(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0109290
(43) 공개일자 2012년10월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/12 (2006.01) *H01M 8/02* (2006.01)
B05D 1/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0140184
(22) 출원일자 2011년12월22일
심사청구일자 2011년12월22일
(30) 우선권주장
1020110025761 2011년03월23일 대한민국(KR)

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
최종진
부산광역시 해운대구 마린시티3로 51, 더샾아델리스 APT 101동 2701호 (우동)
최준환
경상남도 창원시 상남동 44-1 대동아파트 112동 605호
박동수
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 7, 재료연구소 APT 404호 (가음동)
(74) 대리인
이원희

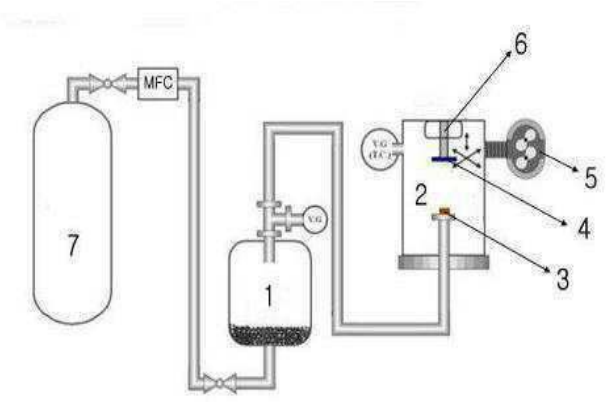
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **고체산화물 연료전지용 전해질막의 제조방법 및 이를 이용한 고체산화물 연료전지**

(57) 요 약

본 발명은 고체산화물 연료전지용 전해질막의 제조방법 및 이를 이용한 고체산화물 연료전지에 관한 것으로, $LaGaO_3$계 분말을 상온 분말분사 코팅공정으로 기판 위에 성막시켜 제조되는 고체산화물 연료전지용 전해질막의 제조방법 및 연료극/전해질막/공기극의 순서로 적층되는 고체산화물 연료전지를 포함하고, 상기 전해질막은 상기 제조방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지에 관한 것이다. 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 전해질막의 제조방법 및 이를 이용한 고체산화물 연료전지는 고온 공정에 의한 계면반응 문제로 두께 100 ㎛ 이상의 두꺼운 전해질 막을 제조하는 종래방법과는 대조적으로 상온 분말분사 코팅공정을 이용하여 $LaGaO_3$계 전해질과 연료극간의 반응을 최소화하며 두께 제어가 가능한 중·저온 고체산화물 연료전지용 전해질막을 제조할 수 있고, 전해질 두께 감소에 따른 전해질의 옴(ohmic)저항을 줄일 수 있으며, 중·저온에서도 높은 이온전도도를 가지므로, 중·저온용 고체산화물 연료전지에 유용하게 이용할 수 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	PNK2230
부처명	지식경제부
연구사업명	정부출연연구소 주요사업
연구과제명	중저온 SOFC용 나노구조 박막형 전해질/전극 소재 기술 개발
주관기관	한국기계연구원 부설재료연구소
연구기간	2009.01.01 ~ 2011.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

$LaGaO_3$계 분말을 상온 분말분사 코팅공정으로 기판 위에 성막시켜 제조되는 고체산화물 연료전지용 전해질막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 $LaGaO_3$계 분말은 LSGM(La-Sr-Ga-Mg-O) 분말인 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지용 전해질막의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 LSGM 분말은 $La_{1-a}Sr_aGa_{1-b}Mg_bO_3$(여기서, a=0.01~0.5, b=0.05~0.4이다)인 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지용 전해질막의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 LSGM 분말은 $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$인 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지용 전해질막의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 $LaGaO_3$계 분말은 LSGMC(La-Sr-Ga-Mg-Co-O) 분말인 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지용 전해질막의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 LSGMC 분말은 $La_{1-a}Sr_aGa_{1-b-c}Mg_bCo_cO_3$(여기서, a=0.01~0.5, b=0.05~0.4 및 c=0.01~0.2이다)인 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지용 전해질막의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 LSGMC 분말은 $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O_3$인 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지용 전해질막의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 전해질막의 제조방법은 열처리 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지용 전해질막의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 열처리는 650 ℃ ~ 1000 ℃ 에서 30 ~ 150 분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지용 전해질막의 제조방법.

청구항 10

연료극/전해질막/공기극의 순서로 적층되는 고체산화물 연료전지를 포함하고, 상기 전해질막은 제1항의 제조방법으로 제조되는 $LaGaO_3$계 전해질막인 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 연료극은 연료극 지지층 및 연료극 기능층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 공기극은 공기극 기능층 및 공기극 집전체를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지.

청구항 13

제10항에 있어서, 상기 전해질막과 연료극 사이에는 층간 구성원소의 반응을 방지하기 위해 반응억제층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지.

청구항 14

제10항에 있어서, 상기 전해질막과 공기극 사이에는 층간 구성원소의 반응을 방지하기 위해 반응억제층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고체산화물 연료전지용 전해질막의 제조방법 및 이를 이용한 고체산화물 연료전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 고체산화물 연료전지(SOFC)는 전기화학 반응을 이용하여 전기를 발생시키는 장치로 높은 효율과 환경 친화적 청정 에너지 변환 장치이며, 다른 연료전지들에 비해 기술 개발이 늦게 진행되고 있지만 가장 효율이 높은 성능을 나타내는 차세대 에너지 변환시스템으로서 전세계적으로 기술개발이 본격적으로 진행되고 있다. SOFC는 연료극/전해질/공기극/접속자로 구성된 셀들이 반복 적층되어 이루어지며, 전해질은 기공이나 균열이 없는 이온전도성 세라믹 층으로 구성되고, 공기극측에서 공급되는 산소가 이온화하여 전해질을 통해 연료극측으로 이동한 후 연료극측의 수소나 탄화수소와 반응하여 수증기로 변환되며, 이 과정에서 발생하는 전자(e^-)가 연료극으로부터 외부 회로를 통해 공기극으로 흐름으로써 전기가 발생한다. SOFC는 고온에서 작동하므로 타 연료전지에 비해 열효율이 높고, 귀금속을 사용하지 않기 때문에 제조원가를 낮출 수 있으며, 연료개질이 쉬워 탄화수소 연료가 유용하게 사용될 수 있는 등의 장점을 가져 분산형 발전 장비 등으로의 실용화가 기대되고 있다.

[0003] 하지만, 현재 개발되고 있는 SOFC는 보통 750 ~ 800 ℃ 이상의 고온에서 작동되기 때문에 고온에서 구성 소재의 열적 열화로 인한 장기 안정성 및 신뢰성 저하가 SOFC 실용화에 가장 큰 걸림돌이다. 따라서 작동온도를 700 ℃

이하로 낮춘 중·저온형 SOFC 개발이 필수적이다. SOFC 구성 요소들 중 가장 핵심이 되는 요소는 전해질(electrolyte)인데 이 소재의 특성이 SOFC 효율에 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 현재 가장 많이 사용되는 SOFC용 전해질 소재는 YSZ(yttira-stabilized zirconia)인데 저온에서 이온전도도가 충분하지 못하기 때문에 주로 750 ~ 800 ℃ 이상의 고온용 SOFC로 사용되고 있다.

[0004] 이에 본 발명자들은 고체산화물 연료전지용 전해질막의 제조방법을 연구하던 중 고온 공정에 의한 계면반응 문제로 두께 100 ㎛ 이상의 두꺼운 전해질막을 제조하는 종래방법과는 대조적으로 $LaGaO_3$계 분말을 상온 분말분사 코팅공정으로 두께 제어가 가능한 중·저온 고체산화물 연료전지용 전해질막의 제조방법 및 이를 이용한 중·저온용 고체산화물 연료전지를 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 고체산화물 연료전지용 전해질막의 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0006] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 전해질막을 이용한 고체산화물 연료전지를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 $LaGaO_3$계 분말을 상온 분말분사 코팅공정으로 기판 위에 성막시켜 제조되는 고체산화물 연료전지용 전해질막의 제조방법을 제공한다.

