(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0061501
(43) 공개일자 2015년06월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H01M 8/12* (2006.01) *H01M 8/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0145725
(22) 출원일자 2013년11월27일
심사청구일자 2013년11월27일

(71) 출원인
**한국기계연구원**
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
**최종진**
부산 해운대구 마린시티3로 51, 101동 2701호 (우동, 더샾아델리스아파트)
**박동수**
경남 창원시 성산구 대암로 22, 107동 902호 (남양동, 우성아파트)
(74) 대리인
**이원희**

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 및 이트리아(Y203)를 포함하는 복합재료를 포함하는 전해질 및 이를 이용한 전해질층 제조방법**

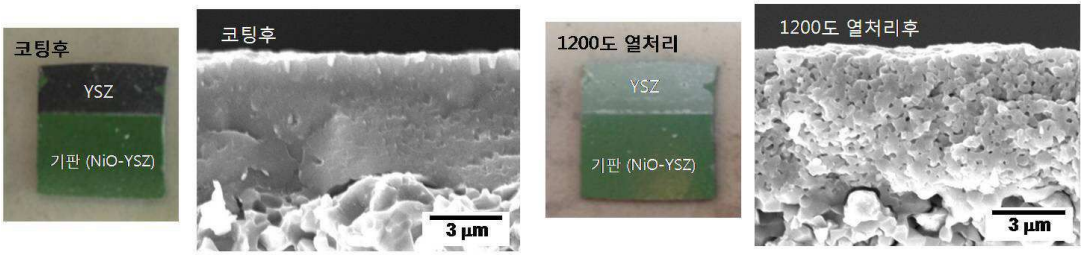
## (57) 요 약

본 발명은 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 및 이트리아($Y_2O_3$)를 포함하는 복합재료를 포함하는 전해질 및 이를 이용한 전해질층 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 및 이트리아($Y_2O_3$)를 포함하는 복합재료를 포함하는 전해질 및 이트리아 안정화 지르코니아 분말 및 이트리아 분말을 혼합하여 이트리아

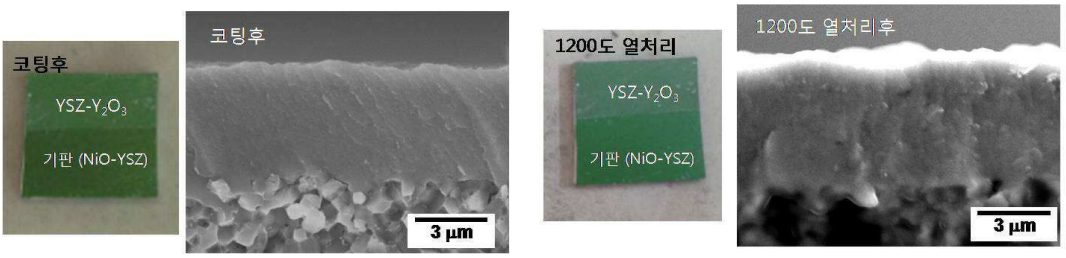
(뒷면에 계속)

*대 표 도* - 도2

비교예 1: YSZ 분말 단독 코팅 (기판 NiO-YSZ 음극 지지체)




실시예 1: YSZ-$Y_2O_3$ 20% 복합 분말 코팅 (기판 NiO-YSZ 음극 지지체)



안정화 지르코니아-이트리아(YSZ-$Y_2O_3$) 복합 재료를 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 단계 1의 복합 재료를 이용하여 전해질층을 형성하는 단계(단계 2);를 포함하는 전해질층 제조방법을 제공한다.

본 발명에 따른 전해질은 이트리아 안정화 지르코니아 및 이트리아를 포함하는 복합재료를 포함하여 종래의 이트리아 안정화 지르코니아로 구성된 전해질과 달리 기판과의 분리현상이 감소한다. 또한, 연료전지 제작과정 및 연료전지 구동시의 고온에서도 미세구조가 안정하게 유지된다. 더불어, 전기전도도도 종래의 전해질과 유사한 수준으로 유지되어 보다 안정적이고 우수한 성능의 전해질층을 제공할 수 있는 효과가 있다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|---|---|
| 과제고유번호 | PNK3540 |
| 부처명 | 지식경제부 |
| 연구관리전문기관 | 산업기술연구회 |
| 연구사업명 | 주요사업 |
| 연구과제명 | 금속지지체형 고성능 SOFC 셀 제조기술 개발(3/3) |
| 기 여 율 | 1/1 |
| 주관기관 | 한국기계연구원 부설 재료연구소 |
| 연구기간 | 2013.01.01 ~ 2013.12.31 |

# *명 세 서*

## *청구범위*

### 청구항 1

이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 및 이트리아($Y_2O_3$)를 포함하는 복합재료를 포함하는 전해질.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 복합 재료는 이트리아 안정화 지르코니아 분말 및 이트리아 분말을 혼합하여 제조되는 것을 특징으로 하는 전해질.

### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 복합 재료는 복합재료 총 중량에 대하여 1 내지 25 중량%의 이트리아 분말을 포함하는 것을 특징으로 하는 전해질.

