



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0134873

(43) 공개일자 2015년12월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 8/12 (2006.01) H01M 4/86 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0062250

(22) 출원일자 2014년05월23일

심사청구일자 2014년05월23일

(71) 출원인

한국과학기술연구원

서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

손지원

서울특별시 성북구 화랑로 214 104동 702호(석관동, 석관래미안아파트)

김병국

서울특별시 송파구 양재대로 1218 206-403(방이동, 올림픽선수촌아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인충현

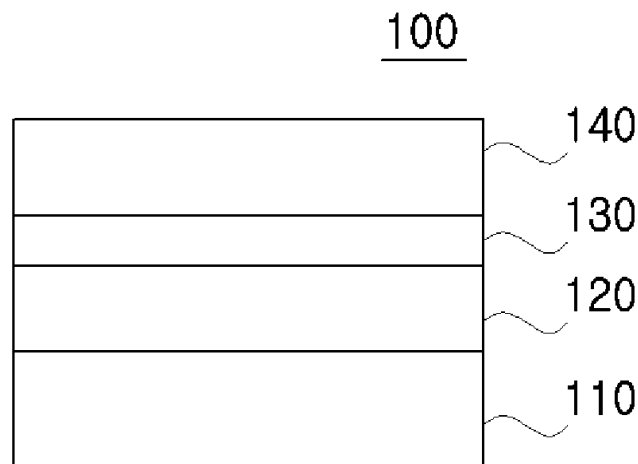
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 프로톤 전도성 산화물 연료전지 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 프로톤 전도성 산화물 연료전지 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 연료극 지지체 소재로 저렴하고, 화학적 안정성 및 전자전도성이 우수한 이중물질을 선정하고, 상기 연료극 지지체 상에 이온전도성 및 전자전도성이 우수한 프로톤 전도성 산화물 및 금속촉매를 포함하는 중간층을 도입함으로써 구성층간 발생할 수 있는 계면 결함을 방지하여 단전지의 장기안정성을 확보하고, 내부 저항을 감소시켜 연료전지의 성능을 향상시킨다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김형철

서울특별시 광진구 아차산로 549 1001동 1001호(광장동, 현대파크빌아파트)

홍종섭

서울특별시 성북구 화랑로14길 5 과학기술연구원 고온에너지재료연구센터(하월곡동)

윤경중

서울특별시 강남구 압구정로 113 24-1002(압구정동, 미성아파트)

제해준

서울특별시 송파구 위례성대로8길 28 101-805(방이동, 방이금호어울림)

이종호

서울특별시 광진구 아차산로70길 62 301-1601(광장동, 현대아파트)

심준형

서울특별시 강남구 압구정로29길 57 79-103(압구정동, 현대아파트)

배기호

경기도 하남시 하남대로802번길 111 304-1802(신장동, 에코타운3단지아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013036172

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기반형 녹색기술 융합연구

연구과제명 Protonics 기반 한계돌파형 세라믹 연료전지 (PCFC) 핵심 소재 · 공정 및 고기능성 단전지 기술 개발

기 여 율 1/2

주관기관 한국과학기술연구원

연구기간 2013.06.01 ~ 2014.05.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0019300

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기반형 녹색기술 융합연구

연구과제명 프로톤 전도성 세라믹 다층 하이브리드 나노 박막 공정 개발

기 여 율 1/2

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2013.06.01 ~ 2014.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

이종물질 기반 다공성 복합체를 포함하는 연료극 지지체;
 상기 연료극 지지체 상에 위치하고, 프로톤 전도성 산화물 및 금속촉매를 포함하는 중간층;
 상기 중간층 상에 형성되며, 프로톤 전도성 산화물을 포함하는 전해질층; 및
 상기 전해질층 상에 형성되는 공기극층;을 포함하는 프로톤 전도성 산화물 연료전지.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 연료극 지지체와 상기 중간층 사이에 연료극 기능층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 프로톤 전도성 산화물 연료전지.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 이종물질 기반 다공성 복합체는 도핑된 지르코니아, 도핑된 세리아 및 도핑된 란타넘 갈레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 것과 니켈, 루테튬, 팔라듐, 로듐 및 플래티늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 금속촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 프로톤 전도성 산화물 연료전지.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 이종물질 기반 다공성 복합체는 지르코늄 산화물, 세륨 산화물 및 이들의 혼합물 중 선택되는 어느 하나의 절연체와 니켈, 루테튬, 팔라듐, 로듐 및 플래티늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 금속촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 프로톤 전도성 산화물 연료전지.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 프로톤 전도성 산화물은 도핑된 바륨 지르코네이트, 도핑된 바륨 세라이트 및 도핑된 바륨 지르코네이트-세라이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 프로톤 전도성 산화물 연료전지.

청구항 6

제1항에 있어서,
 상기 중간층은 프로톤 전도체 산화물과 금속촉매의 혼합부피비가 30~70 : 30~70인 것을 특징으로 하는 프로톤 전도성 산화물 연료전지.

청구항 7

제2항에 있어서,
 상기 연료극 기능층은 지르코늄 산화물, 세륨 산화물, 란타넘 갈레이트, 바륨 세라이트, 바륨 지르코네이트, 바륨 지르코네이트-세라이트 및 이들의 도핑상으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 것과 니켈, 루테튬, 팔라듐, 로듐 및 플래티늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 금속촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 프로톤 전도성 산화물 연료전지.

청구항 8

- I) 이종물질 기반 다공성 복합체를 포함하는 연료극 지지체 상에 프로톤 전도성 산화물 및 금속촉매를 포함하는 중간층을 적층하는 단계;
- II) 상기 중간층을 후열처리하는 단계;
- III) 상기 중간층 상에 프로톤 전도성 산화물을 포함하는 전해질층을 적층하는 단계; 및
- IV) 상기 전해질층 상에 공기극층을 적층하는 단계;를 포함하는 프로톤 전도성 산화물 연료전지의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 III) 단계와 상기 IV) 단계 사이에 상기 전해질층을 열처리하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 프로톤 전도성 산화물 연료전지의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 I), III), IV) 단계는 박막공정을 이용하여 제조되는 것을 특징으로 하며,

상기 박막공정은 물리적 기상 증착법(PVD, Physical Vapor Deposition), 화학적 기상 증착법(CVD, Chemical Vapor Deposition), 화학적 용액 증착법(CSD, Chemical Solution Deposition) 및 스프레이 열분해(Spray pyrolysis)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 것을 특징으로 하는 프로톤 전도성 산화물 연료전지의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 연료극 지지체는 분말공정을 이용하여 제조되는 것을 특징으로 하며,

상기 분말공정은 테입 캐스팅 또는 분말 프레스, 스크린 프린팅인 것을 특징으로 하는 프로톤 전도성 산화물 연료전지의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 물리적 기상 증착법(PVD, Physical Vapor Deposition)는 펄스 레이저 증착법(Pulsed-Laser Deposition; PLD)인 것을 특징으로 하는 프로톤 전도성 산화물 연료전지의 제조방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 후열처리는 1100 ℃ 내지 1300 ℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 프로톤 전도성 산화물 연료전지의 제조방법.

