

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0087516 (43) 공개일자 2016년07월22일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 8/12 (2016.01) H01M 8/02 (2016.01)		(71) 출원인 창원대학교 산학협력단 경상남도 창원시 의창구 창원대학교 20(퇴촌동)
(52) CPC특허분류 H01M 8/1253 (2013.01) H01M 8/0202 (2013.01)		(72) 발명자 임형태 경상남도 창원시 성산구 원이대로 495, 218-1708(반림동, 트리비앙아파트)
(21) 출원번호	10-2015-0006551	박미영 경상남도 창원시 마산회원구 석전동 14길 43 명진 아파트 108호
(22) 출원일자	2015년01월14일	김영진 경상남도 양산시 동면 금산2길 12, 103-309(휴먼 시아아파트)
심사청구일자	2015년01월14일	(74) 대리인 김정수

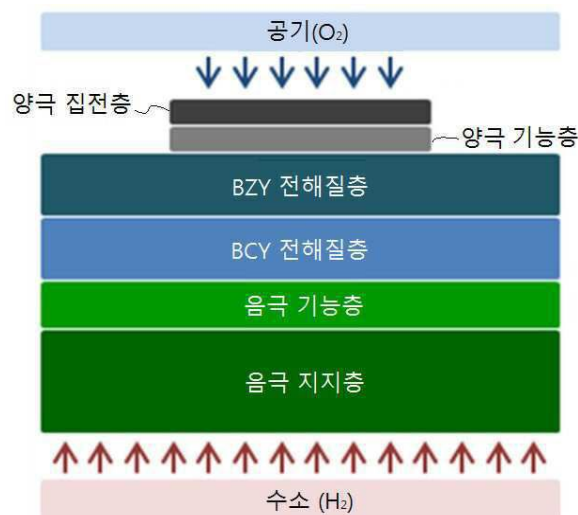
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 내구성이 향상된 이중층 전해질 구조의 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지는 음극지지층; 음극기능층; 이트리아(yttria)가 도핑된 바륨 세라이트(BCY)를 포함하는 BCY-전해질층; 이트리아가 도핑된 바륨지르코네이트(BZY)를 포함하는 BZY-전해질층; 양극기능층; 및 양극집전층이 순차적으로 적층된 구조를 가지는 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지에 대한 것으로서, 본 발명에 따른 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지는, 높은 프로톤 전도도를 나타내는 반면 화학적 안정성이 떨어지는 BCY-전해질층의 양극측 표면에 BZY-전해질층을 적층해 이루어지는 이중층(bi-layer) 전해질층을 구비함으로써, 역전압, 고전류밀도 또는 고 공기이용률 등과 같은 가혹한 스택 운전 조건하에서 발생하는 높은 수증기압 하에서도 BCY-전해질층이 열화되는 현상이 발생되지 않아 뛰어난 장기 내구성을 나타낸다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 8/124 (2013.01)

H01M 2300/0074 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012R1A1A1013782

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 연구재단

연구사업명 일반연구자지원사업-신진연구

연구과제명 연료전지 스택 열화현상 방지를 위한 고체 전해질 개발

기 여 율 1/1

주관기관 창원대학교

연구기간 2012.05.01 ~ 2015.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

음극지지층;

음극기능층;

이트리아(yttria)가 도핑된 바륨 세레이트(barium cerates, BCY)를 포함하는 BCY-전해질층;

이트리아가 도핑된 바륨지르코네이트(barium zirconate, BZY)를 포함하는 BZY-전해질층;

양극기능층; 및

양극집전층이 순차적으로 적층된 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 음극지지층 및 음극기능층은 산화니켈(nickel oxide, NiO) 및 이트리아가 도핑된 바륨 세레이트를 포함하는 혼합물로 형성시킨 것을 특징으로 하는 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 음극지지층이 0.8 내지 1.2mm의 두께인 것을 특징으로 하는 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 음극기능층이 20 내지 50 μm 의 두께인 것을 특징으로 하는 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 BCY-전해질층과 BZY-전해질층이 5 내지 15 μm 의 두께인 것을 특징으로 하는 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 양극기능층은 전자전도성 산화물 및 이트리아가 도핑된 바륨지르코네이트를 포함하는 혼합물로 형성시킨 것을 특징으로 하는 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 양극기능층이 20 내지 40 μm 의 두께인 것을 특징으로 하는 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 양극집전층은 전자전도성 산화물로 형성시킨 것을 특징으로 하는 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 양극집전층이 50 내지 100 μm 의 두께인 것을 특징으로 하는 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지.

청구항 10

(a) 음극지지층을 형성시키는 단계;

(b) 상기 음극지지층의 상면에 음극기능층을 형성시키는 단계;

(c) 상기 음극기능층의 상면에 이트리아가 도핑된 바륨 세레이트를 포함하는 혼합물을 이용하여 BCY-전해질층을 형성시키는 단계;

(d) 상기 BCY-전해질층의 상면에 이트리아가 도핑된 바륨지르코네이트를 포함하는 혼합물을 이용하여 BZY-전해질층을 형성시켜 적층체를 제조하는 단계;

(e) 상기 적층체를 소결하는 단계;

(f) 상기 단계 (e)에서 소결한 적층체의 BZY-전해질층의 상면에 양극기능층을 형성시키는 단계; 및

(g) 상기 양극기능층의 상면에 양극집전층을 형성시키고 열처리하여 연료전지를 제조하는 단계;를 포함하는 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지 제조방법.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 단계 (a) 및 상기 단계 (b)에서는 산화니켈(nickel oxide, NiO) 및 이트리아가 도핑된 바륨 세레이트를 포함하는 혼합물을 이용하여 상기 음극지지층 및 상기 음극기능층을 형성시키는 것을 특징으로 하는 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지 제조방법.

청구항 12

제 10항에 있어서,

상기 단계 (e)는 1400 내지 1500 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 소결하는 것을 특징으로 하는 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지 제조방법.

청구항 13

제 10항에 있어서,

상기 단계 (f)에서는 이트리아가 도핑된 바륨지르코네이트 및 전자전도성 산화물을 포함하는 혼합물을 이용하여 상기 양극기능층을 형성시키는 것을 특징으로 하는 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지 제조방법.

