

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 9월 14일 (14.09.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/155188 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 8/1253 (2016.01) H01M 8/124 (2016.01)
H01M 8/0228 (2016.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/014686
- (22) 국제출원일: 2016년 12월 15일 (15.12.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0029634 2016년 3월 11일 (11.03.2016) KR
- (71) 출원인: 재단법인 포항산업과학연구원 (RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY) [KR/KR]; 37673 경상북도 포항시 남구 청암로 67, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 배홍열 (BAE, Hong-Youl); 37671 경상북도 포항시 남구 지곡로 337, 315 동 401 호, Gyeongsangbuk-do (KR). 안진수 (AHN, Jin-Soo); 37667 경상북도 포항시 남구 지곡로 260, 104 동 1801 호, Gyeongsangbuk-do (KR). 박영민 (PARK, Young-Min); 37673 경상북도 포항시 남구 지곡로 155, 5 동 703 호, Gyeongsangbuk-do (KR). 배원수 (BAE, Weon-Soo); 37677 경상북도 포항시 남구 포스코대로 159, 103 동 1802 호, Gyeongsangbuk-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 씨앤에스 (C&S PATENT AND LAW OFFICE); 06292 서울시 강남구 언주로 30 길 13 대림아크로텔 7층, 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

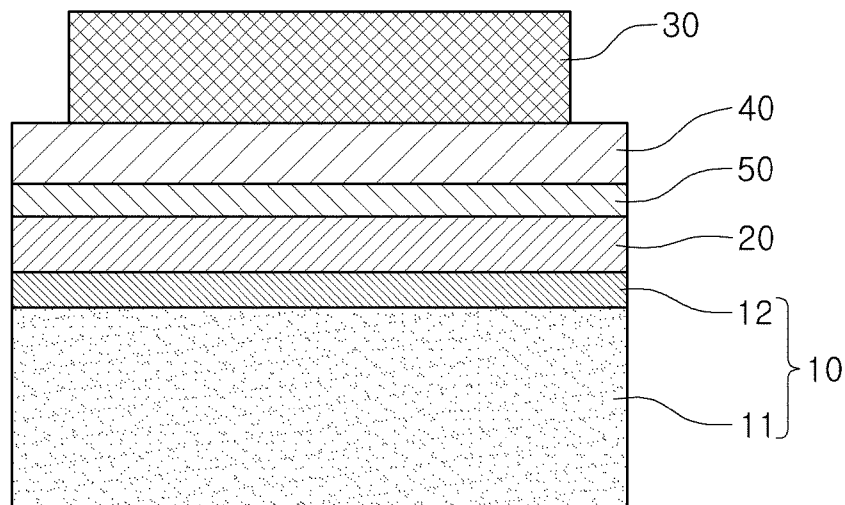
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: SOLID OXIDE FUEL CELL AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭 : 고체산화물 연료전지 및 그 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a solid oxide fuel cell (SOFC) and, more specifically, to an SOFC comprising a reaction preventing layer between an electrolyte and an anode.

(57) 요약서: 본 발명은 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 전해질과 연료극 사이에 반응방지층(reaction preventing layer)을 포함하는 고체산화물 연료전지에 관한 것이다.



WO 2017/155188 A1

명세서

발명의 명칭: 고체산화물 연료전지 및 그 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 전해질과 연료극 사이에 반응방지층(reaction preventing layer)을 포함하는 고체산화물 연료전지에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 연료전지는 수소나 천연가스 등의 연료를 산소와 반응시켜 전기를 생산하는 장치로서 높은 효율과 무공해, 무소음 등의 특성을 인하여 미래의 주요한 에너지 기술의 하나로 인식되고 있다.

[4]

- [5] 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 산소 이온을 통과시키는 전해질로서 고체산화물을 사용하며 전해질 물질로는 지르코니아(ZrO_2)계 산화물, 세리아(CeO_2)계 산화물, 란타넘-스트론튬-가돌리늄-마그네슘 산화물(LSGM) 등이 사용되고 있다.

[6]

- [7] 상기의 전해질은 고온에서의 열적 안정성과 이온 전도성을 향상시키기 위한 목적으로 이트리아(Y_2O_3), 세리아(CeO_2), 스칸디아(Sc_2O_3), 산화가돌리늄(Gd_2O_3) 등의 안정화제를 일부 함유한다.

[8]

- [9] 고체산화물 연료전지(SOFC)의 단위 셀은 상기의 고체 전해질을 두고, 일측에는 공기극을, 다른 일측에는 연료극을 부착한 형태로 만들어진다. 통상적인 연료극으로는 산화니켈(NiO)과 이트륨 안정화 지르코니아(YSZ)의 혼합물이 사용되고 있으며, 공기극으로는 란타넘-스트론튬-코발트 산화물(LSC), 란타넘-스트론튬-망간 산화물(LSM), 란타넘-스트론튬-코발트-철 산화물(LSCF), 바륨-스트론튬-코발트-철 산화물(BSCF) 등이 사용되고 있다.

[10]

- [11] 최근에는 란타넘-스트론튬-망간 산화물(LSM)계의 공기극보다는 연료전지의 전기화학적 특성이 뛰어난 것으로 알려진 란타넘-스트론튬-코발트-철 산화물(LSCF)계 또는 바륨-스트론튬-코발트-철 산화물(BSCF)계 공기극이 많이 사용되고 있다.

[12]

- [13] 그러나, 상기 란타넘-스트론튬-코발트-철 산화물(LSCF)계 또는 바륨-스트론튬-코발트-철 산화물(BSCF)계 공기극 물질은 지르코니아(ZrO_2)계의 전해질과 반응하는 특성이 있어서, 공기극을 소결하는 과정 및 전지가 고온에서

작동하는 동안 란타니움 지르코네이트($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) 또는 스트론티움 지르코네이트(SrZrO_3)와 같은 이온 전도성이 낮은 복합 산화물이 공기극과 전해질 계면에 형성되게 된다.

[14]

[15] 위와 같은 반응 화합물의 형성은 공기극에서 형성된 산소 이온이 전해질을 통하여 확산하여 연료극에서 수소와 반응을 일으키는 속도를 떨어뜨림으로서 연료전지의 전체 성능을 저하시키고, 열팽창 계수의 차이를 유발하여 열적, 기계적 안정성을 저하시키는 원인이 된다.

[16]

[17] 이와 같이, 전해질과 공기극 재료간의 반응을 억제하기 위하여, 둘 사이에 반응방지층(reaction preventing layer)을 도입하고 있다. 상기 반응방지층으로는 대표적으로 가돌리늄(Gd), 사마륨(Sm) 또는 이트륨(Y) 등이 도핑된 세리아 계열의 산화물을 사용한다.

[18]

[19] 상기 반응방지층을 제조하는 방법으로는 크게 고온 공정법과 저온 공정법을 나눌 수 있다.

[20]

[21] 상기 고온 공정법으로는 특허문헌 1과 같이, 위의 Gd 등이 도핑된 세리아 계열의 산화물을 스크린 프린팅법 등으로 도포하여 소결하는 등이 방법이 있다. 상기 세리아 계열의 소재는 소결성이 좋지 않기 때문에 고온에서 소결이 이루어지지 않으면, 치밀도가 낮아 반응방지층의 역할을 할 수 없을 뿐만 아니라, 접합강도가 저하되어 전해질로부터 박리되는 문제가 있다.