[0008] 또한, 본 발명은 연료극/전해질막/공기극의 순서로 적층되는 고체산화물 연료전지를 포함하고, 상기 전해질막은 상기 상온 분말분사 코팅공정으로 제조되는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지를 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 전해질막의 제조방법 및 이를 이용한 고체산화물 연료전지는 고온 공정에 의한 계면반응 문제로 두께 100 ㎛ 이상의 두꺼운 전해질 막을 제조하는 종래방법과는 대조적으로 상온 분말분사 코팅공정을 이용하여 $LaGaO_3$계 전해질과 연료극간의 반응을 최소화하며 두께 제어가 가능한 중·저온 고체산화물 연료전지용 전해질막을 제조할 수 있고, 전해질 두께 감소에 따른 전해질의 옴(ohmic)저항을 줄일 수 있으며, 중·저온에서도 높은 이온전도도를 가지므로, 중·저온용 고체산화물 연료전지에 유용하게 이용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 본 발명에 따른 상온 분말분사 코팅공정 장치를 나타낸 개략도이고;

도 2는 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 전해질막과 음극의 NiO와의 고온에서의 반응성을 알아보기 위해, LSGMC 분말 및 LSGM 분말을 각각 NiO 분말과 1:1의 중량비로 혼합하여 650 ℃, 750 ℃, 1000 ℃, 1200 ℃ 및 1400 ℃에서 각각 열처리 한 후의 X선 회절분석한 결과를 나타내고;

도 3은 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 전해질막의 열처리 온도에 따른 입자 크기 변화를 알아보기 위한 투과전자현미경(TEM) 사진이고;

도 4는 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 전해질막의 전기전도도 분석법을 나타낸 것이고;

도 5는 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 전해질막의 주사전자현미경(SEM) 사진이고;

도 6은 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 전해질막의 가스투과도를 분석한 그래프이고;

도 7은 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지의 각각의 층 상을 나타낸 주사전자현미경(SEM) 사진이고;

도 8은 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지의 각각의 층 상을 나타낸 주사전자현미경(SEM) 사진의 확대도이고;

도 9는 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지의 열처리 온도에 따른 각각의 층상(표면)을 알아보기 위한 주사전자현미경(SEM) 사진이고;

도 10은 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지의 열처리 온도에 따른 각각의 층상(단면)을 알아보기 위한 주사전자현미경(SEM) 사진이고;

도 11은 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지의 열처리 온도에 따른 각각의 층상(전해질/음극의 계면)을 알아보기 위한 투과전자현미경(TEM) 사진이고;

도 12는 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지의 열처리 온도에 따른 각각의 층상(Ni 분포)을 알아보기 위한 투과전자현미경(TEM) 사진이고;

도 13은 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지의 전기화학특성을 나타낸 그래프이고;

도 14는 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지의 열처리 온도에 따른 전기화학특성을 나타낸 그래프이고; 및

도 15는 본 발명에 따른 실험예 7 및 실험예 8 에서 사용된 시편 및 시편의 단면 사진이며, 도 15(a)는 사파이어 상부에 $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$(LSMG) 막이 코팅된 시편 및 단면의 미세구조를 나타낸 사진이고, 도 15(b)는 사파이어 상부에 $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O_{3-\delta}$ (LSGMC) 막이 코팅된 시편 및 단면 미세구조를 나타낸 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명은;

[0012] $LaGaO_3$계 분말을 상온 분말분사 코팅공정으로 기판 위에 성막시켜 제조되는 고체산화물 연료전지용 전해질막의 제조방법을 제공한다.

[0013] 이하, 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 전해질막의 제조방법을 상세히 설명한다.

[0014] 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 전해질막의 제조방법에 있어서, 상기 $LaGaO_3$계 분말은 LSGM(La-Sr-Ga-Mg-O) 분말 또는 LSGMC(La-Sr-Ga-Mg-Co-O) 분말을 사용할 수 있고, 더욱 구체적으로는 상기 LSGM 분말은 $La_{1-a}Sr_aGa_{1-b}Mg_bO_3$(여기서, a=0.01~0.5, b=0.05~0.4이다.)인 것이 바람직하고, $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$ 인 것이 더욱 바람직하다.

[0015] 또한, 상기 LSGMC 분말은 $La_{1-a}Sr_aGa_{1-b-c}Mg_bCo_cO_3$(여기서, a=0.01~0.5, b=0.05~0.4 및 c=0.01~0.2이다)인 것이 바람직하며, $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O_3$인 것이 더욱 바람직하다.

[0016] $LaGaO_3$계 분말은 상온 분말분사 코팅(Aerosol deposition, AD)에 적합하도록 평균입경 0.5~5 마이크론 범위로 조절하여 사용할 수 있으며, 평균입경이 2 마이크론인 것이 조밀한 코팅층 형성에 유리하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0017] $LaGaO_3$계 분말은 상온 분말분사 코팅 공정을 수행하여 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 전해질막을 제조할 수 있다. 상온 분말분사 코팅 공정은 분말을에어로졸화 기구에 넣고 기계적 진동을 가하면서 캐리어가스를 에어로졸화 기구에 유입시켜 만들어진 가스와 미립자로 구성된 에어로졸을 노즐로 분사하여 상온에서 치밀한 코팅층을 제조하는 공정으로, 미립자들의 질량과 가스에 의한 운동속도를 적절히 조절하여 치밀한 코팅층을 제조할 수 있다.

[0018] 본 발명에 따른 일실시예를 구체적으로 언급하기 위해 도 1과 같은 복합코팅막 형성장치를 이용하여 전해질 막을 제조할 수 있으며, 이에 대한 구체적인 설명은 하기에서 기술한다. 도 1을 참조하면, 먼저 상기에서 제조된 $LaGaO_3$계 분말을 분말통(1)에 투입하고, 성막실(2)에는 기판(4)을 구비한다. 상기 분말통(1) 내부에 캐리어가스

통(7)으로부터 캐리어가스를 공급하며, 이때, 캐리어가스는 공기, 산소, 질소, 헬륨, 아르곤 등이 바람직하며, 전해질막을 형성하는데 캐리어가스의 종류는 크게 영향을 미치지 않으므로 제조원가를 고려하여 저가의 가스도 사용 가능하다. 또한, 캐리어가스의 유량은 1 ℓ/min 이상의 범위에서 조절하여 분말통(1) 내부의 $LaGaO_3$계 분말이 캐리어가스의 유입에 의해 비산되게 한다. 상기 캐리어가스는 성막실(2)까지 유입되게 하고 캐리어가스 투입 후 성막실 (2)내의 진공도는 진공펌프(5)를 이용하여 일정 범위가 유지되게 하는 것이 바람직하며, 본 발명에 따른 상온 분말분사 코팅공정은 최적의 코팅층을 얻기 위해 1 Torr의 진공도를 유지되게 하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 분말통(1)에 공급된 가스는 분산된 $LaGaO_3$계 입자들을 성막실(2)의 노즐(3)까지 투입시키고 투입된 $LaGaO_3$계 입자들은 노즐(3)을 통하여 성막실(2)에 위치한 기판(4)에 분산되게 하여 전해질막을 형성한다. 이때, 상기 기판(4)은 6 ~ 10 ㎜/sec의 속도로 스테이지(6)에 의해 이동하게 되고, 기판(4)의 왕복횟수는 형성하고자 하는 코팅층의 두께에 따라 달라질 수 있으며, 상기 기판(4) 대신 노즐(3)이 이동하여 코팅층을 형성시킬 수도 있다. 상기 노즐(3)은 모재(4)로부터 대략 1 ~ 40 ㎜의 거리로 이격된 하측 상단부에 위치하게 되며, 노즐(3)은 30 ~ 40 ㎜ 범위의 폭을 가진 노즐을 사용하는 것이 바람직하며, 노즐(3)의 길이는 5 ~ 300 ㎜가 되도록 한다. 상기 상온 분말분사 코팅공정은 추가적으로 중간 분산통을 더 구비하여 사용하여 성막속도를 조절하고 성막 두께의 균일성을 유지할 수 있다. 다만, 도 1에 나타낸 복합코팅막 형성장치는 본 발명에 따른 일실시예를 구체적으로 언급하기 위한 장치로, 상온 분말분사 코팅공정을 이용하여 본 발명에 따른 전해질막을 제조할 수 있는 장치면 이에 제한되는 것은 아니다.

[0019] 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 전해질막의 제조방법은 열처리 공정을 추가적으로 포함할 수 있고, 650 ~ 1000 ℃ 에서 30 ~ 150 분 동안 열처리하는 것이 바람직하다. 만약, 상기 열처리 온도가 650 ℃ 미만인 경우에는 입자 크기가 작고 결정결함이 존재하여 이온전도도가 낮아지는 문제가 있고, 1000 ℃ 를 초과하는 경우에는 높은 열로 인해 전해질막과 기판 사이에 반응이 일어나 이온전도도가 낮아지는 문제가 있다. 또한, 상기 열처리 시간이 상기 범위를 벗어나는 경우에는 상기 열처리 온도와 동일한 문제가 발생한다.

[0020] 예를 들면, 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 전해질막의 제조방법을 이용하여 연료극 위에 전해질막을 코팅시킬 경우에는, 공기분위기의 전기로에서 열처리를 수행하며, 상기 열처리는 전해질의 입자 크기를 증가시켜 전해질의 이온전도특성을 향상시키는 효과가 있다.

