



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0055939
(43) 공개일자 2013년05월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/12 (2006.01) H01M 8/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0121623
(22) 출원일자 2011년11월21일
심사청구일자 2011년11월21일

(71) 출원인
서울대학교산학협력단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 (신촌동)
(72) 발명자
류한일
서울특별시 강서구 화곡3동 대우 그랜드월드아파트 109동 1402호
이태원
서울특별시 관악구 관악로14가길 5, 301호 (봉천동)
황진하
서울특별시 마포구 와우산로 94, 신소재공학과 K동 416호 (상수동, 홍익대학교)
(74) 대리인
이윤원

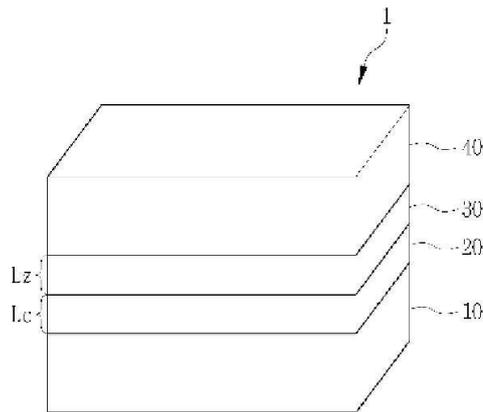
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 고체산화물 연료전지

(57) 요약

고체산화물 연료전지가 제공된다. 상기 고체산화물 연료전지는, 음극, 상기 음극 위에 배치되는 제1 전해질막, 상기 제1 전해질막 위에 배치되고, 상기 제1 전해질막보다 얇은 두께를 갖는 제2 전해질막, 및 상기 제2 전해질막 위에 배치되는 양극을 포함한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	CS070157
부처명	서울시
연구사업명	기술기반 구축사업
연구과제명	저온형 차세대 SOFC 스택 개발
주관기관	연세대학교 산학협력단
연구기간	2007.12.01 ~ 2012.11.30

특허청구의 범위

청구항 1

음극;

상기 음극 위에 배치되는 제1 전해질막;

상기 제1 전해질막 위에 배치되고, 상기 제1 전해질막보다 얇은 두께를 갖는 제2 전해질막; 및

상기 제2 전해질막 위에 배치되는 양극을 포함하는 고체산화물 연료전지.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제1 전해질막 대 상기 제2 전해질막의 두께 비는 상기 제1 및 제2 전해질막들의 평균 이온나름수와 평균 이온전도도에 의해 결정되며,

상기 평균 이온나름수는 0.9 이상이고,

상기 평균 이온전도도는 상기 제1 전해질막의 이온전도도의 90% 이상인 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 제1 전해질막 대 상기 제2 전해질막의 두께 비의 하한은 상기 평균 이온나름수에 의해 결정되고,

상기 두께 비의 상한은 상기 평균 이온나름수에 의해 결정되는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 두께 비는 800 ~ 1000℃에서 $1:8.6 \times 10^{-5} \sim 1:0.22$ 인 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 두께 비는,

800℃에서 $1:8.6 \times 10^{-5} \sim 1:9.5 \times 10^{-2}$ 이고,

900℃에서 $1:3.0 \times 10^{-4} \sim 1:0.14$ 이며,

1000℃에서 $1:1.0 \times 10^{-3} \sim 1:0.22$ 인 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지.

청구항 6

제 2 항에 있어서,

상기 두께 비는 $1:1.0 \times 10^{-3}$ 인 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 제1 전해질막은 세리아계 전해질막이고,

상기 제2 전해질막은 지르코니아계 전해질막인 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 세리아계 전해질막은, $Ce_{1-x}M^1_xO_{2-x/2}$ 의 화학식을 갖고,

상기 지르코니아계 전해질막은, $Zr_{1-x}M^2_xO_{2-x/2}$ 의 화학식을 가지며,

상기 화학식에서, M^1 은 Gd, Sm, Tb, 또는 Y이고, M^2 는 Y 또는 Sc인 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 제1 전해질막은 GDC(Gd-Doped Ceria), SDC(Sm-Doped Ceria), 및 YDB(Y-Doped Bismuth oxide) 중에서 선택된 하나 이상을 포함하고,

상기 제2 전해질막은 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia)를 포함하는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 음극과 상기 양극은 다공성 구조를 갖고,

상기 제1 전해질막과 상기 제2 전해질막은 치밀한 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 고체산화물 연료전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 고체산화물 연료전지는 연료극, 공기극, 및 그 사이의 전해질막으로 구성된다. 상기 전해질막으로 이온전도도가 높은 세리아계 전해질막이 제안되고 있으나, 상기 세리아계 전해질막은 연료극의 산소 분압이 전해질 영역을 벗어나기 때문에 열린 회로 기전력이 작게 나타나는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 성능이 향상된 고체산화물 연료전지를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0004] 본 발명의 실시예들에 따른 고체산화물 연료전지는, 음극, 상기 음극 위에 배치되는 제1 전해질막, 상기 제1 전해질막 위에 배치되고, 상기 제1 전해질막보다 얇은 두께를 갖는 제2 전해질막, 및 상기 제2 전해질막 위에 배치되는 양극을 포함한다.