### 청구항 4

제2항에 있어서,

상기 이트리아 안정화 지르코니아 분말은 이트리아 안정화 지르코니아 분말 총 중량에 대하여 5 내지 20 중량%의 이트리아를 포함하는 것을 특징으로 하는 전해질.

### 청구항 5

이트리아 안정화 지르코니아 분말 및 이트리아 분말을 혼합하여 이트리아 안정화 지르코니아-이트리아(YSZ-$Y_2O_3$) 복합 재료를 제조하는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1의 복합 재료를 이용하여 전해질층을 형성하는 단계(단계 2);를 포함하는 전해질층 제조방법.

### 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 단계 1의 복합 재료는 복합재료 총 중량에 대하여 1 내지 25 중량%의 이트리아 분말을 포함하는 것을 특징으로 하는 전해질층 제조방법.

### 청구항 7

제5항에 있어서,

상기 단계 1의 이트리아 안정화 지르코니아 분말은 이트리아 안정화 지르코니아 분말 총 중량에 대하여 5 내지 20 중량%의 이트리아를 포함하는 것을 특징으로 하는 전해질층 제조방법.

**청구항 8**

제5항에 있어서,

상기 단계 1의 혼합은 이트리아 안정화 지르코니아 분말 및 이트리아 분말을 용매 내에서 혼합함으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 전해질층 제조방법.

**청구항 9**

제5항에 있어서,

상기 단계 2는 에어로졸 코팅방법으로 수행하는 것을 특징으로 하는 전해질 제조방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 에어로졸 코팅법으로 전해질층 형성시, 기판과 노즐과의 거리는 5 내지 15 ㎜인 것을 특징으로 하는 전해질층 제조방법.

**청구항 11**

제9항에 있어서,

상기 에어로졸 코팅법으로 전해질층 형성시, 기판의 이송속도는 5 내지 500 ㎜/s 인것을 특징으로 하는 전해질층 제조방법.

**청구항 12**

제9항에 있어서,

상기 에어로졸 코팅법으로 전해질층 형성시, 에어로졸의 유량은 3 내지 300 L/min인 것을 특징으로 하는 전해질층 제조방법.

**청구항 13**

제1항의 전해질을 포함하는 고체 산화물 연료전지.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 및 이트리아($Y_2O_3$)를 포함하는 복합재료를 포함하는 전해질 및 이를 이용한 전해질층 제조방법에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0002] 고체산화물 연료전지(SOFC, solid oxide fuel cell)는 전기화학 반응을 이용하여 수소, 탄화수소, 일산화탄소 등의 원료가스의 화학에너지를 전기로 변환시키는 장치로, 높은 효율을 가지는 환경 친화적 청정 에너지 변환 장치이다.

[0003] 고체산화물 연료전지는 연료극/전해질/공기극/접속자로 구성된 셀들이 반복 적층되어 이루어지며, 전해질은 기공이나 균열이 없는 이온전도성 세라믹 층으로 구성되고, 공기극측에서 공급되는 산소가 이온화하여 전해질을 통해 연료극측으로 이동한 후 연료극측의 수소나 탄화수소와 반응하여 수증기로 변환되며, 이 과정에서 발생하는 전자($e^-$)가 연료극으로부터 외부 회로를 통해 공기극으로 흐름으로써 전기가 발생한다.

[0004] 한편, 고체산화물 연료전지는 고온에서 작동하므로 타 연료전지에 비해 열효율이 높고, 귀금속을 사용하지 않기 때문에 제조원가를 낮출 수 있으며, 연료개질이 쉬워 탄화수소 연료가 유용하게 사용될 수 있는 등의 장점을 가져 분산형 발전 장비 등으로의 실용화가 기대되고 있다.

[0005] 하지만, 현재 개발되고 있는 고체산화물 연료전지는 보통 750 ~ 800 ℃ 이상의 고온에서 작동되기 때문에 고온에서 구성 소재의 열적 열화로 인한 장기 안정성 및 신뢰성 저하가 고체산화물 연료전지 실용화에 가장 큰 걸림돌이다.

[0006] 따라서, 작동온도를 700 ℃ 이하로 낮춘 중·저온형 SOFC 개발이 필수적이다.

[0007] 이와 같이, 고체산화물 연료전지의 작동 온도를 낮추기 위해서는 가장 큰 오믹(ohmic) 저항을 가지는 전해질 부분을 얇게 만들어야 하며, 또한 저온에서 뛰어난 성능을 보이는 전해질/전극 재료의 개발이 요구된다.

[0008] 특히, 고체산화물 연료전지 구성 요소들 중 가장 핵심이 되는 요소는 전해질(electrolyte)인데 이 소재의 특성이 고체산화물 연료전지 효율에 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

[0009] 현재 가장 많이 사용되는 고체산화물 연료전지용 전해질 소재는 YSZ(yttira-stabilized zirconia)인데 저온에서 이온전도도가 충분하지 못하기 때문에 주로 750 ~ 800 ℃ 이상의 고온용 고체산화물 연료전지로 사용되고 있다.