[0021] 이때, 열처리는 750 ~ 1000 ℃에서 60 ~ 150 분 동안 수행되는 것이 바람직하다. 만약 상기 열처리 온도가 750 ℃ 미만인 경우에는 셀의 작동 온도와 같거나 낮아 열처리 효과가 반영되지 않는 문제가 있고, 1000 ℃를 초과하는 경우에는 전해질과 연료극이 반응하여 이차상이 형성되는 문제가 있고, 특히 연료극에 포함되어 있는 Ni가 전해질 층으로 확산이 일어나 전해질의 전자전도도가 증가하여 셀의 전압이 감소하는 문제가 있다.

[0022] 또한, 본 발명은 연료극/전해질막/공기극의 순서로 적층되는 고체산화물 연료전지를 포함하고, 상기 전해질막은 상기 상온 분말분사 코팅공정으로 제조되는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지를 제공한다.

[0023] 상기 고체산화물 연료전지는 연료극/전해질막/공기극의 순서로 적층될 수 있고, 필요에 따라 연료극 지지층/연료극 기능층/전해질막/공기극 기능층의 순서로 적층될 수 있다.

[0024] 상기 전해질막은 $LaGaO_3$계이며, 상기 $LaGaO_3$계는 LSGM(La-Sr-Ga-Mg-O) 또는 LSGMC(La-Sr-Ga-Mg-Co-O)일 수 있고, 더욱 구체적으로는 상기 LSGM은 $La_{1-a}Sr_aGa_{1-b}Mg_bO_3$(여기서, a=0.01~0.5, b=0.05~0.4이다.)인 것이 바람직하고, $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$ 인 것이 더욱 바람직하다.

[0025] 또한, 상기 LSGMC는 $La_{1-a}Sr_aGa_{1-b-c}Mg_bCo_cO_3$ (여기서, a=0.01~0.5, b=0.05~0.4 및 c=0.01~0.2이다)인 것이 바람직하며, $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O_3$인 것이 더욱 바람직하다. 상기에서 제조된 연료극 위에 상기 전해질막의 제조방법과 동일한 방법을 수행하여 전해질막을 제조할 수 있다.

[0026] 상기 공기극 기능층은 우수한 이온전도성을 나타내는 물질을 포함하는 것이 바람직하다.

[0027] 또한, 상기 연료극은 연료극 지지층 및 연료극 기능층을 포함하여 2개 이상의 층으로 구성될 수 있고, 상기 공

기극은 공기극 기능층 및 공기극 집전체를 포함하여 2개 이상의 층으로 구성될 수 있다.

[0028] 상기 연료극은 상기 연료극 지지층을 포함하여 기계적 물성이 향상되며 전기전도도와 기체투과도가 향상되고, 연료극 기능층을 포함하여 전기화학반응을 활성화시킬 수 있다. 또한, 상기 공기극은 공기극 기능층을 포함하여 전기화학반응에 대한 활성도 및 활성점 구성을 조절할 수 있고, 공기극 집전체를 포함하여 공기극에서 전류를 뽑아내는데 있어 접촉저항을 개선시킬 수 있다.

[0029] 또한, 상기 전해질막과 공기극 사이에 구성 요소간 반응(또는 확산)을 방지하기 위한 반응억제층(또는 확산방지층)을 추가로 포함할 수 있고, 상기 전해질막과 연료극 사이에도 구성 요소간 반응(또는 확산)을 방지하기 위해 반응억제층(또는 확산방지층)을 포함할 수 있다.

[0030] 따라서, 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 전해질막의 제조방법 및 이를 이용한 고체산화물 연료전지는 고온 공정에 의한 계면반응 문제로 두께 100 ㎛ 이상의 두꺼운 전해질 막을 제조하는 종래방법과는 대조적으로 상온 분말분사 코팅공정을 이용하여 $LaGaO_3$계 전해질과 연료극간의 반응을 최소화하며 두께 제어가 가능한 중·저온 고체산화물 연료전지용 전해질막을 제조할 수 있고, 전해질 두께 감소에 따른 전해질의 옴(ohmic)저항을 줄일 수 있으며, 중·저온에서도 높은 이온전도도를 가지므로, 중·저온용 고체산화물 연료전지에 유용하게 이용할 수 있다.

[0031] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0032] <실시예 1> 고체산화물 연료전지용 전해질막의 제조 1

[0033] LSGMC($La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O_3$) 분말을 제조하여 LSGMC 분말을 35 ㎜ 폭의 초음속 노즐을 이용하여 사파이어(sapphire) 기판 위에 상온 분말분사 코팅공정으로 코팅시켰다. 이때, LSGMC 분말은 성막속도와 코팅층의 두께 균일성을 위해 20 L의 분말통과 10 L의 중간 분말통을 구비하여 분말통과 중간 분말통을 통과하게 하였다. 또한, 모재의 이동속도를 약 8 ㎜/s로 조절하고, 약 10회의 상온 분말분사 코팅공정을 수행하여 유리 기판 기준 10 ㎛ 두께의 코팅층을 형성시켜 650 ℃에서 1 시간 동안 열처리하여 고체산화물 연료전지용 전해질막을 제조하였다.

[0034] <실시예 2> 고체산화물 연료전지용 전해질막의 제조 2

[0035] 상기 실시예 1에서 열처리를 1000 ℃에서 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고체산화물 연료전지용 전해질막을 제조하였다.

[0036] <실시예 3> 고체산화물 연료전지용 전해질막의 제조 3

[0037] 상기 실시예 1에서 고체산화물 연료전지용 전해질로 LSGM($La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고체산화물 연료전지용 전해질막을 제조하였다.

[0038] <실시예 4> 고체산화물 연료전지용 전해질막의 제조 4

[0039] 상기 실시예 2에서 고체산화물 연료전지용 전해질로 LSGM($La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 고체산화물 연료전지용 전해질막을 제조하였다.

[0040] <실시예 5> 고체산화물 연료전지의 제조 1

[0041] 1. 연료극 지지층(Support) 및 연료극 기능층(AFL)의 제조

[0042] 소결공정으로 연료극 지지층을 제조하고 스크린 프린팅법(screen printing)으로 연료극 기능층을 제조하였다.

[0043] 2. 전해질(Electrolyte)막의 제조

[0044] 상기에서 제조된 연료극 위에 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 전해질막을 제조하였다.

[0045] 3. 공기극 기능층(CFL)의 제조

[0046] 상온 분말분사 코팅공정을 수행하여 상기 전해질막 위에 공기극 기능층을 제조하였다.

[0047] 상기 제조방법으로 연료극 지지층/연료극 기능층/전해질막/공기극 기능층을 순차적으로 적층하여 고체산화물 연료전지를 제조하였다.

[0048] <실시예 6> 고체산화물 연료전지의 제조 2

[0049] 상기 실시예 5 중 전해질막의 제조단계에서 전해질막을 실시예 2와 동일한 방법을 수행하여 제조한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 고체산화물 연료전지를 제조하였다.

[0050] <실시예 7> 고체산화물 연료전지의 제조 3

[0051] 상기 실시예 5 중 전해질막의 제조단계에서 전해질막을 실시예 3과 동일한 방법을 수행하여 제조한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 고체산화물 연료전지를 제조하였다.

[0052] <실시예 8> 고체산화물 연료전지의 제조 4

[0053] 상기 실시예 5 중 전해질막의 제조단계에서 전해질막을 실시예 4와 동일한 방법을 수행하여 제조한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 고체산화물 연료전지를 제조하였다.

[0054] <실시예 9> 고체산화물 연료전지용 전해질막의 제조 5

[0055] 상기 실시예 1에서 열처리를 수행하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고체산화물 연료전지용 전해질막을 제조하였다.

[0056] <실시예 10> 고체산화물 연료전지용 전해질막의 제조 6

[0057] 상기 실시예 3에서 열처리를 수행하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고체산화물 연료전지용 전해질막을 제조하였다.

[0058] <실시예 11> 고체산화물 연료전지의 제조 5

[0059] 상기 실시예 5 중 전해질막의 제조단계에서 전해질막을 실시예 9와 동일한 방법을 수행하여 제조한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 고체산화물 연료전지를 제조하였다.

[0060] <실시예 12> 고체산화물 연료전지의 제조 6

[0061] 상기 실시예 5 중 전해질막의 제조단계에서 전해질막을 실시예 10과 동일한 방법을 수행하여 제조한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 고체산화물 연료전지를 제조하였다.

[0062] <비교예 1> 고체산화물 연료전지의 제조 7

[0063] 상기 실시예 5 중 전해질막의 제조에서 공기극 기능층 코팅전에 연료극/전해질 층의 열처리를 1200 ℃에서 수행한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 고체산화물 연료전지를 제조하였다.