[22]

[23] 그러나, 소결성을 향상시키기 위하여 높은 온도에서 소결하게 되면, 세리아계 반응방지층과 지르코니아 전해질층 사이에 화학적 반응이 발생하여 고저항의 상(phase)을 형성하게 되고, 이에 따라, 전기적 저항이 증가하여 셀 성능이 저하된다. 예를 들어, 지르코늄이 반응하여 고저항의 세륨지르코니아($\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7+x}$)를 형성한다. 이러한 상(phase)은 온도에 따른 전기전도도의 활성화에너지가 크기 때문에, 연료전지의 작동 온도가 낮아질수록 전기전도도의 감소가 훨씬 심화되므로, 중·저온 영역($600\sim 700^\circ\text{C}$)으로 갈수록 셀 성능이 급격히 저하되는 문제가 있다.

[24]

[25] 한편, 저온 공정법은 반응방지층 형성 및 공기극 형성의 셀 제작과정에서 고온 공정을 거치지 않는다. 구체적으로는 셀을 제작하는 전체 공정이 1100°C 이하에서 이루어진다. 이와 같이 저온 공정으로 반응방지층을 형성하면, 고온에서 발생하는 세리아계 반응방지층과 지르코니아 전해질층 간의 화학적 반응을 막고, 이에 따른 상(phase) 생성을 억제할 수 있다. 따라서, 저온 공정법으로 제작된 셀은 온도에 따른 전기전도도의 활성화에너지가 작기

때문에, 저온 공정에서 제작된 셀은 온도에 따른 전기전도도의 감소가 완화되므로 중·저온 영역에서 우수한 성능을 보인다. 상기 저온 공정법으로는 펄스레이저, 에어로졸 증착(특허문헌 2), 스퍼터링, 일렉트론빔 증착 등의 방법이 있다.

[26]

[27]

그러나, 위와 같은 저온 공정법은 원자 단위로 증착되기 때문에, 지르코니아 계열의 전해질과 세리아 계열의 반응방지층 간의 계면 부분이 다양한 공정 조건에 따라 매우 민감하게 영향을 받는다. 즉, 두 물질의 계면에서 나타나는 열적, 기계적, 전기적 불일치는 셀의 전기저항을 상승시키거나, 접합 강도를 약화시켜 층간의 박리를 유발하거나, 공기극층에 포함되는 있는 스트론튬(Sr)이 느슨한 계면을 따라 확산되어 고저항의 스트론튬지르코니아(SrZrO_3) 상 생성을 유발하는 등의 문제를 발생시켜, 셀 성능의 편차를 유발하여 안정적인 셀 성능을 확보하는 것이 용이하지 않다는 문제가 있다.

[28]

[29]

(특허문헌 1) 한국 공개특허공보 제10-2015-0123527호

[30]

(특허문헌 2) 한국 공개특허공보 제10-2013-0065221호

[31]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[32]

본 발명의 일측면은 중·저온 영역에서도 우수한 성능을 가지며, 편차를 최소화하여 안정적인 셀 성능을 확보할 수 있는 고체산화물 연료전지 및 이를 제조하는 방법을 제공하고자 하는 것이다.

[33]

[34]

본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자가 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

[35]

과제 해결 수단

[36]

본 발명은 연료극, 전해질 및 공기극을 포함하고,

[37]

상기 전해질과 공기극 사이에 형성된 반응방지층을 포함하며,

[38]

상기 전해질과 반응방지층 사이에 형성된 완화층을 포함하는 고체산화물 연료전지를 제공한다.

[39]

[40]

또한, 본 발명은 연료극 및 전해질이 형성된 반전지를 준비하는 단계;

[41]

상기 반전지의 전해질 상에 저온 공정법을 이용하여 완화층을 형성하는 단계;

[42]

상기 완화층 상에 저온 공정법을 이용하여 반응방지층을 형성하는 단계; 및

[43]

상기 반응방지층 상에 공기극을 형성하는 단계를 포함하는 고체산화물

연료전지의 제조방법을 제공한다.

[44]

발명의 효과

[45] 본 발명에 의하면, 저온 공정을 이용하여 전해질과 공기극 사이에 반응방지층을 형성하기 때문에, 고온에서 발생하는 세리아계 반응방지층과 지르코니아계 전해질층 간의 화학적 반응을 막을 수 있다. 이를 통해, 우수한 출력 성능을 확보할 수 있을 뿐만 아니라, 전기전도도의 감소가 완화되어 중·저온 영역에서 우수한 전기적 성능을 확보할 수 있다.

[46] 뿐만 아니라, 전해질과 반응방지층 사이에 형성된 완화층을 형성하여 전해질과 반응방지층 간의 격자상수 및 결정 구조의 급격한 변화를 완화시켜 열적, 기계적 안정성을 확보할 뿐만 아니라, 안정적인 셀 성능을 확보할 수 있는 효과가 있다.

[47]

도면의 간단한 설명

[48] 도 1은 고온 공정법과 저온 공정법으로 반응방지층이 제조된 연료전지의 성능을 평가한 그래프이다.

[49] 도 2는 저온 공정법으로 반응방지층이 제조된 연료전지에서 반응방지층과 전해질층의 계면에 상이 형성된 것을 관찰하고, 분석한 사진이다.

[50] 도 3은 저온 공정법으로 반응방지층이 제조된 연료전지의 성능을 평가한 그래프이다.

[51] 도 4는 본 발명의 연료전지를 나타낸 모식도이다.

[52] 도 5는 본 발명에서 반응방지층과 전해질층 사이에 완화층이 형성된 것을 관찰하고 분석한 사진이다.

[53] 도 6은 본 발명의 완화층이 형성된 연료전지의 성능을 평가한 그래프이다.

[54]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[55] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

[56] 도 4를 참조하여, 본 발명의 고체산화물 연료전지에 대하여 상세히 설명한다. 상기 도 4는 본 발명의 이해를 위한 것으로서, 본 발명의 일태양을 나타낸 것이다.

[57]

[58] 본 발명의 고체산화물 연료전지는 연료극(10), 전해질(20) 및 공기극(30)을 포함하고 있으며, 상기 전해질(20)과 공기극(30) 사이에 반응방지층(40)이 형성되어 있다. 또한, 상기 전해질(20)과 반응방지층(40) 사이에는 완화층(50)이 형성되어 있다. 고체산화물 연료전지는 일반적으로 중앙에 전해질(20)이 있으며, 전해질의 양쪽에 연료극(10) 및 공기극(30)이 있는 구조로 되어 있다.

[59] 연료전지의 공기극(30, 양극이라고도 함)에서는 산소가 전자를 받아 산소이온으로 되어 전해질(20)을 통과하고, 연료극(10, 음극이라고도 함)에서는

산소이온이 전자를 방출하고 수소가스와 반응하여 수증기가 형성된다.

