(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0151295
(43) 공개일자 2022년11월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/1213 (2016.01) *H01M 4/88* (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01) *H01M 8/1226* (2016.01)
H01M 8/124 (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 8/1213 (2013.01)
H01M 4/8835 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0058348
(22) 출원일자 2021년05월06일
심사청구일자 2021년05월06일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
김건태
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김현민
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
전용준

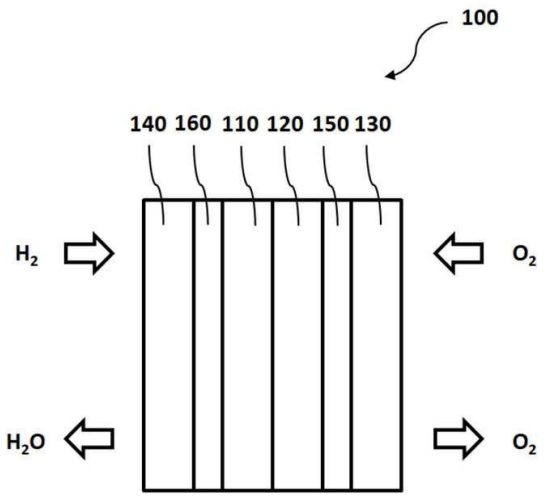
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **동시 소결을 이용하여 형성한 금속 지지체형 고체산화물 연료전지 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은, 동시 소결을 이용하여 형성한 금속 지지체형 고체산화물 연료전지 및 그 제조방법을 제공한다. 본 발명의 일실시예에 따른 금속 지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법은, 애노드층의 일측 상에 전해질층을 형성하는 단계; 상기 전해질층 상에 캐소드층을 형성하는 단계; 상기 애노드층의 타측에 금속 지지체를 접착하는 단계; 및 상기 애노드층과 상기 금속 지지체를 접합시키고, 이와 동시에 상기 전해질층과 상기 캐소드층을 접합시키도록, 상기 금속 지지체, 상기 애노드층, 상기 전해질층, 및 상기 캐소드층을 동시 소결하는 단계를 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/8889 (2013.01)
H01M 4/9033 (2013.01)
H01M 8/1226 (2013.01)
H01M 2008/1293 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

애노드층의 일측 상에 전해질층을 형성하는 단계;

상기 전해질층 상에 캐소드층을 형성하는 단계;

상기 애노드층의 타측에 금속 지지체를 접착하는 단계; 및

상기 애노드층과 상기 금속 지지체를 접합시키고, 이와 동시에 상기 전해질층과 상기 캐소드층을 접합시키도록, 상기 금속 지지체, 상기 애노드층, 상기 전해질층, 및 상기 캐소드층을 동시 소결하는 단계를 포함하는, 금속 지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 전해질층을 형성하는 단계는, 상기 애노드층과 상기 전해질층을 예비 소결함으로써 이루어지는, 금속 지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 캐소드층을 형성하는 단계는 스크린 프린팅을 이용하여 수행되는, 금속 지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 캐소드층을 형성하는 단계를 수행하기 전에,

상기 전해질층 상에 스크린 프린팅을 이용하여 완충층을 형성하는 단계를 더 포함하는, 금속 지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 금속 지지체를 접착하는 단계를 수행하기 전에,

상기 금속 지지체 상에 접착층을 형성하는 단계를 더 포함하고,

상기 접착층을 이용하여 상기 애노드층에 상기 금속 지지체를 접착하는, 금속 지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 동시 소결하는 단계는, 환원 분위기에서 수행되는, 금속 지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 동시 소결하는 단계는, 800℃ 내지 1000℃ 범위의 온도로 수행되는, 금속 지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 캐소드층은, 하기의 화학식의 화합물을 포함하는, 금속 지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법.

<화학식>

$Pr_{0.5}Ba_{0.5-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$

상기 화학식에서, 상기 x는 0 초과 0.5 미만 범위의 수이고, 상기 δ는 0 초과 내지 1 이하 범위를 가지는 양수로서, 상기 화학식의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 캐소드층은, 상기 화학식의 화합물에서, 상기 철(Fe)이 표면으로 용리된 구조를 가지는, 금속 지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법.

청구항 10

청구항 8에 있어서,

상기 캐소드층은, $Pr_{0.5}Ba_{0.2}Sr_{0.3}FeO_{3-\delta}$ 화합물, $Pr_{0.5}Ba_{0.15}Sr_{0.35}FeO_{3-\delta}$ 화합물, $Pr_{0.5}Ba_{0.1}Sr_{0.4}FeO_{3-\delta}$ 화합물, 및 $Pr_{0.5}Ba_{0.05}Sr_{0.45}FeO_{3-\delta}$ 화합물 중 적어도 어느 하나를 포함하는, 금속 지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 캐소드층은, $Pr_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$ 화합물을 포함하는 (여기에서, 상기 δ는 0 초과 내지 1 이하 범위를 가지는 양수임), 금속 지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법.

청구항 12

애노드층;

상기 애노드층의 일측 상에 위치한 전해질층;

상기 전해질층 상에 상기 애노드층을 마주보고 배치되고, 산소가 공급되는 캐소드층; 및

상기 애노드층의 타측 상에 위치하고, 상기 애노드층을 지지하는 금속 지지체;를 포함하고,

상기 애노드층과 상기 금속 지지체를 접합시키고, 이와 동시에 상기 전해질층과 상기 캐소드층을 접합시키도록, 상기 금속 지지체, 상기 애노드층, 상기 전해질층, 및 상기 캐소드층은 동시 소결된, 금속 지지체형 고체산화물 연료전지.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

상기 캐소드층은 층상형 R-P 페로브스카이트 물질을 포함하는, 금속 지지체형 고체산화물 연료전지.

청구항 14

청구항 12에 있어서,

상기 캐소드층은, 하기의 화학식의 화합물을 포함하는, 금속 지지체형 고체산화물 연료전지.

<화학식>

$Pr_{0.5}Ba_{0.5-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$

상기 화학식에서, 상기 x는 0 초과 0.5 미만 범위의 수이고, 상기 δ는 0 초과 내지 1 이하 범위를 가지는 양수로서, 상기 화학식의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 15

청구항 14에 있어서,

상기 캐소드층은, 상기 화학식의 화합물에서, 상기 철(Fe)이 표면으로 용리된 구조를 가지는, 금속 지지체형 고체산화물 연료전지.

청구항 16

청구항 14에 있어서,

상기 캐소드층은, 상기 x가 0.3 이상 내지 0.5 미만 범위의 수인 화합물을 포함하는, 금속 지지체형 고체산화물 연료전지.

청구항 17

청구항 14에 있어서,

상기 캐소드층은, $Pr_{0.5}Ba_{0.2}Sr_{0.3}FeO_{3-\delta}$ 화합물, $Pr_{0.5}Ba_{0.15}Sr_{0.35}FeO_{3-\delta}$ 화합물, $Pr_{0.5}Ba_{0.1}Sr_{0.4}FeO_{3-\delta}$ 화합물, 및 $Pr_{0.5}Ba_{0.05}Sr_{0.45}FeO_{3-\delta}$ 화합물 중 적어도 어느 하나를 포함하는, 금속 지지체형 고체산화물 연료전지.

청구항 18

청구항 12에 있어서,

상기 캐소드층은, $Pr_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$ 화합물을 포함하는 (여기에서, 상기 δ는 0 초과 내지 1 이하 범위를 가지는 양수임), 금속 지지체형 고체산화물 연료전지.

청구항 19

청구항 12에 있어서,

상기 애노드층은, 니켈(Ni), 코발트(Co), 백금(Pt), 아연(Zn), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 구리(Cu), 또는 이들의 합금을 포함하는, 금속 지지체형 고체산화물 연료전지.

청구항 20

청구항 12에 있어서,

상기 금속 지지체는, 철(Fe), 스테인레스 스틸, 니켈(Ni), 코발트(Co), 백금(Pt), 아연(Zn), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스테인리스 스틸 또는 이들의 합금을 포함하는, 금속 지지체형 고체산화물 연료전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명의 기술적 사상은 고체산화물 연료전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 동시 소결을 이용하여 형성한 금속 지지체형 고체산화물 연료전지 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 고체산화물 연료전지(Solid oxide fuel cell, SOFC)는 현재 3세대 연료전지로 알려져 있다. 상기 고체산화물 연료전지는 다른 연료전지에 비해 높은 효율을 가지고, 추가적인 개질기(reformer)가 요구되지 않는 등의 장점을 가진다. 종래의 고체산화물 연료전지는 애노드층을 지지하는 지지체로서 니켈-전해질 합금(Ni-electrolyte cermet) 물질을 사용한 세라믹 지지체형으로 구성되어 있다. 이러한 세라믹 지지체형 고체산화물 연료전지는 기계적 강도나 열충격에 대한 강인성이 매우 약하고, 소형화와 경량화가 어려운 한계가 있다.