청구항 14

제8항에 있어서,

상기 중간층은 프로톤 전도체 산화물과 금속촉매의 혼합부피비가 30~70 : 30~70인 것을 특징으로 하는 프로톤 전도성 산화물 연료전지의 제조방법.

청구항 15

제9항에 있어서,

상기 열처리는 1000 ℃ 내지 1300 ℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 프로톤 전도성 산화물 연료전지의 제조

방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 프로톤 전도성 산화물 연료전지 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 이종물질을 기반으로 하는 연료극 지지체와 중간층 및 보다 치밀한 구조를 갖는 전해질층을 포함하는 고출력의 프로톤 전도성 산화물 연료전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 연료전지는 연료의 화학에너지를 전기에너지로 변환시키는 전지로, 전해질에 따라 여러 종류로 나뉜다. 그 중 이론적 효율이 가장 높고 다양한 연료 사용이 가능한 고체산화물 연료전지가 차세대 에너지 변환시스템으로 각광을 받고 있으며, 전해질 물질로써 산소이온 전도체가 주로 이용되어 왔다. 최근에는 작동온도를 낮춰 고체산화물 연료전지의 내구성을 향상시킨 수소이온 전도성 산화물을 전해질로 사용하고 있는 프로톤 전도성 산화물 연료전지가 주목받고 있다.

[0003] 이러한, 프로톤 전도성 산화물 연료전지는 가스가 침투할 수 없는 치밀한 구조의 전해질막을 사이에 두고 다공성인 연료극과 공기극으로 구성되어 있다. 상기 연료극에는 수소 등의 연료가 공급되고, 전기화학적으로 산화되어 수소이온(양성자 또는 프로톤)과 전자로 분리된다. 전자는 외부 회로로 흘러 공기극으로 이동하고, 양성자는 전해질막을 통과하여 공기극에 도달한다. 이렇게 공급된 양성자와 전자가 공기극에서 산소와 반응하여 물을 생성하며, 이 때 발생하는 공기극과 연료극의 전위차를 이용하여 전기에너지를 생성한다.

[0004] 이와 같은 다공구조를 갖는 프로톤 전도성 산화물 연료전지에서 단전지 전체의 기계적 강도를 부여하고 형상을 유지하기 위한 지지체의 역할이 중요하다. 전해질의 경우 전극에 비해 저항이 커서 지지체 역할을 위해서 두껍게 만드는 경우 고출력을 얻어낼 수 없으므로 전극이 지지체로 사용되는 경우가 많다. 특히 연료극이 공기극에 비해서 분극 저항이 낮으므로 충분한 기계적 강도 확보와 낮은 분극저항을 얻기 위해 연료극이 지지체로서 주로 사용되며, 전해질과의 열팽창 계수 차이 감소 및 계면 접착력 향상을 위해 전해질 물질과 금속촉매가 혼합된 형태의 지지체가 많다.

[0005] 일반적으로 프로톤 전도성 산화물 연료전지는 분말공정 및 소결공정을 이용하여 제조되며, 대표적으로 이트리아 도핑된 바륨 지르코네이트(BZY, yttria doped barium zirconate) 전해질과 니켈(Ni) 금속촉매를 연료극 촉매로 사용한 연료전지가 공지되어 있고, 단전지 구성은 Ni-BZY 연료극, BZY 전해질, BZY와 촉매 복합체 공기극으로 이루어져 있다.

[0006] 상기 전해질 물질로 사용된 바륨 지르코네이트계 산화물은 상대적으로 가볍고 작은 수소이온을 전도함으로써 산소이온 전도체에 비해 낮은 활성화 에너지를 바탕으로 600~400 °C 중저온대의 작동온도 영역에서 높은 이온전도도를 갖는다는 점에서 큰 주목을 받아 널리 이용되고 있으나, 1700 °C 이상의 높은 소결온도와 장시간의 소결시간을 필요로 하고, 이러한 높은 소결 온도로 인해 바륨(Ba)와 같은 구성물질들이 휘발하여 물질 열화가 야기되고, 공정 측면에서 단전지 제조가 매우 어려워 장비의 제한이나 이에 따른 높은 공정비용이 발생하는 문제가 존재한다(특히 문헌 1.).

[0007] 상기와 같은 문제를 해결하기 위하여 전해질막 소재를 BZY 대신에 이트리아 도핑된 바륨 세레이트(BCY, yttria doped barium cerate)계 산화물을 사용할 경우, 소결온도는 낮으나 화학적으로 불안정하여 연료전지 구동시 수분을 함유한 연료나 연료전지의 반응 결과물로 나오는 H₂O에 매우 취약하므로 장시간 사용이 불가능하다는 문제가 존재한다.

[0008] 상기 문제를 해결하기 위하여, 상기 BZY에 소결조제인 산화구리 또는 산화아연 등을 첨가하여 소결온도를 낮추었으나, 소결조제로 인한 성능저하와 1500 °C 이상의 여전히 높은 소결온도가 한계점으로 작용하고 있다. 또 다른 방법으로 BZY와 BCY를 합성한 이트리아 도핑된 바륨 세레이트-지르코네이트(BCZY, yttria doped barium cerate-zirconate)가 개발되었으나, 단일상의 분말 합성의 어려움과 높은 소결온도 등의 문제점들이 여전히 존재한다.

[0009] 이러한 프로톤 전도성 산화물의 난소결성 및 화학적 불안정성 문제는 금속 촉매와 혼합된 지지체를 형성함에 있어서도 지속적으로 문제점으로 작용한다. BZY나 BCY, 혹은 BCZY가 포함된 연료극은 바람직한 구조적 강도와 형

상을 얻어내기 위해서 매우 높은 소결 온도를 요구하며, 화학적 안정성도 떨어져 이차상에 의한 표면 결함 등이 발생하여 그 상부에 전해질을 결함없이 형성하기 어렵다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 특허 문헌 1. 대한민국 공개특허 제10-2013-0022828호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 제작이 용이한 프로톤 전도체가 아닌 이종물질을 기반으로 하는 연료극 지지체와; 프로톤 전도성 산화물 기반의 연료극 중간층 및 프로톤 전도성 산화물 전해질층을 포함하여 고출력의 프로톤 전도성 산화물 연료전지를 제공하고자 하는 것이다.

