(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0089864
(43) 공개일자 2025년06월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/1253 (2016.01) *C23C 14/08* (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01) *H01M 4/86* (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01) *H01M 8/12* (2016.01)
H01M 8/1213 (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 8/1253 (2013.01)
C23C 14/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0179633
(22) 출원일자 2023년12월12일
심사청구일자 2023년12월12일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
이윤호
서울특별시 강남구 언주로30길 57, E동 4203호 (도곡동, 타워팰리스)
이호연
경기도 시흥시 시청로 71, 507동 1803호 (장현동, 청구아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태백

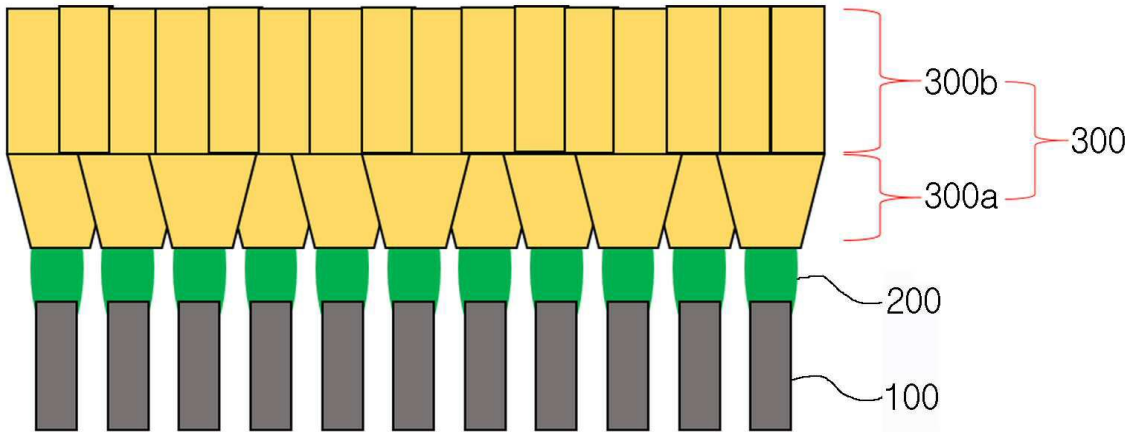
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **고체산화물 연료전지 박막 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은, 스퍼터링을 통한 고체산화물 연료전지 박막 제조방법에 있어서, 다공성 기판 상에 애노드층을 형성하는 단계, 애노드층 상에 전해질층을 형성하는 단계, 전해질층 상에 캐소드층을 형성하는 단계를 포함하며, 전해질층은 스퍼터링의 진공도가 감소되면서 층상 구조로 형성된 고체산화물 연료전지 박막 제조방법을 제공한다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
C23C 14/34 (2013.01)
H01M 4/8621 (2013.01)
H01M 4/9025 (2013.01)
H01M 8/1213 (2013.01)
H01M 2008/1293 (2013.01)
H01M 2300/0077 (2013.01)
Y02E 60/50 (2020.08)

(72) 발명자
이해수
울산광역시 남구 봉월로70번길 15, 2동 204호 (신정동)
장성도
대구광역시 달서구 감삼남2길 40, 2층 (감삼동)
장상철
서울특별시 동대문구 장안벚꽃로 167, 218동 1103호 (장안동, 래미안장안2차아파트)
이동섭
경상북도 구미시 신비로 100, 102동 202호 (공단동, 강변효성해링턴)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415187969
과제번호 20213030030150
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원
연구사업명 신재생에너지핵심기술개발
연구과제명 페라이트계 스테인리스 금속지지체를 기반으로 한 금속지지체형 SOFC 셀/스택 기술개발
기 여 율 1/3
과제수행기관명 한국에너지기술연구원
연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415181967
과제번호 20224000000440
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원
연구사업명 에너지인력양성사업
연구과제명 섹터커플링 에너지산업 고도화 인력양성사업
기 여 율 1/3
과제수행기관명 한국에너지기술연구원
연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345341781
과제번호 2021RIS-003
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 지자체-대학 협력기반 지역혁신사업
연구과제명 수소 건설기계 가상화 시스템 및 응용 기술 개발
기 여 율 1/3
과제수행기관명 울산대학교
연구기간 2023.04.01 ~ 2024.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

스퍼터링을 통한 고체산화물 연료전지 박막 제조방법에 있어서,

다공성 기판 상에 애노드층을 형성하는 단계;

상기 애노드층 상에 전해질층을 형성하는 단계;

상기 전해질층 상에 캐소드층을 형성하는 단계;를 포함하며,

상기 전해질층은 상기 스퍼터링의 진공도가 감소되면서 층상 구조로 형성된 고체산화물 연료전지 박막 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 애노드층 상에 전해질층을 형성하는 단계는 상기 스퍼터링의 진공도가 순차적으로 감소되는 고체산화물 연료전지 박막 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 전해질층은 상기 애노드층 상에 형성되는 제1전해질층과,

