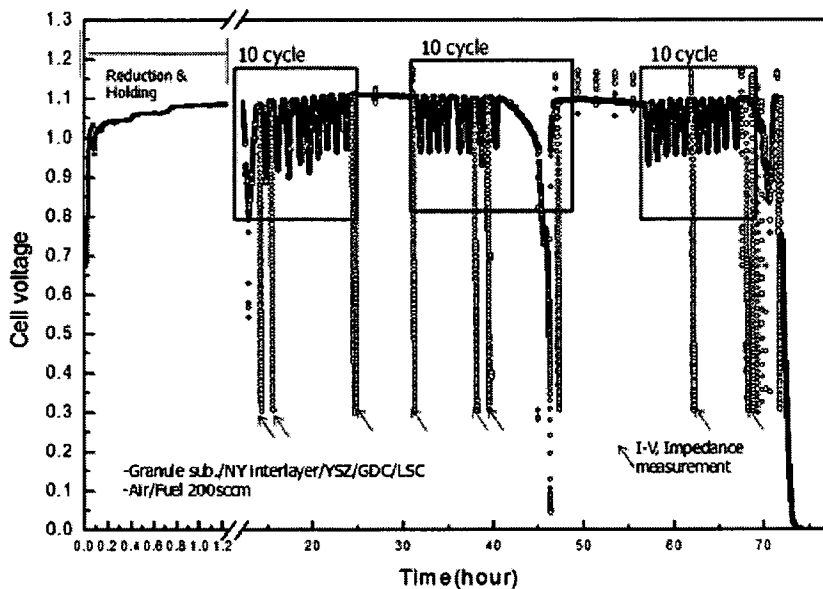


【도 20】

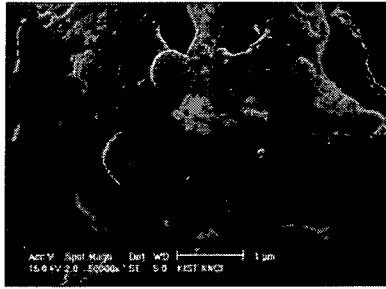


작동 온도 (°C)	박막전해질 SOFC 출력 밀도 (P _{max} , mW/cm ²)	후막전해질 SOFC 출력 밀도 (P _{max} , mW/cm ²)
600	906	432
550	605	213
500	297	92
450	116	21
400	44	6
350	11	NA

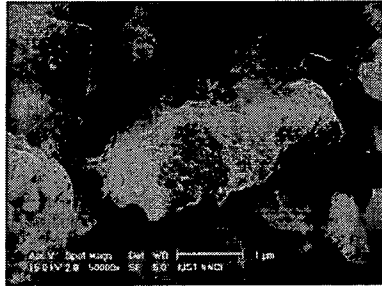
【도 21】



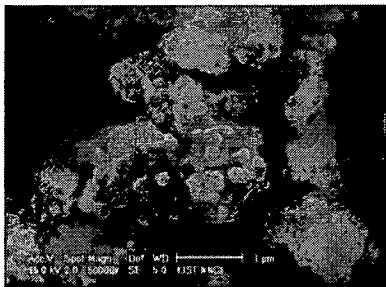
【도 22】



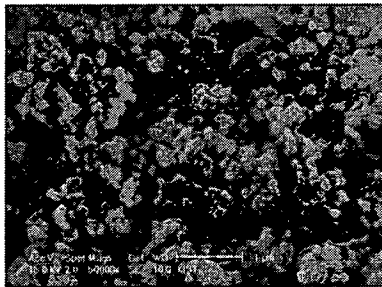
(a)



(b)

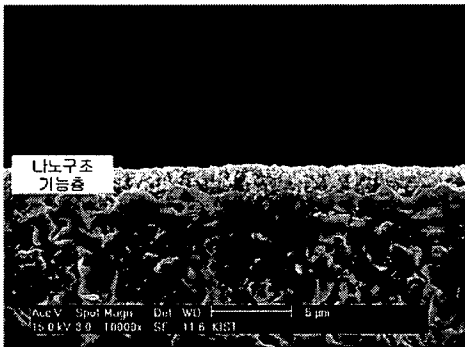


(c)

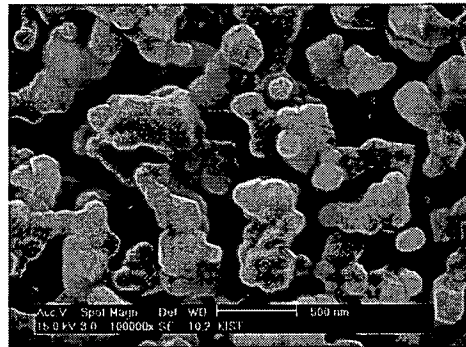


(d)

【도 23】

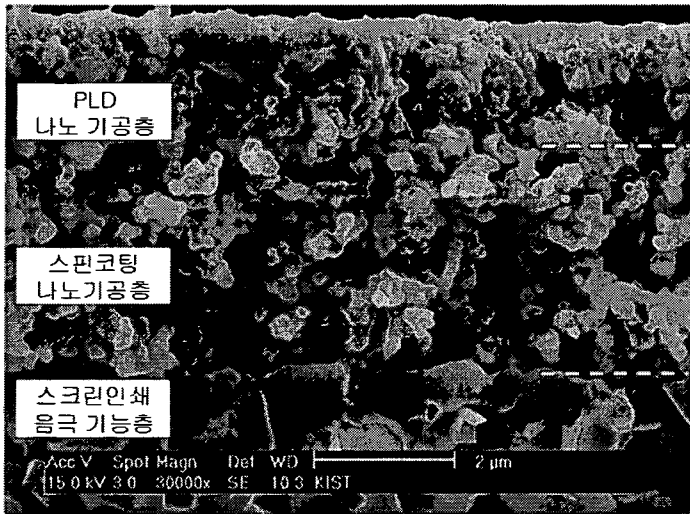


(a)