[0003] 이를 대체하는 방법으로, 금속 지지체형 고체산화물 연료전지 (Metal-supported SOFC)가 최근에 연구되고 있다. 그러나, 종래의 금속 지지체형 고체산화물 연료전지를 제조하는 공정에서, 금속 지지체의 산화를 방지하기 위하여, 금속 지지체와 애노드층/전해질층을 환원 분위기에서 1차 소결하고, 이어서 상기 전해질층 상에 공기극인 캐소드층을 부착하기 위한 2차 소결을 진행하는 공정으로 구성된다. 상기 금속 지지체와 상기 애노드층을 접합하기 위하여 환원 분위기가 요구될 수 있다. 그러나, 상기 캐소드로서 $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ (LSM)이나 $La_{1-x}Sr_xCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (LSCF) 등의 물질을 이용하는 경우, 높은 소결 온도를 요구하고, 환원 분위기에서 상기 물질의 상(phase)이 붕괴되어 상기 캐소드의 안정성을 유지할 수 없다. 따라서, 상기 1차 소결과 상기 2차 소결을 한번에 수행하는 동시 소결에 의하여 금속 지지체형 고체산화물 연료전지를 형성하는 캐소드용 물질 및 제조 방법이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 미국등록특허번호 제10008726호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는 동시 소결을 이용하여 형성한 금속 지지체형 고체산화물 연료전지 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[0006] 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 동시 소결을 이용하여 형성한 금속 지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법은, 애노드층의 일측 상에 전해질층을 형성하는 단계; 상기 전해질층 상에 캐소드층을 형성하는 단계; 상기 애노드층의 타측에 금속 지지체를 접착하는 단계; 및 상기 애노드층과 상기 금속 지지체를 접합시키고, 이와 동시에 상기 전해질층과 상기 캐소드층을 접합시키도록, 상기 금속 지지체, 상기 애노드층, 상기 전해질층, 및 상기 캐소드층을 동시 소결하는 단계를 포함한다.

[0008] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 전해질층을 형성하는 단계는, 상기 애노드층과 상기 전해질층을 예비 소결함으로써 이루어질 수 있다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 캐소드층을 형성하는 단계는 스크린 프린팅을 이용하여 수행될 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 캐소드층을 형성하는 단계를 수행하기 전에, 상기 전해질층 상에 스크린 프린팅을 이용하여 완충층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속 지지체를 접착하는 단계를 수행하기 전에, 상기 금속 지지체 상에 접착층을 형성하는 단계를 더 포함하고, 상기 접착층을 이용하여 상기 애노드층에 상기 금속 지지체를 접착할 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 동시 소결하는 단계는, 환원 분위기에서 수행될 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 동시 소결하는 단계는, 800℃ 내지 1000℃ 범위의 온도로 수행될 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 캐소드층은, 하기의 화학식의 화합물을 포함할 수 있다.

[0015] <화학식>

[0016] $Pr_{0.5}Ba_{0.5-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$

[0017] 상기 화학식에서, 상기 x는 0 초과 0.5 미만 범위의 수이고, 상기 δ는 0 초과 내지 1 이하 범위를 가지는 양수로서, 상기 화학식의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 캐소드층은, 상기 화학식의 화합물에서, 상기 철(Fe)이 표면으로 용리된 구조를 가질 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 캐소드층은, $Pr_{0.5}Ba_{0.2}Sr_{0.3}FeO_{3-\delta}$ 화합물, $Pr_{0.5}Ba_{0.15}Sr_{0.35}FeO_{3-\delta}$ 화합물, $Pr_{0.5}Ba_{0.1}Sr_{0.4}FeO_{3-\delta}$ 화합물, 및 $Pr_{0.5}Ba_{0.05}Sr_{0.45}FeO_{3-\delta}$ 화합물 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 캐소드층은, $Pr_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$ 화합물을 포함할 수 있다 (여기에서, 상기 δ는 0 초과 내지 1 이하 범위를 가지는 양수임).

[0021] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 금속 지지체형 고체산화물 연료전지는, 애노드층; 상기 애노드층의 일측 상에 위치한 전해질층; 상기 전해질층 상에 상기 애노드층을 마주보고 배치되고, 산소가 공급되는 캐소드층; 및 상기 애노드층의 타측 상에 위치하고, 상기 애노드층을 지지하는 금속 지지체;를 포함하고, 상기 애노드층과 상기 금속 지지체를 접합시키고, 이와 동시에 상기 전해질층과 상기 캐소드층을 접합시키도록, 상기 금속 지지체, 상기 애노드층, 상기 전해질층, 및 상기 캐소드층은 동시 소결될 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 캐소드층은 층상형 R-P 페로브스카이트 물질을 포함할 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 캐소드층은, 하기의 화학식의 화합물을 포함할 수 있다.

[0024] <화학식>

[0025] $Pr_{0.5}Ba_{0.5-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$

[0026] 상기 화학식에서, 상기 x는 0 초과 0.5 미만 범위의 수이고, 상기 δ는 0 초과 내지 1 이하 범위를 가지는 양수로서, 상기 화학식의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0027] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 캐소드층은, 상기 화학식의 화합물에서, 상기 캐소드층은, 상기 화학식의 화합물에서, 상기 철(Fe)이 표면으로 용리된 구조를 가질 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 캐소드층은, 상기 x가 0.3 이상 내지 0.5 미만 범위의 수인 화합물을 포함할 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 캐소드층은, $Pr_{0.5}Ba_{0.2}Sr_{0.3}FeO_{3-\delta}$ 화합물, $Pr_{0.5}Ba_{0.15}Sr_{0.35}FeO_{3-\delta}$ 화합물, $Pr_{0.5}Ba_{0.1}Sr_{0.4}FeO_{3-\delta}$ 화합물, 및 $Pr_{0.5}Ba_{0.05}Sr_{0.45}FeO_{3-\delta}$ 화합물 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 캐소드층은, $Pr_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$ 화합물을 포함할 수 있다 (여기에서, 상기 δ는 0 초과 내지 1 이하 범위를 가지는 양수임).

[0031] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 애노드층은, 니켈(Ni), 코발트(Co), 백금(Pt), 아연(Zn), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 구리(Cu), 또는 이들의 합금을 포함할 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속 지지체는, 철(Fe), 스테인레스 스틸, 니켈(Ni), 코발트(Co), 백금(Pt), 아연(Zn), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스테인리스 스틸(예, Crofer 22 APU) 또는 이들의 합금을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0033] 본 발명의 기술적 사상에 따른 금속 지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법은, 동시 소결을 이용하여 금속 지지체형 고체산화물 연료전지 구조체를 형성할 수 있다. 종래에는 금속 지지체와 애노드/전해질의 접합을 위한 환원 분위기에서의 고온 소결 및 캐소드와 완충층의 소결로서 2 회의 소결 과정을 수행한 반면, 본 발명은 이러한 두 번의 소결을 한 번의 소결로서 구현할 수 있으므로, 공정 단순화 및 구성 요소 손상 방지의 효과를 제공할 수 있다.

[0034] 또한, 캐소드 물질로서 환원 분위기에서 단일 페로브스카이트에서 산소 이온 전도도를 보일 수 있는 R-P 페로브스카이트로의 상 변화가 가능한 물질을 사용하여, 환원 분위기의 동시 소결에 의하여 안정한 상으로 변화하여 안정성을 증가시키는 효과를 제공할 수 있다. 또한, 상기 동시 소결에 의하여, 철 금속이 표면 상으로 용출되어, 촉매 활성도를 증가시키는 효과를 제공할 수 있다.

[0035] 상술한 본 발명의 효과들은 예시적으로 기재되었고, 이러한 효과들에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아

니다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 금속 지지체형 고체산화물 연료전지를 도시하는 단면도이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 금속 지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법을 도시하는 흐름도이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 도 2의 금속 지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법을 공정단계에 따라 도시하는 단면도들이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 금속 지지체형 고체산화물 연료전지의 캐소드층을 구성하는 층상형 R-P 페로브스카이트 물질을 도시하는 모식도이다.

도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 금속 지지체형 고체산화물 연료전지의 캐소드층에서의 전이원소의 용리를 설명하는 모식도이다.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따른, 금속 지지체형 금속공기전지를 설명하는 개략도이다.

도 7은 본 발명의 일실시예에 따른, 금속 지지체형 고체 산화물 수전해 셀을 설명하는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 기술적 사상을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 기술적 사상의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 기술적 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다. 본 명세서에서 동일한 부호는 시종 동일한 요소를 의미한다. 나아가, 도면에서의 다양한 요소와 영역은 개략적으로 그려진 것이다. 따라서, 본 발명의 기술적 사상은 첨부한 도면에 그려진 상대적인 크기나 간격에 의해 제한되지 않는다.

[0038] 본 발명의 기술적 사상에 따른 금속 지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법은, 애노드층을 지지하는 지지체로서 금속 물질로 구성된 금속 지지체를 이용하고, 환원 분위기에서 금속 지지체, 애노드층/전해질층, 및 캐소드층의 접합이 단 한 번의 인-싯츄(in-situ) 동시 소결(co-sintering)을 이용하여 금속 지지체형 고체산화물 연료전지를 제작할 수 있다. 또한, 캐소드층을 구성하는 물질로서 촉매 활성도가 높은 입자를 용출하는 R-P 페로브스카이트 기반 물질을 이용한다.

[0039] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 금속 지지체형 고체산화물 연료전지(100)를 도시하는 단면도이다.

