



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0099354
(43) 공개일자 2020년08월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/1213 (2016.01) H01M 4/86 (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01)
H01M 8/124 (2016.01) H01M 8/1246 (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 8/1213 (2013.01)
H01M 4/8642 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0017250
(22) 출원일자 2019년02월14일
심사청구일자 2019년02월14일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
심준형
서울특별시 강남구 압구정로 201, 79동 103호(압
구정동, 현대아파트)
최형중
전라북도 전주시 덕진구 건원로 333, 106동 103호
(인후동1가, 위브어울림아파트)
한권덕
경기도 성남시 분당구 분당로 212, 207동 1301호
(분당동, 셋별마을동성아파트)
(74) 대리인
김정연, 백두진, 유광철, 강일신

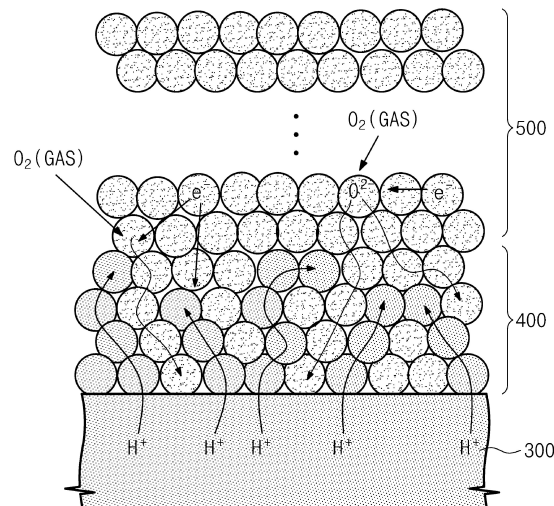
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 나노다공구조의 혼합전도 기능층을 포함하는 고체산화물연료전지 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명의 나노다공구조의 혼합전도 기능층을 포함하는 고체산화물연료전지 및 그 제조방법은 연료극을 지지하는 연료극 지지체; 상기 연료극 지지체 상에 배치된 연료극 촉매층; 상기 연료극 촉매층 상에 배치된 프로톤 전도성의 세라믹 전해질층; 상기 세라믹 전해질층 상에 배치되고, 프로톤 전도체 물질과 산소환원반응 촉매물질이 기 설정된 중량비율로 혼합된 혼합전도물질을 포함하는 나노다공구조의 혼합전도 기능층; 및 상기 혼합전도 기능층 상에 배치된 공기극층을 포함한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 4/8652 (2013.01)
H01M 4/8663 (2013.01)
H01M 4/8828 (2013.01)
H01M 4/8885 (2013.01)
H01M 4/9025 (2013.01)
H01M 8/1246 (2013.01)
H01M 2008/1293 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	20173010032170
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지기술개발사업
연구과제명	300~500oC 저온 1 W/cm ² 이상 고안정 대면적 다층나노구조 프로톤 전도성 세라믹 연료전지
원천기술 개발	
기 여 율	1/1
주관기관	고려대학교 산학협력단
연구기간	2018.07.01 ~ 2019.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

연료극을 지지하는 연료극 지지체;

상기 연료극 지지체 상에 배치된 연료극 촉매층;

상기 연료극 촉매층 상에 배치된 프로톤 전도성의 세라믹 전해질층;

상기 세라믹 전해질층 상에 배치되고, 프로톤 전도체 물질과 산소환원반응 촉매물질이 기 설정된 중량비율로 혼합된 혼합전도물질을 포함하는 나노다공구조의 혼합전도 기능층; 및

상기 혼합전도 기능층 상에 배치된 공기극층을 포함하는 고체산화물연료전지.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 프로톤 전도체 물질은,

바륨 지르코늄 이트륨 산화물(BZY), 바륨 세륨 이트륨 산화물(BCY), 바륨 세륨 지르코늄 이트륨 산화물(BCZY) 및 바륨 지르코늄 세륨 이트륨 이터륨 산화물(BZCYYb)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 물질을 포함하고,

상기 산소환원반응 촉매물질은,

란탄 스트론튬 망간 산화물(LSM), 란탄 스트론튬 코발트 산화물(LSC), 란탄 스트론튬 코발트 철 산화물 (LSCF), 프라세오디뮴 바륨 스트론튬 코발트 철 산화물(PBSCF), 네오디뮴 바륨 스트론튬 코발트 철 산화물 (LBSCF), 사마륨 바륨 스트론튬 코발트 철 산화물(SBSCF) 및 가돌리늄 바륨 스트론튬 코발트 철 산화물 (GBSCF)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 물질을 포함하는 고체산화물연료전지.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 혼합전도 기능층의 두께는 0보다 크고 1 μ m 보다 작거나 같은 고체산화물연료전지.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 혼합전도 기능층은 0보다 크고 300nm 보다 작거나 같은 크기의 기공을 포함하는 고체산화물연료전지.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 혼합전도물질을 구성하는 프로톤 전도체 물질과 상기 산소환원반응 촉매물질의 중량비율은 30:70 내지 70:30 인 고체산화물연료전지.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 세라믹 전해질층은,

상기 혼합전도 기능층에 사용된 프로톤 전도체 물질과 동일한 물질을 포함하고,

상기 공기극층은,

상기 혼합전도 기능층에 사용된 산소환원반응 촉매물질과 동일한 물질을 포함하고,

상기 연료극 지지체와 상기 연료극 촉매층은,

상기 혼합전도 기능층에 사용된 프로톤 전도체 물질과 동일한 물질에 니켈촉매를 기 설정된 비율로 혼합한 니켈 혼합물질을 포함하는 고체산화물연료전지.