[60] 고체산화물 연료전지의 전해질(20)은 치밀하여 가스를 투과시키지 않아야 하며, 전자전도성은 없으나 산소이온 전도성은 높아야 하며, 전극은 가스가 잘 확산되어 들어갈 수 있는 다공질이어야 하며 높은 전자 전도성을 구비하여야 한다.

[61]

[62] 상기 연료극(10)은 연료극 지지층(11)과 연료극 기능층(12)으로 구분될 수 있으며, 상기 연료극 지지층(11)과 연료극 기능층(12)은 니켈과 안정화 지르코니아(Stabilized Zirconia)의 복합체가 사용될 수 있으며, 원활한 연료 가스의 흐름을 위해서는 다공성 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[63]

[64] 상기 전해질은 이온전도성 고체 산화물을 사용하며, 구체적으로는 지르코니아(ZrO_2)계 산화물, 세리아(CeO_2)계 산화물, 란타넘-스트론튬-가돌리늄-마그네슘 산화물(LSGM) 등이 사용될 수 있다. 이중 지르코니아계 산화물이 바람직하며, 일례로서 이트륨 안정화 지르코니아(YSZ), 스칸듐 안정화 지르코니아(ScSZ) 등이 사용될 수 있다. 바람직하게는 상기 이트륨(Y) 및 스칸듐(Sc) 중 1종 이상이 1at.% ~ 40at.%의 범위로 포함된 지르코니아이다. 후술하는 바와 같이, 상기 이트륨(Y) 및 스칸듐(Sc) 중 1종 이상이 1at.% 미만일 경우에는 산소 공공의 농도가 너무 낮아 전해질 물질의 산소 이온전도도 및 전기전도도의 저하를 유발한다. 반면, 40at.%를 초과하는 경우에는 산소 공공 간의 합체로 인한 산소 이온 모빌리티 저하로 전해질 물질의 산소 이온전도도 및 전기전도도의 저하를 유발할 수 있다.

[65]

[66] 상기 공기극은 란타넘-스트론튬-망간산화물(LSM), 란타넘-스트론튬-코발트산화물(LSC), 란타넘-스트로튬-코발트-철산화물(LSCF), 바륨-스트론튬-코발트-철산화물(BSCF) 등이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 란타넘-스트로튬-코발트-철산화물(LSCF)이 사용될 수 있다. 또한, 상기 공기극 물질로 사용되는 란타넘-스트로튬-코발트-철산화물(LSCF)은 단독으로 사용될 수 있으나 지르코니아 또는 세리아계 산화물과 혼합하여 사용될 수 있다.

[67]

[68] 상기 반응방지층은 상기 공기극을 구성하는 물질(예를 들면, LSCF)가 전해질을 구성하는 지르코늄(Zr)과 반응하는 것을 방지하는 역할을 한다.

[69] 보다 상세하게, 상기 반응방지층은 고체산화물 연료전지를 제조하기 위하여 공기극을 소결하는 과정 또는 전지가 고온에서 작동하는 동안 상기 공기극을 구성하는 물질과 전해질의 지르코늄이 반응하여, 란타넘지르코니아($La_2Zr_2O_7$) 또는 스트론튬 지르코니아($SrZrO_3$)와 같은 고저항의 상(phase) 생성을 억제한다. 상기 란타넘지르코니아($La_2Zr_2O_7$) 또는 스트론튬 지르코니아($SrZrO_3$)와 같은 고저항의 상(phase)은 연료극에서 생성된 산소 이온이 전해질을 통해 확산하여

공기극에서 수소와 반응을 일으키는 속도를 떨어뜨림으로써, 연료 전지 전체 성능을 저하시키는 원인이 된다.

- [70] 상기 반응방지층에 사용되는 물질로는 세리아계 산화물이 바람직하며, 보다 바람직하게는 가돌리늄(Gd)이 도핑된 세리아(GDC), 사마륨(Sm)이 도핑된 세리아(SDC), 이트륨(Y)이 도핑된 세리아(YDC), 란타넘(La)이 도핑된 세리아(LDC) 등이 사용될 수 있다. 바람직하게는 상기 가돌리늄(Gd), 사마륨(Sm), 이트륨(Y), 란타넘(La) 중 1종 이상이 1at.% ~ 40at.%의 범위로 포함한다. 상기 가돌리늄(Gd), 사마륨(Sm), 이트륨(Y), 란타넘(La) 중 1종 이상이 1at.% 미만일 경우에는 산소 공공의 농도가 너무 낮아 반응방지층 물질의 산소 이온전도도 및 전기전도도의 저하를 유발한다. 반면 40at.% 보다 클 경우에는 산소 공공간의 합체로 인한 산소 이온 모빌리티 저하로 반응방지층 물질의 산소 이온전도도 및 전기전도도의 저하를 유발할 수 있다.

[71]

- [72] 상기 반응방지층은 기공이 없는 구조로 형성되는 것이 바람직하나, 공정 조건에 따라 국부적으로 기공이 형성될 수 있으며, 이러한 경우에는 기공의 크기가 $0.1\mu\text{m}$ 이하의 크기를 갖는 것이 바람직하다.

- [73] 상기 반응방지층의 두께는 $0.1\sim 2.0\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 상기 반응방지층의 두께가 $0.1\mu\text{m}$ 미만일 경우, 막질의 형성이 곤란할 뿐만 아니라, 성막시 막의 두께가 불균일해질 수 있어, 국부적으로 공기극과 전해질의 반응이 일어날 수 있다. 한편, 상기 두께가 $2\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우에는 전해질과 공기극과의 반응을 효과적으로 방지할 수 있으나, 이와 같은 경우에는 반응방지층 자체가 저항으로 작용하게 되므로, $2\mu\text{m}$ 를 초과하지 않는 것이 바람직하다.

[74]

- [75] 상기 본 발명의 연료전지를 구성하는 완화층(50)은 전해질과 반응방지층 사이의 구조적 불일치, 열팽창 계수의 불일치 등을 해소하기 위해서 상기 두층의 사이에 위치한다. 즉, 상기 완화층은 전해질과 반응방지층의 격자 상수 및 결정 구조의 급격한 변화를 완화시키는 역할을 통해서, 두 층간의 결합력을 향상시킬 뿐만 아니라, 열팽창 계수의 차이를 줄이는 역할을 하게 되어 외부로부터 열적, 기계적 변화에 대하여 구조적 강건성을 가질 수 있도록 한다. 그 결과로 안정적인 전지 성능을 확보하는 기술적 의의가 있다.

- [76] 상기 완화층은 전해질 물질(M)과 반응방지층 물질(N)의 복합체로 구성될 수 있다. 상기 완화층은 전해질 물질과 반응방지층이 원자 비율(atomic%, M:N)로 1:9~9:1 인 것이 바람직하다. 상기 물질간 원자 비율이 상기 범위를 벗어나면, 둘 중 하나의 물질 양이 너무 부족하여 복합체를 형성하는 것이 곤란하고, 이에 따라 복합체를 이용한 구조적 불일치, 열팽창 계수의 불일치 완화 효과를 확보할 수 없다.