[0010] 고체산화물 연료전지용 전해질과 관련된 종래의 기술로서, 대한민국 등록특허 제10-1220772호는 고체산화물 연료전지의 제조방법이 개시된 바 있다. 구체적으로 제1 전극층을 형성하는 단계; 상기 제1 전극층 위에 에어로졸 디포지션(Aerosol Deposition)법을 이용하여 금속산화물 분말을 코팅하여 전해질층을 형성하는 단계; 및 상기 전해질층 위에 제2 전극층을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 전해질층을 형성하는 단계는 서로 다른 종류의 금속 산화물 분말을 2회 이상 코팅하여 다층을 형성하는 고체산화물 연료전지의 제조방법 및 상기 전해질층을 형성하는 단계는 상기 금속 산화물로 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ), 사마리아 도핑 세리아(SDC), 가돌리아 도핑 세리아(GDC), 스칸디아 안정화 지르코니아(ScSZ), 스트론튬 망간 도핑 란타늄 갈레이트(LSGM) 및 은 이트리아 도핑 비스무스 산화물(YDB)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상을 사용하는 고체산화물 연료전지의 제조방법이 개시된 바 있다.

[0011] 그러나, 상기 특허와 같이 이트리아 안정화 지르코니아를 사용하여 에어로졸 코팅 공정으로 제조된 전해질 박막은 양극 소성 온도인 1000도 이상에서 구조가 안정하지 못해 다공질로 변하여 전해질로의 적용에 한계가 있고, 또한 음극 혹은 금속지지체 위에 코팅시 내부 응력이 강해 뜯김이 발생하는 것을 막기 어려운 문제점이 있다.

[0012] 이에 본 발명자들은 고체산화물 연료전지의 전해질을 제조하는 방법에 대해 연구하던 중, 이트리아 안정화 지르코니아 분말 및 이트리아 분말을 혼합한 복합재료를 에어로졸 방법으로 코팅하여 전해질층을 제조함으로써, 저온형성 가능하면서도 고온에서 안정적 구조를 가지며, 벗겨지지 않으면서도 이트리아 안정화 지르코니아를 사용하는 것과 유사한 전기전도도를 유지하는 전해질을 개발하고 본 발명을 완성하였다.

## *발명의 내용*

### *해결하려는 과제*

[0013] 본 발명의 목적은,

[0014] 기판과의 부착력이 우수하며 고온에서도 미세구조를 유지하는 전해질을 제공하는 데 있다.

[0015] 본 발명의 다른 목적은,

[0016] 기판과의 부착력이 우수하며 고온에서도 미세구조를 유지하여 우수한 전기전도도를 갖는 전해질층의 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0017] 본 발명의 또 다른 목적은,

[0018] 상기 전해질을 포함하는 고체 산화물 연료전지를 제공하는 데 있다.

## *과제의 해결 수단*

[0019] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,

[0020] 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 및 이트리아($Y_2O_3$)를 포함하는 복합재료를 포함하는 전해질을 제공한다.

[0021] 또한, 본 발명은,

[0022] 이트리아 안정화 지르코니아 분말 및 이트리아 분말을 혼합하여 이트리아 안정화 지르코니아-이트리아(YSZ-$Y_2O_3$) 복합 재료를 제조하는 단계(단계 1); 및

[0023] 상기 단계 1의 복합 재료를 이용하여 전해질층을 형성하는 단계(단계 2);를 포함하는 전해질층 제조방법을 제공한다.

[0024] 나아가, 본 발명은,

[0025] 상기 전해질을 포함하는 고체 산화물 연료전지를 제공한다.

## *발명의 효과*

[0026] 본 발명에 따른 전해질은 이트리아 안정화 지르코니아 및 이트리아를 포함하는 복합재료를 포함하여 종래의 이트리아 안정화 지르코니아로 구성된 전해질과 달리 기판과의 분리현상이 감소한다.

[0027] 또한, 연료전지 제작과정 및 연료전지 구동시의 고온에서도 미세구조가 안정하게 유지된다.

[0028] 더불어, 전기전도도도 종래의 전해질과 유사한 수준으로 유지되어 보다 안정적이고 우수한 성능의 전해질층을 제공할 수 있는 효과가 있다.

## *도면의 간단한 설명*

[0029] 도 1은 실시예 1, 4 내지 6 및 비교예 4에서 제조된 전해질층의 표면을 에너지 분산형 X-선 분광기(EDS)로 관찰한 결과를 나타낸 그래프이고;

도 2는 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 전해질층의 단면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과를 나타낸 사진이고;

도 3은 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 전해질층의 가스투과도를 나타낸 그래프이고;

도 4는 실시예 2 및 비교예 2에서 제조된 전해질층의 기판과의 분리정도를 관찰한 사진이다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0030] 본 발명은,

[0031] 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 및 이트리아($Y_2O_3$)를 포함하는 복합재료를 포함하는 전해질을 제공한다.

[0032] 이하, 본 발명에 따른 전해질을 상세히 설명한다.