청구항 14

제 10항에 있어서,

상기 단계 (g)에서는 전자전도성 산화물을 이용하여 상기 양극집전층을 형성시키고, 1000 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도에서 열처리하는 것을 특징으로 하는 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 화석에너지의 고갈과 대기오염의 문제점을 극복하기 위한 여러 대안 들 중 하나로 연료전지에 대한 중요성

이 강조되고 있는데, 연료전지는 연료의 산화에 의해 생기는 화학에너지를 직접적으로 전기에너지로 변환시키는 발전장치로서 고효율, 무소음 등의 장점이 있을 뿐만 아니라, 화석연료를 전지에너지로 변환시키는 과정에서 기존방식에 비해 NO_x , SO_x 또는 CO_2 같은 공해 물질 배출이 거의 없어 친환경적인 차세대 전력 공급 장치로 주목받고 있다.

- [0003] 이러한 연료전지는 수소와 산소가 직접 만나지 못하도록 음극(또는 연료극)과 양극(또는 공기극)을 만들고 그 사이에 전해질을 두는 구조로 되어있고, 음극에 공급된 수소는 수소 이온과 전자로 분리되고 수소 이온은 전해질을 통과하여 양극으로 이동하며 전자는 전해질을 통과하지 못하고 음극에 남게된다. 전해물질을 통과한 수소 이온은 양극에서 산소 이온과 만나 반응하여 물이 만들어 지며 이 반응에는 전자가 필요하게 된다.
- [0004] 따라서, 음극에는 전자가 남고 양극에는 전자가 필요하므로 여기에 외부 전기회로를 연결하게 되면 전기도선을 통하여 전자가 양극으로 이동하게 되어 전류가 형성된다.
- [0005] 상기한 연료전지는 전해질의 종류에 의한 작동온도와 용도에 따라 종류가 다른데, 그 중에서도 600 내지 1000℃의 고온에서는 고체산화물 연료전지(Solid oxide fuel cell, SOFC)가 주로 사용되고 있다.
- [0006] 고체산화물 연료전지는 고온에서 작동하므로 연료전지 중 가장 전력 변환 효율이 높으며, 고가의 백금 등의 귀금속 원료를 전극으로 사용하지 않아 경제적이란 이점이 있을 뿐만 아니라, 연료 개질기를 필요로 하지 않고, 폐열을 이용한 열 회수 및 복합발전이 가능하여 시스템의 효율을 증대시킬 수 있는 등의 다양한 이점이 있어 이를 상용화 할 수 있는 방법에 관한 연구가 진행중이다.
- [0007] 일례로, 종래 기술 문헌 1의 한국등록특허 제 10-1180182호의 '내박리성이 우수한 고체산화물 연료전지'에서 고온형 연료전지인 YSZ 셀에서 스택 내 셀 간의 성능편차를 줄일 수 있는 방법에 관한 기술 내용이 개시되어 있다.
- [0008] 상기한 종래 기술 문헌 1에서는 양극, 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)층으로 이루어진 제1 전해질층, 가돌리늄이 도핑된 세리아(GDC)층으로 이루어진 제2 전해질층 및 음극이 순차로 적층되며, 제1 전해질층과 제2 전해질층 사이에 제3 전해질층이 삽입되며, 제3 전해질층은 세리아를 첨가한 이트리아 안정화 지르코니아(CYSZ)층으로 구성하여 상기 제3 전해질층의 전자전도도는 상기 제1 전해질층보다 높고, 상기 제2 전해질층보다 낮도록 구성하여 상기 제1 전해질층은 상기 제2 전해질층보다 전자전도도가 낮아 내박리성이 우수한 고체 산화물 연료전지에 관한 기술 내용이 개시되어 있다.
- [0009] 상기 종래 기술 문헌 1에서 제시한 지르코니아 전해질을 기반으로 하는 고체산화물 연료전지는 800℃ 이상의 높은 작동 온도로 인해 높은 효율, 열병합 발전, 다양한 연료사용 가능 및 내부개질 가능 등과 같은 많은 장점이 있지만, 장기 운전 시 스택 구성요소의 고온열화에 의해 금속 분리판 부식, 열팽창 계수 차이로 인한 층간 박리 현상 등의 문제점이 있으며, 연료전극에서의 수증기 생성과 같은 연료가 회석된다는 문제점 등과 관련한 신뢰성에 있어서 아직 해결해야 할 과제들이 남아 있다.
- [0010] 이러한 관점에서 최근 600℃ 이하에서도 작동 가능한 페로브스카이트(perovskite)형의 전해질을 사용한 프로톤 전도성 중저온형 고체 산화물 연료전지가 대안으로 주목받고 있다.
- [0011] 상기한 프로톤 전도성 중저온형 고체 산화물 연료전지 또는 배터리 등은 상용화 단계에서는 높은 출력을 나타낼 수 있도록, 일반적으로 여러 장의 셀을 직렬로 연결하는 적층물로 제조하여 사용되고 있다. 중저온형의 고체 산화물 연료전지 제조에서 중요한 점은 여러 장의 셀을 직렬로 연결하는 적층(stack)과정에서 셀 간의 성능편차를 최소화하는 것이다. 만약 셀간 성능 편차에 의해 전체 스택에 비정상적으로 높은 저항을 가지는 불량 셀이 존재한다면 전체 스택의 성능을 낮출 뿐 아니라 도 1에 나타난 바와 같이 전류밀도가 커짐에 따라 급격한 전압 손실이 일어나 불량 셀이 역전압에서 작동될 수 있으며, 급격한 열화로 인한 물리적 파괴가 발생하여 결국에는 스택 전체의 작동이 중지되는 상황이 발생할 수 있어 스택 내 셀간의 성능편차를 최소화하고, 셀의 열화를 방지할 수 있는 기술이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1180182호 (공개일 : 2012.07.06)

(특허문헌 0002) 한국공개특허 제10-2012-0037839호 (공개일 : 2012.04.20)