[0040] 도 1을 참조하면, 금속 지지체형 고체산화물 연료전지(100)는, 애노드층(110); 애노드층(110)의 일측 상에 위치한 전해질층(120); 전해질층(120) 상에 애노드층(110)를 마주보고 배치되고, 산소가 공급되는 캐소드층(130); 및 애노드층(110)의 타측 상에 위치하고, 애노드층(110)를 지지하는 금속 지지체(140);를 포함한다.

[0041] 애노드층(110)과 금속 지지체(140)를 접합시키고, 이와 동시에 전해질층(140)과 캐소드층(130)을 접합시키도록, 금속 지지체(140), 애노드층(110), 전해질층(120), 및 캐소드층(130)은 동시 소결될 수 있다.

[0042] 또한, 금속 지지체형 고체산화물 연료전지(100)는, 전해질층(120)과 캐소드층(130) 사이에 개재된 완충층(150)을 더 포함할 수 있다. 또한, 금속 지지체형 고체산화물 연료전지(100)는, 애노드층(110)와 금속 지지체(140) 사이에 개재된 접착층(160)을 더 포함할 수 있다.

[0043] 애노드층(110)은 애노드 또는 연료극의 기능을 수행할 수 있다. 애노드층(110)은 전자를 잃어 양이온이 되는 물질을 포함할 수 있고, 본 기술 분야에서 일반적으로 사용할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 애노드층(110)은, 예를 들어 금속을 포함할 수 있고, 예를 들어 니켈(Ni), 코발트(Co), 백금(Pt), 아연(Zn), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 구리(Cu), 또는 이들의 합금을 포함할 수 있다.

[0044] 전해질층(120)은 애노드층(110)과 캐소드층(130) 사이에 위치하고, 전해 물질을 포함하고, 상기 전해 물질을 이동시키는 기능을 수행할 수 있다. 전해질층(120)은 본 기술 분야에서 일반적으로 사용할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 전해질층(120)은, 예를 들어 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(ScSZ) 등의 안정화 지르코니아계; 사마리아 도핑된 세리아(SDC), 가돌리니아 도핑된 세리아(GDC) 등과 같은

희토류 원소가 첨가된 세리리아계; 기타 LSGM ((La, Sr)(Ga, Mg)O_3)계; 등을 포함할 수 있다.

[0045] 예를 들어, 애노드층(110)과 전해질층(120)은 지르코니아 기반 전극으로 니켈 및 지르코니아를 포함할 수 있고, 예를 들어 Ni-YSZ로 구성될 수 있다.

[0046] 캐소드층(130)은 캐소드 또는 공기극의 기능을 수행할 수 있고, 예를 들어 층상형 R-P 페로브스카이트 물질을 포함할 수 있다. 캐소드층(130)을 구성하는 물질에 대하여는 하기에 상세하게 설명하기로 한다.

[0047] 완충층(150)은 전해질층(120)과 캐소드층(130) 사이에 위치하여 원활한 접촉을 제공하는 기능을 수행할 수 있다. 완충층(150)은, 예를 들어 전해질층(120)과 캐소드층(130) 사이의 결정 격자 뒤틀림을 완화하는 기능을 수행할 수 있다. 완충층(150)은 선택적인 구성요소로서 생략될 수 있다. 완충층(150)은, 예를 들어 GDC($Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$), LDC($La_{0.4}Ce_{0.6}O_{2-\delta}$), 또는 이들 모두를 포함할 수 있다.

[0048] 금속 지지체(140)는 애노드층(110)을 지지하는 기능을 수행할 수 있다. 금속 지지체(140)는 강성과 연성을 가지는 물질을 포함할 수 있고, 예를 들어 다양한 금속 물질을 포함할 수 있고, 예를 들어 철(Fe), 스테인레스 스틸, 니켈(Ni), 코발트(Co), 백금(Pt), 아연(Zn), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스테인리스 스틸(예, Crofer 22 APU) 또는 이들의 합금을 포함할 수 있다.

[0049] 접착층(160)은 애노드층(110)과 금속 지지체(140) 사이에 개재되어 애노드층(110)과 금속 지지체(140)를 서로 접착시키는 기능을 수행할 수 있다. 접착층(160)은 선택적인 구성요소로서 생략될 수 있다. 접착층(160)은, 애노드층(110)과 금속 지지체(140)를 서로 접착시키는 다양한 물질을 포함할 수 있고, 예를 들어 무기계 접착제, 소결성 접착제, 유기계 접착제, 광경화성 접착제 등을 포함할 수 있다.

[0050] 애노드층(110)을 기준으로 일측에는 전해질층(120), 완충층(150), 및 캐소드층(130)이 배치될 수 있고, 상기 일측과 반대 방향인 타측에는 접착층(160), 및 금속 지지체(140)가 배치될 수 있다.

[0051] 금속 지지체형 고체산화물 연료전지(100)의 전기화학반응은 하기 반응식에 나타낸 바와 같이, 캐소드층(130)의 산소가스 O_2가 산소이온 O^{2-}으로 변하는 양극반응과 애노드층(110)의 연료(H_2 또는 탄화수소)와 전해질층(120)의 전해질을 통해 이동해 온 산소이온이 반응하는 음극반응으로 이루어진다.

[0052] <반응식>

[0053] 양극반응: $1/2\ O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

[0054] 음극반응: $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$

[0055] 금속 지지체형 고체산화물 연료전지(100)의 캐소드층(130)에서는 전극표면에 흡착된 산소가 해리 및 표면 확산을 거쳐 전해질층(120), 캐소드층(130), 기공(미도시)이 만나는 삼상계면(triple phase boundary)으로 이동하여 전자를 얻어 산소이온으로 되고 생성된 산소이온은 전해질층(120)을 통해 연료극인 애노드층(110)으로 이동하게 된다.

[0056] 금속 지지체형 고체산화물 연료전지(100)의 애노드층(110)에서는 이동한 산소이온이 연료 내에 포함된 수소와 결합하여 물을 생성한다. 이때 수소는 전자를 배출하여 수소 이온(H^+)으로 변화하여 상기 산소이온과 결합한다. 배출된 전자는 배선(미도시)를 통하여 캐소드층(130)으로 이동하여 산소를 산소 이온으로 변화시킨다. 이러한 전자 이동을 통하여, 금속 지지체형 고체산화물 연료전지(100)는 전지 기능을 수행할 수 있다.

[0057] 금속 지지체형 고체산화물 연료전지(100)는 해당 기술 분야에서 각종 문헌에 공지되어 있는 통상적인 방법을 이용하여 제조할 수 있으므로, 여기서는 그에 대한 상세한 설명은 생략하기로 한다. 또한, 금속 지지체형 고체산화물 연료전지(100)는 원통형(tubular) 스택, 평관형(flat tubular) 스택, 평판형(planar type) 스택 등 다양한 구조에 적용될 수 있다.

[0058] 금속 지지체형 고체산화물 연료전지(100)는 단위 전지의 스택(stack) 형태일 수 있다. 예를 들어, 애노드층(110), 캐소드층(130), 및 전해질층(120)으로 구성되는 단위 전지(MEA, Membrane and Electrode Assembly)가 직렬로 적층되고 상기 단위 전지들 사이에 이들을 전기적으로 연결하는 분리판(separator)가 개재되어 단위 전지의 스택(stack)이 얻어질 수 있다.

[0059] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 금속 지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법(S100)을 도시하는 흐름도이

다.

[0060] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 도 2의 금속 지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법(S100)을 공정단계에 따라 도시하는 단면도들이다.

[0061] 도 2 및 도 3을 참조하면, 금속 지지체형 고체산화물 연료전지의 제조방법(S100)은, 애노드층(110)의 일측 상에 전해질층(120)을 형성하는 단계(S110); 전해질(120) 상에 캐소드층(130)을 형성하는 단계(S120); 애노드층(110)의 타측에 금속 지지체(140)를 접착하는 단계(S130); 및 애노드층(110)와 금속 지지체(140)를 접합시키고, 이와 동시에 전해질층(120)과 캐소드층(130)을 접합시키도록, 금속 지지체(140), 애노드층(110), 전해질층(120), 및 캐소드층(130)을 동시 소결하는 단계(S140);를 포함한다.

[0062] 상기 전해질층(120)을 형성하는 단계(S110)는, 애노드층(110) 상에 전해질층(120)을, 예를 들어 드롭 코팅(Drop coating) 또는 스퍼터링 등의 방법을 이용하여 형성한 후, 애노드층(110)과 전해질층(120)을 예비 소결함으로서 이루어질 수 있다. 상기 예비 소결은 진공, 불활성 가스 분위기, 또는 대기 분위기에서 1300℃ 내지 1500℃ 범위의 온도로 수행될 수 있다. 애노드층(110)과 전해질층(120)은 상기 예비 소결에 의하여 고상화될 수 있고, 애노드층(110)의 내부에서, 전해질층(120)의 내부에서, 및 애노드층(110)과 전해질층(120) 사이에서 원하는 수준의 결합력을 가질 수 있다.