청구항 7

연료극 지지체 상에 연료극 촉매층을 형성하기 위해 니켈혼합물질이 포함된 슬러리를 도포하는 단계;

상기 연료극 촉매층 상에 세라믹 전해질층을 형성하기 위해 상기 니켈혼합물질이 포함된 슬러리 상에 프로톤 전도체 물질이 포함된 슬러리를 도포하는 단계;

상기 니켈혼합물질이 포함된 슬러리 및 상기 프로톤 전도체 물질이 포함된 슬러리가 도포된 연료극 지지체를 가열하는 단계;

상기 세라믹 전해질층 상에 혼합전도 기능층을 형성하기 위해 상기 세라믹 전해질층 상에 프로톤 전도체 물질과 산소환원반응 촉매물질이 기 설정된 중량비율로 혼합된 혼합전도물질이 포함된 슬러리를 도포하는 단계;

상기 혼합전도물질이 포함된 슬러리가 도포된 연료극 지지체를 가열하는 단계;

상기 혼합전도 기능층 상에 공기극층을 형성하기 위해 상기 혼합전도 기능층 상에 산소환원반응 촉매물질이 포함된 슬러리를 도포하는 단계; 및

상기 산소환원반응 촉매물질이 포함된 슬러리가 도포된 연료극 지지체를가열하는 단계를 포함하는 고체산화물연료전지 제조방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 프로톤 전도체 물질은,

바륨 지르코늄 이트륨 산화물(BZY), 바륨 세륨 이트륨 산화물(BCY), 바륨 세륨 지르코늄 이트륨 산화물(BCZY), 및 바륨 지르코늄 세륨 이트륨 이터븀 산화물(BZCYYb)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 물질을 포함하고,

상기 산소환원반응 촉매물질은,

란탄 스트론튬 망간 산화물(LSM), 란탄 스트론튬 코발트 산화물(LSC), 란탄 스트론튬 코발트 철 산화물 (LSCF), 프라세오디뮴 바륨 스트론튬 코발트 철 산화물(PBSCF), 네오디뮴 바륨 스트론튬 코발트 철 산화물 (LBSCF), 사마륨 바륨 스트론튬 코발트 철 산화물(SBSCF), 및 가돌리늄 바륨 스트론튬 코발트 철 산화물 (GBSCF)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 물질을 포함하는 고체산화물연료전지 제조방법.

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 혼합전도물질을 구성하는 프로톤 전도체 물질과 상기 산소환원반응 촉매물질의 중량비율은 30:70 내지 70:30 인 고체산화물연료전지 제조방법.

청구항 10

제 7항에 있어서,

상기 혼합전도물질이 포함된 슬러리가 도포된 연료극 지지체를 가열하는 단계는 상기 산소환원반응 촉매물질의 소결온도보다 높으면서 상기 프로톤 전도체 물질의 소결온도보다 낮은 온도로 가열하는 단계를 포함하는 고체산화물연료전지 제조방법.

청구항 11

제 7항에 있어서,

상기 혼합전도물질이 포함된 슬러리를 도포하는 단계는 드롭코팅법, 스핀코팅법, 스크린프린팅법, 잉크젯프린팅법 및 정전 분부법 중에서 선택된 방법을 사용하여 상기 혼합전도물질이 포함된 슬러리를 도포하는 단계를 포함하는 고체산화물연료전지 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 나노다공구조의 혼합전도 기능층을 포함하는 고체산화물연료전지 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고체산화물연료전지(이하, SOFC)는 주로 고온(섭씨 700 ~ 900도)에서 작동하는 연료전지의 일종으로, 공기극/전해질/연료극으로 구성된 세라믹 막을 포함하고 있으며 공기극과 연료극은 각각 산소 또는 공기와 수소가 효과적으로 공급되기 위해 다공성(porous) 구조로 이루어져 있다.

[0003] 최근, SOFC는 열·기계·화학적 안정성 향상과 경제적인 연결재(interconnect) 사용 그리고 다양한 실링재 사용을 위해서 작동온도를 중저온(섭씨 650도 이하)으로 낮추도록 연구되고 있다.

[0004] 그런데, 상기와 같은 SOFC는 다음과 같은 문제가 있다.

[0005] SOFC의 작동온도가 낮아질 경우 공기극에서 느린 산소환원반응으로 인해 출력이 낮아져 전반적인 성능이 급감하는 단점이 있으며 특히, 프로톤 전해질 기반의 SOFC의 경우 연료극에서 공기극으로 프로톤이 전달되는데 일반적으로 사용되는 양극물질이 프로톤 전도성이 낮거나 거의 없어 실질적인 촉매반응 면적이 전해질/공기극 계면에 한정되는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 실시예들은 상기와 같은 문제를 해결하기 위해 제안된 것으로서, 이온 전도성 세라믹 물질과 SOFC용 공기극 물질이 일정비율로 혼합되어 있는 나노다공구조의 혼합전도 기능층을 도입하여 전해질의 이온수송과 공기극의 촉매기능을 동시에 구현할 수 있는 나노다공구조의 혼합전도 기능층을 포함하는 고체산화물연료전지 및 그 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 실시예에 따른 고체산화물연료전지는 연료극을 지지하는 연료극 지지체; 상기 연료극 지지체 상에 배치된 연료극 촉매층; 상기 연료극 촉매층 상에 배치된 프로톤 전도성 세라믹 전해질층; 상기 세라믹 전해질층 상에 배치되고, 프로톤 전도체 물질과 산소환원반응 촉매물질이 기 설정된 중량비율로 혼합된 혼합전도물질을

포함하는 나노다공구조의 혼합전도 기능층; 및 상기 혼합전도 기능층 상에 배치된 공기극층을 포함할 수 있다.