(특허문헌 0003) 한국공개특허 제10-2014-0145599호 (공개일 : 2014.12.23)

(특허문헌 0004) 한국등록특허 제10-1215338호 (공개일 : 2012.12.18)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명은 상기한 바와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 가혹한 운전조건하에서도 성능 저하가 발생되지 않는 내구성이 향상된 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지 및 그 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기한 바와 같은 기술적 과제를 달성하기 위해서, 본 발명은 음극지지층; 음극기능층; 이트리아(yttria)가 도핑된 바륨 세레이트(barium cerates, BCY)를 포함하는 BCY-전해질층; 이트리아가 도핑된 바륨지르코네이트(barium zirconate, BZY)를 포함하는 BZY-전해질층; 양극기능층; 및 양극집전층이 순차적으로 적층된 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지를 제안한다.
- [0015] 또한, 상기 음극지지층 및 음극기능층은 산화니켈(nickel oxide, NiO) 및 이트리아가 도핑된 바륨 세레이트를 포함하는 혼합물로 형성시킨 것을 특징으로 한다.
- [0016] 또한, 상기 음극지지층이 0.8 내지 1.2mm의 두께인 것을 특징으로 한다.
- [0017] 또한, 상기 음극기능층이 20 내지 50 μm 의 두께인 것을 특징으로 한다.
- [0018] 또한, 상기 BCY-전해질층과 BZY-전해질층이 5 내지 15 μm 의 두께인 것을 특징으로 한다.
- [0019] 또한, 상기 양극기능층은 전자전도성 산화물 및 이트리아가 도핑된 바륨지르코네이트를 포함하는 혼합물로 형성시킨 것을 특징으로 한다.
- [0020] 또한, 상기 양극기능층이 20 내지 40 μm 의 두께인 것을 특징으로 한다.
- [0021] 또한, 상기 양극집전층은 전자전도성 산화물로 형성시킨 것을 특징으로 한다.
- [0022] 또한, 상기 양극집전층이 50 내지 100 μm 의 두께인 것을 특징으로 한다.
- [0023] 또한, 본 발명은, (a) 음극지지층을 형성시키는 단계; (b) 상기 음극지지층의 상면에 음극기능층을 형성시키는 단계; (c) 상기 음극기능층의 상면에 이트리아가 도핑된 바륨 세레이트를 포함하는 혼합물을 이용하여 BCY-전해질층을 형성시키는 단계; (d) 상기 BCY-전해질층의 상면에 이트리아가 도핑된 바륨지르코네이트를 포함하는 혼합물을 이용하여 BZY-전해질층을 형성시켜 적층체를 제조하는 단계; (e) 상기 적층체를 소결하는 단계; (f) 상기 단계 (e)에서 소결한 적층체의 BZY-전해질층의 상면에 양극기능층을 형성시키는 단계; 및 (g) 상기 양극기능층의 상면에 양극집전층을 형성시키고 열처리하여 연료전지를 제조하는 단계;를 포함하는 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지 제조방법을 제안한다.
- [0024] 또한, 상기 단계 (a) 및 상기 단계 (b)에서는 산화니켈(nickel oxide, NiO) 및 이트리아가 도핑된 바륨 세레이트를 포함하는 혼합물을 이용하여 상기 음극지지층 및 상기 음극기능층을 형성시키는 것을 특징으로 한다.
- [0025] 또한, 상기 단계 (e)는 1400 내지 1500℃의 온도에서 소결하는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 또한, 상기 단계 (f)에서는 이트리아가 도핑된 바륨지르코네이트 및 전자전도성 산화물을 포함하는 혼합물을 이용하여 상기 양극기능층을 형성시키는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 또한, 상기 단계 (g)에서는 전자전도성 산화물을 이용하여 상기 양극집전층을 형성시키고, 1000℃ 이상의 온도에서 열처리하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따른 이중층 전해질 구조의 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지는, 높은 프로톤 전도도를 나타내는 반면 화학적 안정성이 떨어지는 BCY-전해질층의 양극측 표면에 BZY-전해질층을 적층해 이루어지는 이중층(bi-layer) 전해질층을 구비함으로써, 역전압, 고전류밀도 또는 고 공기이용률 등과 같은 가혹한 스택 운전 조건하에서 발생하는 높은 수증기압 하에서도 BCY-전해질층이 열화되는 현상이 발생되지 않아 뛰어난 장기 내구성을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 정상 셀과 불량 셀에 대한 I-V(전류-전압) 그래프이다.

도 2는 본 발명에 따른 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지의 적층구조에 대한 개략도이다.

도 3은 실시예 1의 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지에 대한 정전류(CC) 인가시 시간에 따른 전압 변화를 나타내는 그래프이다.

도 4는 비교예 1의 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지에 대한 정전류(CC) 인가시 시간에 따른 전압 변화를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 본 발명을 상세히 설명하도록 한다.

[0031] 본 발명에 따른 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지는 음극지지층; 음극기능층; 이트리아(yttria)가 도핑된 바륨 세라이트($\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$, BCY)를 포함하는 BCY-전해질층; 이트리아가 도핑된 바륨지르코네이트($\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$, BZY)를 포함하는 BZY-전해질층; 양극기능층; 및 양극집전층;이 순차적으로 적층된 구조를 가진다.

[0032] BCY로 이루어진 단일 전해질층을 포함하는 종래의 연료전지는 높은 수소 이온 전도도를 나타내지만, 수증기의 발생이 지르코니아 셀과 달리 양극에서 발생하게 되며, 시간당 발생하는 수증기량은 전류밀도에 비례하는 특성을 보이고, 이산화탄소 분위기 또는 일정 수증기 부분압 이상에서 분해되는 성질을 나타낸다. 이와 같은 특성으로 인해 역전압 또는 고 전류밀도 운전조건에서는 높은 수증기압으로 인해 양극기능층에 포함되어 있는 BCY와 전해질층의 BCY가 분해되어 수산화바륨(Barium hydroxide)이 생성되고 이로 인해 제조시의 BCY 조성과 달라지며, 열화가 발생한다. 따라서, 역전압, 고전류밀도 또는 고 공기 이용률 등의 가혹한 운전 조건에서는 매우 취약한 화학적 안정성 문제가 있어 실제 연료전지로 이용하기 어려운 문제점이 있었다.