[0063] 상기 캐소드층(130)을 형성하는 단계(S120)는 스크린 프린팅을 이용하여 수행될 수 있다. 상기 캐소드층을 형성하는 단계(S120)는 캐소드층(130)을 구성하는 캐소드층 물질을 스크린 프린팅을 이용하여 상기 전해질층 상에 도포하여 이루어질 수 있다. 캐소드층(130)은 하기에 설명하는 페로브스카이트 물질을 포함할 수 있다. 상기 스크린 프린팅은 다양한 적절한 온도에서 수행될 수 있고, 예를 들어 상온에서 수행될 수 있다. 상기 스크린 프린팅에 의하여 형성된 캐소드층(130)은 후속의 동시 소결에 의하여 완성될 수 있다.

[0064] 상기 캐소드층(130)을 형성하는 단계(S120)를 수행하기 전에, 상기 전해질층(120) 상에 완충층(150) (buffer layer)을 형성하는 단계(S115)를 더 포함할 수 있다. 상기 완충층(150)을 형성하는 단계(S115)는 스크린 프린팅을 이용하여 수행될 수 있다. 상기 완충층을 형성하는 단계(S115)는 완충층(150)을 구성하는 완충층 물질을 스크린 프린팅을 이용하여 전해질층(120) 상에 도포하여 이루어질 수 있다. 상기 스크린 프린팅은 다양한 적절한 온도에서 수행될 수 있고, 예를 들어 상온에서 수행될 수 있다. 상기 스크린 프린팅에 의하여 형성된 완충층(150)은 후속의 동시 소결에 의하여 완성될 수 있다.

[0065] 예를 들어, 전해질층(120) 상에 완충층(150)을 스크린 프린팅을 이용하여 형성하고, 이어서 완충층(150) 상에 캐소드층(130)을 스크린 프린팅을 이용하여 형성할 수 있다.

[0066] 상기 금속 지지체(140)를 접착하는 단계(S130)를 수행하기 전에, 상기 금속 지지체(140) 상에 접착층(160)을 형성하는 단계(S125)를 더 포함할 수 있다. 이어서, 접착층(160)을 이용하여 애노드층(110)에 금속 지지체(140)를 접착할 수 있다.

[0067] 상기 동시 소결하는 단계(S140)에서는 금속 지지체(140), 애노드층(110), 전해질층(120), 및 캐소드층(130)을 동시 소결한다. 상기 동시 소결하는 단계(S140)를 수행함으로써, 애노드층(110)와 금속 지지체(140)를 접합시키고, 이와 동시에 전해질층(120)과 캐소드층(130)을 접합시킬 수 있다. 또한, 상기 동시 소결하는 단계(S140)에 의하여 캐소드층(130)은 층상형 R-P 페로브스카이트 물질을 형성할 수 있다. 상기 동시 소결하는 단계(S140)는, 인-시츄(in-situ) 방식으로 수행될 수 있다. 상기 동시 소결하는 단계(S140)는, 수소 가스 분위기와 같은 환원 분위기에서 수행될 수 있고, 약 800℃ 내지 약 1000℃ 범위의 온도로 수행될 수 있다.

[0068] 이러한 환원 분위기에서 동시 소결함으로써, 캐소드층(130)을 구성하는 물질은 안정한 상으로 변화될 수 있고, 예를 들어 층상형 R-P 페로브스카이트 물질로 변화될 수 있다. 또한, 상기 환원 분위기에서 페로브스카이트의 상이 붕괴되지 않는 안정성을 제공할 수 있다. 또한, 상기 환원 분위기에 의하여, 금속 지지체(140)과 애노드층(110)의 접합을 효과적으로 달성할 수 있다.

[0069] 이하에서는, 금속 지지체형 고체산화물 연료전지(100)의 캐소드층(130)을 구성하는 물질에 대하여 상세하게 설명하기로 한다.

[0070] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 금속 지지체형 고체산화물 연료전지의 캐소드층을 구성하는 층상형 R-P 페로브스카이트 물질을 도시하는 모식도이다.

[0071] 도 4를 참조하면, 층상형 R-P 페로브스카이트 물질이 도시되어 있다. 페로브스카이트 물질은 크게 단일 페로브

스카이트(simple perovskite) 물질과 층상형 페로브스카이트(layered perovskite) 물질로 구분될 수 있다.

[0072] 상기 단일 페로브스카이트 물질은 ABO_3의 화학식을 가질 수 있다. 상기 단일 페로브스카이트 물질의 결정 구조는, 큐빅 격자(cubic lattice)의 코너 위치인 A-자리(A-site)에 이온반경이 상대적으로 큰 원소들이 위치할 수 있고, 산소 이온에 의해 12 배위수(CN, Coordination number)를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 A-자리에는 희토류 원소, 알카라인 희토류 원소, 알카라인 원소들이 위치할 수 있다. 상기 큐빅 격자의 체심(body center) 위치인 B-자리(B-site)에는 이온반경이 상대적으로 작은 원소들이 위치할 수 있고, 산소 이온에 의해 6 배위수를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 B-자리에는 철(Fe), 코발트(Co) 등과 전이금속이 위치할 수 있다. 상기 큐빅 격자의 각 면심(face center)에는 산소이온이 위치할 수 있다. 이러한 단일 페로브스카이트 구조는 일반적으로 A-자리(site)에 다른 물질이 치환될 경우 구조적인 변위가 발생할 수 있고, 주로 B-자리(site)에 위치한 원소를 중심으로 이의 최인접 산소이온(6개)으로 이루어지는 BO_6의 8면체에서 구조적인 변이가 발생할 수 있다. 즉, 페로브스카이트 물질은 상기 A-자리와 상기 B-자리에 어떤 물질이 도핑되어 차지하는 지에 따라 다양한 특성을 나타낼 수 있다.

[0073] 도 4에 도시된, 층상형 R-P(루델스덴 포퍼, Ruddlesden-Popper) 페로브스카이트 물질은, A-자리(site)에 두 원소 이상이 규칙적으로 배열된 결정 격자 구조를 가질 수 있다. 구체적으로, ABO_3와 위 아래로 록 솔트(rock salt) 구조의 AO 층이 규칙적으로 존재한다. 상기 구조는 [AO]-[ABO_3]-[AO] 로 표기될 수 있다.

[0074] 환원 분위기, 예를 들어 수소 분위기에서 환원을 시키면 단일 페로브스카이트 물질은 층상형 R-P 페로브스카이트 물질로 변하게 된다. 이러한 층상형 R-P 페로브스카이트 물질에서는, 산소 이온의 움직임이 빨라지고 열적 및 화학적 안정성이 향상될 수 있고, 전기 전도성이 높을 수 있다.

[0075] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 금속 지지체형 고체산화물 연료전지의 캐소드층에서의 전이원소의 용리를 설명하는 모식도이다.

[0076] 도 5를 참조하면, 상기 캐소드층은 환원에 의하여 산소가 결핍되어 공공 산소를 형성하는 층상형 R-P 페로브스카이트로 구성될 수 있다. 상기 층상형 R-P 페로브스카이트 물질에서, "Vo"는 공공 산소(Oxygen vacancy)를 나타내고, "T"는 전이원소, 예를 들어 철, 코발트 또는 철-코발트 합금을 나타낸다. 상기 공공 산소가 형성됨에 따라 상기 B-자리에 위치하는 전이원소가 같이 환원되서 용리 현상을 촉진할 수 있다. 예를 들어 열처리에 의하여, 상기 공공 산소와 상기 전이원소는 공동 분리되어 표면으로 이동하게 된다. 이러한 이동에 필요한 에너지를 공동 분리 에너지라고 지칭하며, 상기 공동 분리 에너지가 높을수록 공동 분리가 어렵게 된다. 표면에 용리된 전이원소는 산소환원반응을 촉진할 수 있으므로, 전기전도도를 향상시킬 수 있다.

[0077] 본 발명의 기술적 사상에 따른 캐소드층은, A-위치에 프라세오디뮴(Pr)과 바륨(Ba)과 스트론튬(Sr)의 합을 1:1의 함량으로 배치하고, B-위치에 철(Fe)을 배치한 층상형 R-P 페로브스카이트 물질을 포함할 수 있다. 상기 철의 일부를 코발트가 치환한 경우도 가능하다. 이러한, 용리 현상은 내부에서 표면으로 촉매적 활성도를 보유하고 있는 물질이, 예를 들어 철(Fe)이, 용리되어 정착된 형태이기 때문에, 층상형 R-P 페로브스카이트 상을 안정화시킬 수 있다.

[0078] 본 발명의 일 구현예에 따른 금속 지지체형 고체산화물 연료전지의 캐소드층은 하기의 화학식의 화합물을 포함할 수 있다.

[0079] <화학식>

[0080] $Pr_{0.5}Ba_{0.5-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$

[0081] 상기 화학식에서, 상기 x는 0 초과 0.5 미만 범위의 수이고, 상기 δ는 0 초과 내지 1 이하 범위를 가지는 양수로서, 상기 화학식의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다. 상기 δ는 페로브스카이트 구조에서의 침입형 산소(interstitial oxygen)를 나타내고 구체적인 결정 구조에 따라 상기 δ의 값이 정해질 수 있다.