- [77] 보다 구체적으로, 상기 전해질 물질(M)은 지르코니아계 산화물 전해질 재료로서, $A_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 로 표현될 수 있으며, 이때 A는 이트륨(Y), 스칸듐(Sc) 중

1종 이상이고, x 는 0.01~0.4의 범위를 가질 수 있다. 한편, 상기 반응방지층 물질(N)은 세리아계 산화물로서, $B_yCe_{1-y}O_{2-\delta}$ 로 표현될 수 있으며, 이때 B는 가돌리늄(Gd), 사마륨(Sm), 이트륨(Y), 란타늄(La) 중 1종 이상이고, y 는 0.01~0.4의 범위를 가질 수 있다. 상기 x 와 y 가 0.01보다 작을 경우에는 산소 공공의 농도가 너무 낮아 전해질 물질과 반응방지층 물질의 산소 이온전도도 및 전기전도도의 저하를 유발한다. 반면 0.4보다 클 경우에는 산소 공공간의 합체로 인한 산소 이온 모빌리티 저하로 전해질 물질과 반응방지층 물질의 산소 이온전도도 및 전기전도도의 저하를 유발할 수 있다. 한편, 상기 δ 는 산소 공공(격자내에서 산소가 빠진 자리)의 농도를 의미한다. 예를 들어, ZrO_2 에서 Y가 첨가되면 이에 상응하는 산소가 빠지게 되고(Y가 2개 첨가되면, 산소가 1개 빠져서 빈자리를 만들게 된다. 그러나, 공공의 농도는 산소 분압과 같은 기타 요인에 의해서도 영향을 받기 때문에 $x/2$ 로 표현하지 않으며, 일반적으로 $2-\delta$ 로 주로 표현함) 이러한 공공에 의해 산소 이온의 전도가 이루어진다.

[78]

[79] 상기 완화층의 두께는 반응방지층 두께의 10~30% 정도인 것이 바람직하다. 즉, 상기 반응방지층의 두께가 0.1~2.0 μm 의 범위를 가지므로, 상기 완화층의 두께는 0.01~0.6 μm 인 것이 바람직하다. 상기 완화층의 두께가 너무 얇을 경우에는 구조적 불일치, 열팽창 계수의 불일치 완화 효과를 확보하기 어려운 반면, 너무 두꺼울 경우에는 완화층 자체의 전기 저항이 증가하여 셀 성능의 저하를 유발한다.

[80]

[81] 한편, 후술하는 바와 같이, 본 발명에서 상기 완화층과 반응방지층은 저온 공정법을 이용하여 제조되는 것이 바람직하다. 상기 저온 공정법으로는 펄스 레이저 증착, 에어로졸 증착, 스퍼터링 증착, 일렉트론빔 증착 등의 방법이 있다. 증착과정 중에 가열 또는 증착 후 연료전지 제조를 위해 열처리를 할 수 있으나, 그 온도는 1100°C를 넘지 않는 경우를 저온 공정법이라 한다. 상기 완화층과 반응방지층의 제조를 위해서 1100°C를 넘는 고온 공정법을 사용하게 되면, 고온에서 전해질에서의 지르코늄(Zr)과 완화층이나 반응방지층의 세륨(Ce)이 반응하여, 고저항의 세륨지르코니아($Ce_2Zr_xO_{7+x}$)의 상(phase)을 형성하여 저항 증가로 전지의 성능 저하를 유발하게 된다.

[82] 상기 완화층과 반응방지층을 형성하기 위한 저온 공정법은 서로 다른 방법을 사용할 수 있겠으나, 동일한 방법으로 행하는 것이 공정의 단순화 및 비용 절감 측면에서 유리하다.

[83] 한편, 상기 저온 공정법 중에서 저온에서도 빠른 증착 속도를 갖고, 작은 타겟을 이용하여 넓은 범위의 대면적 기판 위에서도 증착이 가능한 일렉트론빔 증착법을 이용하는 것이 바람직하다.

[84]

[85] 이하, 본 발명의 고체산화물 연료전지를 제조하는 방법에 대해 상세히

설명한다.

- [86] 본 발명에서 바람직한 제조방법은 연료극 및 전해질이 형성된 반전지를 준비하는 단계; 상기 반전지의 전해질 상에 저온 공정법을 이용하여 완화층을 형성하는 단계; 상기 완화층 상에 저온 공정법을 이용하여 반응방지층을 형성하는 단계; 및 상기 반응방지층 상에 공기극을 형성하는 단계를 포함한다.

[87]

- [88] 상기 연료극 및 전해질을 형성하는 방법은 본 발명에서 특별히 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 행해지는 통상의 방법으로 반전지를 제조한다. 바람직한 예로는 테이프 캐스팅법 등이 이용될 수 있다.

- [89] 일례로, 상기 연료극을 형성하기 위해 니켈 산화물(NiO)과 지르코니아(ZrO_2)의 혼합물을 테이프 캐스팅 등의 방법으로 형성할 수 있으며, 전해질층은 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 등의 물질을 테이프 캐스팅법을 이용하여 형성할 수 있다.

[90]

- [91] 상기 음극층 및 전해질층을 형성한 후 소결 열처리를 실시하여, 반전지를 제조할 수 있다.

[92]

- [93] 상기 준비된 반전지의 전해질 상에 완화층을 형성하고, 상기 완화층 상에 반응방지층을 형성한다. 상술한 바와 같이 상기 완화층과 반응방지층을 형성하는 방법은 저온 공정법으로 행하는 것이 바람직하다. 상기 저온 공정법은 펄스 레이저 증착, 에어로졸 증착, 스퍼터링 증착, 일렉트론빔 증착 등의 방법이 있다. 한편, 저온에서도 빠른 증착 속도를 갖고, 작은 타겟을 이용하여 넓은 범위의 대면적 기판 위에서도 증착이 가능한 일렉트론빔 증착법을 이용하는 것이 바람직하다.

- [94] 일례로, 상기 완화층과 반응방지층을 일렉트론빔 증착법으로 순서대로 형성하되, 별도의 추가 열처리를 행하지 않는다. 이는 향후 공기극을 형성 과정에서 열처리 과정을 포함하기 때문이다. 그러나, 상기 저온 공정법을 사용하더라도, 완화층 형성과정 또는 반응방지층 형성과정에서 열처리를 할 수 있다. 다만, 이때의 열처리는 $1100^{\circ}C$ 를 넘지 않는 것이 바람직하다. 열처리 온도가 $1100^{\circ}C$ 를 넘게 되면, 앞서 언급한 바와 같이, 고저항의 세륨지르코니아($Ce_2Zr_3O_{7+x}$)의 상(phase)을 형성하여 저항 증가로 전지의 성능 저하를 유발하기 때문이다.

[95]

- [96] 한편, 상기 반응방지층까지 형성한 후, 공기극을 형성한다. 상기 공기극 물질은 상술한 바와 같이, LSCF 등이 사용될 수 있으며, 단독 사용 뿐만 아니라, 지르코니아 또는 세리아계 산화물과 혼합하여 사용될 수 있다. 상기 공기극을 형성하는 방법은 본 발명에서 특별히 한정하는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 행해지는 통상의 방법에 의한다. 일례로는 스크린 프린팅법으로

공기극 물질을 도포하고, 800~1100°C의 온도 범위에서 열처리를 행한다.