[0033] 본 발명은 이트리아 안정화 지르코니아 및 이트리아를 포함하는 복합재료를 포함하는 전해질을 제공한다.

[0034] 종래에는 전해질 소재로써 대표적인 이트리아 안정화 지르코니아를 사용하였다. 이트리아 안정화 지르코니아의 경우, 에어로졸 코팅 공정을 사용하여 전해질층을 만드는 경우 저온에서 치밀한 구조의 막 형성이 가능하였으나, 고체 산화물 연료전지의 경우 양극 소성온도인 1000 ℃ 이상의 온도에서 구조가 안정하지 못해 다공질로 변질하기 때문에 전해질로의 적용에 한계가 있었다.

[0035] 또한, 음극 혹은 금속지지체 상에 상기 이트리아 안정화 지르코니아를 코팅하는 경우, 내부응력이 강해 벗겨짐이 발생하는 것을 막기 어려운 문제점이 있었다.

[0036] 그러나, 본 발명에서는 이트리아 안정화 지르코니아에 이트리아를 추가하여, 이트리아 안정화 지르코니아 및 이트리아를 포함하는 복합재료를 전해질로 사용함으로써, 연료전지의 제조 및 구동시의 고온에서도 치밀한 구조를 유지할 수 있으며, 내부응력에 의한 벗겨짐 현상도 현저히 줄일 수 있을 뿐만 아니라, 종래의 이트리아 안정화 지르코니아를 전해질로 사용할 때와 유사한 전기전도도를 유지할 수 있다.

[0037] 본 발명에 있어서 상기 복합 재료는 이트리아 안정화 지르코니아 분말 및 이트리아 분말을 혼합하여 제조될 수 있다.

[0038] 상기 복합 재료는 복합재료 총 중량에 대하여 1 내지 25 중량%의 이트리아 분말을 포함할 수 있다.

[0039] 만약, 상기 복합재료가 1 중량% 미만의 이트리아 분말을 포함하는 경우에는 이트리아 분말을 첨가하는 효과가 미미한 문제점이 있고, 상기 복합재료가 25 중량% 초과의 이트리아 분말을 포함하는 경우에는 코팅된 필름 내부의 이트리아의 함량이 50 %를 초과하게 되어 퍼콜레이션(percolation)이 이루어지지 않아 높은 전기전도도가 유지되지 못하는 문제점이 있다.

[0040] 이때, 상기 이트리아 안정화 지르코니아 분말은 이트리아 안정화 지르코니아 분말 총 중량에 대하여 5 내지 20 중량%의 이트리아를 포함할 수 있다.

[0041] 만약, 이트리아 안정화 지르코니아 분말이 5 중량% 미만의 이트리아를 포함하는 경우에는 이트리아의 치환 정도가 작아 이온전도도가 낮은 문제점이 발생할 수 있고, 이트리아 안정화 지르코니아 분말이 20 중량% 초과의 이트리아를 포함하는 경우에는 분말 제조 원가가 증가하며, 과도한 내부 결함 형성에 의해 오히려 이온 전도도가 높아지는 문제점이 발생할 수 있다.

[0042] 또한, 본 발명은,

[0043] 이트리아 안정화 지르코니아 분말 및 이트리아 분말을 혼합하여 이트리아 안정화 지르코니아-이트리아(YSZ-$Y_2O_3$) 복합 재료를 제조하는 단계(단계 1); 및

[0044] 상기 단계 1의 복합 재료를 이용하여 전해질층을 형성하는 단계(단계 2);를 포함하는 전해질층 제조방법을 제공한다.

[0045] 이하, 본 발명에 따른 전해질층 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0046] 본 발명에 따른 전해질층 제조방법에 있어서 단계 1은 이트리아 안정화 지르코니아 분말 및 이트리아 분말을 혼합하여 이트리아 안정화 지르코니아-이트리아(YSZ-$Y_2O_3$) 복합 재료를 제조하는 단계이다.

[0047] 종래에는 이트리아 안정화 지르코니아를 사용하여 전해질층을 제조하였다. 그러나, 이트리아 안정화 지르코니아로 제조된 전해질층은 고체 산화물 연료전지의 경우 양극 소성온도인 1000 ℃ 이상의 온도에서 구조가 안정하지 못해 다공질로 변질하기 때문에 전해질로의 적용에 한계가 있었다.

[0048] 또한, 음극 혹은 금속지지체 상에 상기 이트리아 안정화 지르코니아를 코팅하는 경우, 내부응력이 강해 벗겨짐이 발생하는 것을 막기 어려운 문제점이 있었다.

[0049] 그러나, 본 발명에서는 이트리아 안정화 지르코니아 분말에 이트리아 분말을 혼합하여 복합재료를 제조하고 이를 전해질층으로 제조함으로써, 연료전지의 제조 및 구동시의 고온에서도 치밀한 구조를 유지할 수 있으며, 내부응력에 의한 벗겨짐 현상도 현저히 줄일 수 있을 뿐만 아니라, 종래의 이트리아 안정화 지르코니아를 전해질로 사용할 때와 유사한 전기전도도를 유지할 수 있다.