상기 제1전해질층 상에 형성되는 제2전해질층을 포함하고,

상기 제1전해질층의 형성시 상기 스퍼터링의 진공도는 상기 제2전해질층의 형성시 상기 스퍼터링의 진공도보다 높은 상태로 유지되는 고체산화물 연료전지 박막 제조방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 제1전해질층의 두께는 상기 제2전해질층의 두께보다 얇게 형성되는 고체산화물 연료전지 박막 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 다공성 기판은 AAO이고, 상기 애노드층은 Ni-YSZ 인 고체산화물 연료전지 박막 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 전해질층은 YSZ이며,

상기 YSZ는 ZrO_2과 Y_2O_3의 함량이 92:8 mol% 인 고체산화물 연료전지 박막 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 캐소드층은 GDC 상부에 LSCF-YSZ가 마련된 고체산화물 연료전지 박막 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 스퍼터링을 통해 고체 산화물 연료전지 제조시 전해질을 박막상태로 형성하는 고체산화물 연료전지 박막 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로, 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 모든 구성요소가 고체로 이루어져 있기 때문에 다른 연료전지에 비해 구조가 간단하고, 효율이 높고 공해요인이 적어 미래의 새로운 청정에너지원 중 하나로 주목받고 있다.

[0003] 다만, 고체산화물 연료전지는 전해질 및 전극이 고온에서만 충분한 전기전도도를 나타내기 때문에 연료전지 중 가장 높은 온도인 700~1000℃에서 작동한다. 이러한 고온에서의 작동으로 인해 고체산화물 연료전지의 연결재나 전지집(Cell housing) 또한 고온을 견딜 수 있어야 하므로, 재료 선택의 폭이 세라믹 재료로 제한된다. 따라서 고체산화물 연료전지의 제조공정이 까다롭고 잘 제어된 분말제조 기술과 정밀한 성형기술 등 고난도의 기술을 요하기 때문에 제조단가가 높아지게 되는 문제가 수반된다.

[0004] 이러한 문제점을 해결하기 위하여 고체산화물 연료전지의 작동온도를 낮추려는 연구가 진행되고 있으며, 고체산화물 연료전지의 작동온도를 약 500℃ 내지 600℃로 낮출 경우 별도의 연료 개질이 불필요하고, 연료전지의 재료 선택에 대한 제한이 누그러진다는 장점이 있으나, 전해질에서의 저항손실이 증가하여 고체 산화물 연료전지의 전압특성이 저하될 수 있다. 따라서, 고체 산화물 연료전지의 작동온도를 낮추면서도 출력의 저하를 방지하기 위해서는 저온에서 뛰어난 성능을 보이는 전해질 재료의 개발이 요구되며, 전해질층의 박막화를 통해 저항손실을 줄이는 기술 또한 필요한 실정이다.

[0005] 또한, 종래의 다양한 박막공정을 이용하여 형성된 약 400nm 내지 약 1㎛ 두께의 전해질층을 포함하는 고체산화물 연료전지는 전해질층에 미세한 핀홀 (Pinholes) 또는 미세구조적 결함이 존재하여 이를 통해 가스 침투(Permeation) 또는 전극 방산(Diffusion)이 일어나는 문제점이 있다. 또한, 전해질층의 수평방향 성장으로 전해질 상측 부분에서 잔류응력이 크게 발생되는 바 고온의 동작 환경에서 박리되는 문제점이 있다.

[0006] 이러한, 종래의 고체산화물 연료전지의 제조방법에 대한 관련기술은, 대한민국공개특허 제10-2010-0096389호(2010.09.02)에 제시된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은, 전해질층의 박막화를 통한 두께를 최소화하면서도 가스 침투가 되지 않는 치밀한 구조를 가지며 고온에서도 박리되는 것을 방지할 수 있는 고체산화물 연료전지 박막 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은, 스퍼터링을 통한 고체산화물 연료전지 박막 제조방법에 있어서, 다공성 기판 상에 애노드층을 형성하는 단계, 상기 애노드층 상에 전해질층을 형성하는 단계, 상기 전해질층 상에 캐소드층을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 전해질층은 상기 스퍼터링의 진공도가 감소되면서 층상 구조로 형성된 고체산화물 연료전지 박막 제조방법을 제공한다.

[0009] 또한, 상기 애노드층 상에 전해질층을 형성하는 단계는 상기 스퍼터링의 진공도가 순차적으로 감소될 수 있다.

[0010] 또한, 상기 전해질층은 상기 애노드층 상에 형성되는 제1전해질층과, 상기 제1전해질층 상에 형성되는 제2전해질층을 포함하고, 상기 제1전해질층의 형성시 상기 스퍼터링의 진공도는 상기 제2전해질층의 형성시 상기 스퍼터링의 진공도보다 높은 상태로 유지될 수 있다.