[0005] 상기 제1 전해질막 대 상기 제2 전해질막의 두께 비는 상기 제1 및 제2 전해질막들의 평균 이온나름수와 평균 이온전도도에 의해 결정될 수 있다. 상기 평균 이온나름수는 0.9 이상일 수 있고, 상기 평균 이온전도도는 상기 제1 전해질막의 이온전도도의 90% 이상일 수 있다. 상기 제1 전해질막 대 상기 제2 전해질막의 두께 비의 하한은 상기 평균 이온나름수에 의해 결정될 수 있고, 상기 두께 비의 상한은 상기 평균 이온나름수에 의해 결정될 수 있다.

[0006] 상기 두께 비는 800 ~ 1000℃에서 $1:8.6 \times 10^{-5} \sim 1:0.22$ 일 수 있다. 상기 두께 비는, 800℃에서 $1:8.6 \times 10^{-5} \sim$

$1:9.5 \times 10^{-2}$ 이고, 900°C 에서 $1:3.0 \times 10^{-4} \sim 1:0.14$ 이며, 1000°C 에서 $1:1.0 \times 10^{-3} \sim 1:0.22$ 일 수 있다. 상기 두께 비는 $1:1.0 \times 10^{-3}$ 일 수 있다.

- [0007] 상기 제1 전해질막은 세리아계 전해질막이고, 상기 제2 전해질막은 지르코니아계 전해질막일 수 있다.
- [0008] 상기 세리아계 전해질막은, $\text{Ce}_{1-x}\text{M}^1_x\text{O}_{2-x/2}$ 의 화학식을 갖고, 상기 지르코니아계 전해질막은, $\text{Zr}_{1-x}\text{M}^2_x\text{O}_{2-x/2}$ 의 화학식을 가질 수 있으며, 상기 화학식에서, M^1 은 Gd, Sm, Tb, 또는 Y이고, M^2 는 Y 또는 Sc일 수 있다.
- [0009] 상기 제1 전해질막은 GDC(Gd-Doped Ceria), SDC(Sm-Doped Ceria), 및 YDB(Y-Doped Bismuth oxide) 중에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있고, 상기 제2 전해질막은 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia)를 포함할 수 있다.
- [0010] 상기 음극과 상기 양극은 다공성 구조를 가질 수 있고, 상기 제1 전해질막과 상기 제2 전해질막은 치밀한 구조를 가질 수 있다.

발명의 효과

- [0011] 본 발명의 실시예들에 따르면, 세리아계 전해질막 위의 양극 쪽에 지르코니아계 전해질막을 치밀하고 얇게 형성함으로써 이온전도도가 저하되지 않으면서 전해질 영역이 확장되어 고체산화물 연료전지의 성능이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1은 본 발명의 실시예들에 따른 고체산화물 연료전지를 나타낸다.
- 도 2는 산소이온 전해질 영역에서 산소 분압에 대한 이온 나뉠수와 전도도의 관계를 나타낸다.
- 도 3은 지르코니아계 및 세리아계 산소이온 전해질 영역을 나타낸다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 이중 전해질막을 나타낸다.
- 도 5는 YSZ막 대 GDC막의 두께 비에 따른 계면에서의 산소분압을 나타낸다.
- 도 6a 내지 도 6c는 YSZ막 대 GDC막의 두께 비에 따른 이중 전해질막의 평균 이온나뉠수를 나타낸다.
- 도 7a 내지 도 7c는 YSZ막 대 GDC막의 두께 비에 따른 이중 전해질막의 평균 이온전도도를 나타낸다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이중 전해질막의 XRD를 나타낸다.
- 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이중 전해질막의 SEM사진을 나타낸다.
- 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이중 전해질막의 산소 분압에 따른 전기전도도를 나타낸다.
- 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이중 전해질막, GDC 단일막, 및 YSZ 단일막의 산소 분압에 따른 전자전도도를 나타낸다.
- 도 12는 전자전도도와 이온전도도가 같아지는 산소 분압을 결정하는 방법을 나타낸다.
- 도 13 및 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이중 전해질막과 GDC 단일막, YSZ 단일막의 전해질 영역을 비교한 것을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 이하, 실시예들을 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 본 발명의 목적, 특징, 장점은 이하의 실시예들을 통해 쉽게 이해될 것이다. 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고, 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 따라서, 이하의 실시예들에 의하여 본 발명이 제한되어서는 안 된다.
- [0014] 어떤 층이 다른 층 또는 다른 요소 위에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 층 또는 다른 요소 위에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제3의 층이 개재될 수도 있다는 것을 의미한다. 도면들에서, 층 또는 영역들의 두께 등은 명확성을 기하기 위하여 과장되게 표현될 수 있다. 도면들에서 요소의 크기, 또는 요소들 사이의