[0012] 또한 본 발명의 다른 목적은 박막공정 및 소결공정으로 프로톤 전도성 산화물의 소결온도를 낮추면서 보다 치밀한 구조를 갖도록 하는 비용효율적인 프로톤 전도성 산화물 연료전지의 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 이종물질 기반 다공성 복합체를 포함하는 연료극 지지체; 상기 연료극 지지체 상에 위치하고, 프로톤 전도성 산화물 및 금속촉매를 포함하는 중간층; 상기 중간층 상에 형성되며, 프로톤 전도성 산화물을 포함하는 전해질층; 및 상기 전해질층 상에 형성되는 공기극층;을 포함하는 프로톤 전도성 산화물 연료전지를 제공한다.

[0014] 상기 연료극 지지체와 상기 중간층 사이에 연료극 기능층을 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0015] 상기 이종물질 기반 다공성 복합체는 지르코니아계, 세리아계, 란탄 갈레이트계 및 페로브스카이트계 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 것과 니켈, 루테튬, 팔라듐, 로듐 및 플래티늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 금속촉매를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0016] 상기 이종물질 기반 다공성 복합체는 지르코늄 산화물(zirconium oxide), 세륨 산화물(serium oxide) 및 이들의 혼합물 중 선택되는 어느 하나의 절연체와 니켈, 루테튬, 팔라듐, 로듐 및 플래티늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 금속촉매를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0017] 상기 프로톤 전도성 산화물은 도핑된 바륨 지르코네이트(barium zirconate), 도핑된 바륨 세레이트(barium cerate) 및 도핑된 바륨 지르코네이트-세레이트(barium zirconate-cerate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 한다.

[0018] 상기 중간층은 프로톤 전도체 산화물과 금속촉매의 혼합부피비가 30~70 : 30~70인 것을 특징으로 한다.

[0019] 상기 연료극 기능층은 지르코늄 산화물(zirconium oxide), 세륨 산화물(cerium oxide), 란타늄 갈레이트(lanthanum gallate), 바륨 세레이트(barium cerate), 바륨 지르코네이트(barium zirconate), 바륨 지르코네이트-세레이트(barium zirconate-cerate) 및 이들의 도핑상으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 것과 니켈, 루테튬, 팔라듐, 로듐 및 플래티늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 금속촉매를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0020] 또한, 상기 다른 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 I) 이종물질 기반 다공성 복합체를 포함하는 연료극 지지체 상에 프로톤 전도성 산화물 및 금속촉매를 포함하는 중간층을 적층하는 단계; II) 상기 중간층을 후열처리하는 단계; III) 상기 중간층 상에 프로톤 전도성 산화물을 포함하는 전해질층을 적층하는 단계; 및 IV) 상기 전해질층 상에 공기극층을 적층하는 단계;를 포함하는 프로톤 전도성 산화물 연료전지의 제조방법을 제공한다.

[0021] 상기 III) 단계와 상기 IV) 단계 사이에 상기 전해질층을 열처리하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0022] 상기 I), III) 및 IV) 단계는 박막공정을 이용하여 제조되는 것을 특징으로 하며, 상기 박막공정은 물리적 기상 증착법(PVD, Physical Vapor Deposition), 화학적 기상 증착법(CVD, Chemical Vapor Deposition), 화학적 용액

증착법(CSD, Chemical Solution Deposition) 및 스프레이 열분해(Spray pyrolysis)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 것일 수 있다.

- [0023] 상기 물리적 기상 증착법(PVD, Physical Vapor Deposition)은 펄스 레이저 증착법(Pulsed-Laser Deposition; PLD)일 수 있다.
- [0024] 상기 연료극 지지체는 분말공정을 이용하여 제조되는 것을 특징으로 하며, 상기 분말공정은 테입 캐스팅 또는 분말 프레스 작업, 스크린 프린팅인 것을 특징으로 한다.
- [0025] 상기 중간층의 후열처리는 1100~1300 °C에서 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 상기 중간층은 프로톤 전도체 산화물과 금속촉매의 혼합부피비가 30~70 : 30~70인 것을 특징으로 한다.
- [0027] 상기 전해질의 열처리는 1000~1300 °C에서 수행되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명의 프로톤 전도성 산화물 연료전지는 연료극 지지체 소재로 저렴하고, 공정이 용이하며, 구조적-화학적 안정성 및 전자전도성이 우수한 이종물질을 선정하고, 상기 연료극 지지체 상에 이온전도성 및 전자전도성이 우수한 프로톤 전도성 산화물 및 금속촉매를 포함하는 중간층을 도입함으로써 충분한 기계적 강도와 안정된 미세 구조를 확보할 수 있고, 소결온도 저하로 인한 공정비용 절감의 효과를 얻을 수 있다.
- [0029] 또한, 본 발명의 프로톤 전도성 산화물 연료전지는 박막공정 및 소결공정을 이용하여 낮은 온도에서도 치밀하고 얇은 구조의 전해질층을 결함없이 제조할 수 있어, 종래 프로톤 전도성 산화물 연료전지가 가지고 있는 물질적 한계점을 극복할 수 있고, 장기안정성 및 성능향상에 효율적이다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 본 발명에 따른 프로톤 전도성 산화물 연료전지의 단면도이다.
- 도 2는 다른 구현예에 따른 본 발명의 프로톤 전도성 산화물 연료전지 단면도이다.
- 도 3(가)는 종래 프로톤 전도성 산화물 연료전지의 연료극 지지체의 단면도이고, 도 3(나)는 본 발명에 따른 프로톤 전도성 산화물 연료전지에서 연료극 지지체의 단면도이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예로부터 제조된 단전지에서 연료극 지지체 상에 형성된 중간층의 표면을 촬영한 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예로부터 제조된 단전지의 단면을 촬영한 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예로부터 제조된 단전지의 개회로전압과 성능을 측정한 전류밀도-전압-출력밀도 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 비교예로부터 제조된 단전지의 연료극 지지체 상에 형성된 중간층의 표면을 촬영한 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- 도 8은 본 발명의 비교예로부터 제조된 단전지의 개회로전압과 성능을 측정한 전류밀도-전압-출력밀도 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하, 본 발명에 따른 프로톤 전도성 산화물 연료전지에 관하여 보다 상세히 설명한다.
- [0032] 본 명세서 내에 기재된 "이종물질 기반 다공성 복합체"는 연료극 지지체를 구성하고 있는 물질을 의미하는 것으로서, 중간층, 전해질, 공기극 및 연료극은 동일 물질인 프로톤 전도체 물질을 기반으로 하는데 반해, 연료극 지지체는 이와는 다른 이종물질을 기반으로 하는 다공성 복합체를 포함한다는 것을 의미한다.
- [0033] 도 1은 본 발명에 따른 프로톤 전도성 산화물 연료전지의 단면도이다.
- [0034] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 구현예에 따른 프로톤 전도성 산화물 연료전지(100)는 이종물질 기반 다공성 복합체를 포함하는 연료극 지지체(110); 상기 연료극 지지체(110) 상에 위치하고, 프로톤 전도성 산화물 및 금속

촉매를 포함하는 중간층(120); 상기 중간층(120) 상에 형성되며, 프로톤 전도성 산화물을 포함하는 전해질층(130); 및 상기 전해질층(130) 상에 형성되는 공기극층(140);를 포함한다.