[0011] 또한, 상기 제1전해질층의 두께는 상기 제2전해질층의 두께보다 얇게 형성될 수 있다.

[0012] 또한, 상기 다공성 기판은 AAO이고, 상기 애노드층은 Ni-YSZ 일 수 있다.

[0013] 또한, 상기 전해질층은 YSZ이며, 상기 YSZ는 ZrO_2과 Y_2O_3의 함량이 92:8 mol% 일 수 있다.

[0014] 또한, 상기 캐소드층은 GDC 상부에 LSCF-YSZ가 마련될 수 있다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지 박막 제조방법은 애노드층 상에 전해질층을 형성시 스퍼터링의 진공도가 감소되게 한다. 이를 통해 전해질층이 스퍼터링의 진공도가 낮은 저진공 상태에서는 수직방향으로 성장된 영역으로 형성되고, 스퍼터링의 진공도가 높은 고진공상태에서는 전해질층이 수직방향 및 수평방향으로 성장된 영역으로 형성되게 하여 가스 침투 가능성을 차단함으로써, 고체산화물 연료전지의 성능 및 내구성의 저하를 방지하게 된다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 고체산화물 연료전지 박막 제조방법의 제조방법을 나타낸 순서도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 고체산화물 연료전지 박막 제조방법을 통해 완성된 고체산화물 연료전지 박막의 주사전자현미경 사진이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 고체산화물 연료전지 박막 제조방법을 통해 완성된 고체산화물 연료전지 박막의 구조를 나타낸 부분 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시 예를 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0018] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 고체산화물 연료전지 박막 제조방법은 애노드층을 형성하는 단계, 전해층을 형성하는 단계 및, 캐소드층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 여기서, 일 실시예에 따른 고체산화물 연료전지 박막 제조방법은 스퍼터링(Sputtering)을 통해 수행될 수 있다. 더불어 스퍼터링은 이후 설명되는 바와 같이 진공도 조절을 통한 압력조건의 변경 외 고정변수로서 인가전력 RF 200W, 투입가스 Ar 50sccm으로 적용될 수 있다.

[0019] 먼저, 준비된 다공성 기판(100)의 상부에 애노드층(200)을 형성하는 단계를 수행한다.

[0020] 여기서, 상기 다공성 기판(100)은 기재로서 AAO 일 수 있으나, 이에 한정하지 않고 금속과 세라믹스로 이루어진 다공성 판재로 적용될 수 있음은 물론이다.

[0021] 상기 애노드층(200)은 가스의 침투가 잘 이루어지도록 다공성 미세 구조를 가질 수 있다.

[0022] 여기서, 상기 애노드층(200)은 Ni-YSZ 일 수 있으나, 이에 한정하지 않고, 니켈, 팔라듐, 백금 중에서 선택적으로 적용될 수도 있다.

[0023] 상기 다공성 기판(100)에 상기 애노드층(200)이 형성된 후에는 상기 애노드층(200) 상부에 전해질층(300)을 형성하는 단계를 수행한다.

[0024] 이때, 상기 전해질층(300)의 형성시 스퍼터링의 진공도는 순차적으로 감소될 수 있다. 일예로 스퍼터링의 진공도가 5m Torr 이상의 압력 조건을 일정시간만큼 유지시킨 후, 5m Torr 보다 낮은 압력 조건으로 다시 일정시간만큼 유지시키면서 상기 전해질층(300)을 층상 구조로 형성되게 한다.

[0025] 이같이, 상기 스퍼터링의 진공도가 순차적으로 감소되면서 상기 전해질층(300)이 형성될 경우, 상기 스퍼터링의 진공도가 낮은 저진공 상태에서는 상기 전해질층(300)이 수직방향으로 성장된 영역과, 상기 스퍼터링의 진공도가 높은 고진공상태에서는 상기 전해질층(300)이 수직방향 및 수평방향으로 성장된 영역으로 서로 다른 조직형태를 가지는 층상 구조로 형성될 수 있다.

[0026] 도 3을 참조하면, 일 예의 상기 전해질층(300)으로써, 제1전해질층(300a)과, 상기 제1전해질층(300a)의 상부에 제2전해질층(300b)이 순차적으로 형성된 형태로 이루어질 수 있다.

[0027] 여기서, 상기 제1전해질층(300a)은 스퍼터링의 진공도가 상기 제2전해질층(300b)의 형성시 상기 스퍼터링의 진공도보다 높은 상태로 유지될 수 있다.