[0064] <비교예 2> 고체산화물 연료전지의 제조 8

[0065] 상기 실시예 5 중 전해질막의 제조에서 공기극 기능층 코팅전에 연료극/전해질 층의 열처리를 1400 ℃에서 수행한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 고체산화물 연료전지를 제조하였다.

[0066] <비교예 3> 고체산화물 연료전지의 제조 9

[0067] 상기 실시예 7 중 전해질막의 제조에서 공기극 기능층 코팅전에 연료극/전해질 층의 열처리를 1200 ℃에서 수행한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 고체산화물 연료전지를 제조하였다.

[0068] 분석

[0069] 1. 고체산화물 연료전지용 전해질막과 연료극 기능층과의 고온에서의 반응성 분석

[0070] 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 전해질막과 음극의 NiO와의 고온에서의 반응성을 알아보기 위해, LSGMC 분말 및 LSGM 분말을 각각 NiO 분말과 1:1의 중량비로 혼합하여 중·저온형 고체산화물 연료전지의 작동온도로 예상되는 650 ℃, 750 ℃ 및 이온전도도를 향상시킬 것으로 예상되는 1000 ℃; 양극 소결온도로 예상되는 1200 ℃; 전해질/음극 공소결 온도로 예상되는 1400 ℃에서 각각 열처리한 후 X-선 회절분석(XRD)으로 상분석 하고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0071] 도 2에 나타난 바와 같이, LSGMC 및 LSGM은 1000 ℃ 초과에서 이차상이 급격히 형성됨을 확인할 수 있었고, 1400 ℃ 에서 두 상의 계면 반응에 의해 $LaNiO_3$ 반응층이 형성되었음을 알 수 있었다.

[0072] 상기의 결과로부터, 이차상이나 $LaNiO_3$는 이온전도성을 저하시키거나 전자전도도를 증가시켜 전해질의 특성을 떨어뜨리므로, 1000 ℃ 초과의 온도에서 고체산화물 연료전지의 성능을 저하시킬 것이라고 추측할 수 있다.

[0073] <실험예 1> 고체산화물 연료전지용 전해질막의 입자크기 변화분석

[0074] 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 전해질막의 열처리 온도에 따른 입자 크기 변화를 알아보기 위해 투과전자현미경(TEM)으로 분석하고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0075] 도 3에 나타난 바와 같이, 전해질 막의 열처리를 1000 ℃에서 수행한 실시예 2 및 4의 경우에 전해질의 입자 크기가 증가함을 확인할 수 있었다(도 3:실시예 1 ~ 4, 실시예 9 및 10).

[0076] <실험예 2> 고체산화물 연료전지용 전해질막의 전기전도도 측정

[0077] 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 전해질막의 전기전도도를 알아보기 위해 도 4에 도시한 직류 4단자(DC 4-probe)법으로 650 ℃ 및 750 ℃에서 전기전도도를 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0078]

구분	실시예 9		실시예 10	
전해질막	LSGMC	LSGMC	LSGM	LSGM
측정온도	650℃	750℃	650℃	750℃
전기전도도 [mS/cm]	29.6	66.5	8.2	30.0

[0079] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 9의 LSGMC 전해질막은 650 ℃ 및 750 ℃ 에서 약 30 mS/cm 이상의 전기전도도를 나타내었고, 또한 실시예 10의 LSGM 전해질막은 750 ℃ 에서 30 mS/cm 의 전기전도도를 나타내었다.

[0080] 상기의 결과로부터, 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 전해질막은 고온형의 고체산화물 연료전지에 사용되는 전해질막인 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)의 800 ℃에서의 전기전도도와 유사한 값 또는 그 이상을 나타내므로 중·저온 고체산화물 연료전지용 전해질막으로 사용가능함을 알 수 있다.

[0081] <실험예 3> 고체산화물 연료전지의 전해질막의 미세구조 분석

[0082] 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 전해질막의 미세구조를 알아보기 위해 주사전자현미경(SEM)으로 분석하고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0083] 도 5에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지인 실시예 5에서 연료극 기능층 위에 성막된 전해질막은 표면에 크랙이 관찰되지 않았으며 치밀한 구조를 이루고 있는 것을 알 수 있다(도 5(a): 연료극 지지층, 연료극 기능층 및 전해질막이 성막된 적층의 측면 사진, 도 5(b): 전해질막 표면 사진).

[0084] <실험예 4> 고체산화물 연료전지의 전해질막의 가스투과도 분석

[0085] 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 전해질막의 가스투과도를 알아보기 위해 가스투과도 변화를 분석하고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0086] 본 실험에서 고체산화물 연료전지의 작동을 위해서는 가스 투과가 적거나 없는 전해질이 요구되는데 전해질의 가스투과도 상한치는 참고문헌[X.He, et al.,Applied Surface Science, 254 (2008) 7159-7164]을 기준으로 설정하였다.

[0087] 도 6에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 5 및 실시예 7의 고체산화물 연료전지의 가스투과도는 모두 1×10^{-8} mol/m²·s·Ps 이하의 값을 나타냄으로써, 가스투과가 없는 우수한 LSGMC 또는 LSGM 전해질막이 연료극(연료극 지지층 + 연료극 기능층)위에 성막된 것을 알 수 있었다 (도 6: 실시예 5, 실시예 7).

[0088] <실험예 5> 고체산화물 연료전지의 상 분석 1

[0089] 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지에 제조된 각각의 층의 상을 알아보기 위해 주사전자현미경(SEM)으로 분석하고, 그 결과를 도 7 및 도 8에 나타내었다.

[0090] 도 7에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 5인 고체산화물 연료전지에 연료극 지지층, 연료극 기능층, 전해질막 및 공기극이 성막되어 있는 것을 알 수 있다 (도 7: 실시예 5, 도 8: 각각의 층에 대한 확대도).

[0091] <실험예 6> 고체산화물 연료전지의 상 분석 2

[0092] 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지의 열처리 온도에 따른 각각의 층의 상을 알아보기 위해, 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)으로 분석하여 그 결과를 도 9 ~ 12에 나타내었다 (도 9:표면분석(SEM), 도 10:단면분석(SEM), 도 11:전해질/음극 계면분석(TEM), 도 12:Ni 분포분석(TEM)).

[0093] 상기 실험은 전해질 상부에 양극을 코팅하기 전 단계의 전해질/음극 층을 열처리한 후, 미세구조를 관찰하였다.

[0094] 도 9 에 나타난 바와 같이, 열처리 온도가 증가함에 따라 전해질의 입자 크기가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 전해질 입자 크기의 증가는 전해질의 이온전도도를 향상시킬 것으로 추정된다 (도 9(a):실시예 11, 도 9(b):실시예 6, 도 9(c):비교예 1, 도 9(d):비교예 2).

[0095] 또한, 도 10 및 도 11에 나타난 바와 같이, 종래 고체산화물 연료전지 셀 제조 공정 온도인 1200 ℃ 이상에서 열처리를 수행했을 때, 전해질막과 음극 간의 반응이 발생하여 계면이 뚜렷하지 않음을 알 수 있었다 (도 10(a), 도 11(a):실시예 11; 도 10(b), 도 11(b):실시예 6; 도 10(c), 도 11(c):비교예 1; 도 10(d), 도 11(d):비교예 2).

[0096] 나아가, 도 12에 나타난 바와 같이, 종래 고체산화물 연료전지 셀 제조 공정 온도인 1200 ℃ 이상에서 열처리를 수행했을 때, 음극의 Ni가 전해질 층으로 확산이 일어났음을 확인할 수 있었다 (도 12(a):실시예 11, 도 12(b):실시예 6, 도 12(c):비교예 1, 도 12(d):비교예 2).

[0097] 상기의 결과로부터 열처리 온도를 증가시킴에 따라 전해질의 입자 크기가 증가하지만, 1000 ℃ 초과의 열처리 중 전해질막과 음극 간의 계면 반응 및 Ni의 전해질 층으로의 확산이 전해질의 이온전도도를 감소시키고, 전자전도도를 증가시켜 셀의 전압 및 출력 특성을 저하시킬 것으로 판단된다.

[0098] <실험예 7> 고체산화물 연료전지의 전기화학특성 분석 1

[0099] 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지의 전기화학특성을 분석하기 위해 전압 및 전력특성과 임피던스를 650 ℃ 및 750 ℃ 에서 분석하여, 도 13에 나타내었고, 그 결과를 하기 표 2에 정리하였다 (도 13(a):실시예 11, 도 13(b):실시예 12).