[0035] 본 발명의 따른 구현예에 따른 프로톤 전도성 산화물 연료전지(100)의 연료극 지지체(110)는 제조과정에서 중간층(120) 및 전해질층(130)의 치밀화 여부나 결합 생성에 큰 영향을 주므로, 상기 연료극 지지체(110)에 포함되는 다공성 복합체는 고온의 소결공정에서 파손되지 않는 충분한 강도와 화학적 안정성을 갖고, 금속의 조대화를 억제할 수 있는 전자전도성 이종물질이라면 이에 제한되지 않는다. 일례로 도핑된 지르코니아, 도핑된 세리아 및 도핑된 란탄 갈레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있고, 보다 바람직하게는 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ), 가돌리니아 또는 사마리아 도핑된 세리아(GDC, SDC) 및 산화스트론튬과 산화마그네슘이 도핑된 란탄 갈레이트(LSGM)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 것과 니켈, 루테튬, 팔라듐, 로듐 및 플래티늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 금속촉매를 포함할 수 있다.

[0036] 다만, 상기 이종물질 기반 다공성 복합체는 상기 금속촉매와 소결과정에서 화학적 반응을 일으키지 않고, 충분한 강도를 갖는 절연체와 상기 금속촉매를 포함할 수 있는데, 절연체로는 도핑되지 않은 지르코니아 또는 도핑되지 않은 세리아계 물질 등을 포함할 수 있다. 이를 프로톤 전도성 연료극 지지체에 사용할 경우, 낮은 원료비로 인해 비용을 더욱 절감할 수 있으면서 고온의 소결과정에서 금속촉매 및 바륨과의 이차상 형성을 억제하는 효과를 기대할 수 있다.

[0037] 또한, 상기 연료극 지지체(110)는 단층 구조를 가질 수도 있고, 2층 이상의 다층 구조일 수 있는데, 다층 구조일 경우, 각 층별로 기공 크기가 다르게 함으로써, 구조적 결합없는 얇은 두께의 중간층(120)과 전해질층(130) 형성을 가능하게 하고, 층간 결합도를 향상시킬 뿐만 아니라, 연료전지 구동시 상기 중간층(120), 전해질층(130)의 구조적 안정성 증진의 효과를 가져올 수 있다.

[0038] 상기 연료극 지지체(110)와 중간층(120)에 포함되는 금속촉매는 니켈, 루테튬, 팔라듐, 로듐 및 플래티늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 것일 수 있다.

[0039] 상기 중간층(120) 및 전해질층(130)에 포함되는 상기 프로톤 전도성 산화물은 도핑된 바륨 지르코네이트, 도핑된 바륨 세레이트 및 도핑된 바륨 지르코네이트-세레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있는데, 보다 바람직하게는 이트륨 도핑된 바륨 지르코네이트 (BZY), 이트륨 도핑된 바륨 세레이트(BCY) 및 이트륨 도핑된 바륨 지르코네이트-세레이트(BCZY)일 수 있다.

[0040] 특히, 상기 연료극 지지체(110)가 YSZ와 니켈 금속촉매를 포함하고, 상기 중간층(120)이 BZY와 니켈을 포함하는 조합의 경우, 상기 연료극 지지체(110)와 상기 중간층(120) 간에 결합을 발생하지 않아 서로 간에 긴밀하게 밀착된 결합 관계를 형성할 뿐만 아니라, 전해질(130)층과도 치밀한 연결 관계를 형성하므로 개회로 전압, 출력 특성이 현저하게 증가될 수 있다.

[0041] 상기 중간층(120)은 다공성 미세구조일 수 있고, 상기 중간층(120)은 2 내지 4 μm 의 치밀하고 얇은 박막형태일 수 있다.

[0042] 상기 중간층(120)은 프로톤 전도체 산화물과 금속촉매의 혼합부피비가 30~70 : 30~70일 수 있는데, 상기 혼합부피비 범위를 벗어나게 되면 금속촉매의 과다에 따른 응집에 의한 구조적 결합 발생이나, 금속촉매의 부족에 따른 전자전도 결합도 소실로 본 발명에서 언급한 효과를 갖는 프로톤 전도성 산화물 연료전지가 구현되지 않는다.

[0043] 상기 연료극 지지체(110)는 상기 중간층(120)보다 저렴하고 공정이 용이하며 기계적-화학적 안정성이 우수한 이종물질을 포함함으로써, 프로톤 전도성 산화물과 금속촉매로 이루어진 연료극 지지체에 비해 낮은 온도에서 소결되고, 표면 결합이 거의 발생하지 않으므로 상기 중간층(120) 또는 전해질층(130)의 형성에서 결합을 방지한다.

[0044] 또한, 상기 연료극 지지체(110)는 이종물질을 사용함으로써 중간층(120)과 이온흐름이 연속적이지 않으나, 연료전지 구동에 필요한 충분한 연료극 반응점들을 중간층(120) 내에 확보하고, 상기 연료극 지지체(110) 내에 포함되는 금속촉매를 통해 연속적인 전자흐름을 가지므로 연료전지의 성능을 저해하지 않고, 오히려 중간층(120), 전해질층(130)과 긴밀하고 밀접하게 연결되고, 제조과정에서의 발생할 수 있는 결합 문제를 방지하여 개회로 전압 및 출력 밀도를 증가시켰다. 이러한 연료극 지지체(110)의 단면을 도 3b에 나타내었다.

[0045] 또한, 본 발명의 프로톤 전도성 산화물 연료전지(100)는 상기 연료극 지지체(110)와 중간층(120) 사이에 연료극 기능층(111)을 더 포함할 수 있고, 이러한 구조를 하기 도 2에 나타내었다.