[0028] 이러한, 상기 제1전해질층(300a)은 스퍼터링의 고진공 하에서 형성됨에 따라 수직방향 및 수평방향으로 성장이 이루어지면서 핀홀의 생성을 방지하여 가스 침투 가능성을 차단할 수 있는 바, 애노드 연료와 캐소드 연료의 혼합을 차단시켜 고체산화물 연료전지의 성능 및 내구성의 저하를 방지하게 된다. 여기서 일예로 상기 제1전해질층(300a)은 5m Torr 이상의 압력 조건을 가지는 스퍼터링으로 형성될 수 있으며, 상기 제2전해질층(300b)은 4m Torr 이하의 압력 조건을 가지는 스퍼터링으로 형성될 수 있다.

[0029] 상기 제2전해질층(300b)은 상기 제1전해질층(300a)이 형성되는 스퍼터링의 고진공 상태보다 낮은 저진공 하에서 형성됨에 따라 수직방향으로 성장이 이루어지면서 고체산화물 연료전지의 성능이 안정적으로 이루어지는 두께만큼 형성된다.

[0030] 여기서, 상기 제1전해질층(300a)의 두께는 상기 제2전해질층(300b)의 두께보다 얇게 형성될 수 있다. 이같이, 상기 제1전해질층(300a)의 두께가 얇게 형성될 경우 상기 제1전해질층(300a)의 수평방향 성장으로 제1전해질층(300a) 상단에서 잔류응력이 생성되는 것을 최소화하면서 고체산화물 연료전지의 고온 동작환경에서 박리 문제가 발생되는 것을 방지할 수 있게 된다.

[0031] 이러한, 상기 전해질층(300)은 YSZ이며, 상기 YSZ는 ZrO_2과 Y_2O_3의 함량이 92:8 mol% 일 수 있다.

[0032] 상기 전해질층(300)이 형성된 후에는, 상기 전해질층(300)의 상부에 캐소드층(400)을 형성하는 단계를 수행한다.

[0033] 상기 캐소드층(400)은 가스의 침투가 잘 이루어지도록 다공성 미세 구조를 가질 수 있다.

[0034] 여기서, 상기 캐소드층(400)은 GDC와 LSCF-YSZ로 구성될 수 있다. 일 예로 상기 캐소드층(400)은 상기 전해질층(300)의 상부에 먼저 GDC가 형성된 후, 상기 GDC 상부에 LSCF-YSZ가 형성된 형태로 이루어질 수 있다. 그리고, 상기 캐소드층(400)은 팔라듐, 백금 중 선택적으로 적용될 수도 있음은 물론이다.

[0035] 이와 같이, 일 실시예의 고체산화물 연료전지 박막 제조방법은 상기 애노드층(200) 상에 상기 전해질층(300)을 형성시 상기 스퍼터링의 진공도가 감소되게 한다. 이를 통해 상기 전해질층(300)이 상기 스퍼터링의 진공도가 낮은 저진공 상태에서는 수직방향으로 성장된 영역으로 형성되고, 상기 스퍼터링의 진공도가 높은 고진공상태에서는 상기 전해질층(300)이 수직방향 및 수평방향으로 성장된 영역으로 형성되게 하여 가스 침투 가능성을 차단함으로써, 고체산화물 연료전지의 성능 및 내구성의 저하를 방지하게 된다.

[0036] 본 발명은 도면에 도시된 실시 예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시 예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

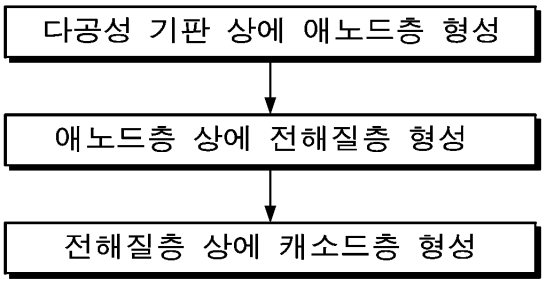
부호의 설명

[0037] 100: 다공성 기판 200: 애노드층

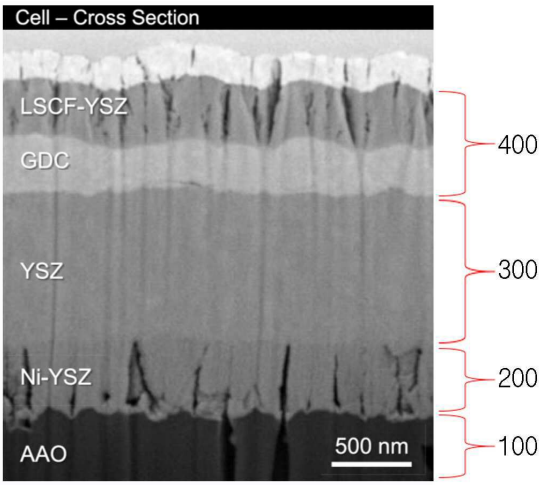
300: 전해질층 400: 캐소드층

도면

도면1



도면2



도면3