[0082] 상기 캐소드층은, 상술한 바와 같이 상기 화학식의 화합물에서, 상기 철(Fe)이 표면으로 용리된 구조를 가질 수 있다.

[0083] 상기 캐소드층은 상기 화학식에서 x가 0.3 이상 내지 0.5 미만 범위의 수인 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 캐소드층은, $Pr_{0.5}Ba_{0.2}Sr_{0.3}FeO_{3-\delta}$ 화합물, $Pr_{0.5}Ba_{0.15}Sr_{0.35}FeO_{3-\delta}$ 화합물, $Pr_{0.5}Ba_{0.1}Sr_{0.4}FeO_{3-\delta}$ 화합물, 및 $Pr_{0.5}Ba_{0.05}Sr_{0.45}FeO_{3-\delta}$ 화합물 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0084] 또한, 상기 캐소드층은 상기 화학식에서 x가 0.5인 화합물을 포함할 수 있다. 즉, 상기 캐소드층은 $Pr_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$ 화합물을 포함할 수 있다 (여기에서, 상기 δ는 0 초과 내지 1 이하 범위를 가지는 양수임). 이 경우에는 상기 캐소드를 구성하는 화합물이 바륨(Ba)을 포함하지 않을 수 있다.

[0085] 이하에서는, 본 발명의 기술적 사상에 따른 금속 지지체형 고체산화물 연료전지에서, 캐소드층의 제조 방법을 설명하기로 한다.

[0086] 상기 캐소드층의 제조 방법은, 상기 화학식의 화합물의 조성에 맞도록 계량된 각 금속 전구체를 (예를 들어 용매를 이용하여 습식) 혼합하는 단계, 상기 혼합물로부터 고형물을 얻는 단계, 상기 고형물을 공기 중에서 소성하여 소성물을 얻는 단계 및 상기 소성물을 연마하는 단계를 포함한다.

[0087] 상기 금속 전구체는 상기 화학식의 화합물을 얻을 수 있는 화학양론적 비율로 혼합한다. 금속 전구체의 예는 상기 화학식의 상기 캐소드층을 구성하는 각 성분의 질화물, 산화물, 할로겐화물 등을 사용할 수 있지만 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 캐소드층을 형성하는 화합물이 화학식의 $Pr_{0.5}Ba_{0.5-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ 화합물인 상기 금속 전구체는 Pr, Ba, Sr, Fe, 등의 적어도 하나를 포함하는 질화물, 산화물, 할로겐화물 등일 수 있다.

[0088] 상기 금속 전구체를 상기 용매와 혼합하는 단계에서는, 물을 용매로서 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 금속 전구체를 용해시킬 수 있는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 부탄올 등의 총 탄소수가 5 이하의 저급 알코올; 질산, 염산, 황산, 구연산 등의 산성 용액; 물; 톨루엔, 벤젠, 아세톤, 디에틸에테르, 에틸렌 글리콜 등의 유기용매; 등을 단독으로 혹은 혼합하여 사용할 수 있다.

[0089] 상기 금속 전구체를 상기 용매와 혼합하는 단계는, 약 100 ℃ 내지 약 200℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있고, 각 성분이 충분히 혼합될 수 있도록 교반하에 소정 시간 동안 수행할 수 있다. 상기 혼합 과정과 용매 제거 및 이를 위하여 필요한 첨가제 부가는 예를 들어 페치니법(pechini method) 등으로 잘 알려져 있으니 여기서는 상술하지 않는다. 이에 따라 단일 페로브스카이트 물질을 형성할 수 있다.

[0090] 상기 혼합 과정을 거친 후, 자발 연소 과정에 의해 초미세 고형물을 얻을 수 있다. 이어서, 약 400℃ 내지 약 950℃의 온도 범위로 약 1 시간 내지 약 5 시간 범위 동안, 예를 들어 약 600℃에서 약 4시간 동안 상기 초미세 고형물을 열 처리(하소, 소결)할 수 있다.

[0091] 필요한 경우 상기 소성 후 제 2의 열 처리(하소, 소결)를 할 수도 있다. 이 제 2 열처리 공정은 공기 중에서 소성하는 공정으로서 약 950℃ 내지 약 1500℃ 범위의 온도에서 약 1 시간 내지 약 24 시간 범위 동안, 예를 들어 약 950 내지 약 1500℃ 범위 의 온도에서 약 12 시간 동안 수행하여 분말상의 결과물을 얻게 된다.

[0092] 이어서, 상기 소성된 결과물은 연마하거나 분쇄하여 일정 크기의 미세 분말상을 얻을 수 있다. 예를 들어, 약 24 시간 동안 아세톤 내에서 볼 밀링 하여 분쇄 및 혼합한다. 다음으로, 혼합된 분말을 금속몰드에 넣고 프레스한 후, 가압된 펠렛(Pellet)을 대기 중에서 소결할 수 있다. 소결은 약 950℃ 내지 약 1500℃ 범위의 온도로 약 12 시간 내지 약 24 시간 범위 동안, 예를 들어 약 950 내지 약 1500℃ 범위의 온도에서 약 24 시간 동안 수행할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 소성된 결과물은 연마하거나 분쇄하여 일정 크기의 미세 분말상의 캐소드층용 물질을 얻을 수 있다.

[0093] 상기 캐소드층용 물질을 이용하여 캐소드층을 제조할 수 있다. 예를 들어 상기 캐소드층용 물질을 기재 상에 코팅한 후 열처리하여 캐소드층을 형성할 수 있다. 상기 열처리는 수소 분위기와 같은 환원 분위기에서 수행될 수 있다. 상기 열처리는, 예를 들어 약 750℃ 내지 약 850℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 열처리는, 예를 들어 약 3 atm 의 수소 압력 하에서 수행될 수 있다. 상기 환원 분위기의 열처리에 의하여, 상기 캐소드층용 물질이 단일 페로브스카이트 상에서 층상형 R-P 페로브스카이트 상으로 상변이하고, 이와 함께 철이 용리되어 표면 상에 배치될 수 있다. 상기 환원 분위기의 열처리는 상술한 동시 소결에 의하여 이루어 질 수 있다.

[0095] 금속공기전지에의 적용

[0096] 상술한 본 발명에 기술적 사상에 따른 금속 지지체형 고체산화물 연료전지 및 그 제조방법을 금속 지지체형 금속공기전지에 적용되는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다. 예를 들어, 상기 금속 지지체형 고체산화물 연료전지의 애노드가 금속 지지체형 금속공기전지의 애노드에 적용될 수 있고, 상기 금속 지지체형 고체산화물 연료전지의 캐소드가 금속 지지체형 금속공기전지의 캐소드에 적용될 수 있다.

[0097] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 금속 지지체형 금속공기전지는, 애노드층; 상기 애노드층의 일측 상에 위치한 전해질층; 상기 전해질층 상에 상기 애노드층을 마주보고 배치되고, 산소가 공급되는 캐소드층; 및 상기 애노드층의 타측 상에 위치하고, 상기 애노드층을 지지하는 금속 지지체;를 포함하고, 상기 애노드층과 상기 금속 지지체를 접합시키고, 이와 동시에 상기 전해질층과 상기 캐소드층을 접합시키도록, 상기 금속 지지체, 상기 애노드층, 상기 전해질층, 및 상기 캐소드층은 동시 소결될 수 있다.

[0098] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른, 금속 지지체형 금속공기전지(200)를 설명하는 개략도이다.

[0099] 도 6을 참조하면, 금속 지지체형 금속공기전지(200)는, 애노드층(210); 애노드층(210)의 일측 상에 위치한 전해질층(220); 전해질층(220) 상에 애노드층(210)을 마주보고 배치되고, 산소가 공급되는 캐소드층(230); 및 애노드층(210)의 타측 상에 위치하고, 애노드층(210)을 지지하는 금속 지지체(240);를 포함한다.

[0100] 애노드층(210)과 금속 지지체(240)를 접합시키고, 이와 동시에 전해질층(220)과 캐소드층(230)을 접합시키도록, 금속 지지체(240), 애노드층(210), 전해질층(220), 및 캐소드층(230)은 동시 소결될 수 있다.

[0101] 금속 지지체형 금속공기전지(200)는 금속과 산소의 반응을 이용하여 전력을 생성한다. 금속 지지체형 금속공기전지(200)의 최대 장점은 자연계에 무한히 존재하는 산소를 활물질로 이용하며, 다른 이차전지에 비하여 매우 높은 이론 에너지 밀도를 가지고, 또한 친화경적인 특성을 보유하는 것이다. 또한, 금속 지지체형 금속공기전지(200)는 내부에 화학 산화제를 포함하지 않으므로 폭발이나 화재의 우려가 없으며 무게를 크게 감소시킬 수 있다. 또한, 수소나 알코올을 사용하는 연료 전지에 비하여 매우 경제적이고 안정성이 우수하고 낮은 온도에서의 작동능력도 우수하다.