상대적인 크기는 본 발명에 대한 더욱 명확한 이해를 위해서 다소 과장되게 도시될 수 있다. 또, 도면들에 도시된 요소의 형상이 제조 공정상의 변이 등에 의해서 다소 변경될 수 있을 것이다. 따라서, 본 명세서에서 개시된 실시예들은 특별한 언급이 없는 한 도면에 도시된 형상으로 한정되어서는 안 되며, 어느 정도의 변형을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0015] 본 명세서에서 사용된 "치밀하다"는 용어는 박막에 있어서 상기 박막의 밀도가 그 이론 밀도값의 95% 이상인 경우를 나타낼 수 있으며, 가스를 밀폐시킬 수 있는 밀도를 갖는 박막의 구조를 나타낼 수 있다.

[0016] <고체산화물 연료전지>

[0017] 도 1은 본 발명의 실시예들에 따른 고체산화물 연료전지를 나타낸다.

[0018] 도 1을 참조하면, 고체산화물 연료전지(1)는 음극(10), 제1 전해질막(20), 제2 전해질막(30), 및 양극(40)을 포함한다. 음극(10) 위에 제1 전해질막(20)이 배치되고, 제1 전해질막(20) 위에 제2 전해질막(30)이 배치되며, 제2 전해질막(30) 위에 양극(40)이 배치된다.

[0019] 음극(10)은 산화 반응을 일으켜 전자를 내놓는 전극으로 연료극으로 호칭될 수 있다. 음극(10)에는 산화될 수 있는 연료, 예를 들어 수소, 탄화수소, 알코올 등이 제공될 수 있다. 음극(10)은 다공성 구조를 가질 수 있고, Ni-Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}, Ni-Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2} 등을 포함할 수 있다.

[0020] 제1 전해질막(20)은 치밀한 구조를 갖는 세리아계 전해질막일 수 있다. 상기 세리아계 전해질막은 Ce_{1-x}M_xO_{2-x/2}의 화학식을 가질 수 있고, 상기 화학식에서, M¹은 Gd, Sm, Tb, 또는 Y일 수 있다. 제1 전해질막(20)은 GDC(Gd-Doped Ceria), SDC(Sm-Doped Ceria), 및 YDB(Y-Doped Bismuth oxide) 중에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0021] 제2 전해질막(30)은 치밀한 구조를 갖는 지르코니아계 전해질막일 수 있다. 상기 지르코니아계 전해질막은, Zr_{1-x}M²_xO_{2-x/2}의 화학식을 가질 수 있으며, 상기 화학식에서 M²는 Y 또는 Sc일 수 있다. 제2 전해질막(30)은 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia)를 포함할 수 있다.

[0022] 제2 전해질막(30)의 두께(Lz)는 제1 전해질막(20)의 두께(Lc)보다 얇다. 제1 전해질막(20) 대 제2 전해질막(30)의 두께 비(Lz/Lc)는 제1 및 제2 전해질막들(20, 30)의 평균 이온나름수와 평균 이온전도도에 의해 결정될 수 있다. 제1 전해질막(20) 대 상기 제2 전해질막(30)의 두께 비(Lz/Lc)의 하한은 상기 평균 이온나름수에 의해 결정될 수 있고, 바람직하게 상기 평균 이온나름수는 0.9 이상일 수 있다. 두께 비(Lz/Lc)의 상한은 상기 평균 이온나름수에 의해 결정될 수 있고, 바람직하게 상기 평균 이온전도도는 제1 전해질막(20)의 이온전도도의 90% 이상일 수 있다. 상기 두께 비(Lz/Lc)는 800 ~ 1000℃에서 1:8.6×10⁻⁵ ~ 1:0.22일 수 있다. 예를 들어, 상기 두께 비는, 800℃에서 1:8.6×10⁻⁵ ~ 1:9.5×10⁻²이고, 900℃에서 1:3.0×10⁻⁴ ~ 1:0.14이며, 1000℃에서 1:1.0×10⁻³ ~ 1:0.22일 수 있다. 바람직하게, 상기 두께 비는 1:1.0×10⁻³일 수 있다.