[97]

발명의 실시를 위한 형태

[98] 이하, 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 위한 것일 뿐, 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

[99] (참고예)

[100] 참고예는 전해질과 공기극 사이에 반응방지층을 형성함에 있어서, 고온 공정으로 반응방지층을 형성한 전지와 저온 공정으로 반응방지층을 형성한 전지 간의 작동 온도별 성능을 분석한 결과이다.

[101]

[102] 먼저, 연료극(연료극 지지체와 연료극 기능층)을 형성하기 위해서, 니켈 산화물(NiO)과 지르코니아(ZrO_2)의 혼합물을 테이프 캐스팅으로 형성하였다. 이후, 전해질은 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)를 테이프 캐스팅으로 형성한 후, 소결 열처리하여 반전지를 제조하였다.

[103]

[104] 상기 반전지의 전해질 상에 반응방지층을 형성함에 있어서, 고온 공정법인 스크린 프린팅으로 Gd가 도핑된 세리아(GDC) 산화물을 도포하고, 1250°C에서 열처리하여 소결하였다. 저온 공정법은 일렉트론 빔 증착법으로 100°C에서 증착하였고, 별도의 열처리는 실시하지 않았다.

[105]

[106] 이후에는 LSCF와 GDC가 혼합되어 있는 공기극 물질을 스크린 프린팅으로 도포하고, 1000°C에서 소결 열처리 함으로써, 최종적으로 반응방지층을 고온 공정법으로 제조한 연료전지 및 저온 공정법으로 제조한 연료전지를 각각 제조하였다.

[107]

[108] 상기와 같이 제조된 각 연료전지에 대해, 작동온도에 따른 전류-전압-출력 특성을 평가하여 그 결과를 도 1의 (a) 및 (b)에 나타내었다.

[109] 도 1의 (a) 및 (b)에 나타난 바와 같이, 고온 공정법으로 반응방지층이 제조된 연료전지의 경우에는 작동온도가 중·저온 영역(600~700°C)으로 갈수록 성능이 저하되는 것을 확인할 수 있다.

[110]

[111] (비교예)

[112] 비교예는 상기 참고예를 바탕으로 저온 공정법으로 반응방지층이 제조된 연료전지의 반응방지층과 전해질을 분석하고, 다수의 연료전지를 제작하고 이에 대한 평가를 행한 결과이다.

[113]

[114] 상기 참고예와 동일한 방법으로 형성된 반전지를 대상으로, 상기 반전지의

전해질 상에 GDC 산화물로 된 타겟을 이용하여 일렉트론빔 증착법으로 100°C에서 증착하여 반응방지층을 형성하였다. 이후에는 LSCF와 GDC가 혼합되어 있는 공기극 물질을 스크린 프린팅으로 도포하고, 1000°C에서 소결 열처리 함으로써, 연료전지를 제조하였다. 동일한 방식으로 6차례 실시하여, 6개의 연료전지를 제조하였다. 이때, 상기 GDC 산화물은 Gd가 20at.%가 포함된 물질이었으며, 상기 증착 두께는 약 0.3~0.4 μm 이었다.

[115]

[116] 상기 6번의 제작과정에서 3번째로 제작된 연료전지 샘플을 가지고, 단면을 관찰하여 그 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2(a)에 나타난 바와 같이, 반응방지층과 전해질 사이에 계면을 따라 고저항의 스트론튬지르코니아 상이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 특히, 그 성분을 분석한 도 2(b)를 보면, 반응방지층과 전해질층 계면의 성분은 주로 Sr과 Zr의 산화물인 것을 알 수 있다.

[117]

[118] 한편, 상기와 같이 제조된 6개의 연료전지에 대해, 성능의 편차가 발생하는 것을 도 3을 통해 확인할 수 있었다. 도 3은 연료전지 주파수에 따른 저항(임피던스) 성분을 복소수를 이용하여 실수부와 허수부로 분리한 결과이다($Z=Z' + iZ''$). 주파수에 따른 특징을 할 경우, 도 3과 같이 여러 개의 반원이 중첩된 형태로 나타나며, 그 크기가 작을수록 전체 저항이 크기가 작은 것을 의미한다.

[119] 상기 도 3의 결과로부터, 저온 공정법을 이용하여 반응방지층이 형성된 연료전지의 경우에도, 미미한 공정변수에 따라서 반응방지층과 전해질의 계면이 민감하게 영향을 받아서, 전지의 성능에 급격한 편차를 유발할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[120]

[121] (발명에)

[122] 상기 참고예 및 비교예와 동일한 방식으로 반전지를 제조하였다. 이후, 반전지의 전해질 상에, GDC와 YSZ의 복합체로 이루어진 타겟을 사용하여 일렉트론빔 증착법으로 100°C에서 증착하여 완화층을 형성하였다. 이때의 GDC 산화물은 Gd가 20at.% 포함된 물질이었으며, YSZ는 Y가 16at.% 포함된 물질이었다. 한편, 상기 GDC와 YSZ 간의 원자 비율은 5:5를 유지하였고, 형성된 완화층은 두께가 약 0.05 μm 이었다. 완화층 형성과정에서 추가적인 열처리는 실시하지 않았다.

[123]

[124] 상기 완화층을 형성한 다음, GDC 산화물로 된 타겟을 사용하여 일렉트론빔 증착법으로 100°C에서 증착하여, 반응방지층을 형성하였다. 이때, 상기 GDC 산화물은 Gd가 20at.% 포함된 물질이었다. 상기 반응방지층 형성과정에서 추가적인 열처리를 실시하지 않았다. 상기 반응방지층의 두께는 약 0.3~0.4 μm 의 두께로 형성하였다.

[125]

[126] 이후에는 LSCF와 GDC가 혼합되어 있는 공기극 물질을 스크린 프린팅으로 도포하고, 1000°C에서 소결 열처리 함으로써, 연료전지를 제조하였다. 동일한 방식으로 6차례 실시하여, 6개의 연료전지를 제조하였다.

[127]

[128] 상기 방법으로 도 4의 형태를 갖는 6개의 연료전지를 제조한 후, 그중 첫번째 연료전지의 반응방지층과 전해질 사이를 분석하여 그 결과를 도 5에 나타내었다. 도 5(a)에서는 반응방지층과 전해질 사이에 완화층이 형성된 것을 확인할 수 있으며, 도 5(b)에서 상기 완화층의 주재료로서, Ce와 Zr이 관찰되는 것을 알 수 있다.