[0008] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 고체산화물연료전지의 상기 프로톤 전도체 물질은, 바륨 지르코늄 이트륨 산화물(BZY), 바륨 세륨 이트륨 산화물(BCY), 바륨 세륨 지르코늄 이트륨 산화물(BCZY), 바륨 지르코늄 세륨 이트륨 산화물(BZCYYb)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나의 물질을 포함하고, 상기 산소환원반응 촉매물질은, 란탄 스트론튬 망간 산화물(LSM), 란탄 스트론튬 코발트 산화물(LSC), 란탄 스트론튬 코발트 철 산화물(LSCF), 프라세오디뮴 바륨 스트론튬 코발트 철 산화물(PBSCF), 네오디뮴 바륨 스트론튬 코발트 철 산화물(LBSCF), 사마륨 바륨 스트론튬 코발트 철 산화물(SBSCF), 가돌리늄 바륨 스트론튬 코발트 철 산화물(GBSCF)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 물질을 포함한다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 고체산화물연료전지의 상기 혼합전도 기능층의 두께는 0보다 크고 1 μ m 보다 작거나 같다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 고체산화물연료전지의 0보다 크고 300nm 보다 작거나 같은 크기의 기공을 포함할 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 고체산화물연료전지의 상기 혼합전도물질을 구성하는 프로톤 전도체 물질과 상기 산소환원반응 촉매물질의 중량비율은 30:70 내지 70:30 이다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 고체산화물연료전지의 상기 세라믹 전해질층은, 상기 혼합전도 기능층에 사용된 프로톤 전도체 물질과 동일한 물질을 포함하고, 상기 공기극층은, 상기 혼합전도 기능층에 사용된 산소환원반응 촉매물질과 동일한 물질을 포함하고, 상기 연료극 지지체와 상기 연료극 촉매층은, 상기 혼합전도 기능층에 사용된 프로톤 전도체 물질과 동일한 물질에 니켈촉매를 기 설정된 비율로 혼합한 니켈혼합물질을 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 고체산화물연료전지 제조방법은 연료극 지지체 상에 연료극 촉매층을 형성하기 위해 니켈혼합물질이 포함된 슬러리를 도포하는 단계; 상기 연료극 촉매층 상에 세라믹 전해질층을 형성하기 위해 상기 니켈혼합물질이 포함된 슬러리 상에 프로톤 전도체 물질이 포함된 슬러리를 도포하는 단계; 상기 니켈혼합물질이 포함된 슬러리 및 상기 프로톤 전도체 물질이 포함된 슬러리가 도포된 연료극 지지체를 가열하는 단계; 상기 세라믹 전해질층 상에 혼합전도 기능층을 형성하기 위해 상기 세라믹 전해질층 상에 프로톤 전도체 물질과 산소환원반응 촉매물질이 기 설정된 중량비율로 혼합된 혼합전도물질이 포함된 슬러리를 도포하는 단계; 상기 혼합전도물질이 포함된 슬러리가 도포된 연료극 지지체를 가열하는 단계; 상기 혼합전도 기능층 상에 공기극층을 형성하기 위해 상기 혼합전도 기능층 상에 산소환원반응 촉매물질이 포함된 슬러리를 도포하는 단계; 및 상기 산소환원반응 촉매물질이 포함된 슬러리가 도포된 연료극 지지체를 가열하는 단계를 포함한다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 고체산화물연료전지 제조방법에서 상기 프로톤 전도체 물질은 바륨 지르코늄 이트륨 산화물(BZY), 바륨 세륨 이트륨 산화물(BCY), 바륨 세륨 지르코늄 이트륨 산화물(BCZY), 및 바륨 지르코늄 세륨 이트륨 산화물(BZCYYb)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 물질을 포함하고, 상기 산소환원반응 촉매물질은 란탄 스트론튬 망간 산화물(LSM), 란탄 스트론튬 코발트 산화물(LSC), 란탄 스트론튬 코발트 철 산화물(LSCF), 프라세오디뮴 바륨 스트론튬 코발트 철 산화물(PBSCF), 네오디뮴 바륨 스트론튬 코발트 철 산화물(LBSCF), 사마륨 바륨 스트론튬 코발트 철 산화물(SBSCF), 및 가돌리늄 바륨 스트론튬 코발트 철 산화물(GBSCF)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 물질을 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 고체산화물연료전지 제조방법에서 상기 혼합전도물질을 구성하는 프로톤 전도체 물질과 상기 산소환원반응 촉매물질의 중량비율은 30:70 내지 70:30 이다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 고체산화물연료전지 제조방법에서 상기 혼합전도물질이 포함된 슬러리가 도포된 연료극 지지체를 가열하는 단계는 상기 산소환원반응 촉매물질의 소결온도보다 높으면서 상기 프로톤 전도체 물질의 소결온도보다 낮은 온도로 가열하는 단계를 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 고체산화물연료전지 제조방법에서 상기 혼합전도물질이 포함된 슬러리를 도포하는 단계는 드롭코팅법, 스핀코팅법, 스크린프린팅법, 잉크젯프린팅법 및 정전 분부법 중에서 선택된 방법을 사용하여 상기 혼합전도물질이 포함된 슬러리를 도포하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 실시예들에 따른 나노다공구조의 혼합전도 기능층을 포함하는 고체산화물연료전지 및 그 제조방법은

전해질의 이온수송과 공기극의 촉매기능을 동시에 구현할 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명의 실시예들에 따른 나노다공구조의 혼합전도 기능층을 포함하는 고체산화물연료전지 및 그 제조 방법은 실질적인 촉매반응 면적을 기존의 전해질/공기극 계면에서 혼합전도 기능층 전체로 확장할 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 실시예들에 따른 나노다공구조의 혼합전도 기능층을 포함하는 고체산화물연료전지 및 그 제조 방법은 전해질과 공기극 사이의 열팽창계수 차이를 완화시켜 기계적 박리 등의 현상을 최소화할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명에 따른 나노다공구조의 혼합전도 기능층을 포함하는 고체산화물연료전지의 개념도이다.

도 2는 본 발명에 따른 나노다공구조의 혼합전도 기능층의 확대도이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 나노다공구조의 혼합전도 기능층이 도입된 고체산화물연료전지의 세부구조를 나타내는 도면이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 나노다공구조의 혼합전도 기능층의 XRD그래프 및 나노다공구조의 혼합전도 기능층의 미세구조를 보여주는 횡단면 사진이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따라 제작된 고체산화물연료전지의 전기화학 성능평가 결과를 도시한 도면이다.

도 6은 본 발명의 따른 나노다공구조의 혼합전도 기능층을 포함하는 고체산화물연료전지를 제조하는 방법을 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들에 대하여 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

[0023] 아울러 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.