[0033] 이에 본 발명에서는 높은 이온전도도를 나타내지만 화학적으로 취약하여 실제 연료전지의 전해질로 사용이 어려운 BCY-전해질층에 화학적으로 안정한 BZY-전해질층을 보호층(protecting layer)으로 적층하여 실제 연료전지 작동 상황에서 벌어질 수 있는 가혹한 운전 조건에서도 성능감소를 방지할 수 있고 내구성이 뛰어난 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지를 제공한다.

[0034] 상기한 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지에서 음극지지층은 연료전지에서 기계적 지지체 역할을 하기 때문에 기계적인 물성을 갖추어야 하며, 동시에 연료의 산화반응을 위한 전기 화학적인 물성을 만족시키고, 전기 전도도나 기체투과도가 우수해야 한다.

[0035] 음극지지층은 단순한 전기를 뽑아내는 전달체로서의 역할뿐만 아니라 음극에서의 연료의 산화반응을 가능케 하는 역할을 하기 때문에 수소의 산화반응을 활성화시키기 위해서는 음극지지층에 활성이 높은 성분이 포함되어야 함은 물론 활성 반응점의 농도 또한 음극 내에 높게 유지되어야 한다. 그리고, 음극지지층은 연료의 전기화학반응이 일어나는 반응점까지 수소 이온을 원활하게 공급하고, 음극에서 산화된 수소 이온은 전해질을 통해 양극으로 가고 양극에서 환원된 산소 이온과 반응하여 물을 생성하기 때문에 반응물이나 생성물의 이동이 용이한 통로

로서의 기공을 포함하는 다공성 구조를 가져야 한다.

[0036] 음극지지층은 프로톤 전도성 고체 산화물인 BCY와 NiO를 혼합한 복합체를 비율이 1:1 내지 1:2가 되도록 구성하는데, NiO의 혼합 비율이 증가할수록 이온 전달 능력이 떨어지게 되고, NiO의 혼합 비율이 너무 낮으면 수소 기체를 원활히 산화시키지 못하기 때문에 이를 적절히 조절한 조성으로 형성시켜 전자전도 및 수소 기체의 이동이 원활히 이루어지도록 하여 전기화학 반응을 촉진시키고 계면 안전성을 확보하도록 구성할 수 있으며, 연료전지의 기계적 강도를 충분히 제공할 수 있도록 충분한 기공과 함께 0.8 내지 1.2mm의 두께로 형성시키는 것이 바람직하다.

[0037] 상기한 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지에서 음극기능층은 연료전지에서 음극과 전해질 사이에 반응이 가장 활발하게 일어나는 영역인 삼상계면(Three Phase Boundary)을 확장시켜 실제 전기화학 반응을 담당하는 역할을 한다.

[0038] 본 발명에서는 음극기능층도 전술한 음극지지층과 마찬가지로 NiO 및 BCY를 사용하는데, NiO 및 BCY는 음극기능층의 특성에 맞도록 음극기능층 제조시 미세한 미립 분말을 사용하여 음극기능층을 형성시킬 수 있으며, 평균입도가 0.5 μm 이하의 미세분말과 0.5 μm 내지 2 μm 의 조대분말을 혼합하여 음극기능층을 형성시킨다. 그리고, NiO의 혼합 함량이 너무 적으면 연료를 산화시키는 전기 화학적 역할이 줄어들어 음극지지층과 이중층 전해질 사이 계면에 저항이 발생하게 되고, NiO의 혼합 함량이 너무 높으면 산화된 수소 이온을 이중층 전해질로 원활히 전달하지 못해 성능이 떨어지는 문제점이 발생하기 때문에 NiO 및 BCY의 혼합 비율을 1:1 내지 1:2의 범위로 조절하여 20 내지 50 μm 두께의 음극기능층을 형성시키는 것이 바람직하다.

[0039] 상기한 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지에서 BCY-전해질층은 전자를 분리하고 수소 이온만을 통과시킬 수 있도록 하여 양극에서 공급되는 산소 이온과 함께 물이 형성될 수 있도록 하는 역할을 한다.

[0040] BCY-전해질층은 높은 프로톤 전도성을 가져야하기 때문에 기공을 포함하는 음극지지층과 달리 치밀한 막의 형태로 제조되어야하므로, 평균입도가 0.5 μm 이하인 BCY를 사용하여 5 내지 15 μm 의 두께로 형성시키는 것이 바람직한데, 이는 두께가 상기 범위 하한 미만인 경우 일반적 세라믹 공정으로는 기공도가 증가할 수 있어 성능의 감소가 발생할 수 있고, 상한을 초과하는 경우에는 BCY-전해질층이 두꺼워져 면저항이 커지게 되기 때문이다.

[0041] 상기한 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지에서 BZY-전해질층은 수소 이온을 통과시키며, 양극측에서 발생되는 수증기에 의한 BCY-전해질층의 분해로 인해 발생하는 열화를 원천적으로 차단하는 보호층 역할을 하여 역전압, 고전류밀도 또는 높은 공기이용률의 가혹한 운전 조건하에서도 셀이 장기간 안정적으로 운용될 수 있게 한다.

[0042] 이와 같은 역할을 위해서, BZY-전해질층은 BCY-전해질층과 마찬가지로 치밀한 막 형태여야 하고, BCY-전해질층을 보호하기 위해서 화학적으로 안정하며, 높은 프로톤 전도성을 나타내는 평균입도가 0.5 μm 이하인 BZY를 사용하여 5 내지 15 μm 의 두께로 형성시키는 것이 바람직한데, 이는 두께가 상기 범위 하한 미만인 경우 일반적 세라믹 공정으로는 기공도가 증가할 수 있어 성능의 감소가 발생할 수 있고, 상한을 초과하는 경우에는 BZY-전해질층이 두꺼워져 면저항이 커지게 되기 때문이다.