[0102] 애노드층(210)은, 방전 시에 전자를 잃어 양이온이 되는 물질을 포함할 수 있고, 예를 들어 금속을 포함할 수 있고, 예를 들어 리튬(Li), 니켈(Ni), 코발트(Co), 백금(Pt), 아연(Zn), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 또는 이들의 합금을 포함할 수 있다. 특히, 리튬은 이론적인 에너지 밀도가 11,140 Wh/kg으로서 13,000 Wh/kg의 가솔린에 거의 유사한 수준을 나타낸다. 참고로, 알루미늄은 8130 Wh/kg, 칼슘은 4180 Wh/kg, 아연은 1350 Wh/kg의 이론적인 에너지 밀도를 가진다.

[0103] 전해질층(220)은 애노드층(210)과 캐소드층(230) 사이에 위치하고, 전해 물질을 포함하고, 상기 전해 물질을 이동시키는 기능을 수행할 수 있다. 전해질층(220)은, 예를 들어 수산화나트륨(NaOH) 용액이나 수산화칼슘(KOH) 용액을 포함할 수 있다. 또한, 전해질층(220)은 고상의 매체로 구성될 수 있다.

[0104] 캐소드층(230)은 공기 중의 산소를 이용하도록 구성되며, 상기 산소를 집전할 수 있다. 캐소드층(230)은 산소를 집전하는 다공성 물질의 집전체(250) 및 산소의 환원반응을 활성화하는 촉매체(260)를 포함하여 구성될 수 있다. 캐소드층(230)은, 예를 들어 촉매체(260)는 상술한 층상형 R-P 페로브스카이트 물질을 포함할 수 있다. 캐소드층(230)은 하기의 화학식의 화합물을 포함할 수 있다.

[0105] <화학식>

[0106] $Pr_{0.5}Ba_{0.5-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$

[0107] 상기 화학식에서, 상기 x는 0 초과 0.5 미만 범위의 수이고, 상기 δ는 0 초과 내지 1 이하 범위를 가지는 양수로서, 상기 화학식의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0108] 금속 지지체(240)는 애노드층(210)을 지지하는 기능을 수행할 수 있다. 금속 지지체(240)는 강성과 연성을 가지는 물질을 포함할 수 있고, 예를 들어 다양한 금속 물질을 포함할 수 있고, 예를 들어 철(Fe), 스테인레스 스틸, 니켈(Ni), 코발트(Co), 백금(Pt), 아연(Zn), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 또는 이들의 합금을 포함할 수 있다.

[0109] 금속 지지체형 금속공기전지(200)는 캐소드층(230)을 공기 중의 산소를 이용할 수 있으므로, 이론적으로는 캐소드층(230)의 무게를 0으로 또는 비약적으로 감소시킬 수 있다. 그러므로, 캐소드층(230)의 무게를 감소시킴에 따라 애노드층(210)의 무게를 증가시킬 수 있으므로, 금속 지지체형 금속공기전지(200)의 전체 무게에 대한 애노드층(210)의 무게 비율이 증가되어, 결과적으로 전지 단위 무게 당 높은 에너지 밀도를 제공할 수 있다.

[0110] 이하에서는, 금속 지지체형 금속공기전지(200)에서의 전력 생성에 대하여 설명하기로 한다. 애노드층(210)와 캐소드층(230)에서는 방전 반응과 충전 반응이 이루어질 수 있다. 애노드층(210)와 캐소드층(230)에서의 방전 반응은 다음과 같다. 충전 반응은 하기의 반응들이 반대 반향으로 향하게 된다. 아래의 반응식에서 "M"은 애노드층(210)을 구성하는 물질로서 금속일 수 있다.

[0111] <애노드 반응>

[0112] $M \rightarrow M^{+} + e^{-}$

[0113] <캐소드 반응>

[0114] $2(M^{+} + e^{-}) + O_2 \rightarrow M_2O_2$

[0115] 이러한 방전 반응에 의하여 애노드층(210)에서 형성된 양이온(270)은 전해질층(220)을 통과하여 캐소드층(230)로 향하게 된다. 이때, 양이온(270)이 잃어버린 전자는 별도의 도선을 거쳐 부하(290)를 통과함으로써, 결과적으로 부하(290)에 전력을 공급하게 된다.

[0116] 외부로부터 산소(280)가 캐소드층(230)에 제공되고, 양이온(270)은 산소(280)와 캐소드층(230)에서 반응하여 산화물을 형성한다. 이때에, 부하(290)를 통과한 전자가 캐소드층(230)에 제공되어 상기 산화물을 함께 형성한다.

[0117] 반면, 충전 시에는 상기 산화물이 분해되어 양이온(270)은 전자를 획득하여 캐소드층(230)로부터 전해질층(220)을 거쳐서 애노드층(210)으로 다시 돌아가게 된다.

[0119] 고체 산화물 수전해 셀에의 적용

[0120] 상술한 본 발명에 기술적 사상에 따른 금속 지지체형 고체산화물 연료전지 및 그 제조방법을 금속 지지체형 고체 산화물 수전해 셀에 적용되는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다. 예를 들어, 상기 금속 지지체형 고체산화물 연료전지의 캐소드가 금속 지지체형 고체 산화물 수전해 셀의 애노드에 적용될 수 있고, 상기 금속 지지체형 고체산화물 연료전지의 애노드가 금속 지지체형 고체 산화물 수전해 셀의 캐소드에 적용될 수 있다.

[0121] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 금속 지지체형 고체 산화물 수전해 셀은, 수소 및 산소를 생성하는 금속 지지체형 고체 산화물 수전해 셀로서, 물이 분해되어 형성된 수소 가스를 배출하는 캐소드층; 상기 캐소드층의 일측 상에 위치한 전해질층; 상기 전해질층 상에 상기 캐소드층을 마주보고 배치되고, 상기 물이 분해되어 형성된 산소 가스를 배출하는 애노드층; 및 상기 캐소드층의 타측 상에 위치하고, 상기 캐소드층을 지지하는 금속 지지체;를 포함하고, 상기 캐소드층과 상기 금속 지지체를 접합시키고, 이와 동시에 상기 전해질층과 상기 애노드층을 접합시키도록, 상기 금속 지지체, 상기 캐소드층, 상기 전해질층, 및 상기 애노드층은 동시 소결될 수 있다.

[0122] 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른, 금속 지지체형 고체 산화물 수전해 셀(300)을 설명하는 개략도이다.

[0123] 도 7을 참조하면, 금속 지지체형 고체 산화물 수전해 셀(300)은, 수소 및 산소를 생성하는 기능을 수행하며, 물이 분해되어 형성된 수소 가스를 배출하는 캐소드층(330); 캐소드층(330)의 일측 상에 위치한 전해질층(320); 전해질층(320) 상에 캐소드층(330)을 마주보고 배치되고, 상기 물이 분해되어 형성된 산소 가스를 배출하는 애노드층(310); 및 캐소드층(330)의 타측 상에 위치하고, 캐소드층(330)을 지지하는 금속 지지체(340);를 포함한다.

[0124] 캐소드층(330)과 금속 지지체(340)를 접합시키고, 이와 동시에 전해질층(320)과 애노드층(310)을 접합시키도록, 금속 지지체(340), 캐소드층(330), 전해질층(320), 및 애노드층(310)은 동시 소결될 수 있다.

[0125] 캐소드층(330)는 수소 가스와 접촉하므로 수소 전극으로 지칭될 수 있고, 애노드층(310)는 산소 가스와 접촉하므로 산소 전극으로 지칭될 수 있다. 전해질(electrolyte)(330)은 산소 이온 전도성 고체 산화물로 구성될 수 있다.

[0126] 애노드층(310)은 공기 중에 산소를 배출하도록 구성될 수 있다. 애노드층(310)은 상술한 층상형 R-P 페로브스카이트 물질을 포함할 수 있다. 애노드층(310)은 하기의 화학식의 화합물을 포함할 수 있다.

[0127] <화학식>

[0128] $Pr_{0.5}Ba_{0.5-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$

[0129] 상기 화학식에서, 상기 x는 0 초과 0.5 미만 범위의 수이고, 상기 δ는 0 초과 내지 1 이하 범위를 가지는 양수로서, 상기 화학식의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0130] 전해질층(320)은 애노드층(310)과 캐소드층(330) 사이에 위치하고, 상기 산소를 이동시키는 기능을 수행할 수 있고, 본 기술 분야에서 일반적으로 사용할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 전해질층(320)은 상술한 금속 지지체형 고체 산화물 연료전지(100)의 전해질층(120)과 동일한 물질을 포함하거나 동일한 구조를 가질 수 있다.

[0131] 캐소드층(330)은, 예를 들어 금속을 포함할 수 있고, 예를 들어 리튬(Li), 니켈(Ni), 코발트(Co), 백금(Pt), 아연(Zn), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 또는 이들의 합금을 포함할 수 있다.

[0132] 금속 지지체(340)는 캐소드층(330)을 지지하는 기능을 수행할 수 있다. 금속 지지체(340)는 강성과 연성을 가지는 물질을 포함할 수 있고, 예를 들어 다양한 금속 물질을 포함할 수 있고, 예를 들어 철(Fe), 스테인레스 스틸, 니켈(Ni), 코발트(Co), 백금(Pt), 아연(Zn), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 또는 이들의 합금을 포함할 수 있다.