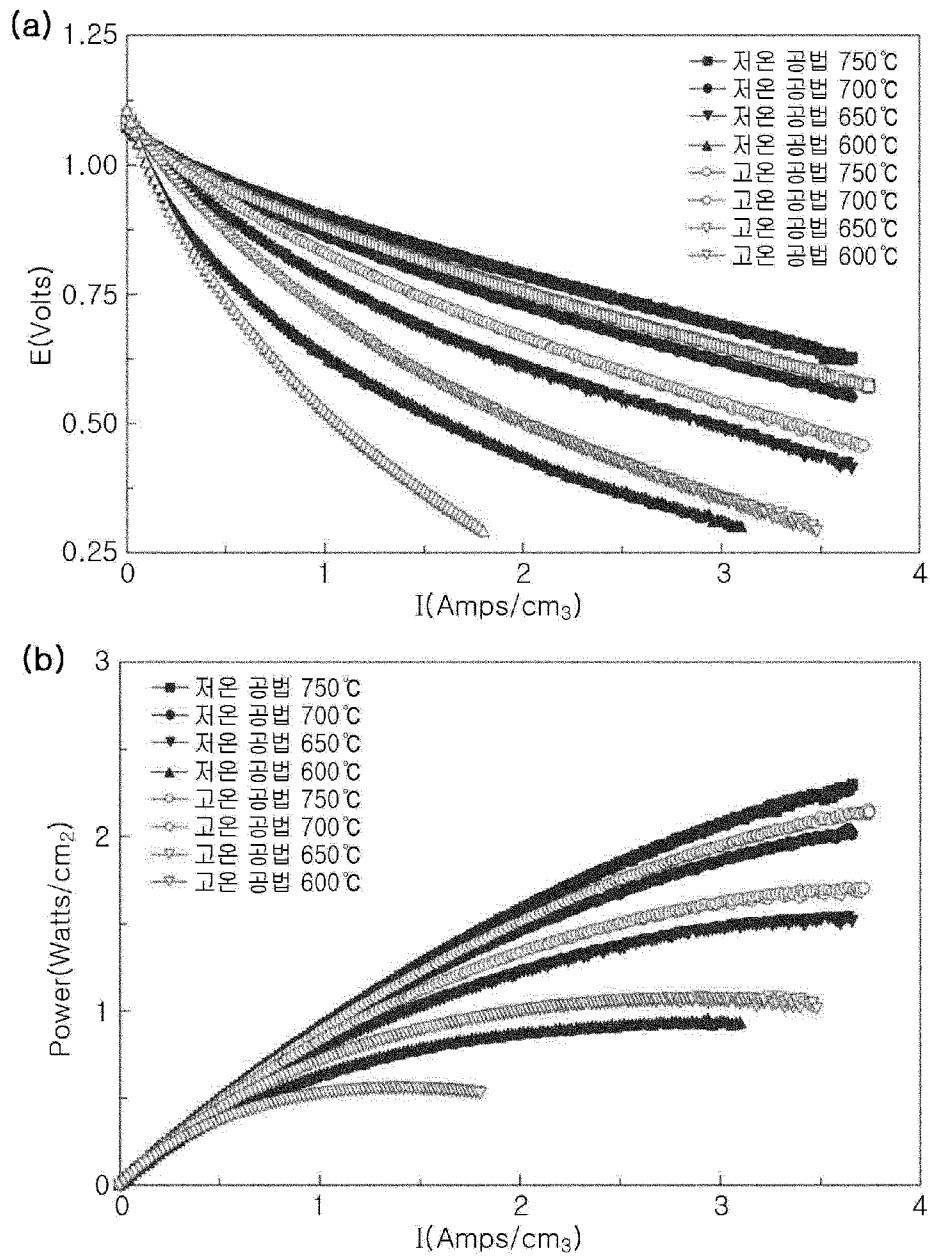
[129]

[130] 한편, 상기 6개의 연료전지에 대한 성능편차를 분석하여 그 결과를 도 6에 나타내었다. 도 6의 결과는 상기 도 3과 동일한 방식의 결과이다. 상기 도 6에 나타난 바와 같이, 본 발명에 의해서 저온 공정법으로, 완화층과 반응방지층이 형성된 연료전지의 경우에는 제작 차수와 무관하여 매우 안정적인 셀 성능을 보여주고 있다. 즉, 전지의 성능이 공정의 미세 변동 요인에 대하여 매우 강건함을 확인할 수 있다.