[0043] 상기한 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지에서 양극기능층은 페로브스카이트 구조의 BZY와 전자 전도성이 우수한 산화물을 포함하여 연료전지에서 양극과 BZY-전해질층 사이에 형성되어 프로톤 전도성을 가지고 저온에서 효율적으로 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지가 작동하도록 하는 역할을 하며, 최적의 전기화학 반응 및 전기전도도를 고려하여 20 내지 40 μm 의 두께로 형성시키는 것이 바람직하다.

[0044] 상기한 전자전도성 산화물은 란탄-스트론튬 철 산화물(LSF), 란탄-스트론튬 망간 산화물(LSM), 란탄-스트론튬 코발트 철 산화물(LSCF) 등의 란탄 산화물계 페로브스카이트, 사마리움-스트론튬 코발트 산화물(SSC), 비스무스-루테튬 산화물, 플래티늄(Pt), 금(Au), 은(Ag) 등의 전자전도성이 우수한 물질을 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

- [0045] 상기한 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지에서 양극집전층은 단순한 산소 이온의 전달체로서의 역할뿐만 아니라 산소 이온의 환원반응을 가능케 하는 역할을 한다.
- [0046] 양극집전층은 양극기능층의 상면에 상기한 전자전도성 산화물을 포함하여 이루어지며, In plane 전도도를 고려하여 두께 50 내지 100 μm 의 두께로 형성하는 것이 바람직하며, 양극집전층은 산소의 전기화학반응이 일어나는 반응점까지 산소 이온을 원활하게 공급할 수 있도록 기공을 포함하는 다공성 구조로 형성시킨다.
- [0047] 상기한 바와 같은 본 발명에 따른 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지는 도 2에 나타낸 바와 같은 구조로 적층되어 높은 이온전도도를 나타내지만 화학적으로 취약한 BCY-전해질층에 BZY로 이루어진 보호층을 적층함으로써 양극-BZY-BCY-음극의 이중층 전해질 구조로 이루어져 역전압, 고전류밀도 또는 고 공기이용률 등과 같은 가혹한 운전 조건에서도 성능 저하를 방지할 수 있어 내구성이 뛰어나다.
- [0048] 상기한 바와 같은 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지를 제조하기 위해서 본 발명에 따른 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지 제조방법은, (a) 음극지지층을 형성시키는 단계, (b) 상기 음극지지층의 상면에 음극기능층을 형성시키는 단계, (c) 상기 음극기능층의 상면에 BCY를 포함하는 혼합물을 이용하여 BCY-전해질층을 형성시키는 단계, (d) 상기 BCY-전해질층의 상면에 BZY를 포함하는 혼합물을 이용하여 BZY-전해질층을 형성시켜 적층체를 제조하는 단계, (e) 상기 적층체를 소결하는 단계, (f) 상기 단계 (e)에서 소결한 적층체의 BZY-전해질층의 상면에 양극기능층을 형성시키는 단계 및 (g) 상기 양극기능층의 상면에 양극집전층을 형성시키고 열처리하여 연료전지를 제조하는 단계를 포함한다.
- [0049] 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지에 포함된 음극지지층, 음극기능층, BCY-전해질층, BZY-전해질층, 양극기능층 또는 양극집전층을 형성시키기 위해서 원료 분말을 슬러리 또는 페이스트의 형태로 제조하여 상기 단계 (e)를 제외한 각 단계에서, 테이프 캐스팅, 스프레이 코팅 또는 스크린 프린팅 등의 공지된 다양한 방법을 이용하여 각 층을 형성시키도록 구성할 수 있으며, 후술할 첨가물의량을 조절하여 건조 속도를 제어하여 각 층의 밀도가 달라지는 현상을 방지하도록 구성할 수 있다.
- [0050] 상기 단계 (a) 및 상기 단계 (b)에서는 NiO(nickel oxide, NiO) 및 BCY를 포함하는 혼합물을 이용하여 상기 음극지지층 및 상기 음극기능층을 형성시킨다.
- [0051] 음극지지층은 NiO 분말 및 페로브스카이트(perovskite) 구조의 BCY 분말을 제조한 후 혼합하고, 알코올 또는 톨루엔 등과 같은 유기용매에 균일하게 분산시키고 바인더, 가소제 또는 분산제 등의 첨가물을 첨가하여 혼합물을 슬러리 또는 페이스트 형태로 제조하고 이를 공지된 다양한 방법을 이용해 코팅하여 형성시킬 수 있으며, 충분한 기공이 형성되도록 기공형성제를 추가로 혼합하여 음극지지층을 형성시킬 수 있다.
- [0052] 바람직한 음극지지층의 조성은 프로톤 전도성 고체 산화물인 BCY와 산화물 형태의 NiO를 혼합한 복합체를 혼합 비율이 1:1 내지 1:2가 되도록 구성하는데, NiO의 혼합 비율이 증가할수록 이온 전달 능력이 떨어지게 되고, NiO의 혼합 비율이 너무 낮으면 수소 기체를 산화시키는 역할을 하기에 부족한 문제점이 있어 이를 적절히 조절하여 혼합하도록 구성하여 음극과 맞닿아 전자전도 및 수소 기체의 이동이 원활히 이루어지도록 하여 전기화학 반응을 촉진시키며 계면 안전성을 확보하고, 연료전지의 기계적 강도를 충분히 제공할 수 있도록 충분한 기공과 함께 0.8 내지 1.2mm의 두께로 형성시키는 것이 바람직하다.
- [0053] 음극기능층도 전술한 음극지지층과 마찬가지로 NiO 및 BCY를 사용하는데, NiO 및 BCY는 음극기능층의 특성에 맞도록 음극기능층 제조시 미세한 미립 분말을 사용하여 음극기능층을 형성시킬 수 있으며, 평균입도가 0.5 μm 이하의 미세분말과 0.5 μm 내지 2 μm 의 조대분말을 혼합하여 음극기능층을 형성시킨다. 그리고, NiO의 혼합 함량이 너무 적으면 연료를 산화시키는 전기 화학적 역할이 줄어들어 음극지지층과 이중층 전해질 사이 계면에 저항이 발생하게 되고, NiO의 혼합 함량이 너무 높으면 산화된 수소 이온을 이중층 전해질로 원활히 전달하지 못해 성능이 떨어지는 문제점이 발생하기 때문에 NiO 및 BCY의 혼합 비율을 1:1 내지 1:2의 범위로 조절하여 20 내지 50 μm 두께의 음극기능층을 형성시키는 것이 바람직하다.