[0050] 상기 단계 1의 복합 재료는 복합재료 총 중량에 대하여 1 내지 25 중량%의 이트리아 분말을 포함할 수 있다.

[0051] 만약, 상기 복합재료가 1 중량% 미만의 이트리아 분말을 포함하는 경우에는 이트리아 분말을 첨가하는 효과가 미미한 문제점이 있고, 상기 복합재료가 25 중량% 초과의 이트리아 분말을 포함하는 경우에는 코팅된 필름 내부의 이트리아의 함량이 50 %를 초과하게 되어 퍼콜레이션(percolation)이 이루어지지 않아 높은 전기전도도가 유지되지 못하는 문제점이 있다.

[0052] 이때, 상기 단계 1의 이트리아 안정화 지르코니아 분말은 이트리아 안정화 지르코니아 분말 총 중량에 대하여 5 내지 20 중량%의 이트리아를 포함할 수 있다.

[0053] 만약, 이트리아 안정화 지르코니아 분말이 5 중량% 미만의 이트리아를 포함하는 경우에는 이트리아의 치환 정도가 작아 이온전도도가 낮은 문제점이 발생할 수 있고, 이트리아 안정화 지르코니아 분말이 20 중량% 초과의 이트리아를 포함하는 경우에는 분말 제조 원가가 증가하며, 과도한 내부 결함 형성에 의해 오히려 이온 전도도가 높아지는 문제점이 발생할 수 있다.

[0054] 한편, 상기 단계 1의 혼합은 이트리아 안정화 지르코니아 분말 및 이트리아 분말을 용매 내에서 혼합함으로써 수행될 수 있다.

[0055] 이때, 상기 용매는 증류수, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 및 부탄올로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으나, 상기 용매가 이에 제한되는 것은 아니다.

[0056] 상기 단계 1의 혼합은 5분 내지 3시간 동안 수행할 수 있고, 상기 단계 1은 이트리아 안정화 지르코니아 분말 및 이트리아 분말을 혼합한 후, 100 내지 200 ℃의 온도에서 건조하여 수행될 수 있으나, 상기 혼합시간 및 건조 온도가 이에 제한되는 것은 아니다.

[0057] 본 발명에 따른 전해질층 제조방법에 있어서 단계 2는 상기 단계 1의 복합 재료를 이용하여 전해질층을 형성하는 단계이다.

[0058] 상기 단계 2는 에어로졸 코팅방법으로 수행할 수 있다.

[0059] 에어로졸 코팅 공정은 상온의 저진공(수 토르(torr)) 분위기에서 기공과 균열이 없고, 접착력이 매우 우수한 세라믹 후막 코팅을 제조할 수 있는 공정이다.

[0060] 상기 공정은 무엇보다도 상온에서 이루어지기 때문에 고가의 금속 소재의 지지체에 적용할 경우 모재가 되는 금속 소재의 전기적 혹은 기계적 특성의 열적인 변형이 전혀 일어나지 않는 장점을 가지며, 전극/금속 지지체간 반응 문제 및 양극 소성 문제들을 모두 해결할 수 있다.

[0061] 이때, 상기 에어로졸 코팅법으로 전해질층 형성시, 기판과 노즐과의 거리는 5 내지 15 ㎜일 수 있다.

[0062] 만약, 상기 기판과 노즐과의 거리가 5 ㎜ 미만인 경우에는 너무 강한 에어로졸의 충격에너지로 인해 균일한 층을 형성할 수 없는 문제점이 발생할 수 있고, 상기 기판과 노즐과의 거리가 15 ㎜ 초과인 경우에는 치밀도가 낮은 층이 형성될 수 있는 문제점이 발생할 수 있다.

[0063] 상기 에어로졸 코팅법으로 전해질층 형성시, 기판의 이송속도는 5 내지 500 ㎜/s 일 수 있다.

[0064] 만약, 상기 기판의 이송속도가 5 ㎜/s 미만인 경우에나 500 ㎜/s 초과인 경우에는 균일한 층이 제조될 수 없는 문제점이 발생할 수 있다.

[0065] 상기 에어로졸 코팅법으로 전해질층 형성시, 에어로졸의 유량은 3 내지 300 L/min일 수 있다.

[0066] 만약, 상기 에어로졸의 유량이 3 L/min 미만인 경우에는 치밀도가 낮아 층이 쉽게 부서질 수 있는 문제점이 발생할 수 있고, 상기 에어로졸의 유량이 300 L/min 초과인 경우에는 너무 강한 에어로졸의 분사로 인해 치밀도가 높은 막이 형성되지만 균일한 두께의 층을 얻기는 어려운 문제점이 발생할 수 있다.

[0067] 나아가, 본 발명은,

[0068] 상기 전해질을 포함하는 고체 산화물 연료전지를 제공한다.

[0069] 종래에는 이트리아 안정화 지르코니아를 사용한 전해질층을 포함하는 연료전지는 양극 소성 중에 구조가 안정하지 못해 다공질로 변질하고, 내부응력이 강해 벗겨짐이 발생하여 불안정한 문제점이 있었다.