표 2

[0100]

구분	실시예 11		실시예 12	
전해질	LSGMC	LSGMC	LSGM	LSGM
작동온도(측정온도)	650 ℃	750 ℃	650 ℃	750 ℃
개방회로전압[V]	0.79	0.75	1.09	1.10
최대전력밀도 [W/cm²]	0.79	1.11	0.49	1.18
R_o[Ω·cm²]	0.13	0.06	0.43	0.12
R_p[Ω·cm²]	0.09	0.08	0.16	0.10

[0101] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, LSGMC 전해질의 경우에는 이온전도도가 높아, LSGMC 전해질을 사용한 고체산화물 연료전지는 저온(650 ℃)에서 LSGM 전해질을 사용한 경우보다 최대전력밀도(Max power density)가 상대적으로 높은 경향을 보였다.

[0102] 셀의 임피던스 분석 결과를 통해, LSGMC 전해질을 사용한 고체산화물 연료전지의 옴 저항 (R_0, Ohmic resistance) 값이 LSGM 전해질을 사용한 고체산화물 연료전지보다 낮음을 확인 가능하며, 이를 통해 LSGMC 전해질의 이온전도도가 LSGM 전해질의 이온전도도보다 높음을 간접적으로 확인할 수 있었다.

[0103] 또한, LSGM 전해질의 경우에는 전자전도도가 거의 없어, LSGM 전해질을 사용한 고체산화물 연료전지는 높은 개방회로전압(OCV, Open Cell Voltage) 값을 가짐을 확인하였다.

[0104] 셀의 임피던스 분석 결과를 통해, 750 ℃ 에서의 계면 분극 저항 (R_p, interfacial polarization resistance) 값은 LSGMC 전해질을 사용한 고체산화물 연료전지와 LSGM 전해질을 사용한 고체산화물 연료전지가 비슷한 값을

보이며, 이로 인해 750 ℃ 에서의 LSGMC 및 LSGM 전해질을 사용한 고체산화물 연료전지 각각의 최대 출력 특성은 비슷한 값을 나타내게 됨을 확인할 수 있었다.

[0105] <실험예 8> 고체산화물 연료전지의 전기화학특성 분석 2

[0106] 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지의 열처리 온도에 따른 전기화학특성을 분석하기 위해 전압 및 전력특성과 임피던스를 분석하여, 도 14에 나타내었고, 그 결과를 하기 표 3에 정리하였다.

[0107] 상기 실험은 LSGM 전해질을 사용한 고체산화물 연료전지의 전해질/음극 층을 각각의 온도에서 2시간 동안 열처리시킨 후 전기화학특성을 평가하였다 (도 14(a): 작동온도 650 ℃ (실시예 12, 실시예 8, 비교예 3); 도 14(b): 작동온도 750 ℃ (실시예 12, 실시예 8, 비교예 3)).

표 3

[0108]

구분	실시예 12	실시예 8	비교예 3	실시예 12	실시예 8	비교예 3
전해질	LSGM					
작동온도(측정온도)	650 ℃			750 ℃		
열처리온도	열처리 전	1000 ℃	1200 ℃	열처리 전	1000 ℃	1200 ℃
개방회로전압[V]	1.09	1.04	0.70	1.10	1.01	0.81
최대전력밀도 [W/cm^2]	0.49	0.54	0.14	1.18	1.31	0.52
R_o[Ω·cm^2]	0.43	0.31	0.41	0.12	0.10	0.18
R_p[Ω·cm^2]	0.16	0.23	0.46	0.10	0.11	0.13

[0109] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지는 열처리 온도가 증가할수록 계면 반응에 의해 전압특성(OCV)이 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.

[0110] 또한, 열처리 온도에 있어서, 1000 ℃ 까지는 전해질의 입자 성장에 의해 전해질의 이온전도도가 향상되어 최대 전력밀도(Max power density)가 증가하지만, 1200 ℃ 에서는 전해질/음극 간의 심한 계면 반응에 의해 계면 저항이 증가하고, 전해질의 전자전도도가 증가하여 셀의 최대전력밀도가 급격히 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.

[0111] 이는 셀의 옴 저항 (R_0, ohmic resistance) 값이 1000 ℃ 까지의 열처리에서는 감소하지만 1200 ℃ 에서 다시 증가하는 것과, 계면 분극 저항(R_p, interfacial polarization resistance)이 1200 ℃에서 다시 증가하는 것을 통해 확인할 수 있다.