- [0054] BCY-전해질층은 BCY 분말을 알코올 또는 톨루엔 등과 같은 유기용매에 균일하게 분산시키고 바인더, 가소제 또는 분산제 등의 첨가물을 첨가하여 혼합물을 슬러리 또는 페이스트 형태로 제조하고 이를 공지된 다양한 방법을 이용해 코팅한 후 건조하여 형성시킬 수 있다.
- [0055] BCY-전해질층은 높은 프로톤 전도성을 가져야하기 때문에 기공을 포함하는 음극지지층과 달리 치밀한 막의 형태로 제조되어야하므로, 평균입도가 0.5 μm 이하인 BCY를 사용하여 5 내지 15 μm 의 두께로 형성시키는 것이 바람직한데, 이는 두께가 상기 범위 하한 미만인 경우 일반적 세라믹 공정으로는 기공도가 증가할 수 있어 성능의 감소가 발생할 수 있고, 상한을 초과하는 경우에는 BCY-전해질층이 두꺼워져 면저항이 커지게 되기 때문이다.
- [0056] BZY-전해질층은 BZY 분말을 알코올 또는 톨루엔 등과 같은 유기용매에 균일하게 분산시키고 바인더, 가소제 또는 분산제 등의 첨가물을 첨가하여 혼합물을 슬러리 또는 페이스트 형태로 제조하여 공지된 다양한 방법을 이용해 코팅한 후 건조하여 적층체를 형성시킨다.
- [0057] 이때, BZY-전해질층은 5 내지 15 μm 의 두께로 형성시키는 것이 바람직한데, 이는 두께가 상기 범위 하한 미만인 경우 일반적 세라믹 공정으로는 기공도가 증가할 수 있어 성능의 감소가 발생할 수 있고, 상한을 초과하는 경우에는 BZY-전해질층이 두꺼워져 면저항이 커지게 되기 때문이다.
- [0058] 상기한 바와 같이 하여 형성된 적층체는 상기 단계 (e)에서 1400 내지 1500℃의 온도에서 적층체를 소결하도록 구성하여 음극지지층, 음극기능층, BCY-전해질층 및 BZY-전해질층의 성능저하를 최소화하면서도 각 층간의 계면이 충분한 결합력을 가지도록 구성하며, 소결을 통해 가소제 또는 분산제 등의 첨가물을 제거하고 음극지지층, 음극기능층, BCY-전해질층 및 BZY-전해질층이 충분한 계면결합을 가진 적층체를 제조할 수 있다.
- [0059] 양극기능층은 상기 단계 (e)에서 소결한 적층체의 BZY-전해질층의 상면에 형성시키는데, 전자전도성 산화물 분말 및 BZY 분말을 알코올 또는 톨루엔 등과 같은 유기용매에 균일하게 분산시키고 바인더, 가소제 또는 분산제 등의 첨가물을 첨가하여 혼합물을 슬러리 또는 페이스트 형태로 제조하고 이를 공지된 다양한 방법을 이용해 코팅한 후 건조하여 형성시킬 수 있으며, 최적의 전기화학 반응 및 전기전도도를 고려하여 20 내지 40 μm 의 두께로 형성시키는 것이 바람직하다.
- [0060] 상기한 전자전도성 산화물은 란탄-스트론튬 철 산화물(LSF), 란탄-스트론튬 망간 산화물(LSM), 란탄-스트론튬 코발트 철 산화물(LSCF) 등의 란탄 산화물계 페로브스카이트, 사마리움-스트론튬 코발트 산화물(SSC), 비스무스-루테튬 산화물, 플래티늄(Pt), 금(Au), 은(Ag) 등의 전자전도성이 우수한 물질을 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0061] 양극집전층은 양극기능층의 상면에 상기한 전자전도성 산화물을 이용해 형성하되, In plane 전도도를 고려하여 50 내지 100 μm 의 두께로 형성시키는 것이 바람직하며, 이를 위해서 전자전도성 산화물 분말을 알코올 또는 톨루엔 등과 같은 유기용매에 균일하게 분산시키고 바인더, 가소제 또는 분산제 등의 첨가물을 첨가하여 혼합물을 슬러리 또는 페이스트 형태로 제조하고 이를 공지된 다양한 방법을 이용해 코팅한 후 건조하여 형성시킬 수 있는데, 양극집전층에 원활한 공기의 공급을 위해서 기공형성제를 더 포함하도록 구성하여 기공의 형성을 제어하도록 구성할 수 있다.
- [0062] 또한, 양극기능층을 형성시킨 후 1000 ℃이상에서 열처리하여 바인더, 가소제 또는 분산제 등의 첨가물을 제거하고 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지를 제조할 수 있다.
- [0063] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하도록 한다.
- [0064] 제시된 실시예는 본 발명의 구체적인 예시일 뿐이며, 본 발명의 범위를 제한하기 위한 목적으로 제공되는 것이 아니다.