[0070] 그러나, 본 발명에서는 이트리아 안정화 지르코니아 분말에 이트리아 분말을 혼합하여 복합재료를 제조하고 이를 전해질층으로 제조한 고체산화물 연료전지를 제공함으로써, 상기 고체산화물 연료전지는 전해질층과 기판과의 접착력이 우수하고, 연료전지의 제조공정 및 구동시의 고온에서도 미세구조가 치밀한 전해질층을 제공하므로 보다 안정적이고 우수한 전기전도도를 가질 수 있다.

[0071] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0072] <실시예 1>

[0073] 단계 1: 이트리아 안정화 지르코니아 분말(13 중량%의 이트리아가 도핑된 지르코니아, FYT13.0-0005H, Unitec

Ceramics)에 이트리아 분말(H. C. Stark)을 20 중량%로 하여, 전단 혼합기(shear mixer)로 에탄올 내에서 30분간 혼합한 후, 건조기에서 150 ℃의 온도로 건조하여 이트리아 안정화 지르코니아-이트리아를 포함하는 복합재료를 제조하였다.

[0074] 단계 2: 노즐길이 35 mm, 기판과 노즐과의 거리 10 mm, 이송속도 10 mm/s, 에어로졸 유량 30 L/min, 탈습 압축공기(dehumidified compressed air)를 사용하여, FCM-TC 분말을 1400 ℃의 온도에서 소결한 NiO-YSZ를 음극으로 한 기판 상에 상기 단계 1의 복합재료를 에어로졸 코팅법을 사용하여 전해질층을 제조하였다.

[0075] <실시예 2>

[0076] 상기 실시예 1의 단계 2에서 NiO-GDC/STS444를 테이프 적층 후, 1200 ℃의 온도에서 공소결한 구조체를 기판으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하여 전해질층을 제조하였다.

[0077] <실시예 3>

[0078] 상기 실시예 1의 단계 2에서 c-cut 사파이어를 기판으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하여 전해질층을 제조하였다.

[0079] <실시예 4>

[0080] 상기 실시예 1의 단계 1에서 이트리아 분말을 5 중량%로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하여 전해질층을 제조하였다.

[0081] <실시예 5>

[0082] 상기 실시예 1의 단계 1에서 이트리아 분말을 10 중량%로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하여 전해질층을 제조하였다.

[0083] <실시예 6>

[0084] 상기 실시예 1의 단계 1에서 이트리아 분말을 30 중량%로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하여 전해질층을 제조하였다.

[0085] <비교예 1>

[0086] 상기 실시예 1의 단계 1에서 이트리아 안정화 지르코니아 분말을 650 ℃에서 열처리하여 전해질 재료로 사용하고, 이트리아 분말을 포함시키지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하여 전해질층을 제조하였다.

[0087] <비교예 2>

[0088] 상기 실시예 2의 단계 1에서 이트리아 안정화 지르코니아 분말을 650 ℃에서 열처리하여 전해질 재료로 사용하고, 이트리아 분말을 포함시키지 않는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 수행하여 전해질층을 제조하였다.

[0089] <비교예 3>

[0090] 상기 실시예 3의 단계 1에서 이트리아 안정화 지르코니아 분말을 650 ℃에서 열처리하여 전해질 재료로 사용하고, 이트리아 분말을 포함시키지 않는 것을 제외하고는 실시예 3과 동일하게 수행하여 전해질층을 제조하였다.

[0091] <비교예 4>

[0092] 상기 실시예 1의 단계 1에서 이트리아 분말을 0 중량%로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하여 전해질층을 제조하였다.

[0093] <실험예 1> 전해질층의 구조적 안정성 분석

[0094] 상기 실시예 1, 4 내지 6 및 비교예 1, 4에서 제조된 전해질층의 구조적 안정성을 분석하기 위해서, 에너지 분산형 X-선 분광기(EDS)를 사용하여 상기 실시예 1, 4 내지 6 및 비교예 4에서 제조된 전해질층의 표면 조성을 분석한 결과를 도 1에 도시하였다.

[0095] 또한, 일반적인 후속 양극형성온도인 1200 ℃에서 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 전해질층을 열처리하기 전과 후, 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 단면을 관찰한 결과를 도 2에 도시하였으며, 시편에 가스압력을 가하며, 반대편에서 유량계(flow meter)로 기체의 누설량을 측정한 결과를 도 3에 도시하였다.

[0096] 도 1에 나타낸 바와 같이, 비교예 4의 경우 전해질층 내의 이트리아 함량은 0 %, 실시예 4는 약 10 %, 실시예 5는 약 20 %, 실시예 1은 약 45 %, 실시예 6은 약 70 %로 나타났고, 첨가한 이트리아 분말의 함량이 높을수록 제조되는 전해질층의 이트리아 함량도 증가하는 것으로 나타났다.

[0097] 이를 통해, 이트리아 분말의 함량이 20 % 이하인 경우, 전해질층의 이트리아 함량도 50 % 이하로 줄어들어 이트리아 안정화 지르코니아가 이트리아보다 높은 함량을 갖게 되므로 퍼콜레이션(percolation)이 이루어져 높은 전기전도도를 유지할 수 있음을 알 수 있다.