- [0046] 또한, 상기 연료극 기능층(111)은 금속촉매와 산화물을 포함하는데, 상기 연료극 기능층(110)의 산화물은 상기 연료극 지지체(110), 중간층(120)과 동종물질일 수 있고, 상기 연료극 지지체(110)와 이종물질이면서 상기 중간층(120)과는 동종물질일 수 있으며, 상기 연료극 지지체(110), 상기 중간층(120) 모두와 이종물질일 수 있으나, 상기 연료극 기능층(110)의 금속 촉매는 상기 연료극 지지체(110)와 중간층(120) 간의 전기적 연결을 유지하기 위하여 모두 동일하여야 한다.
- [0047] 상기 연료극 기능층(111)은 상기 산화물로 바람직하게는 지르코늄 산화물, 세륨 산화물, 란타넘 갈레이트, 바륨 세레이트, 바륨 지르코네이트, 바륨 지르코네이트-세레이트 및 이들의 도핑상으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 것일 수 있고, 보다 바람직하게는 사마리아 도핑 세리아(samarium-doped ceria, SDC), 가돌리니아 도핑 세리아(gadolinium-doped ceria, GDC), 이트리아 안정화 지르코니아(yttria-stabilized zirconia, YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(scandia-stabilized zirconia, ScSZ), 스트론튬 망간 도핑 란타넘 갈레이트(strontium manganese-doped lanthanum gallate, LSGM), 이트리아 도핑 바륨 지르코네이트(yttria-doped barium zirconate, BZY), 이트리아 도핑 바륨 세레이트(yttria-doped barium cerate, BCY) 및 이트리아 도핑 바륨 지르코네이트-세레이트(yttria-doped barium zirconate-cerate, BCZY)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 일 수 있다.
- [0048] 또한, 상기 연료극 기능층(111)의 금속 촉매는 니켈, 루테튬, 팔라듐, 로듐 및 플래티늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 금속 촉매일 수 있다.
- [0049] 상기 연료극 기능층(111)을 더 포함하는 프로톤 전도성 산화물 연료전지(100)는 상기 연료극 기능층(111)이 표면결합을 감소시켜 중간층(120) 및 전해질(130)의 구조적 결함을 방지하며, 연료극 지지체(110)에 공극의 크기를 높인 다공성 구조를 가능케 하여, 프로톤 전도성 산화물 연료전지의 분극 저항을 낮춰 연료전지의 성능을 향상시키는 효과가 있다. 뿐만 아니라, 수백 마이크로미터의 공극을 갖는 연료극 지지체(110)부터 나노미터 크기의 공극을 갖는 중간층(120)까지 순차적으로 공극의 크기를 줄여줌으로써 프로톤 전도성 산화물 연료전지의 구조적 안정성을 확보하는 역할을 한다.
- [0050] 또한 상기 연료극 기능층(111)이 중간층(120)과 동종이거나 유사한 물질인 프로톤 전도체를 포함하는 경우, 물질 정합성을 증가시켜 계면결합을 방지하고, 연료극 지지체(110)의 활성 영역을 연료극 기능층(111)으로 확장함으로써 프로톤 전도성 산화물 연료전지의 분극 저항을 낮춰 연료전지의 성능을 향상시키는 효과가 있다.
- [0051] 상기 전해질층(130)은 저온에서 높은 성능을 얻기 위해 2 μm 이하로 얇으면서 어떠한 결함도 없는 치밀한 구조인 것이 바람직하는데, 이러한 구조의 전해질층(130)을 형성하려면 상기 연료극 지지체(110)와 중간층(120)을 지지체로 하면서 상기 제시된 박막공정을 이용하는 것이 유리하다.
- [0052] 상기 공기극(140)은 플래티늄(Pt), 은(Ag), 란탄-스트론튬 망간 산화물(LSM), 란탄-스트론튬 철 산화물(LSF), 란탄-스트론튬 코발트 철 산화물(LSCF), 란탄-스트론튬 코발트 산화물(LSC) 등의 란탄 산화물계 페로브스카이트, 사마리움-스트론튬 코발트 산화물(SSC) 단일상이거나, BZY, BCY, BZCY와 같은 수소이온 전도성 산화물과 상기 소재의 혼합물 형태로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있다. 다만, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0053] 또한, 본 발명의 다른 측면은 아래 단계들을 포함하는 프로톤 전도성 산화물 연료전지의 제조방법에 관한 것이다.
- [0054] I) 이종물질 기반의 다공성 복합체를 포함하는 연료극 지지체 상에 중간층을 적층하는 단계,
- [0055] II) 상기 중간층을 후열처리하는 단계,
- [0056] III) 상기 중간층 상에 전해질층을 적층하는 단계 및
- [0057] IV) 상기 전해질층 상에 공기극층을 적층하는 단계.
- [0058] 보다 구체적으로 상기 제조방법을 설명하자면 가장 먼저, 상기 다공성 복합체를 포함하는 연료극 지지체를 분말 공정을 이용하여 제조하는데, 이때, 상기 분말공정은 테입 캐스팅 또는 분말 프레스 작업, 스크린 프린팅일 수 있다.
- [0059] 또한, 상기 연료극 지지체는 제조과정에서 중간층 및 전해질층의 치밀화 여부나 결합 생성에 큰 영향을 주므로, 상기 연료극 지지체에 포함되는 다공성 복합체는 고온의 소결공정에서 파손되지 않는 충분한 강도와 화학적 안

정성을 갖고, 금속의 조대화를 억제할 수 있는 전자전도성 이종물질이라면 이에 제한되지 않으나, 보다 바람직하게는 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 등의 도핑된 지르코니아, 가돌리니아 또는 사마리아 도핑된 세리아(GDC, SDC) 등 도핑된 세리아, 산화스트론튬과 산화마그네슘이 도핑된 란탄 갈레이트(LSGM) 등 도핑된 란탄 갈레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 것과 니켈, 루테튬, 팔라듐, 로듐 및 플래티늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 금속촉매를 포함할 수 있다.

[0060] 특히, 상기 연료극 지지체가 YSZ와 니켈 금속촉매를 포함하고, 상기 중간층이 BZY와 니켈을 포함하는 조합의 경우, 상기 연료극 지지체와 상기 중간층 간에 결합을 발생하지 않아 서로 간에 긴밀하게 밀착된 결합 관계를 형성할 뿐만 아니라, 전해질층과도 치밀한 연결 관계를 형성하므로 개회로 전압, 출력 특성이 현저하게 증가될 수 있다.

[0061] 다음으로, 상기 연료극 지지체 상에 박막공정으로 중간층을 적층하는데, 물리적 기상 증착법(PVD, Physical Vapor Deposition), 화학적 기상 증착법(CVD, Chemical Vapor Deposition), 화학적 용액 증착법(CSD, Chemical Solution Deposition) 및 스프레이 열분해(Spray pyrolysis)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 것일 수 있다.