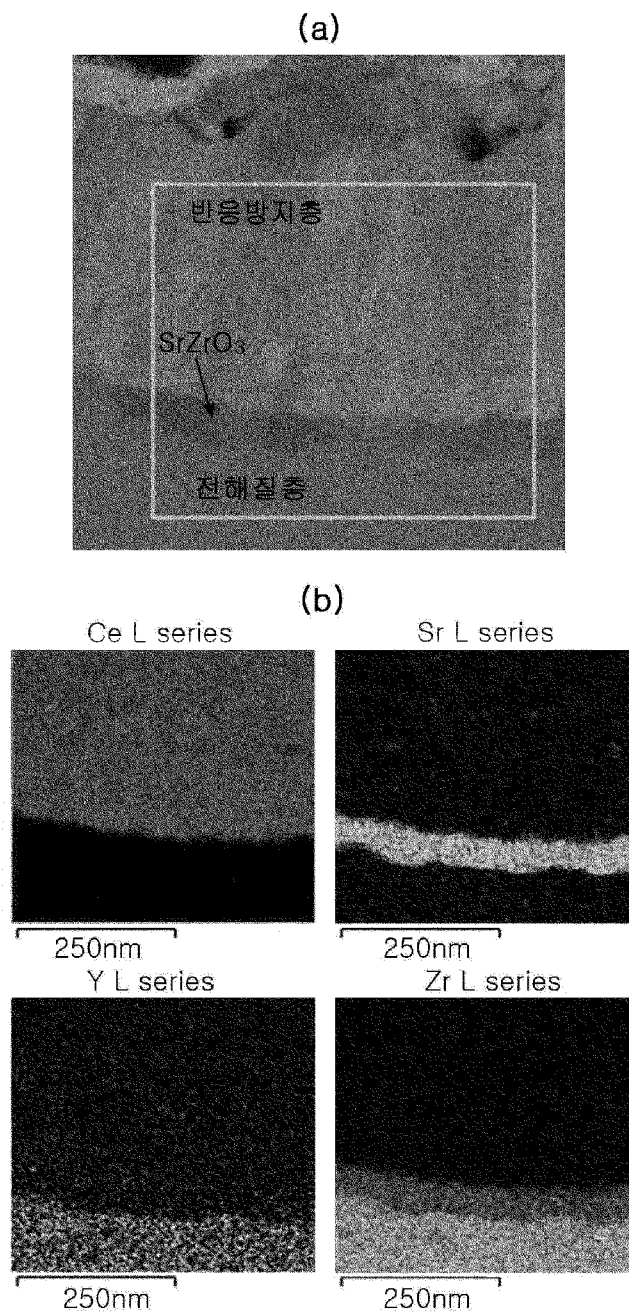
청구범위

- [청구항 1] 연료극, 전해질 및 공기극을 포함하고,
상기 전해질과 공기극 사이에 형성된 반응방지층을 포함하며,
상기 전해질과 반응방지층 사이에 형성된 완화층을 포함하는 고체산화물 연료전지.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 전해질은 이트륨(Y) 및 스칸듐(Sc) 중 1종 이상이 1at.% ~ 40at.%의 범위로 포함된 지르코니아인 고체산화물 연료전지.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 반응방지층은 가돌리늄(Gd), 사마륨(Sm), 이트륨(Y), 란타넘(La) 중 1종 이상이 1at.% ~ 40at.%의 범위로 포함된 세리아인 고체산화물 연료전지.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 반응방지층의 두께는 0.1~2.0 μ m인 고체산화물 연료전지.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 완화층은 전해질 물질(M)과 반응방지층 물질(N)이 원자 비율(at.%, M:N)이 1:9~9:1인 고체산화물 연료전지.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 완화층의 두께는 반응방지층 두께의 10~30%인 고체산화물 연료전지.
- [청구항 7] 연료극 및 전해질이 형성된 반전지를 준비하는 단계;
상기 반전지의 전해질 상에 저온 공정법을 이용하여 완화층을 형성하는 단계;
상기 완화층 상에 저온 공정법을 이용하여 반응방지층을 형성하는 단계;
및
상기 반응방지층 상에 공기극을 형성하는 단계
를 포함하는 고체산화물 연료전지의 제조방법.
- [청구항 8] 청구항 7에 있어서,
상기 저온 공정법은 펄스 레이저 증착, 에어로졸 증착, 스퍼터링 증착 및 일렉트론빔 증착 중 어느 하나인 고체 산화물 연료전지의 제조방법.
- [청구항 9] 청구항 7에 있어서,
상기 완화층을 형성하는 단계와 반응방지층을 형성하는 단계는 동일한 저온 공정법을 이용하는 고체 산화물 연료전지의 제조방법.
- [청구항 10] 청구항 7에 있어서,
상기 완화층과 반응방지층의 형성 중 또는 형성 후에 열처리를 행하고,
상기 열처리는 1100°C 이하로 행하는 고체 산화물 연료전지의 제조방법.

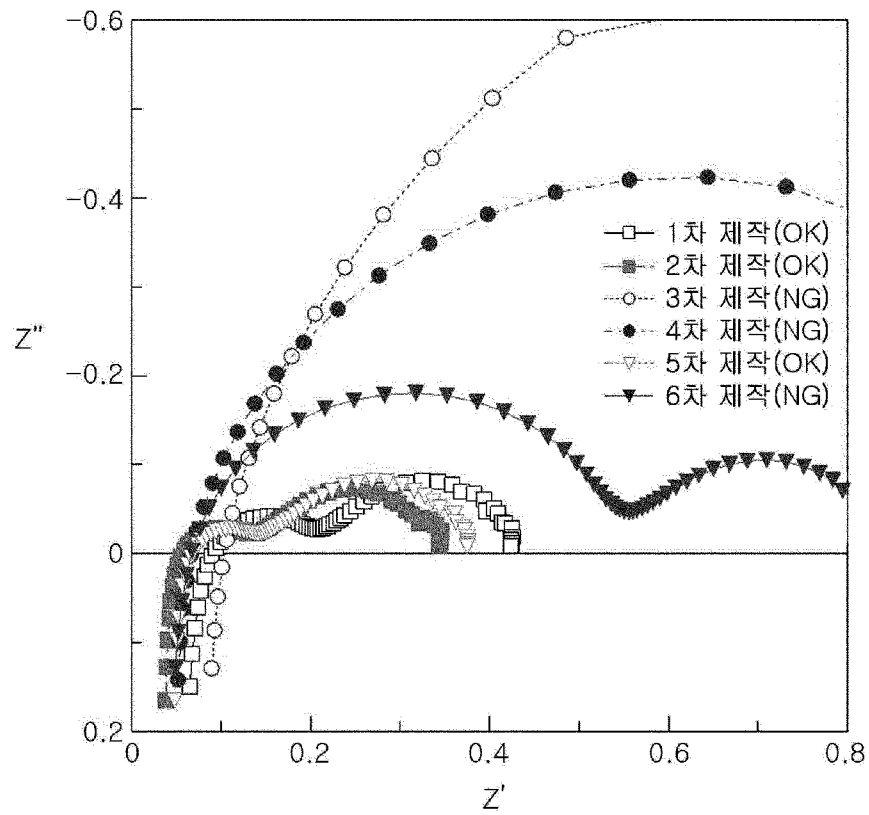
[도1]



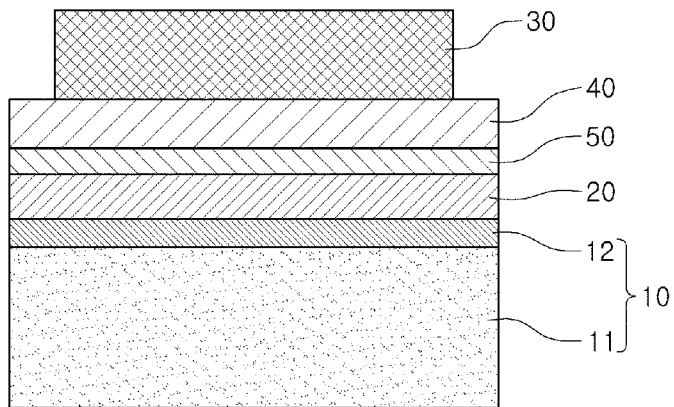
[도2]



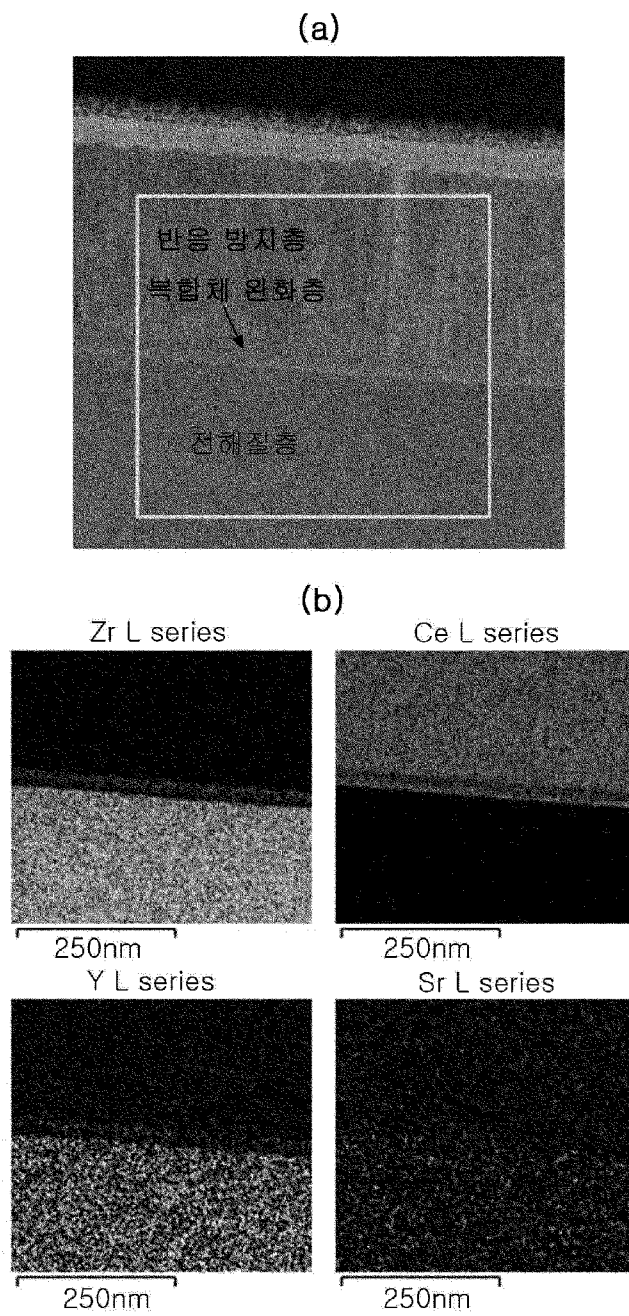
[도3]