[0098] 도 2에 나타낸 바와 같이, 이트리아 안정화 지르코니아만으로 제조한 비교예 1의 전해질층의 경우 열처리를 수행하자 색이 하얗게 변색되며, 치밀하던 미세구조의 내부에 기공이 형성되어 있음을 확인할 수 있다.

[0099] 반면, 복합재료를 사용한 실시예 1의 경우에는 열처리 후에도 전해질층의 색이 열처리하기 전과 같이 반투명하게 유지되며, 치밀한 미세구조를 유지하고 있음을 확인할 수 있다.

[0100] 도 3에 나타낸 바와 같이, 이트리아 안정화 지르코니아만으로 제조한 비교예 1의 전해질층의 경우 0.02 m/min · $cm^2$에서 4.2m/min · $cm^2$로 열처리 후 유량이 급격히 증가함을 확인할 수 있다.

[0101] 반면, 복합재료를 사용한 실시예 1의 경우에는 0.02 m/min · $cm^2$에서 0.05m/min · $cm^2$로 유량에 거의 차이가 없는 것을 확인할 수 있다.

[0102] 이를 통해, 이트리아 안정화 지르코니아만으로 구성된 전해질층의 경우, 고온에서의 열처리 후 층 내부의 기공 형성에 의해 미세구조가 유지되지 못하는 것을 확인할 수 있다.

[0103] 이트리아 안정화 지르코니아 및 이트리아를 포함하는 복합재료로 제조된 전해질층의 경우, 고체산화물 연료전지 셀의 제작에 있어 필수적인 양극형성시의 고온의 환경에서도 미세구조가 안정하게 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[0104] <실험예 2> 전해질층의 건전성 분석

[0105] 상기 실시예 2 및 비교예 2에서 제조된 전해질층의 건전성을 분석하기 위해, 시편의 표면을 관찰한 사진을 도 4

에 도시하였다.

[0106] 도 4에 도시한 바와 같이, 이트리아 안정화 지르코니아만으로 제조한 비교예 1의 전해질층의 경우 층이 일부 벗겨져 나간 것을 확인할 수 있다.

[0107] 반면, 복합재료를 사용한 실시예 1의 경우에는 전해질층이 건전하게 유지됨을 확인할 수 있다.

[0108] 이를 통해, 이를 통해, 이트리아 안정화 지르코니아만으로 구성된 전해질층의 경우, 코팅 중에 발생하는 높은 잔류 응력으로 기판의 음극부분이 일부 벗겨져 나가는 반면, 이트리아 안정화 지르코니아 및 이트리아를 포함하는 복합재료로 제조된 전해질층의 경우, 내부 응력 감소로 막이 건전하게 유지되므로 다층 코팅막 제조시 보다 유용하게 사용할 수 있음을 알 수 있다.

[0109]

[0110] <실험예 3> 전해질층의 전기전도도 분석

[0111] 상기 실시예 3 및 비교예 3에서 제조된 전해질층의 전기전도도를 분석하기 위하여, DC 4-probe법을 사용하여, 평면(in-plane)에서 650 ℃, 750 ℃에서 분석한 후 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

[0112]

| 전해질 | 비교예 3(YSZ) | | 실시예 3(YSZ-20%$Y_2O_3$) | |
|---|---|---|---|---|
| 온도(℃) | 650 | 750 | 650 | 750 |
| 전기전도도(mS/cm) | 1.71 | 6.92 | 1.56 | 6.63 |

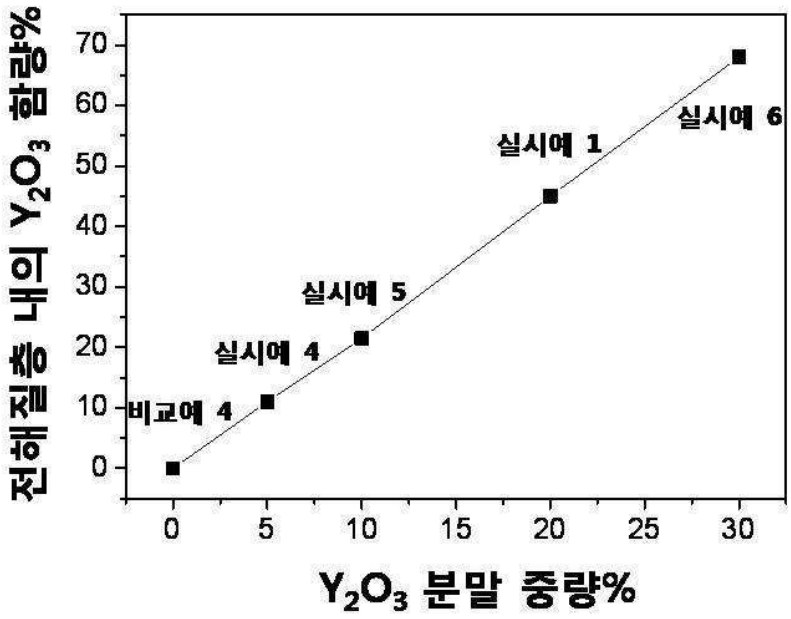
[0113] 표 1에 나타낸 바와 같이, 650 ℃에서 전기전도도를 측정한 경우 비교예 3은 1.71 mS/cm, 실시예 3은 1.56 mS/cm로 유사한 수준의 전기전도도를 갖는 것으로 나타났다.