[0062] 상기 박막공정을 이용하여 연료극 중간층을 형성함으로써, 통상적으로 1700 °C 이상의 고온 소결과정이 요구되는 BZY와 같은 프로톤 전도성 산화물이 포함된 연료극을 1400 °C 이하의 온도에서 형성이 가능하고, 연료극 내의 바륨 이탈을 없애 성능저하를 방지하며, 경사 미세구조 및 조밀한 표면을 확보함으로써 장기안정성, 개회로 전압 및 출력 밀도와 같은 전지 성능을 현저히 높였다. 또한, 박막공정을 이용하여 얇고 치밀한 구조를 갖는 중간층을 얻었다.

[0063] 상기 중간층을 제조함에 있어서, 분말공정을 이용하게 되면, 프로톤 전도성 산화물과 금속촉매를 혼합하여 스크린프린팅이나 테이프 캐스팅 등으로 연료극 지지체 위에 적층하고 소결해야 하는데, 소결에 높은 온도가 필요하여 이종 연료극 지지체와 화학적 반응이 일어날 수 있고 바륨의 이탈이 발생한다. 또한, 소결 수축 특성이 상이하므로 결합, 균열 및 치밀화 부족 등의 문제가 발생한다. 따라서, 이종물질 기반 다공성 복합체를 포함하는 연료극 지지체를 사용하는 경우 중간층을 형성함에 있어 분말공정을 사용하면, 본 발명과 같이 각 층간의 치밀하고 긴밀한 연결 구조를 가지고, 개회로 전압, 출력 밀도와 같은 전지 성능이 우수한 프로톤 전도성 산화물 연료전지를 구현할 수 없다.

[0064] 또한, 분말공정을 이용하게 되면 기공크기를 효과적으로 제어할 수 없어, 원하는 기공 구조도 얻을 수 없으므로 최적의 반응면적을 얻을 수 없어 반응속도가 느린 낮은 온도에서 높은 전지 성능을 얻을 수 없다.

[0065] 이후, 상기 중간층 내에 금속촉매의 응집을 억제하고, 입성장을 야기하기 위하여 후열처리하여 준다. 이때, 상기 후열처리는 1100 내지 1300 °C의 온도 범위 내에서 수행되며, 상기 온도가 1100 °C 미만이면 금속촉매가 응집되고, 중간층의 강도가 충분히 확보되지 않아 연료전지의 구조적 안정성이 저하될 수 있고, 1300 °C를 초과하게 되면 상기 연료극 지지체의 소결온도를 상회하게 되어 연료극 지지체로서 적합한 미세구조가 구현되지 않는 문제점을 비롯하여 추가적인 공정 비용 및 시간을 발생시키므로 위와 같은 온도 범위는 각각 상한 및 하한에서 임계적 의의를 갖는다.

[0066] 이때, 상기 연료극 지지체 상에 중간층을 적층하기 전에 연료극 기능층을 적층하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 상기 연료극 기능층은 스크린 프린팅, 테이프 캐스팅, 스핀 코팅 및 스프레이 코팅 등의 공정을 이용하여 상기 연료극 지지체 상에 형성함으로써, 원하는 기공 구조를 갖도록 조절하여 연료극 지지체 혹은 중간층으로부터 기공 경사 미세구조를 확보할 수 있다. 보다 구체적으로 이러한 구조는 수백 마이크로미터의 공극을 갖는 연료극 지지체부터 나노미터 크기의 공극을 갖는 중간층까지 순차적으로 공극의 크기를 줄여줌으로써 연료전지의 구조적 안정성을 확보하는 역할을 한다.

[0067] 상기 연료극 기능층이 프로톤 전도성 산화물 연료전지의 표면결합을 감소시켜 중간층 및 전해질의 구조적 결합을 방지하며, 연료극 지지체에 공극의 크기를 높인 다공성 구조를 가능케 하므로 연료전지의 성능을 향상시키는 효과가 있다.

[0068] 상기 연료극 기능층은 금속촉매와 산화물을 포함하는데, 산화물로 바람직하게는 지르코늄 산화물, 세륨 산화물, 란타늄 갈레이트, 바륨 세레이트, 바륨 지르코네이트, 바륨 지르코네이트-세레이트 및 이들의 도핑상으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 것일 수 있고, 보다 바람직하게는 사마리아 도핑 세리아(samarium-doped ceria, SDC), 가돌리니아 도핑 세리아(gadolinium-doped ceria, GDC), 이트리아 안정화 지르코니아(yttria-stabilized zirconia, YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(scandia-stabilized zirconia, ScSZ), 스트

론튬 망간 도핑 란타넘 갈레이트(strontium manganese-doped lanthanum gallate, LSGM), 이트리아 도핑 바륨 지르코네이트 (yttria-doped barium zirconate, BZY), 이트리아 도핑 바륨 세레이트 (yttria-doped barium cerate, BCY), 이트리아 도핑 바륨 지르코네이트-세레이트 (yttria-doped barium zirconate-cerate, BCZY)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있고, 상기 금속 촉매는 니켈, 루테튬, 팔라듐, 로듐 및 플래티늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 금속촉매일 수 있다.

[0069] 최종적으로, 상기 중간층 상에 전해질층과 공기극층을 순차적으로 적층한다. 이때, 상기 중간층의 적층단계와 동일한 박막공정을 통해 수행되어, 얇은 두께를 갖는 전해질층을 적층한 다음, 다공성의 공기극층을 형성한다.

[0070] 상기 중간층은 프로톤 전도체 산화물과 금속촉매의 혼합부피비가 30~70 : 30~70일 수 있는데, 이 혼합부피비 범위를 벗어나게 되면 본 발명에서 언급한 효과를 갖는 프로톤 전도성 산화물 연료전지가 구현되지 않는다.

[0071] 또한 본 발명에 따른 프로톤 전도성 산화물 연료전지의 제조방법은 상기 중간층 상에 전해질층을 적층하고 난 후, 상기 전해질층을 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있는데, 이러한 열처리 단계는 전해질층의 상 및 구조를 안정화하기 위한 것으로, 열처리 온도는 1000 내지 1300 °C인 것이 바람직하다. 상기 열처리 온도가 1000 °C 미만이면 박막 증착 중 형성된 상 및 구조에서 추가적인 향상을 크게 기대할 수 없고, 1300 °C를 초과하면 상기 중간층의 열처리 조건에서와 같은 문제가 발생하여 위와 같은 온도범위는 각각 상한 및 하한에서 임계적 의의를 갖는다.