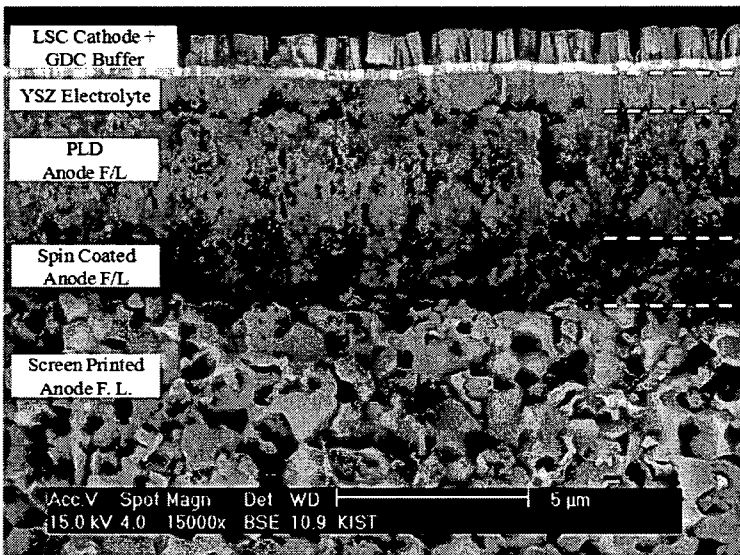


(b)

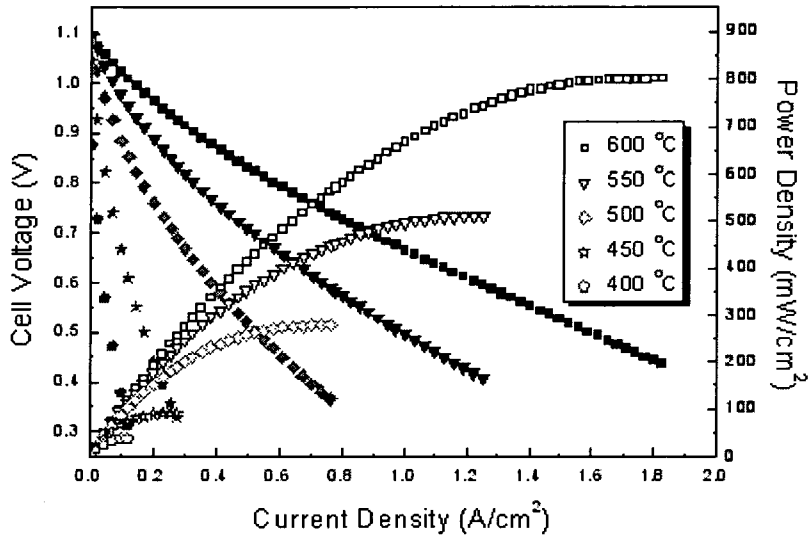
【도 24】



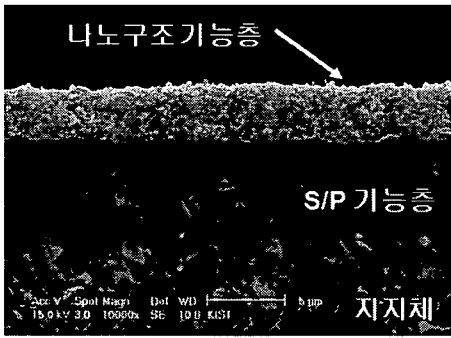
【도 25】



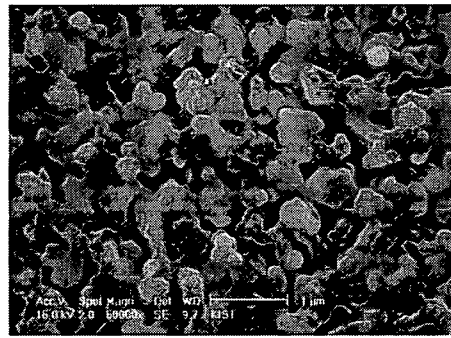
【도 26】



【도 27】

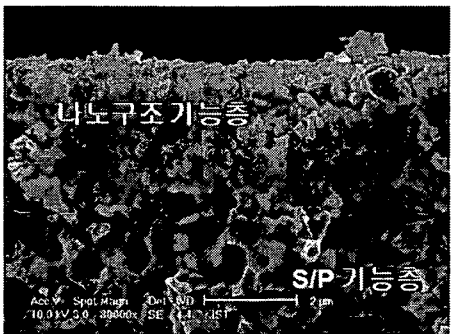


(a)

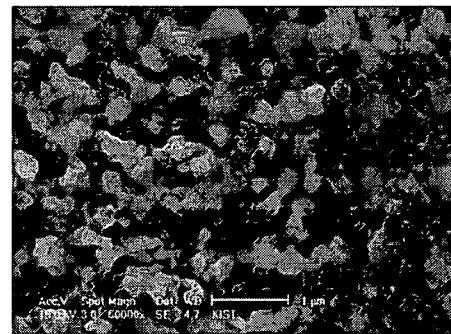


(b)

【도 28】



(a)



(b)