부호의 설명

[0112] 1: 분말통

2: 성막실

3: 노즐

4: 모재

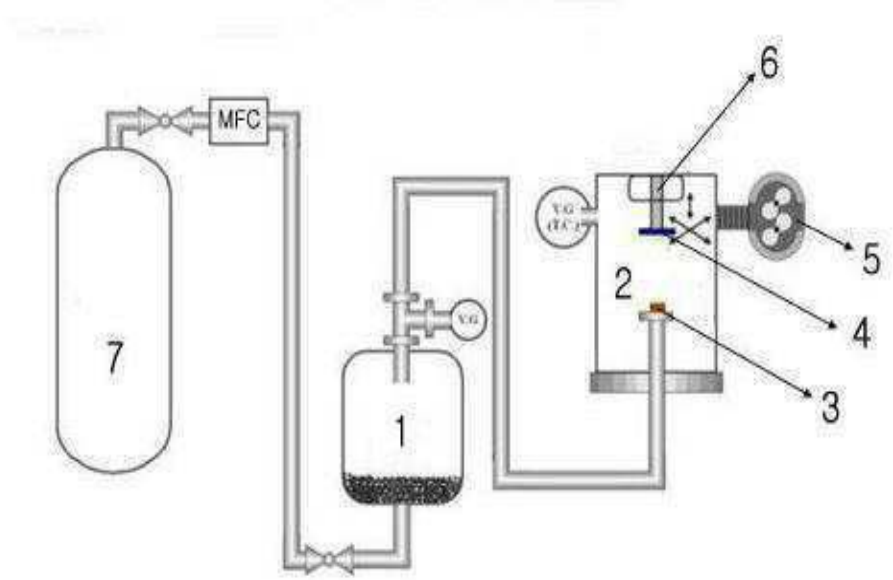
5: 진공펌프

6: x-y-z 스페이지

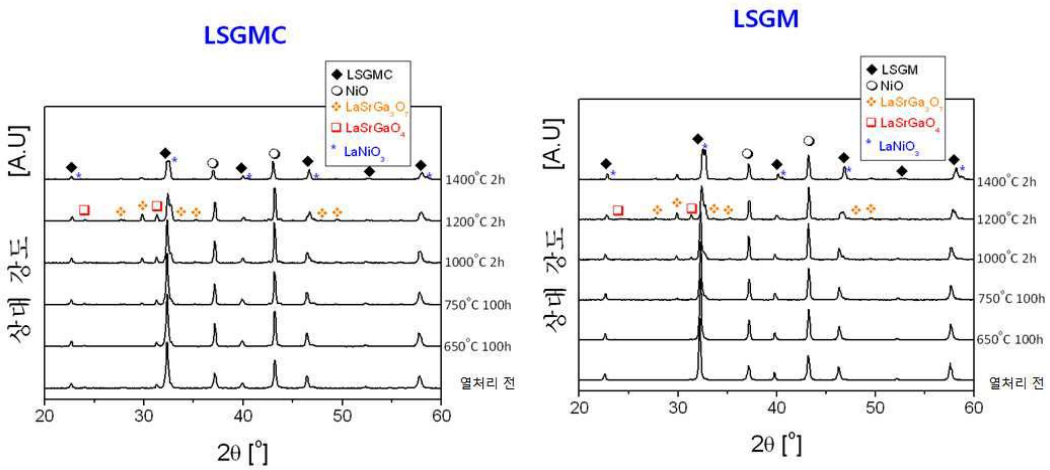
7: 캐리어가스통

도면

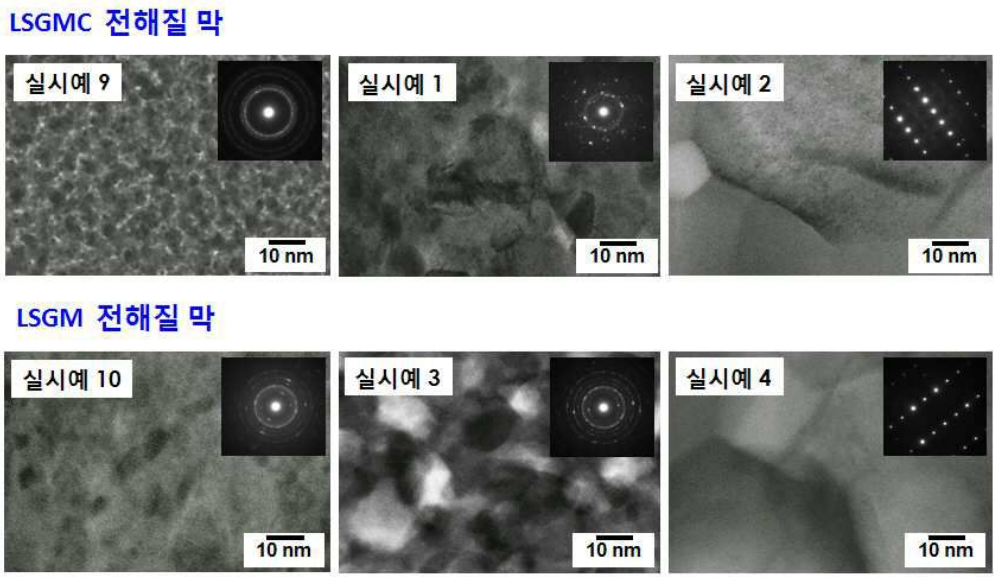
도면1


MFC
7
1
2
3
4
5
6

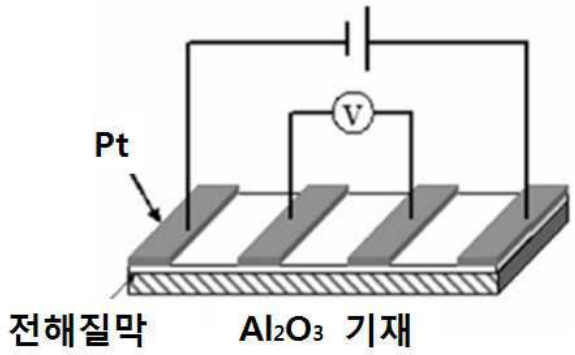
도면2


LSGMC
LSGM
◆ LSGMC
○ NiO
❑ LaSrGaO4
* LaNiO3
◆ LSGM
[A.U]
상대 강도
1400°C 2h
1200°C 2h
1000°C 2h
750°C 100h
650°C 100h
열처리 전
20
30
40
50
60
2θ [°]

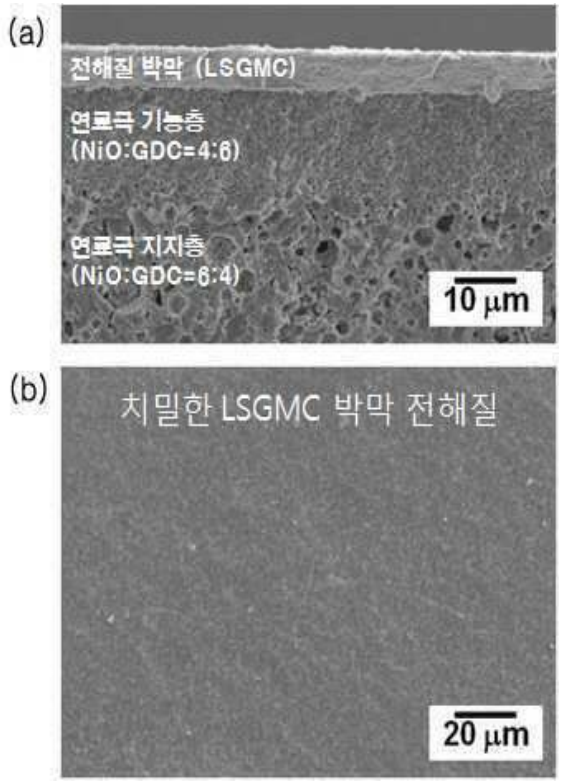
도면3


LSGMC 전해질 막
실시예 9
10 nm
실시예 1
10 nm
실시예 2
10 nm
LSGM 전해질 막
실시예 10
10 nm
실시예 3
10 nm
실시예 4
10 nm

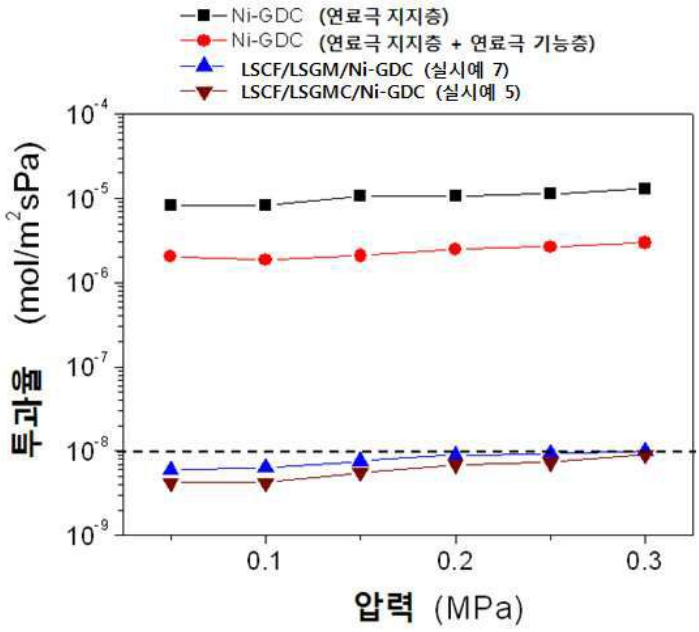
도면4


V
Pt
전해질막
Al2O3 기재

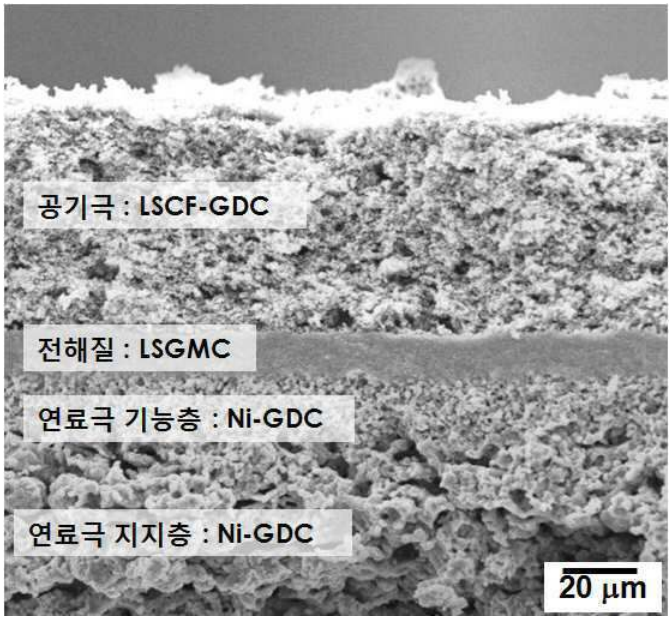
도면5


(a)
전해질 박막 (LSGMC)
연료극 기능층
(NiO:GDC=4:6)
연료극 지지층
(NiO:GDC=6:4)
10 μm
(b)
치밀한 LSGMC 박막 전해질
20 μm

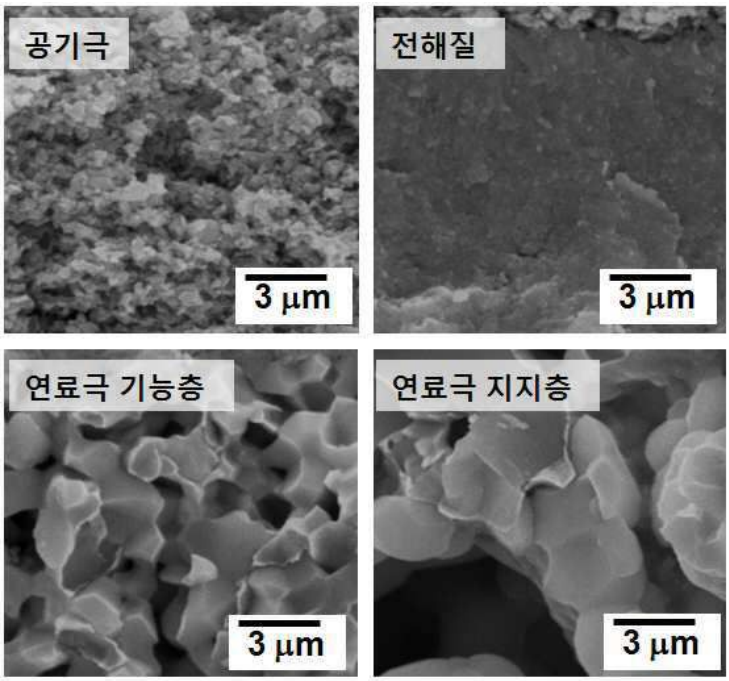
도면6


Ni-GDC (연료극 지지층)
Ni-GDC (연료극 지지층 + 연료극 기능층)
LSCF/LSGM/Ni-GDC (실시예 7)
LSCF/LSGMC/Ni-GDC (실시예 5)
투과율 (mol/m²sPa)
10⁻⁴
10⁻⁵
10⁻⁶
10⁻⁷
10⁻⁸
10⁻⁹
0.1
0.2
0.3
압력 (MPa)