[0072] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0073] 그러나 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시적인 것으로서, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0074] **실시예.**

[0075] NiO와 YSZ 분말을 혼합하여 (NiO:8YSZ=56:44 wt%) 가압 성형한 후, 그 상부에 같은 조성이나 분말크기가 작은 NiO-YSZ 슬러리를 스크린 프린팅법으로 코팅하여 1400 °C에서 3시간 동안 소결하여 2단 기공 경사 구조의 다공성 연료극 지지체를 제조하였다. 연료극 지지체 상에 물리 기상 증착법인 펄스 레이저 증착법을 이용하여 NiO-BZY 중간층을 증착하였다. 보다 구체적으로, 상기 연료극 지지체의 온도를 700 °C로 고정하고, 산소 공정압 50 mTorr에서 NiO-BZY 타겟을 펄스 레이저 증착법(PLD)을 이용하여 상기 연료극 지지체 상에 약 2 내지 4 마이크론 두께로 증착하였다. 이어서 상기 NiO-YSZ 연료극 지지체 상에 증착된 NiO-BZY의 중간층을 1200 °C에서 1 시간 동안 후열 처리하였다. 도 4는 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 단전지에서 NiO-YSZ 지지체 상에 형성된 NiO-BZY 중간층의 표면을 촬영한 SEM 사진이다. 이에 따르면 상기 연료극 지지체의 표면 형상에 따라 NiO-BZY가 어떠한 결함없이 연속적으로 균일하게 증착되었음을 확인할 수 있다.

[0076] 후열처리는 연료전지 구동 전 금속촉매의 환원과정에서 Ni 금속의 응집을 방지하고, 중간층의 NiO-BZY의 입자크기를 성장시키기 위한 것이다. 이후, 상기 NiO-BZY의 중간층 상에 BZY의 전해질층을 산소공정압 50 mTorr, 증착 온도 700 °C에서 증착하였고, 이후 1200 °C에서 3 시간 후열 처리하였다. 란탄 스트론튬 코발트 산화물(LSC) 공기극층을 펄스 레이저 증착법(PLD)을 이용하여 상기 전해질 상에 상온에서 산소 공정압 100 mTorr에서 증착한 후, 650 °C에서 1 시간동안 후열 처리하여 프로톤 전도성 산화물 연료전지의 단전지를 제작하였다.

[0077] **비교예.**

[0078] 연료극 지지체가 NiO-BZY이고, 연료극 지지체는 테입 캐스팅 기법을 이용하여 기공률이 서로 다른 2단 기공 경사 구조로 성형한 후, 1400 °C에서 10 시간동안 소결하여 제작하였다. 연료극 지지체 상에 중간층, 전해질, 공기극은 상기 실시예와 모두 동일하게 펄스레이저 증착법으로 제작하여 프로톤 전도성 산화물 연료전지의 단전지를 제작하였다.

[0079] 도 5는 본 발명의 실시예로부터 제조된 단전지를 구동한 후의 단면을 촬영한 SEM 사진이다.

[0080] 이에 따르면, 상기 실시예로부터 제조된 단전지는 구동후에도 구성 층간 계면에 균열 및 분리와 같은 결함이 관

찰되지 않았다. 즉, 실시예로부터 제조된 단전지에 포함되는 각각의 층이 초기에 균일하고 연속적으로 제조되고, 각 층간에 계면결함이 없음을 의미함과 동시에, 작동하고 난 후에도 어떠한 결함도 관찰되지 않고 초기의 구조를 유지한다는 것을 나타낸다.

[0081] 이를 통해, 상기 실시예로부터 제조된 단전지는 구조적 안정성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

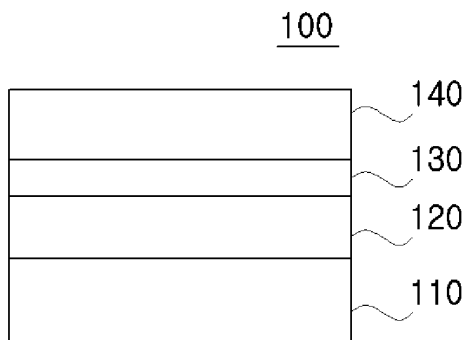
[0082] 도 6은 작동 온도에 따른 실시예로부터 제조된 단전지의 개회로 전압과 성능을 확인하기 위해 측정한 전류-전압-출력(I-V-P) 그래프이다. 실시예로부터 제조된 단전지는 작동 온도가 600 °C에서 최고 출력이 40 mW/cm² 이고, 450 °C에서는 최고 출력이 10 mW/cm²로 관찰되었다.

[0083] 도 7은 본 발명의 비교예로부터 제조된 단전지에서 NiO-BZY 지지체 상에 형성된 NiO-BZY 중간층의 표면을 촬영한 SEM 사진이다. 이에 따르면 상기 NiO-BZY 지지체 소결과정에서 발생한 NiO 미립자가 NiO-BZY 중간층 표면에서 결함을 발생시키고, 전해질막을 치밀하게 형성하는 것을 어렵게 하였다. 이는 연료전지 가동 시 전해질막이 가스분리 역할을 충분히 하지 못해 불안정한 성능의 원인이 된다.

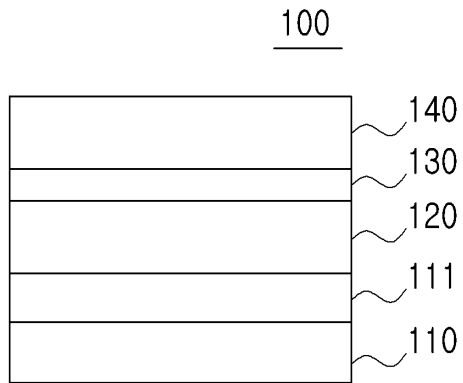
[0084] 도 8은 작동 온도에 따른 비교예 1로부터 제조된 단전지의 개회로 전압과 성능을 확인하기 위해 측정한 전류-전압-출력(I-V-P) 그래프이다. 실시예와 비교하여 현저하게 낮은 성능이 측정되었으며, 구체적으로는 작동 온도가 600 °C에서 최고 출력이 13 mW/cm²이고, 500 °C에서는 최고 출력이 5 mW/cm²로 관찰되었다. 단전지의 안정성을 볼 수 있는 하나의 지표인 개회로전압 또한 낮아 안정성도 떨어지는 것으로 확인되었다. 이러한 차이는 상기 도 7에서 나타난 NiO-BZY 기판의 표면 미세구조로부터 확인하였던 바와 같이, 지지체 소결과정에서 발생한 기판 표면의 NiO 미립자들이 결함으로 작용해 이후 증착되는 중간층과의 계면 결함을 발생시키고, 치밀한 전해질막 형성을 방해하여 불안정하고 낮은 성능을 보인다는 것을 알 수 있다.