[0024] 도 1은 본 발명에 따른 나노다공구조의 혼합전도 기능층을 포함하는 고체산화물연료전지의 개념도이고, 도 2는 본 발명의 따른 나노다공구조의 혼합전도 기능층의 확대도이다.

[0025] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명에 나노다공구조의 혼합전도 기능층을 포함하는 고체산화물연료전지는 연료극 지지체(100), 연료극 촉매층(200), 세라믹 전해질층(300), 혼합전도 기능층(400) 및 공기극층(500)을 포함할 수 있다.

[0026] 상기 연료극 지지체(100)는 하나의 층으로 구성되며, 니켈촉매와 프로톤전도체 물질이 혼합된 니켈혼합물질을 포함한다.

[0027] 또한, 상기 니켈촉매는 니켈산화물(NiO)이며, 상기 프로톤 전도체 물질은 바륨 지르코늄 이트륨 산화물(BZY), 바륨 세륨 이트륨 산화물(BCY), 바륨 세륨 지르코늄 이트륨 산화물(BCZY), 바륨 지르코늄 세륨 이트륨 이터븀 산화물(BZCYYb)로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0028] 또한, 상기 니켈혼합물질은 니켈-바륨 지르코늄 이트륨 산화물(Ni-BZY), 니켈-바륨 세륨 이트륨 산화물(Ni-BCY), 니켈-바륨 세륨 지르코늄 이트륨 산화물(Ni-BCZY), 니켈-바륨 지르코늄 세륨 이트륨 이터븀 산화물(Ni-BZCYYb) 중 어느 하나로 이루어질 수 있다.

[0029] 상기 연료극 촉매층(200)은 상기 니켈혼합물질로 이루어지며, 상기 연료극 지지체(100)와 상기 세라믹 전해질층(300) 사이에 배치될 수 있다.

[0030] 또한, 상기 연료극 촉매층(200)의 상기 니켈혼합물질은 상기 연료극 지지체(100)에 사용된 니켈혼합물질과 동일한 물질로 구성되는 것이 바람직하다. 예를 들어, 상기 연료극 지지체(100)를 구성하는 상기 니켈혼합물질이 니켈-바륨 지르코늄 세륨 이트륨 이터븀 산화물(Ni-BZCYYb)이면, 상기 연료극 촉매층(200)도 니켈-바륨 지르코늄 세륨 이트륨 이터븀 산화물(Ni-BZCYYb)로 구성되는 것이 바람직하다.

[0031] 또한, 상기 연료극 촉매층(200)은 상기 연료극 지지체(100)와 상기 세라믹 전해질층(300) 사이에서 완충층 역할을 수행한다.

[0032] 상기 세라믹 전해질층(300)은 프로톤 전도체 물질을 사용하여 이루어지며, 상기 프로톤 전도체 물질은 바륨 지

르코늄 이트륨 산화물(BZY), 바륨 세륨 이트륨 산화물(BCY), 바륨 세륨 지르코늄 이트륨 산화물(BCZY), 바륨 지르코늄 세륨 이트륨 이터븀 산화물(BZCYyb)로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0033] 또한, 상기 세라믹 전해질층(300)을 이루는 상기 프로톤 전도체 물질은 상기 연료극 촉매층(200)에서 사용된 프로톤 전도체 물질과 동일한 물질로 구성되는 것이 바람직하다. 예를 들어, 상기 연료극 촉매층(200)이 니켈-바륨 지르코늄 세륨 이트륨 이터븀 산화물(Ni-BZCYyb)을 포함하면, 상기 세라믹 전해질층(300)도 바륨 지르코늄 세륨 이트륨 이터븀 산화물(BZCYyb)로 구성되는 것이 바람직하다.

[0034] 상기 혼합전도 기능층(400)은 프로톤 전도체 물질과 산소환원반응 촉매물질이 기 설정된 비율로 혼합된 혼합전도물질로 이루어지며, 상기 세라믹 전해질층(300)과 상기 공기극층(500) 사이에 배치된다.

[0035] 또한, 상기 혼합전도물질을 구성하는 프로톤 전도체 물질과 산소환원반응 촉매물질의 중량비율은 30:70 내지 70:30 가 바람직하다.

[0036] 또한, 상기 혼합전도 기능층(400)의 상기 혼합전도물질을 구성하는 상기 프로톤 전도체 물질은 상기 세라믹 전해질층(300)에서 사용된 프로톤 전도체 물질과 동일한 물질로 구성되는 것이 바람직하다. 예를 들어, 상기 세라믹 전해질층(300)이 바륨 지르코늄 세륨 이트륨 이터븀 산화물(BZCYyb)을 포함하면, 상기 혼합전도 기능층(400)도 바륨 지르코늄 세륨 이트륨 이터븀 산화물(BZCYyb)로 구성되는 것이 바람직하다.

[0037] 또한, 상기 혼합전도 기능층(400)을 이루는 상기 산소환원반응 촉매물질은 란탄 스트론튬 망간 산화물(LSM), 란탄 스트론튬 코발트 산화물(LSC), 란탄 스트론튬 코발트 철 산화물(LSCF), 프라세오디뮴 바륨 스트론튬 코발트 철 산화물(PBSCF), 네오디뮴 바륨 스트론튬 코발트 철 산화물(LBSCF), 사마륨 바륨 스트론튬 코발트 철 산화물(SBSCF), 가돌리늄 바륨 스트론튬 코발트 철 산화물(GBSCF)로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0038] 또한, 상기 혼합전도 기능층(400)은 1 μm 이하(0 제외)의 두께를 가지는 것이 바람직하며, 이로써 전하전달 저항을 최소화할 수 있다.

[0039] 또한, 상기 혼합전도 기능층(400)은 내부에 300nm 이하(0 제외)의 기공들을 포함할 수 있다.