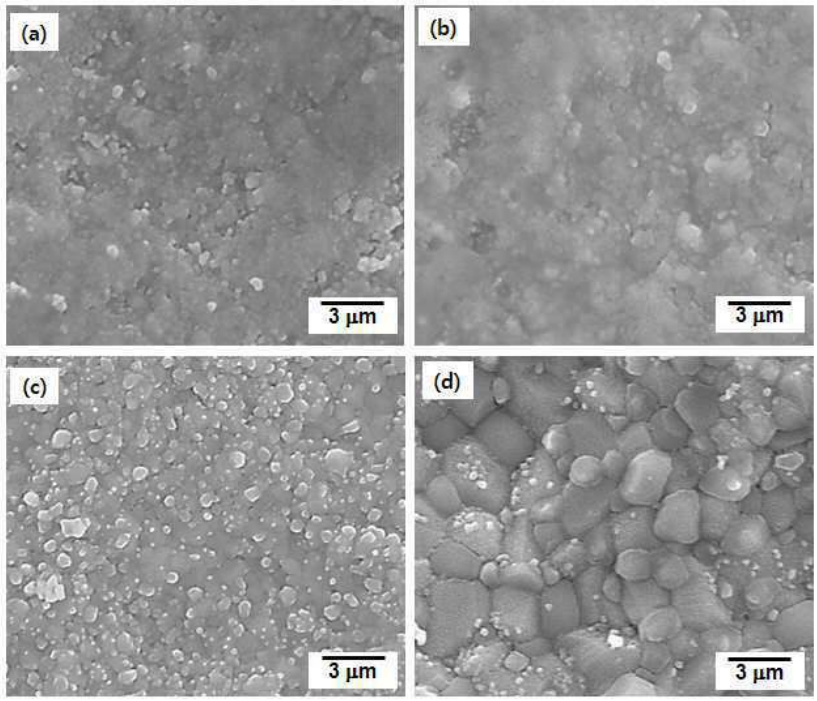
도면7


공기극 : LSCF-GDC
전해질 : LSGMC
연료극 기능층 : Ni-GDC
연료극 지지층 : Ni-GDC
20 μm

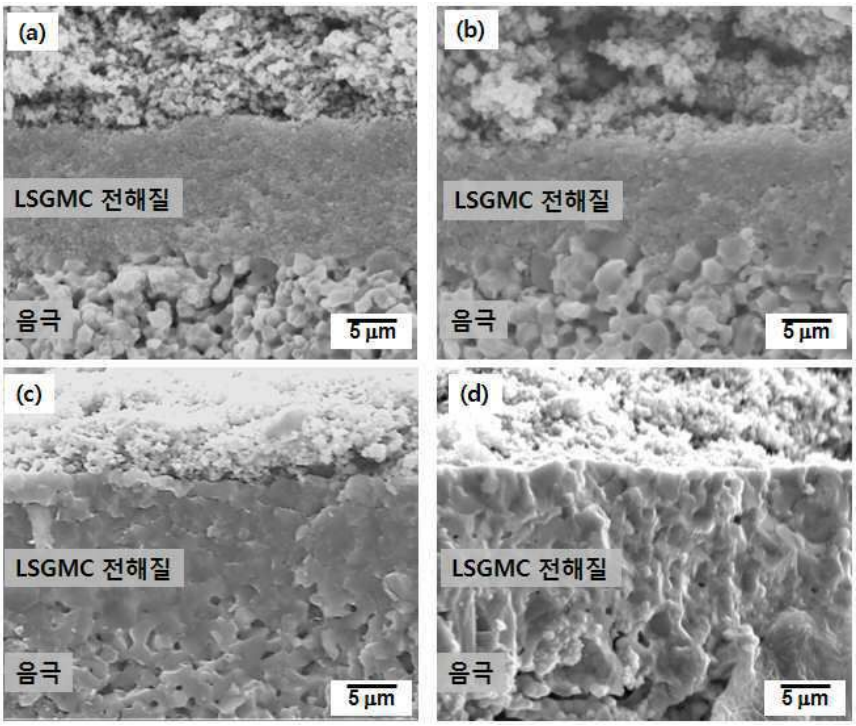
도면8


공기극
3 μm
전해질
3 μm
연료극 기능층
3 μm
연료극 지지층
3 μm

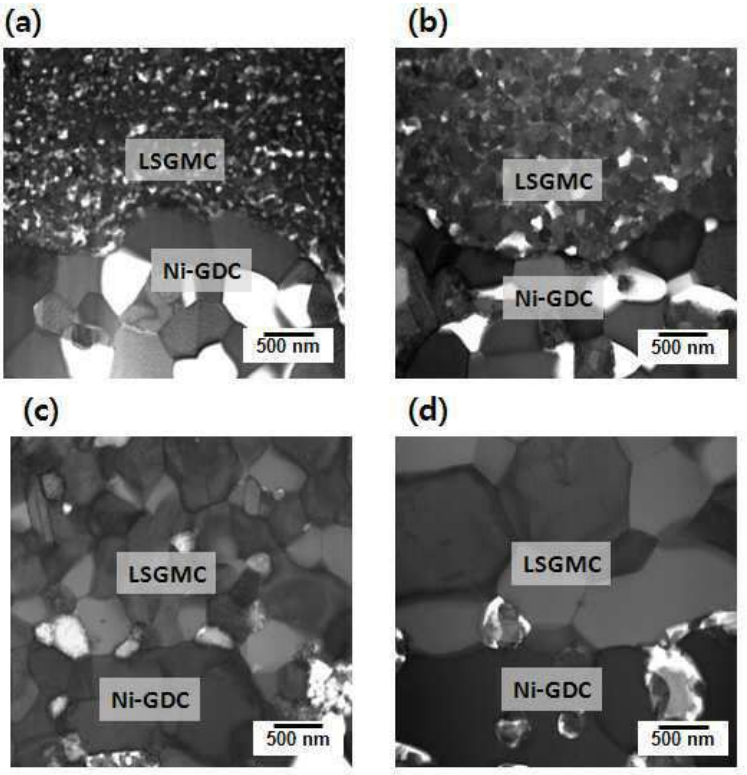
도면9


(a)
3 μm
(b)
3 μm
(c)
3 μm
(d)
3 μm

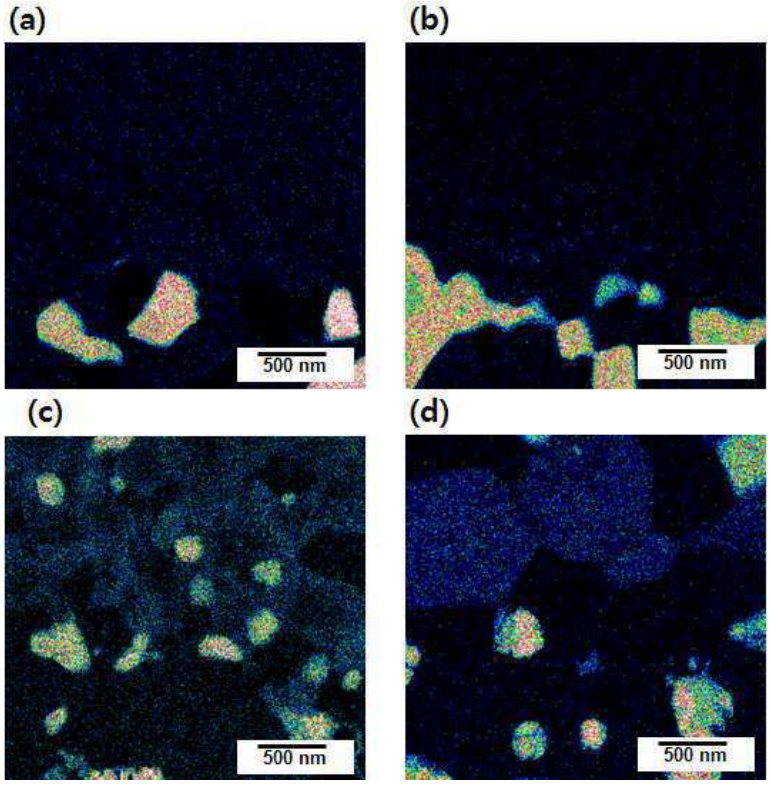
도면10


(a)
LSGMC 전해질
음극
5 μm
(b)
LSGMC 전해질
음극
5 μm
(c)
LSGMC 전해질
음극
5 μm
(d)
LSGMC 전해질
음극
5 μm