[0133] 금속 지지체형 고체 산화물 수전해 셀(300)의 전기화학반응은 하기 반응식에 나타낸 바와 같이, 캐소드층(330)의 물(H_2O)이 수소 가스(H_2)와 산소 이온(O^{2-})으로 변하는 음극반응과 전해질층(320)을 통해 이동해 온 상기 산소 이온이 산소 가스(O_2)로 변하는 양극반응으로 이루어진다. 이러한 반응은 통상적인 연료 전지의 반응 원리와는 반대이다.

[0134] <반응식>

[0135] 음극반응: $H_2O + 2e^- \rightarrow O^{2-} + H_2$

[0136] 양극반응: $O^{2-} \rightarrow 1/2\ O_2 + 2e^-$

[0137] 금속 지지체형 고체 산화물 수전해 셀(300)에 외부 전원(350)으로부터 전력이 인가되면, 외부 전원(350)으로부터 금속 지지체형 고체 산화물 수전해 셀(300)에 전자가 제공된다. 상기 전자는 캐소드층(330)에 제공되는 물과 반응하여 수소 가스와 산소 이온을 생성한다. 상기 수소 가스는 외부로 배출되고, 상기 산소 이온은 전해질층(320)을 통과하여 애노드층(310)로 이동된다. 애노드층(310)로 이동된 상기 산소 이온은 전자를 잃고 산소 가스로 변환하여 외부로 배출된다. 상기 전자는 외부 전원(350)으로 흐르게 된다. 이러한 전자 이동을 통하여, 금속 지지체형 고체 산화물 수전해 셀(300)는 물을 전기 분해하여, 캐소드층(330)에서 수소 가스를 형성하고, 애노드층(310)에서 산소 가스를 형성할 수 있다.

[0138] 이상에서 설명한 본 발명의 기술적 사상이 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은, 본 발명의 기술적 사상이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다.