[0040] 따라서, 상기 혼합전도 기능층(400)은 상기 세라믹 전해질층(300)과 상기 공기극층(500) 사이에 형성되므로, 상기 세라믹 전해질층(300)과 상기 공기극층(500) 간의 열팽창계수 차이를 완화시킬 수 있어 기계적 박리와 같은 열화현상을 최소화하여 성능 및 안정성이 우수한 고체산화물연료전지를 제공할 수 있다.

[0041] 또한, 상기 혼합전도 기능층(400)은 상기 세라믹 전해질층(300)의 이온수송과 상기 공기극층(500)의 촉매기능을 동시에 구현할 수 있으며, 실질적인 촉매반응 면적을 상기 혼합전도 기능층(400) 전체로 확장시킬 수 있어 연료전지의 출력성능을 극대화할 수 있다.

[0042] 더하여, 상기 혼합전도 기능층(400)의 상기 프로톤 전도체 물질과 상기 산소환원반응 촉매물질은 서로 반응 또는 고용되어 단일 물질을 형성하지 않는다.

[0043] 상기 공기극층(500)은 상기 혼합전도 기능층(400) 상에 배치되고, 상기 혼합전도 기능층(400)에 사용된 산소환원반응 촉매물질과 동일한 물질로 이루어지는 것이 바람직하다. 예를 들어, 상기 혼합전도 기능층(400)이 산소환원반응 촉매물질인 네오디뮴 바륨 스트론튬 코발트 철 산화물(LBSCF)을 포함하면, 상기 공기극층(500)도 네오디뮴 바륨 스트론튬 코발트 철 산화물(LBSCF)로 구성되는 것이 바람직하다.

[0045] 이하 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시적인 것으로서, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0047] 실시예 : 혼합전도 기능층이 포함된 고체산화물연료전지의 제조 및 평가

[0048] 먼저, 폴리메틸메타아크릴레이트(polymethylmethacrylate, PMMA), 니켈산화물(NiO) 및 바륨 지르코늄 세륨 이트륨 이터븀 산화물(BZCYyb)로 구성된 분말을 몰드에 채운 뒤 다이프레스싱 기법을 이용하여 60 MPa에서 일축가압(uniaxial press)하여 펠릿형태의 성형체를 제조하였다. 이후, 상기 성형체를 섭씨 900도에서 3시간동안 가소결하여 연료극 지지체(100)를 제조하였다.

[0049] 이후, 니켈-바륨 지르코늄 세륨 이트륨 이터븀 산화물(Ni-BZCYyb), 에탄올, 분산제 및 결합제를 혼합한 슬러리

와 바륨 지르코늄 세륨 이트륨 이터븀 산화물(BZCYYb), 에탄올, 분산제 및 결합제를 혼합한 슬러리를 스펀코팅법을 이용하여 상기 연료극 지지체(100) 상에 순차적으로 도포한 후 섭씨 1450도에서 5시간 동안 소결하여 치밀한 구조의 연료극 촉매층(200) 및 세라믹 전해질층(300)을 형성하였다. 이 때, 바륨 지르코늄 세륨 이트륨 이터븀 산화물(BZCYYb)은 프로톤 전도체 물질로 물과 쉽게 반응하는 문제점이 있기 때문에 제조공정에서 에탄올 기반의 용액을 사용하는 것이 바람직하다.

[0050] 이후, 바륨 지르코늄 세륨 이트륨 이터븀 산화물(BZCYYb), 프라세오디뮴 바륨 스트론튬 코발트 철 산화물(PBSCF), 에탄올, 분산제 및 결합제를 혼합한 슬러리를 스펀코팅법을 이용하여 상기 세라믹 전해질층(300) 상에 도포한 후 섭씨 1150도에서 2시간 동안 소결하여 나노다공구조의 혼합전도 기능층(400)을 형성하였다. 이 때, 상기 혼합전도 기능층(400)은 프로톤 전도체 물질과 산소환원반응 촉매물질이 일정한 중량비율로 혼합되어 있는 구조로, 상기 프로톤 전도체 물질을 통한 프로톤 전도 및 상기 산소환원반응 촉매물질을 통한 산소이온, 전자 전도가 동시에 일어날 수 있다.

[0051] 또한, 만일 상기 프로톤 전도체 물질과 상기 산소환원 반응 촉매물질 중 어느 하나의 물질이 과도하게 많거나 적은 경우, 입자간의 연결(percolation)이 이루어지지 않아 산소이온과 전자의 전도도가 급격히 감소할 수 있으므로 프로톤 전도체 물질인 상기 바륨 지르코늄 세륨 이트륨 이터븀 산화물(BZCYYb)과 산소환원반응 촉매물질인 상기 프라세오디뮴 바륨 스트론튬 코발트 철 산화물(PBSCF) 간의 중량비율을 50:50 으로 설계하였다.

[0052] 또한, 상기 혼합전도 기능층(400) 내부의 상기 프로톤 전도체 물질로 인한 전하전달 저항 또는 집전성능 하락을 최소화하기 위하여 상기 혼합전도 기능층(400)은 소결 후, 1 μ m 이하(0 제외)의 두께를 유지하도록 설계하였다.

[0053] 더하여, 본 발명에서 상기 혼합전도 기능층(400)을 구성하는 상기 프로톤전도체 물질과 상기 산소환원반응 촉매 물질은 상호간 화학적으로 반응하지 않고 물리적으로만 혼합되어야 프로톤-산소이온-전자의 혼합전도가 가능하므로 소결온도 및 물질의 종류를 신중하게 선택하여야 한다.

[0054] 따라서, 상기 혼합전도 기능층(400)의 소결온도는 프로톤 전도체 물질인 상기 바륨 지르코늄 세륨 이트륨 이터븀 산화물(BZCYYb)의 소결온도인 섭씨 1450도 보다는 낮으면서도 산소환원반응 촉매물질인 상기 프로세오디뮴 바륨 스트론튬 코발트 철 산화물(PBSCF)의 소결온도인 섭씨 950도 보다는 큰 온도가 바람직하며, 동시에 상기 혼합전도 기능층(400)이 나노다공구조를 유지하면서도 상기 세라믹 전해질층(300)과의 접착력을 강하게 유지할 수 있어야 한다.