[0023] 양극(40)은 환원 반응을 일으켜 전자를 받아들이는 전극으로 공기극으로 호칭될 수 있다. 양극(40)에는 산화제, 예를 들어 공기 등이 제공될 수 있다. 양극(40)은 다공성 구조를 가질 수 있고, La_{1-x}Sr_xMnO₃, La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}FeyO₃ 등을 포함할 수 있다.

[0024] 산소이온 전해질 영역

[0025] 도 2는 산소이온 전해질 영역에서 산소 분압에 대한 이온 나름수와 전도도의 관계를 나타낸다.

[0026] 도 2를 참조하면, 산소이온 전해질 영역에서 산소 분압에 대한 이온나름수(tion)와 열린 회로 기전력(OCV: Open Circuit Voltage)은 각각 수학식 1 및 2로 표현될 수 있다.

[0027] [수학식 1]

$$t_{ion} = \frac{\sigma_i}{\sigma_i + \sigma_e}$$

[0028]

[0029] 상기 수학적 식 1에서, σ_i 는 이온전도도를 나타내고, σ_e 는 전자전도도(전자 또는 정공에 의한 전도도)를 나타낸다.

[0030] [수학적 식 2]

$$OCV = \frac{RT}{4F} \int_{\ln P_{O_2}^{fuel}}^{\ln P_{O_2}^{air}} t_{ion} d \ln P_{O_2}$$

[0031]

[0032] 전자에 의한 전도도와 이온전도도가 같아지는 산소분압은 P_n , 정공에 의한 전도도와 이온전도도가 같아지는 산소분압을 P_p 는 정의되고, 상기 P_n , P_p 에서 이온나름수(t_{ion})는 0.5가 된다. 정공에 의한 전해질 영역이 넓을수록 평균 이온나름수는 1에 가깝게 되고 전해질 영역이 좁을수록 평균 이온나름수가 1보다 작아지게 된다. 일반적으로, 고체산화물 연료전지용 전해질의 경우 공기극에서는 이온나름수가 1이고, 연료극에서는 금속 환원 등에 의한 전자전도도의 증가로 이온나름수가 1보다 작아지게 된다. 이와 같이, 평균 이온나름수가 1보다 작아지게 되면 열린 회로 기전력이 감소된다. 고체전해질의 이온전도도는 고체산화물 연료전지의 이온 전류의 크기에 정비례하므로, 고체산화물 연료전지는 전해질 영역이 넓을수록 그리고 이온전도도의 크기가 클수록 우수한 성능을 가지게 된다.

[0033] **지르코니아계 및 세리아계 산소이온 전해질 영역**

[0034] 도 3은 지르코니아계 및 세리아계 산소이온 전해질 영역을 나타낸다. 도 3에는 지르코니아계 산소이온 전해질 영역과 세리아계 산소이온 전해질 영역의 전기전도도와 고체산화물 연료전지의 구동조건 하에서 연료극(fuel로 표기)과 공기극(air로 표기)에서의 산소분압이 나타나 있다.

[0035] 도 3을 참조하면, 지르코니아계 산소이온 전해질 영역의 경우 연료극과 공기극의 산소분압이 전해질 영역 안에 위치하므로 이상적인 값과 비교하여 열린 회로 기전력의 감소가 없다. 그러나 세리아계 산소이온 전해질 영역의 경우 연료극의 산소분압이 전해질 영역을 벗어나므로 열린 회로 기전력이 이상적인 값에 비해 작게 나타난다. 한편, 이온전도도의 경우 세리아계 전해질이 지르코니아계 전해질보다 수 배 이상 높은 것으로 알려져 있다.

[0036] **본 발명의 실시예들에 따른 전해질 영역**

[0037] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 전해질막을 나타낸다.

[0038] 도 4를 참조하면, 상기 전해질막은 연료극(도 1의 10)에 접하는 GDC막과 공기극(도 1의 40)에 접하는 YSZ막의 이중 전해질막으로 구성될 수 있다. L_c 는 GDC막의 두께를 나타내고, L_z 는 YSZ막의 두께를 나타낸다. 이중 전해질막 대 GDC막의 두께 비가 t 라면 YSZ막 대 GDC막의 두께 비(L_z/L_c)는 $(1-t)/t$ 로 나타낼 수 있다.