부호의 설명

[0139] 100: 금속 지지체형 고체산화물 연료전지,

110: 애노드층, 120: 전해질층,

130: 캐소드층, 140: 금속 지지체,

150: 완충층, 160: 접착층,

200: 금속 지지체형 금속공기전지,

210: 애노드층, 220: 전해질층,

230: 캐소드층, 240: 금속 지지체

250: 집전체, 260: 촉매체,

270: 양이온, 280: 산소,

290: 부하,

300: 금속 지지체형 고체 산화물 수전해 셀,

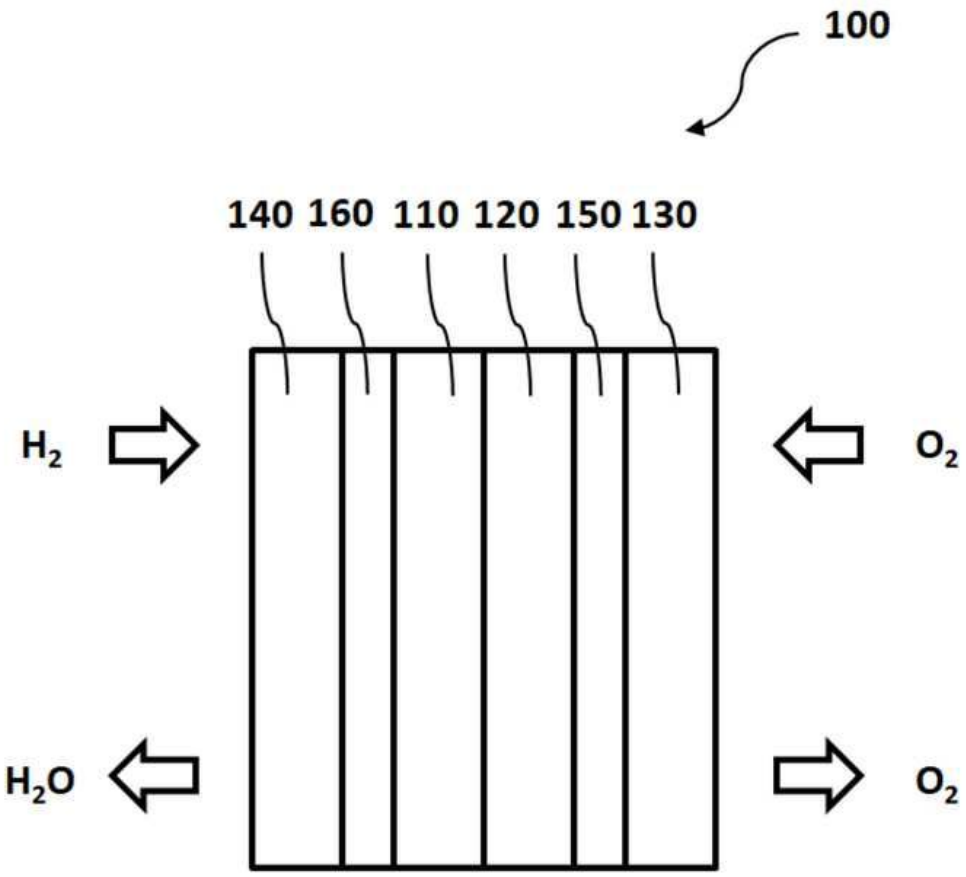
310: 애노드층, 320: 전해질층,

330: 캐소드층, 340: 금속 지지체,

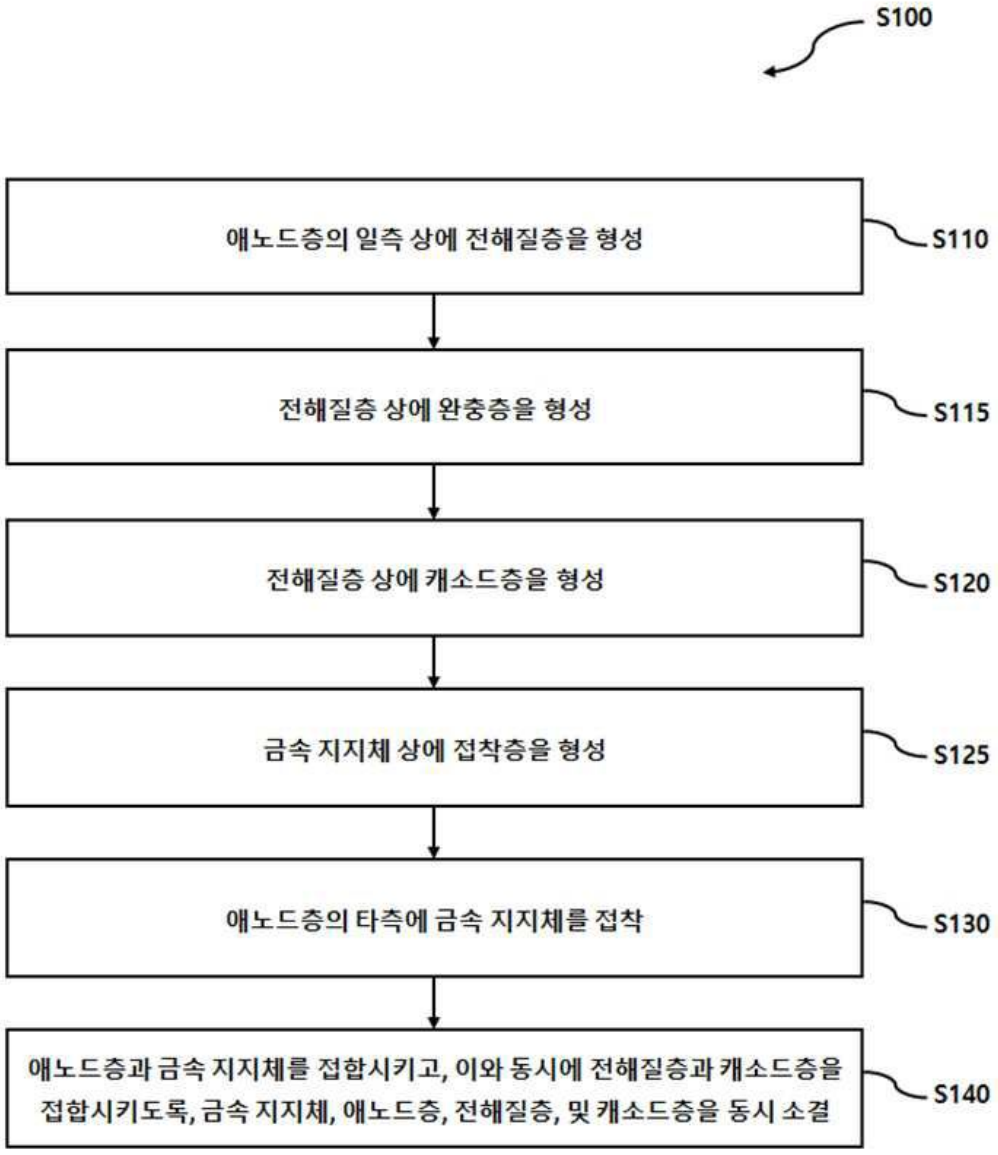
350: 외부 전원,

도면

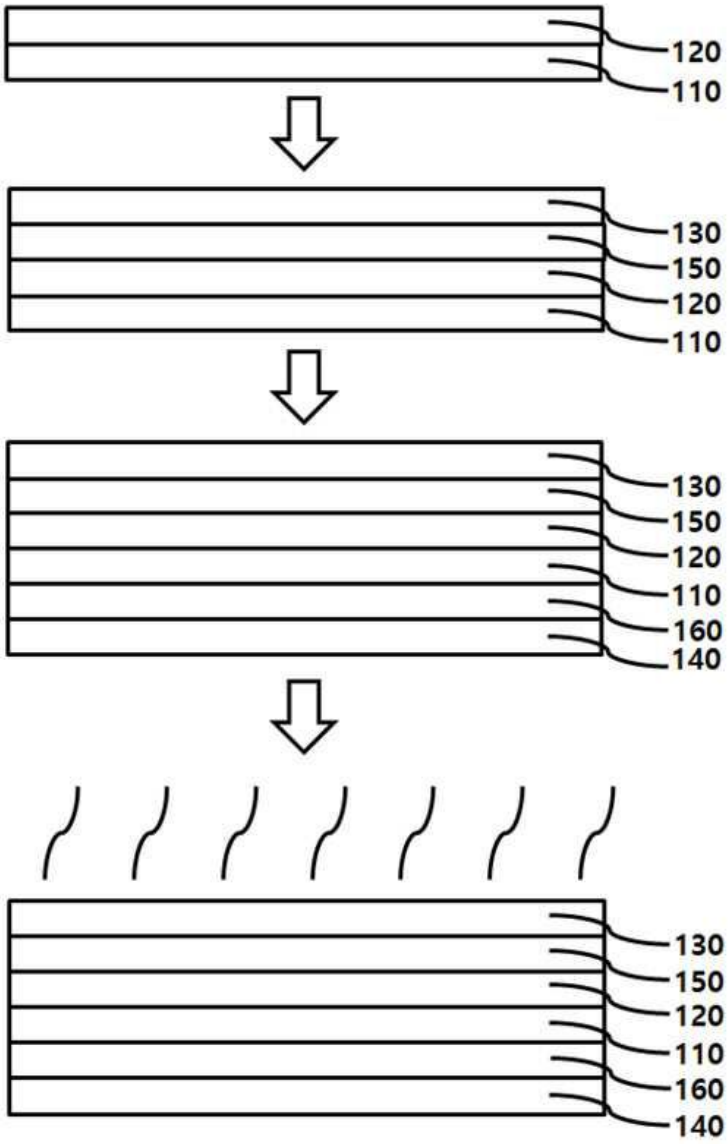
도면1



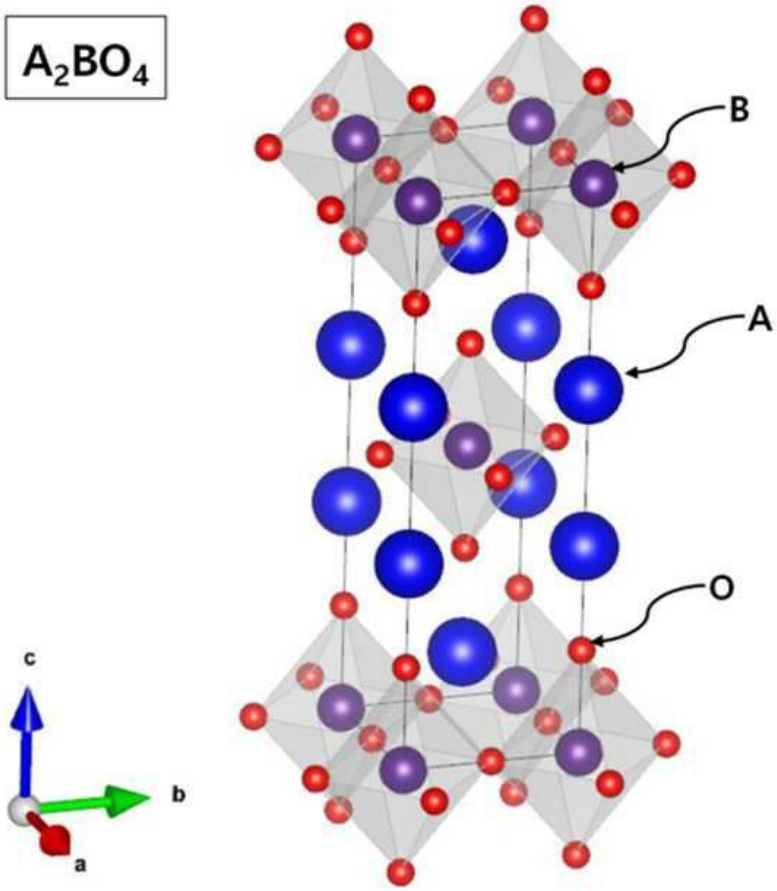
도면2


S100
애노드층의 일측 상에 전해질층을 형성
S110
전해질층 상에 완충층을 형성
S115
전해질층 상에 캐소드층을 형성
S120
금속 지지체 상에 접착층을 형성
S125
애노드층의 타측에 금속 지지체를 접착
S130
애노드층과 금속 지지체를 접합시키고, 이와 동시에 전해질층과 캐소드층을 접합시키도록, 금속 지지체, 애노드층, 전해질층, 및 캐소드층을 동시 소결
S140

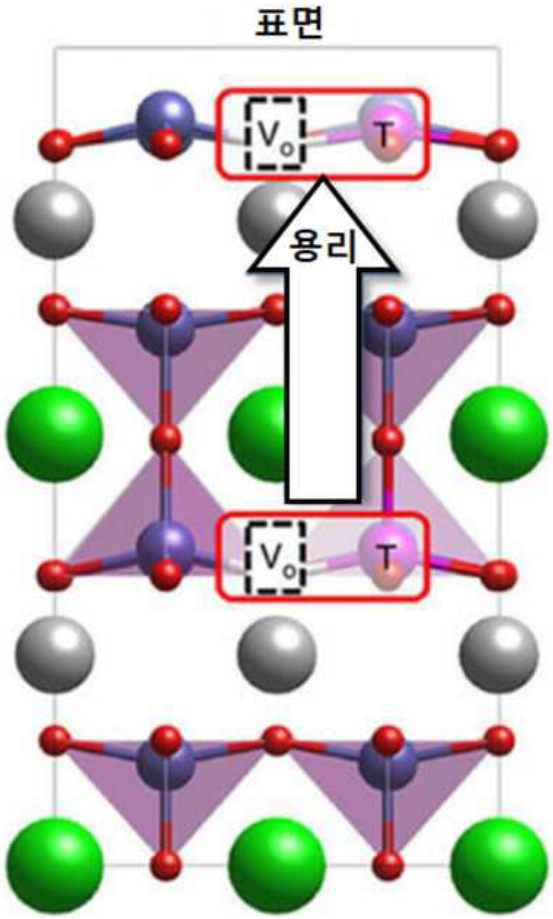
도면3


120
110
130
150
120
110
130
150
120
110
160
140
130
150
120
110
160
140

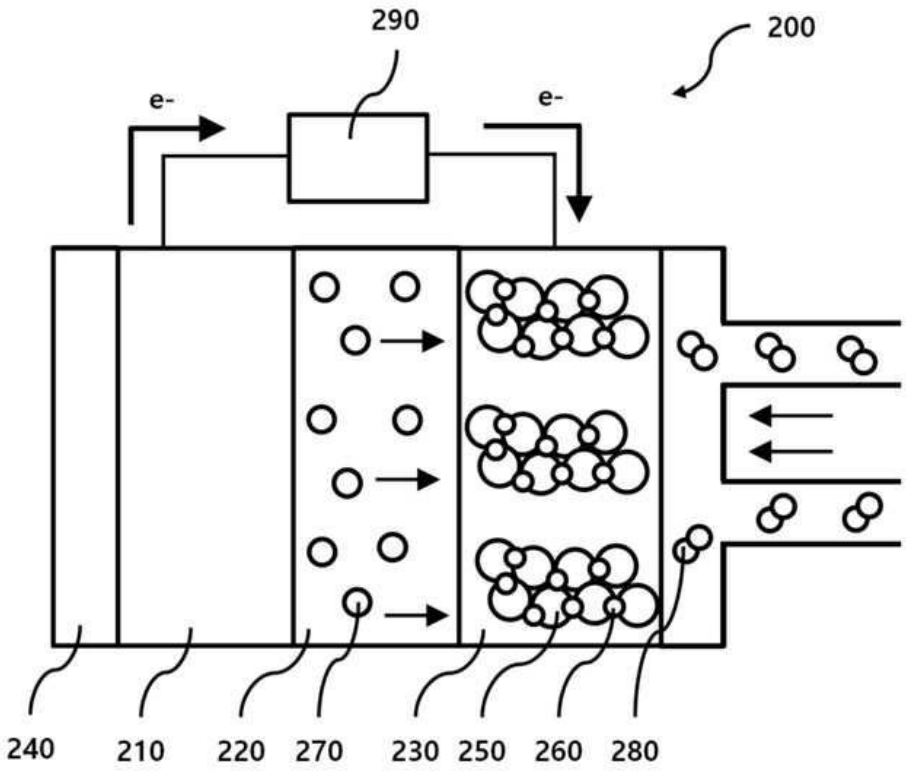
도면4



도면5



도면6



도면7