[0055] 이어, 프로세오디뮴 바륨 스트론튬 코발트 철 산화물(PBSCF), 에탄올, 분산제 및 결합제를 혼합한 슬러리를 스펀코팅법을 이용하여 상기 혼합전도 기능층(400) 상에 도포한 후 섭씨 950도에서 4시간 동안 소결하여 공기극층(500)을 형성하였다.

[0056] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 나노다공구조의 혼합전도 기능층이 도입된 고체산화물연료전지의 세부구조를 나타내는 도면이고, 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 나노다공구조의 혼합전도 기능층의 XRD그래프 및 나노다공구조의 혼합전도 기능층의 미세구조를 보여주는 횡단면 사진이며, 도 5는 본 발명의 실시예에 따라 제작된 고체산화물연료전지의 전기화학 성능평가 결과를 도시한 도면이다.

[0057] 도 3을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 나노다공구조의 혼합전도 기능층이 도입된 고체산화물연료전지는 종래의 고체산화물연료전지와 달리 세라믹 전해질층(300)과 공기극층(500) 사이에 혼합전도 기능층(400)이 배치되어 있으며, 상기 혼합전도 기능층(400)은 상기 세라믹 전해질층(300)을 이루는 프로톤 전도체 물질과 상기 공기극층(500)을 이루는 산소환원반응 촉매물질이 기 설정된 중량비로 혼합되어 있으므로 프로톤, 산소이온 및 전자를 동시에 전도할 수 있는 역할을 수행할 수 있다.

[0058] 또한, 상기 세라믹 전해질층(300)과 상기 공기극층(500) 간의 열팽창계수 차이를 완화시켜 기계적 박리와 같은 열화현상을 최소화할 수 있다.

[0059] 도 4에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 나노다공구조의 혼합전도 기능층(400)의 X-선 회절(XRD) 분석을 수행하였다. 본 발명에서 실시한 나노다공구조의 혼합전도 기능층(400)은 XRD 분석 결과 이차상 없이 바륨 지르코늄 세륨 이트륨 이터븀 산화물(BZCYYb)과 프로세오디뮴 바륨 스트론튬 코발트 철 산화물(PBSCF)가 존재하고 있는 것을 확인하였다.

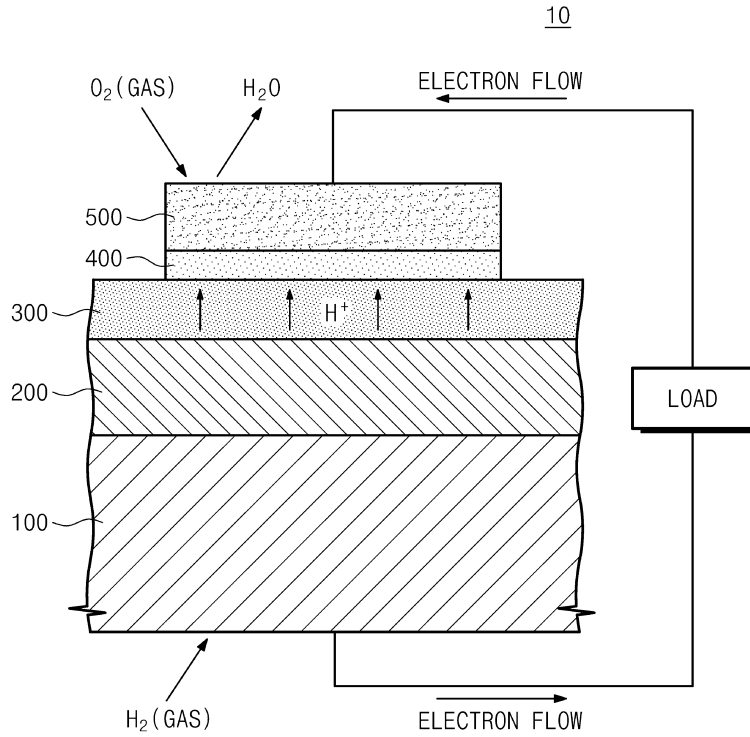
[0060] 이는, 본 발명에서 혼합전도 기능층(400)을 구성하고 있는 프로톤 전도체 물질인 상기 바륨 지르코늄 세륨 이트륨 이터븀 산화물(BZCYYb)과 산소환원반응 촉매물질인 상기 프라세오디뮴 바륨 스트론튬 코발트 철 산화물(PBSCF)이 화학적 반응없이 물리적으로만 혼합되어 독립적으로 존재한다는 것을 보여주었다.