도면11

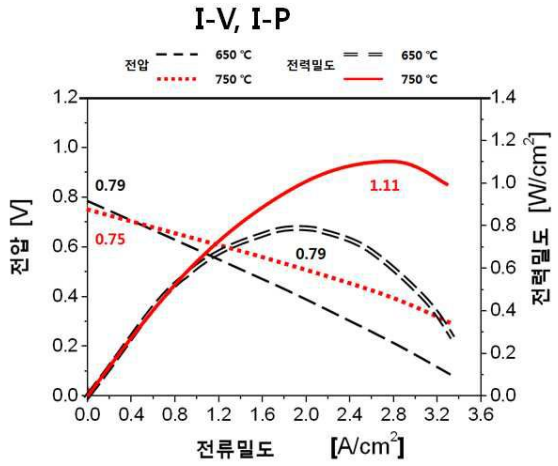

(a)
LSGMC
Ni-GDC
500 nm
(b)
LSGMC
Ni-GDC
500 nm
(c)
LSGMC
Ni-GDC
500 nm
(d)
LSGMC
Ni-GDC
500 nm

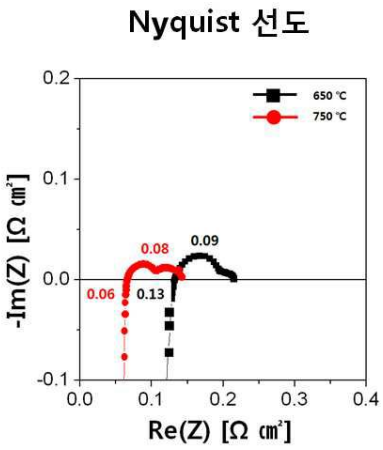
도면12


(a)
500 nm
(b)
500 nm
(c)
500 nm
(d)
500 nm

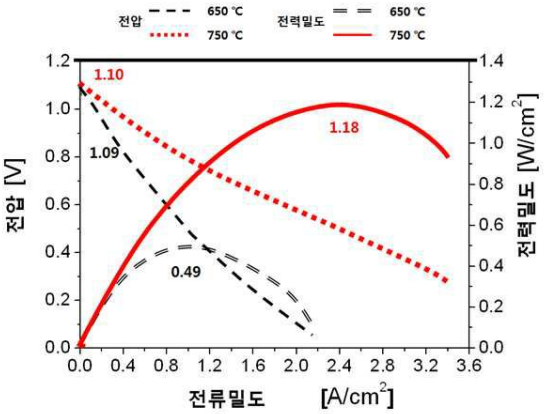
도면13

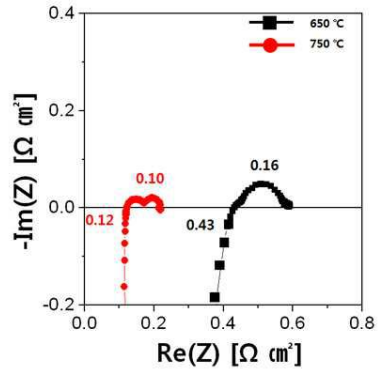
(a) 전해질 LSGMC



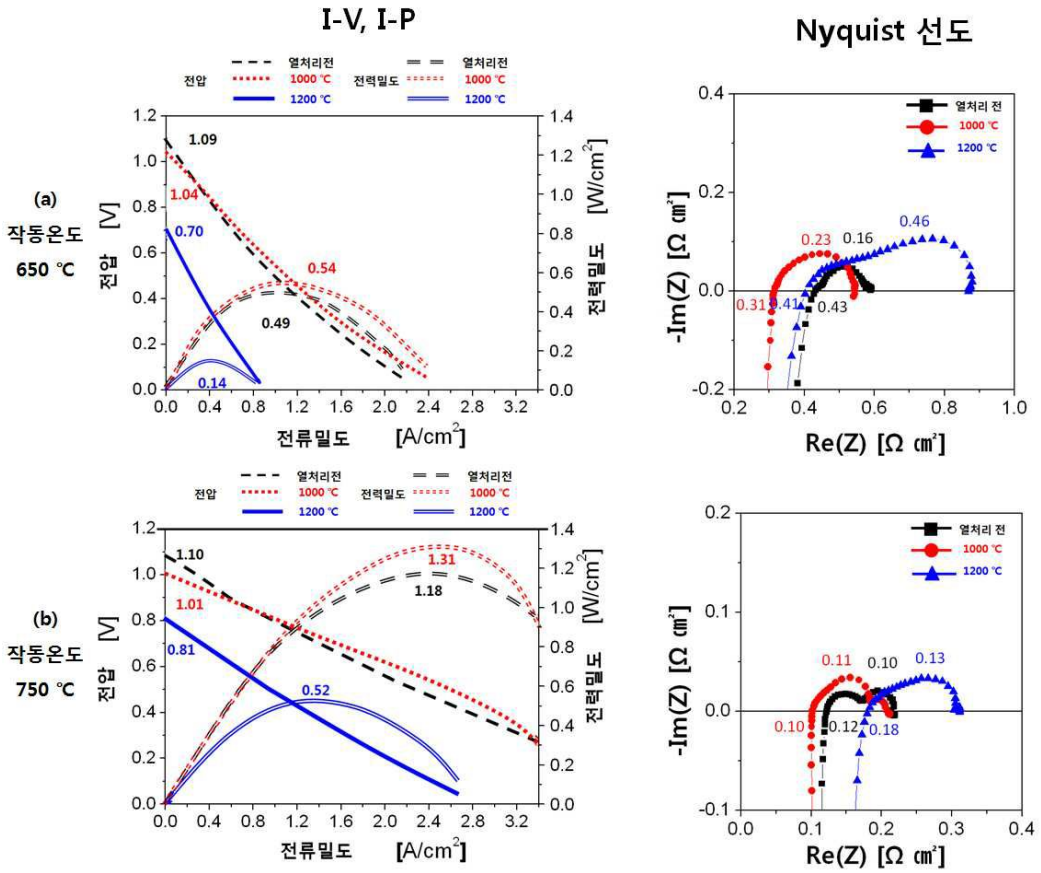


(b) 전해질 LSGM

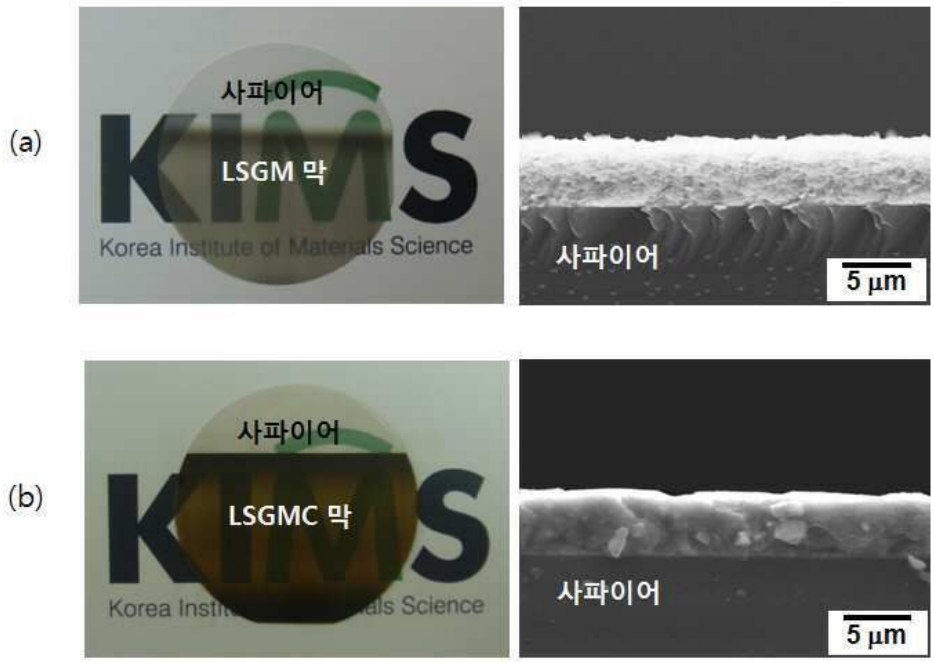




도면14


I-V, I-P
Nyquist 선도
(a)
작동온도
650 ℃
(b)
작동온도
750 ℃
전압
전력밀도
열처리전
1000 ℃
1200 ℃
전압 [V]
전력밀도 [W/cm²]
전류밀도 [A/cm²]
-Im(Z) [Ω ㎠]
Re(Z) [Ω ㎠]
1.09
1.04
0.70
0.54
0.49
0.14
1.10
1.01
0.81
1.31
1.18
0.52
0.46
0.23
0.16
0.31
0.41
0.43
0.11
0.10
0.13
0.10
0.12
0.18

도면15


(a)
사파이어
LSGM 막
Korea Institute of Materials Science
사파이어
5 μm
(b)
사파이어
LSGMC 막
사파이어
5 μm