- [0065] <실시예 1>
- [0066] 음극지지층, 음극기능층, BCY-전해질층, BZY-전해질층, 양극기능층 및 양극 집전층을 포함해 이중층 구조의 전해질층을 구비하는 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지를 하기에 나타낸 순서대로 제조하였다.
- [0067] (1) 음극지지층 형성
- [0068] 먼저, 음극지지층을 형성시키기 위해서, NiO(nickel oxide, NiO)과 BCY(yttrium-doped barium cerate, BCY, $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$) 파우더를 혼합하여 미세입자로 볼밀링(ball milling)한 후 건조하고 에탄올과 톨루엔의 혼합 용매에 분산시키고, 분산제, 가소제 및 기공형성제(PMMA)를 첨가하고 혼합 교반하여 혼합 용매에 완전히 용해시킨 다음에 바인더를 첨가하여 0.5 내지 1 μm 의 입자크기를 가지는 NiO 및 BCY 파우더 혼합 슬러리를 제조하였다.
- [0069] 그리고, 테이프 캐스팅(tape casting) 방법으로 유리 기판상에 NiO 및 BCY 파우더 혼합 슬러리를 두께가 1mm가 되도록 코팅한 후 건조하여 음극지지층을 형성시켰다.
- [0070] (2) 음극기능층 형성
- [0071] 음극기능층을 형성시키기 위해서, NiO와 BCY 파우더를 혼합하여 습식 유성볼밀(high energy ball milling) 방법으로 밀링하여 NiO와 BCY 파우더를 미세화한 후, 건조하고 NiO와 BCY 파우더를 에탄올에 분산시키고, 분산제 및 가소제를 첨가하고 혼합 교반하여 혼합 용매에 완전히 용해시킨 다음에 바인더를 첨가하여 0.5 μm 이하의 입자 크기를 가지는 NiO 및 BCY 파우더 혼합 슬러리를 제조하였다.
- [0072] 그리고, 음극 지지체 표면에 NiO 및 BCY 파우더 혼합 슬러리를 테이프 캐스팅 방법으로 코팅한 후 건조하고, 음극지지층과 함께 두께 20 내지 50 μm 의 음극기능층을 적층(lamination)하였다.
- [0073] (3) BCY-전해질층 형성
- [0074] BCY 파우더를 볼밀링한 후, 에탄올에 분산시키고, 분산제 및 가소제를 첨가하고 혼합 교반하여 혼합 용매에 완전히 용해시킨 다음에 바인더를 첨가하여 BCY 파우더 혼합 슬러리를 제조하였다.
- [0075] 그리고, 음극기능층의 표면에 상기 슬러리를 테이프 캐스팅 방법으로 코팅한 후 건조하고, 두께가 대략 10 μm 인 BCY-전해질층을 적층하였다.
- [0076] (4) BZY-전해질층 형성
- [0077] BZY 파우더를 볼밀링한 후, 에탄올에 분산시키고, 분산제 및 가소제를 첨가한 후 혼합 교반하여 혼합용매에 완전히 용해시킨 다음 바인더를 첨가하여 BZY 파우더 혼합 슬러리를 제조하였다.
- [0078] 그리고, BZY 파우더 혼합 슬러리를 테이프 캐스팅 방법으로 코팅한 후 건조하고 두께가 대략 10 μm 인 BZY-전해질층을 적층하여 음극지지층-음극기능층-BCY-전해질층-BZY-전해질층을 포함하는 적층체를 제조하여 이중층의 전해질층을 형성시켰다.
- [0079] 상기한 바와 같이 하여 제조된 적층체를 1400 내지 1500℃의 온도에서 5 내지 10 시간 동안 소결하였다.
- [0080] (5) 양극기능층 형성
- [0081] 전자전도성 산화물인 란탄-스트론튬-코발트-산화제2철(Lanthanum-Strontium-Cobalt-Ferric Oxide, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$, LSCF) 파우더와 BZY 파우더를 에탄올에 혼합하고 고분자 수지로 이루어진 바인더를 첨가하여 충분한 시간 동안 교반하여 LSCF 및 BZY 혼합페이스트를 제조하고, 소결된 적층체의 BZY-전해질층 상면에 스크린 프린팅(screen printing) 방법으로 코팅한 후 건조하여 두께 20 내지 40 μm 의 양극기능층을 형성시켰다.

[0082] (6) 양극집전층 형성

[0083] 란탄-스트론튬-코발트-산화제2철 파우더를 에탄올에 혼합하고 기공형성제를 첨가한 후, 고분자 수지로 이루어진 바인더를 첨가하여 충분한 시간 동안 교반해 LSCF 혼합페이스트를 제조하고, 소결된 적층체의 양극기능층 상면에 스크린 프린팅 방법으로 코팅한 후 건조하여 두께 50 내지 100 μm 의 양극집전층을 형성시키고 1000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리하여 이중층 전해질 구조로 보호층을 포함하는 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지를 제조하였다.

[0084] <비교예 1>

[0085] BZY-전해질층을 형성시키지 않고 양극기능층에 BZY 대신 BCY를 포함하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 물질 및 방법으로 음극지지층, 음극기능층, BCY-전해질층, 양극기능층 및 양극집전층을 포함하는 비교예 1의 프로톤 전도성 세라믹 연료전지를 제조하였다.

[0086] <실험예 1>

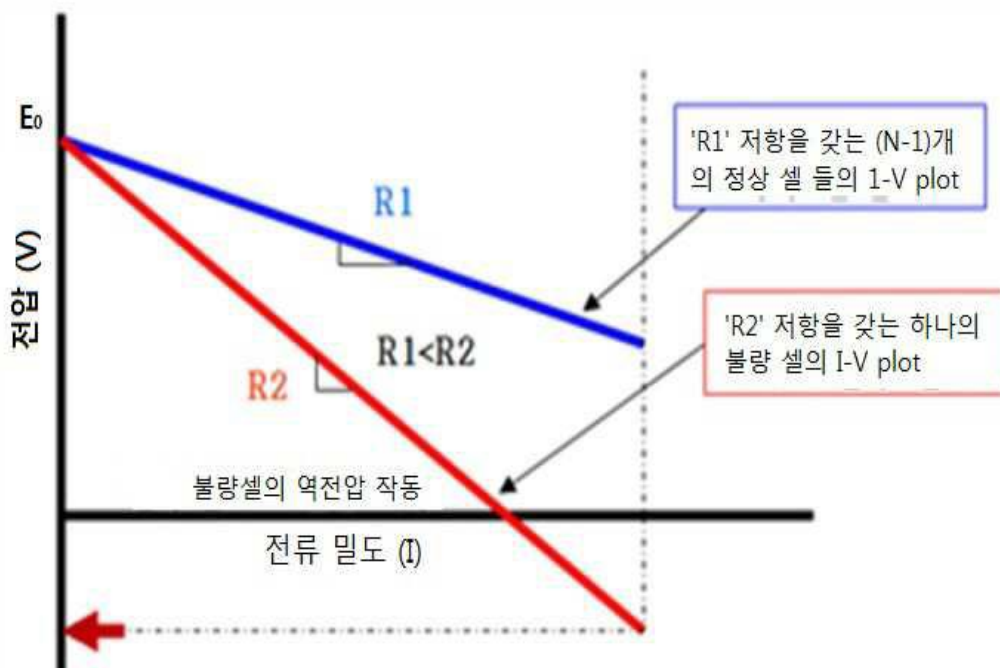
[0087] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지의 내구성을 비교하기 위해서, 가혹한 상황에서의 성능 변화를 체크할 수 있도록 마이너스 전압(역전압) 작동 시 셀의 전압 변화 및 고 전류밀도 인가 시 셀의 전압 변화를 측정하였으며 측정결과를 도 3 및 도 4에 나타냈다.