- [0061] 또한, 주사전자현미경을 이용한 미세구조 분석 결과 상기 혼합전도 기능층(400)이 나노다공구조 형태로 형성되어 있는 것을 확인하였다.
- [0062] 도 5를 참조하면, 혼합전도 기능층(400)이 도입된 고체산화물연료전지와 상기 혼합전도 기능층(400)이 도입되지 않은 고체산화물연료전지를 섭씨 600도의 구동조건에서 전기화학적 성능 측정 시험을 진행하였다.
- [0063] 실험 결과, 고체산화물연료전지의 대표적인 성능지표인 최대전력밀도가 혼합전도 기능층(400)의 도입 이후 약 2배 정도 높게 나타났다. 이는, 혼합전도 기능층(400)의 도입 이후 공기극층에서의 반응성이 크게 향상된 것을 의미한다.
- [0064] 특히, 임피던스를 주파수 대역별로 분석한 결과 혼합전도 기능층(400)의 도입 이후 공기극층(500)과 세라믹 전해질층(300) 사이의 계면에서 전하전달 및 공기극층(500)과 세라믹 전해질층(300)의 표면에서 촉매활성이 크게 향상되었다.
- [0065] 이는, 혼합전도 기능층(400)이 종래에 공기극층/전해질 계면에 제한되어 있던 촉매 반응 면적을 공기극층 방향으로 확장시켜 고체산화물연료전지의 출력성능을 극대화할 수 있기 때문이다.
- [0067] 도 6은 본 발명의 따른 나노다공구조의 혼합전도 기능층을 포함하는 고체산화물연료전지를 제조하는 방법을 도시한 도면이다.
- [0068] 도 6을 참조하면, 나노다공구조의 혼합전도 기능층(400)을 포함하는 고체산화물연료전지를 제조하는 방법은 연료극 지지체 상에 연료극 촉매층을 형성하기 위해 니켈혼합물질이 포함된 슬러리를 도포하는 단계(S110), 상기 연료극 촉매층 상에 세라믹 전해질층을 형성하기 위해 상기 니켈혼합물질이 포함된 슬러리 상에 프로톤 전도체 물질이 포함된 슬러리를 도포하는 단계(S120), 상기 니켈혼합물질이 포함된 슬러리 및 상기 프로톤 전도체 물질이 포함된 슬러리가 도포된 연료극 지지체를 가열하는 단계(S130), 상기 세라믹 전해질층 상에 혼합전도 기능층을 형성하기 위해 상기 세라믹 전해질층 상에 프로톤 전도체 물질과 산소환원반응 촉매물질이 기 설정된 중량비율로 혼합된 혼합전도물질이 포함된 슬러리를 도포하는 단계(S140), 상기 혼합전도물질이 포함된 슬러리가 도포된 연료극 지지체를 가열하는 단계(S150), 상기 혼합전도 기능층 상에 공기극층을 형성하기 위해 상기 혼합전도 기능층 상에 산소환원반응 촉매물질이 포함된 슬러리를 도포하는 단계(S160) 및 상기 산소환원반응 촉매물질이 포함된 슬러리가 도포된 연료극 지지체를 가열하는 단계(S170)로 이루어진다.
- [0069] 또한, 상기 니켈혼합물질이 포함된 슬러리 및 상기 프로톤 전도체 물질이 포함된 슬러리가 도포된 연료극 지지체를 가열하는 단계(S130)에서 연료극 촉매층(200)과 세라믹 전해질층(300)은 섭씨 1300 내지 1500도의 온도조건에서 형성되는 것이 바람직하다.
- [0070] 또한, 상기 세라믹 전해질층 상에 혼합전도 기능층을 형성하기 위해 상기 세라믹 전해질층 상에 프로톤 전도체 물질과 산소환원반응 촉매물질이 기 설정된 중량비율로 혼합된 혼합전도물질이 포함된 슬러리를 도포하는 단계(S140)에서 상기 혼합전도물질을 구성하는 프로톤 전도체 물질과 상기 산소환원반응 촉매물질의 중량비율은 30:70 내지 70:30 이다.
- [0071] 또한, 상기 혼합전도물질이 포함된 슬러리가 도포된 연료극 지지체를 가열하는 단계(S150)에서 상기 혼합전도 기능층(400)은 섭씨 1050 내지 1250도의 온도조건에서 형성되는 것이 바람직하다.
- [0072] 더하여, 상기 혼합전도물질이 포함된 슬러리가 도포된 연료극 지지체를 가열하는 단계(S150)에서 상기 혼합전도 기능층(400)은 상기 산소환원반응 촉매물질의 소결온도보다 높으면서 상기 프로톤 전도체 물질의 소결온도보다 낮은 온도로 가열할 수 있다.
- [0073] 또한, 상기 산소환원반응 촉매물질이 포함된 슬러리가 도포된 연료극 지지체를 가열하는 단계(S170)에서 상기 공기극층(500)은 섭씨 850 내지 1050도의 온도조건에서 형성되는 것이 바람직하다.
- [0074] 또한, 상기 혼합전도 기능층(400)은 드롭코팅, 스핀코팅, 스크린프린팅, 잉크젯프린팅, 정전 분무법 중에서 선택된 증착법에 의해 형성될 수 있다.
- [0075] 이상 본 발명의 실시예에 따른 나노다공구조의 혼합전도 기능층을 포함하는 고체산화물연료전지 및 그 제조방법을 구체적인 실시 형태로서 설명하였으나, 이는 예시에 불과한 것으로서, 본 발명은 이에 한정되지 않는 것이며, 본 명세서에 개시된 기초 사상에 따르는 최광의 범위를 갖는 것으로 해석되어야 한다. 당업자는 개시된 실시형태들을 조합, 치환하여 적시되지 않은 형상의 패턴을 실시할 수 있으나, 이 역시 본 발명의 범위를 벗어

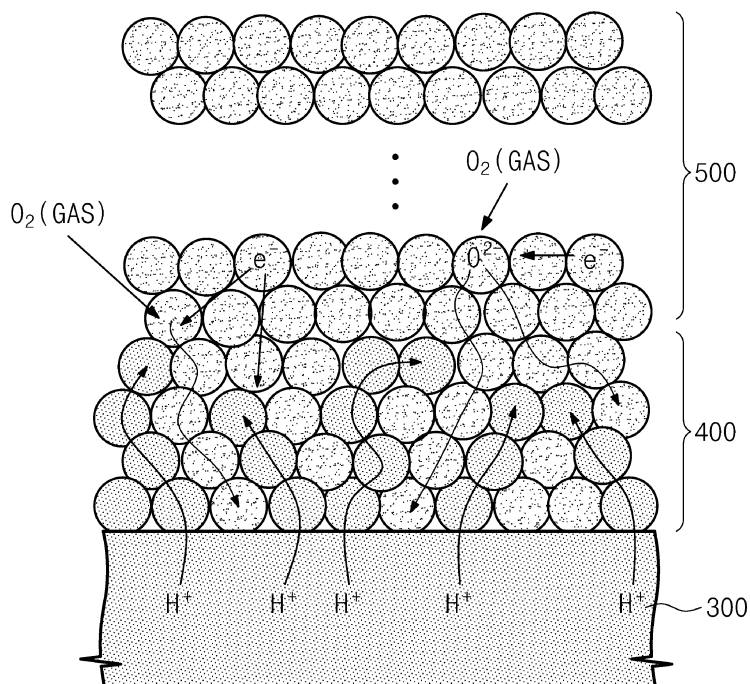
나지 않는 것이다. 이외에도 당업자는 본 명세서에 기초하여 개시된 실시형태를 용이하게 변경 또는 변형할 수 있으며, 이러한 변경 또는 변형도 본 발명의 권리범위에 속함은 명백하다.