도면

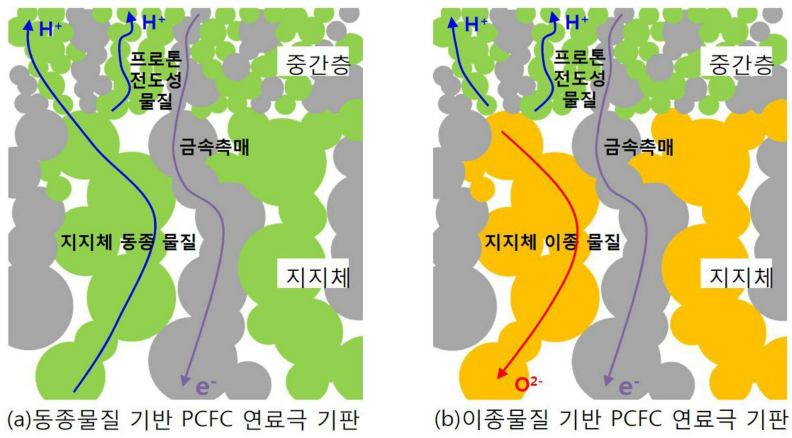
도면1



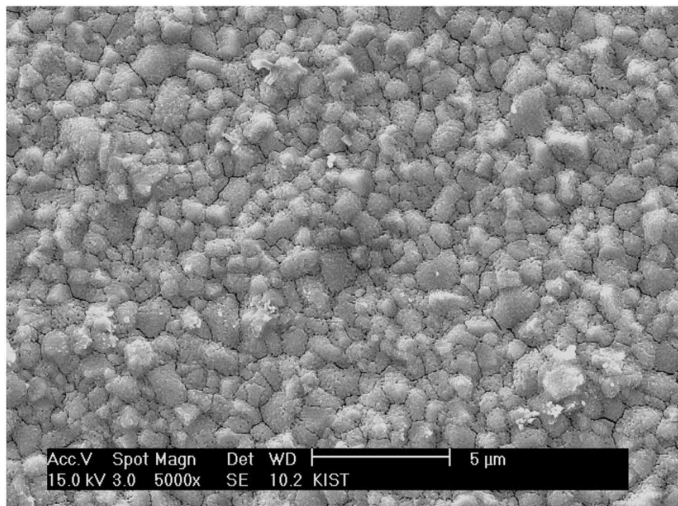
도면2



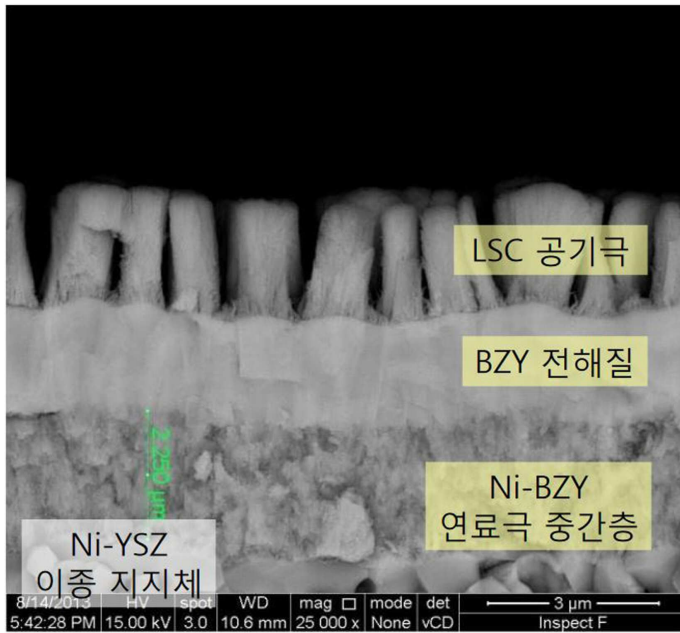
도면3



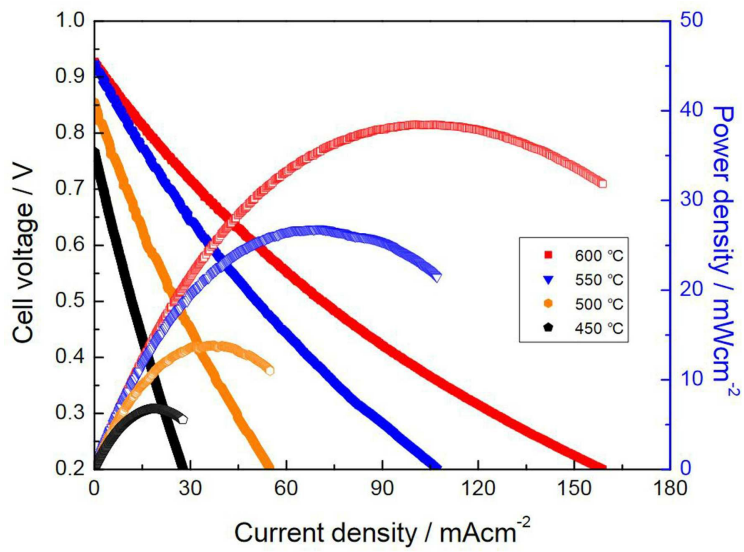
도면4



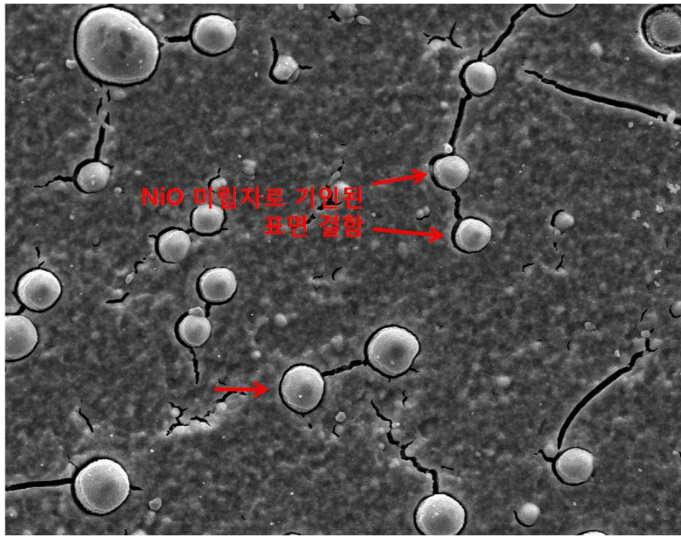
도면5



도면6



도면7



도면8