[0088] 전압 변화를 측정한 결과 도 3에 나타난 바와 같이 실시예 1에서는 역전압 작동 조건(도 3(a)) 및 고전류 밀도 인가 조건(도 3(b))와 같은 가혹한 운전 상황에서도 장시간 동안 별다른 성능 감소를 보이지 않아 내구성이 우수한 것으로 드러났는데, 이는 BZY-전해질층이 양극측에서 발생하는 수증기에 의한 BCY-전해질층의 열화를 차단하는 보호층으로서의 역할을 충실히 수행했기 때문이다.

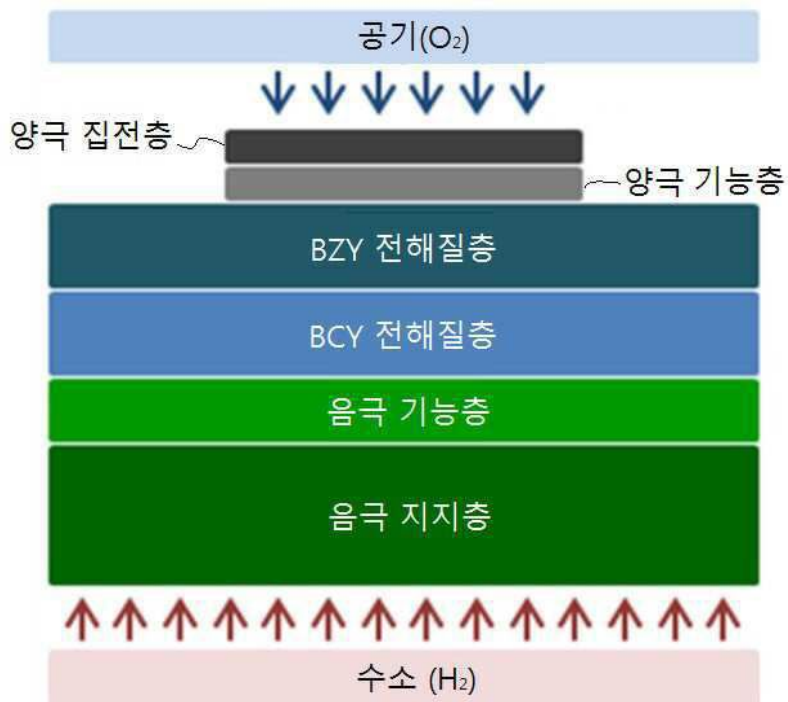
[0089] 반면에, 도 4에 나타난 바와 같이 BZY-전해질층을 포함하지 않는 비교예 1에서는 마이너스 전압(역전압)작동 시(도 4(a)) 뿐만 아니라 플러스 전압 인가 시(도 4(b))에도 전류밀도의 크기가 상대적으로 크다면 극심한 전압강하가 일어났으며, 이러한 결과로부터 실시예 1의 연료전지에 비해 내구성이 현저히 떨어지는 것을 알 수 있었다.

도면

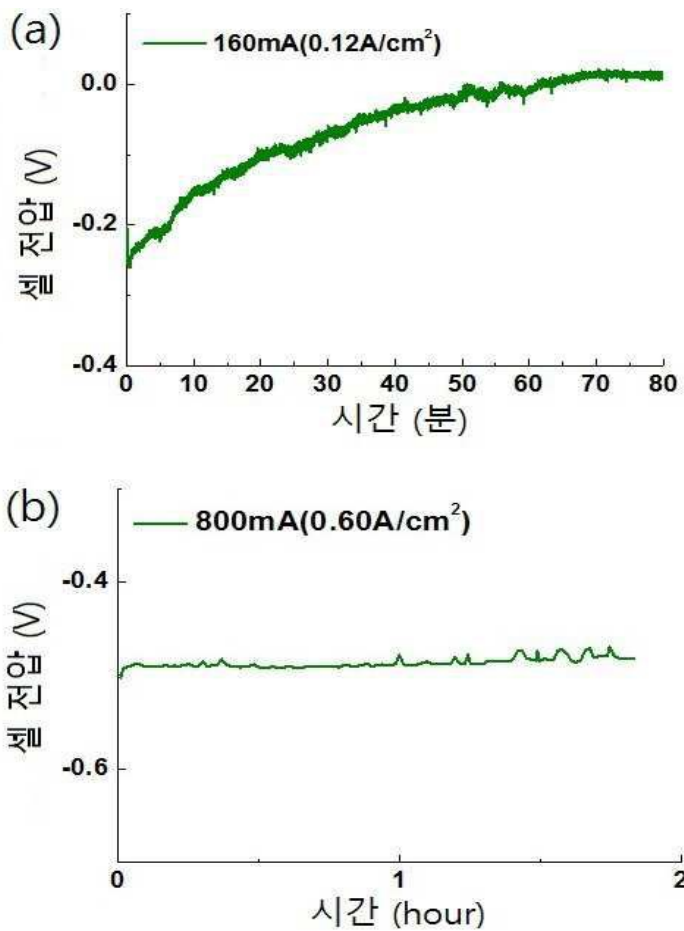
도면1



도면2



도면3



도면4