도면

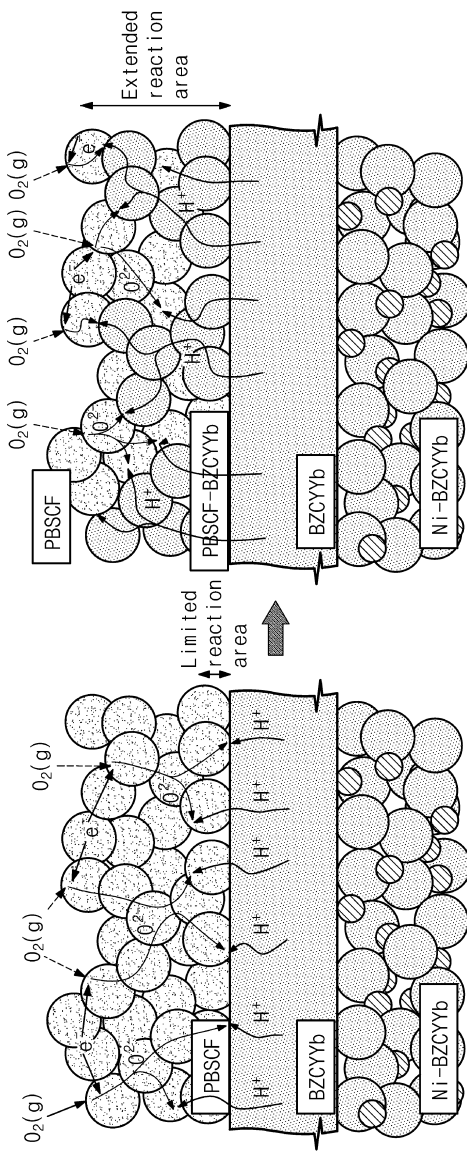
도면1



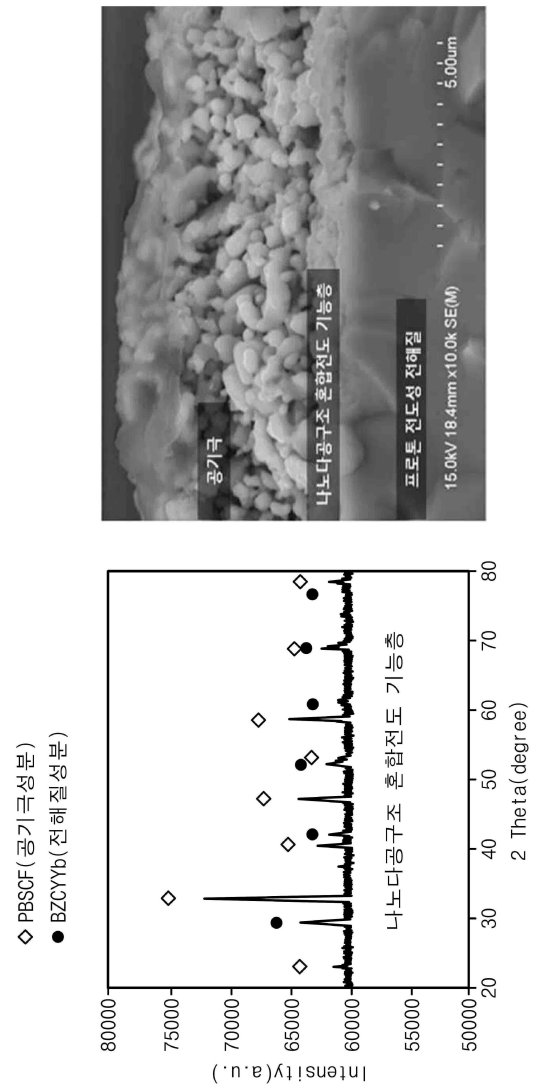
도면2



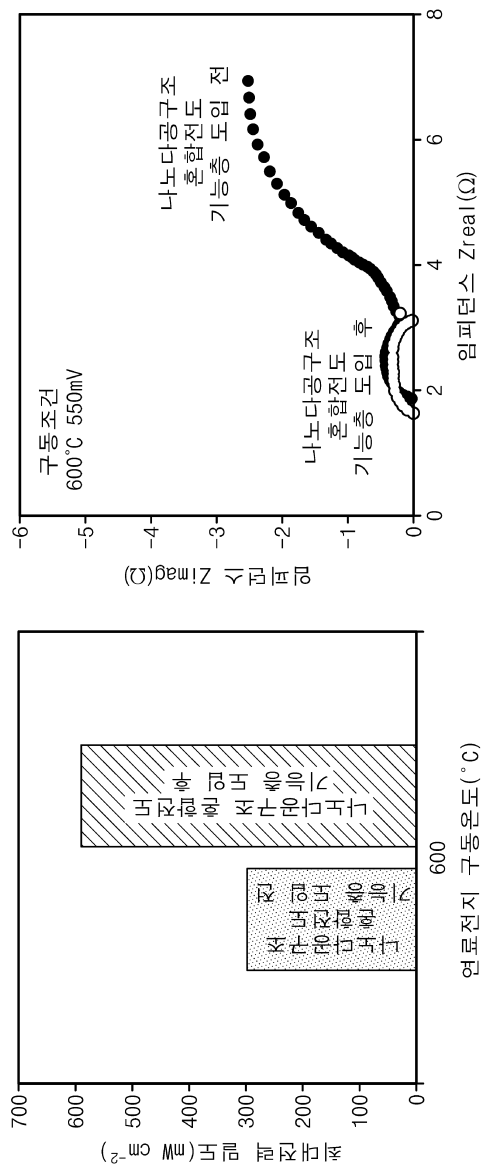
도면3



도면4



도면5



도면6