[0114] 750 ℃에서 전기전도도를 측정한 경우에도 비교예 3은 6.92 mS/cm, 실시예 3은 6.63 mS/cm으로 유사한 수준으로 나타났다.

[0115] 이를 통해, 이트리아 안정화 지르코니아 및 이트리아를 포함하는 복합재료로 제조된 전해질층의 경우에도 종래의 이트리아로 제조된 전해질층과 유사한 전기전도도를 나타내므로, 고체산화물 연료전지의 전해질로 사용할 수 있음을 알 수 있다.

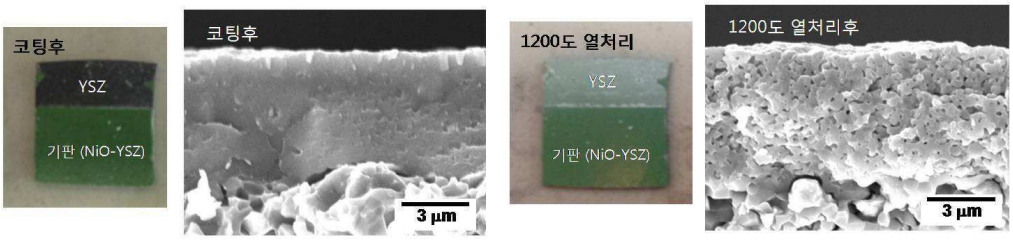
## 도면

### 도면1

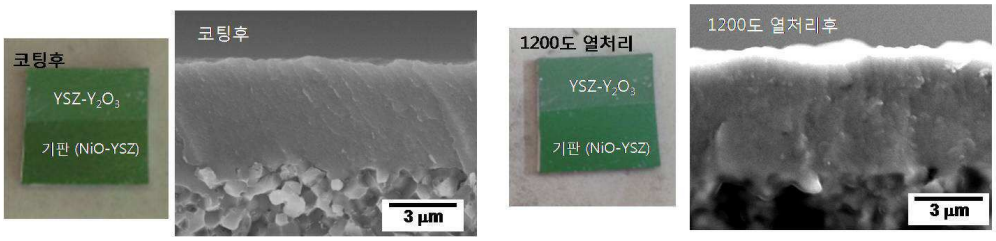



### 도면2

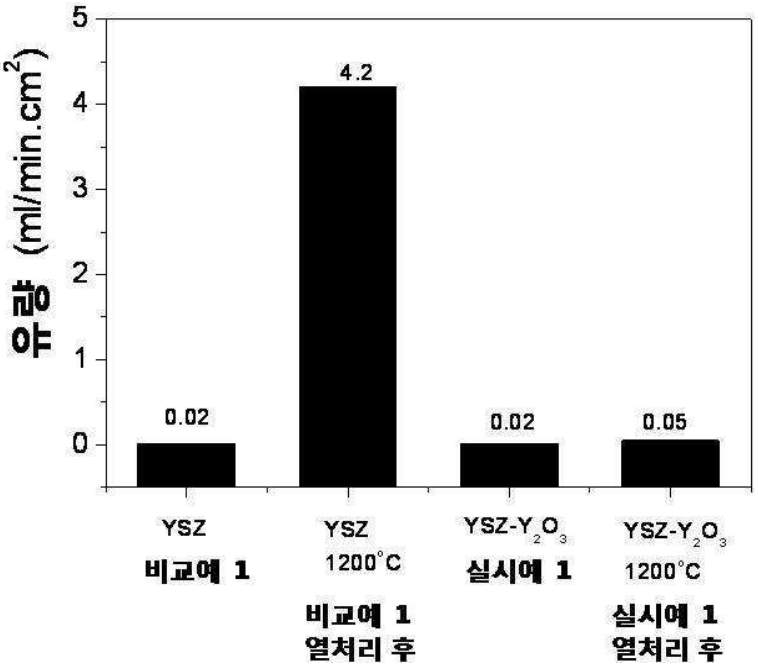
비교예 1: YSZ 분말 단독 코팅 (기판 NiO-YSZ 음극 지지체)




실시예 1: YSZ-$Y_2O_3$ 20% 복합 분말 코팅 (기판 NiO-YSZ 음극 지지체)



도면3


산소 (ml/min.cm²)
5
4
3
2
1
0
0.02
4.2
0.02
0.05
YSZ
비교예 1
YSZ
1200°C
비교예 1
열처리 후
YSZ-Y2O3
실시예 1
YSZ-Y2O3
1200°C
실시예 1
열처리 후

도면4


비교예 2: YSZ 코팅
실시예 2: YSZ-Y2O3 복합 코팅