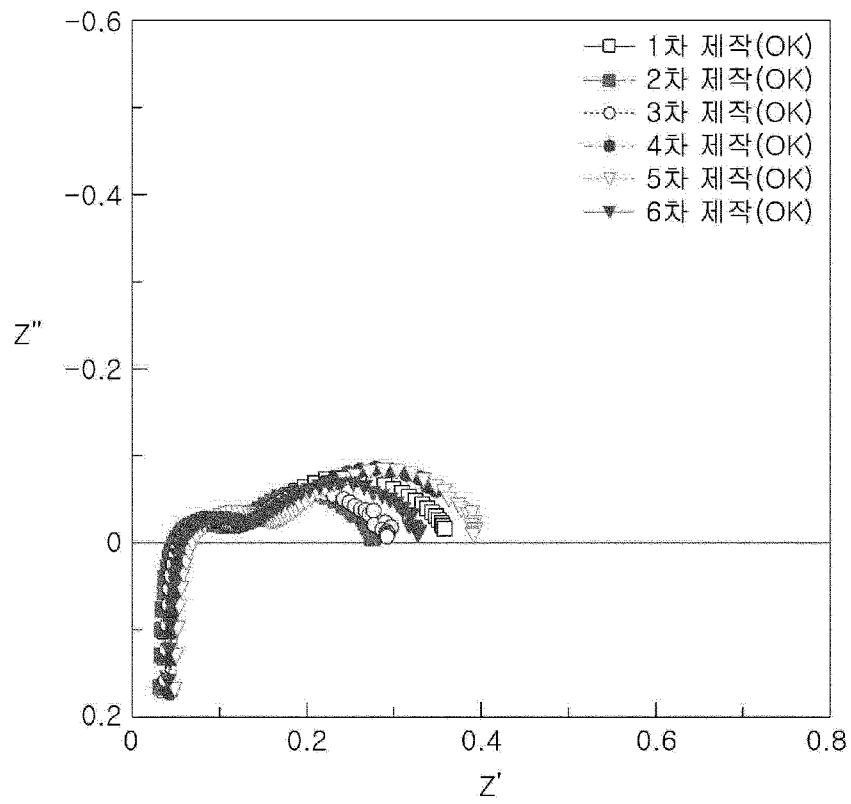
[도4]



[도5]



[도6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/014686

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 8/1253(2016.01)i, H01M 8/0228(2016.01)i, H01M 8/124(2016.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 8/1253; H01M 8/12; H01M 8/02; H01M 8/10; H01M 8/0228; H01M 8/124

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: SOFC, fuel cell, anode, cathode, electrolyte, prevention, alleviate, function

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2398103 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 21 December 2011 See paragraphs [0015]-[0017], [0022], [0024], [0031], [0045], [0078], [0079], [0081], [0085], claim 1 and figure 4.	1-6
Y		7-10
Y	KR 10-2015-0123527 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 04 November 2015 See abstract, paragraph [0059] and claims 9, 11, 12.	7-10
X	KR 10-2012-0074790 A (POSCO) 06 July 2012 See paragraphs [0008], [0023], [0039] and figure 1.	1
A	US 2012-0225368 A1 (OHMORI, Makoto) 06 September 2012 See claims 1-4.	1-10
A	KR 10-2012-0140476 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 31 December 2012 See claims 20-22 and figure 3.	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 MARCH 2017 (06.03.2017)

Date of mailing of the international search report

13 MARCH 2017 (13.03.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/014686

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
EP 2398103 A1	21/12/2011	EP 2398103 B1 JP 2012-023017 A JP 4773588 B1 US 2011-0305972 A1 US 8349511 B2	19/10/2016 02/02/2012 14/09/2011 15/12/2011 08/01/2013
KR 10-2015-0123527 A	04/11/2015	KR 10-1657242 B1	19/09/2016
KR 10-2012-0074790 A	06/07/2012	NONE	
US 2012-0225368 A1	06/09/2012	EP 2495792 A2 EP 2495792 A3 JP 2012-195281 A JP 4913260 B1 US 9214693 B2	05/09/2012 18/06/2014 11/10/2012 11/04/2012 15/12/2015
KR 10-2012-0140476 A	31/12/2012	CN 102842722 A EP 2538474 A2 EP 2538474 A3 US 2012-0328970 A1	26/12/2012 26/12/2012 17/12/2014 27/12/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 8/1253(2016.01)i, H01M 8/0228(2016.01)i, H01M 8/124(2016.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 8/1253; H01M 8/12; H01M 8/02; H01M 8/10; H01M 8/0228; H01M 8/124

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: SOFC, 연료전지, 연료극, 공기극, 전해질, 방지, 완화, 기능

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	EP 2398103 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 2011.12.21 단락 [0015]-[0017], [0022], [0024], [0031], [0045], [0078], [0079], [0081], [0085], 청구항 1 및 도면 4 참조.	1-6
Y		7-10
Y	KR 10-2015-0123527 A (한국과학기술연구원) 2015.11.04 요약, 단락 [0059] 및 청구항 9, 11, 12 참조.	7-10
X	KR 10-2012-0074790 A (주식회사 포스코) 2012.07.06 단락 [0008], [0023], [0039] 및 도면 1 참조.	1
A	US 2012-0225368 A1 (OHMORI, MAKOTO) 2012.09.06 청구항 1-4 참조.	1-10
A	KR 10-2012-0140476 A (삼성전자주식회사 등) 2012.12.31 청구항 20-22 및 도면 3 참조.	1-10

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 03월 06일 (06.03.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 03월 13일 (13.03.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

조기윤

전화번호 +82-42-481-5655



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
EP 2398103 A1	2011/12/21	EP 2398103 B1 JP 2012-023017 A JP 4773588 B1 US 2011-0305972 A1 US 8349511 B2	2016/10/19 2012/02/02 2011/09/14 2011/12/15 2013/01/08
KR 10-2015-0123527 A	2015/11/04	KR 10-1657242 B1	2016/09/19
KR 10-2012-0074790 A	2012/07/06	없음	
US 2012-0225368 A1	2012/09/06	EP 2495792 A2 EP 2495792 A3 JP 2012-195281 A JP 4913260 B1 US 9214693 B2	2012/09/05 2014/06/18 2012/10/11 2012/04/11 2015/12/15
KR 10-2012-0140476 A	2012/12/31	CN 102842722 A EP 2538474 A2 EP 2538474 A3 US 2012-0328970 A1	2012/12/26 2012/12/26 2014/12/17 2012/12/27