[0039] 상기 이중 전해질막에서는 정상상태에서 단위시간당 각 막을 통과하는 산소의 양이 같아야 하므로 하기 수학적 식 3을 만족한다.

[0040] [수학적 식 3]

$$J_O^{YSZ} = J_O^{GDC}$$

[0041]

[0042] 연료극의 산소분압을 P_{O_2}' , GDC막과 YSZ막의 계면에서의 산소분압을 P_{O_2}'' , 공기극의 산소분압을 P_{O_2}''' 로 두면, 상기 수학식 3으로부터 하기 수학식 4가 도출될 수 있다.

[0043] [수학식 4]

[0044]
$$\frac{RT}{8F^2t} \int_{\ln P_{O_2}''}^{\ln P_{O_2}'} \sigma_{i,C} t_{e,C} d \ln P_{O_2} = \frac{RT}{8F^2(1-t)} \int_{\ln P_{O_2}''}^{\ln P_{O_2}'} \sigma_{i,C} t_{e,C} d \ln P_{O_2}$$

[0045] 상기 수학식 4에서 $\ln(P_{O_2}/P_{O_2}^*)$ 을 x 로 두고 정리하면, 하기 수학식 5가 도출될 수 있다. 상기 $P_{O_2}^*$ 는 전자에 의한 전자전도도와 정공에 의한 전자전도도가 같아지는 산소분압을 나타낸다.

[0046] [수학식 5]

[0047]
$$\frac{L_Z}{L_C} = \frac{1-t}{t} = \frac{\sigma_{i,Z} \left[x - \frac{4\sigma_{i,Z}}{\sqrt{\sigma_{i,Z}^2 - \sigma_{el,m,Z}^2}} \ln \left(\frac{\sigma_{el,m,Z} e^{\frac{x}{4}} + \sigma_{i,Z} - \sqrt{\sigma_{i,Z}^2 - \sigma_{el,m,Z}^2}}{\sigma_{el,m,Z} e^{\frac{x}{4}} + \sigma_{i,Z} + \sqrt{\sigma_{i,Z}^2 - \sigma_{el,m,Z}^2}} \right) \right]_{x''}^{x'}}{\sigma_{i,C} \left[x - \frac{4\sigma_{i,C}}{\sqrt{\sigma_{i,C}^2 - \sigma_{el,m,C}^2}} \ln \left(\frac{\sigma_{el,m,C} e^{\frac{x}{4}} + \sigma_{i,C} - \sqrt{\sigma_{i,C}^2 - \sigma_{el,m,C}^2}}{\sigma_{el,m,C} e^{\frac{x}{4}} + \sigma_{i,C} + \sqrt{\sigma_{i,C}^2 - \sigma_{el,m,C}^2}} \right) \right]_{x''}^{x'}}$$

[0048] 상기 수학식 5에서 아래첨자 C는 GDC를, Z는 YSZ를 나타내고, $\sigma_{el,m}$ 은 $P_{O_2}^*$ 에서의 전자 또는 정공에 의한 전자 전도도를 나타낸다.

[0049] 도 5는 YSZ막 대 GDC막의 두께 비에 따른 계면에서의 산소분압을 나타낸다.

[0050] 도 5를 참조하면, 상기 수학식 3 내지 5로부터 800, 900, 및 1000℃에서 YSZ막 대 GDC막의 두께 비(L_Z/L_C)에 따른 계면에서의 산소분압이 계산될 수 있다.

[0051] 도 5를 이용하여 YSZ막 대 GDC막의 두께 비(L_Z/L_C)에 따른 이중 전해질막의 평균 이온나름수($t_{ion}^{bilayer}$)를 계산할 수 있으며, 하기 수학식 6으로 나타낼 수 있다.

[0052] [수학식 6]

[0053]
$$t_{ion}^{bilayer} = \frac{\frac{RT}{4F} \left(\int_{\ln P_{O_2}''}^{\ln P_{O_2}'} t_{ion}^{GDC} d \ln P_{O_2} + \int_{\ln P_{O_2}''}^{\ln P_{O_2}'} t_{ion}^{YSZ} d \ln P_{O_2} \right)}{OCV^{ideal}}$$

 wherein $OCV^{ideal} = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{O_2}''}{P_{O_2}'} \right)$

[0054] 도 6a 내지 도 6c는 상기 수학식 6에 의해 계산된 평균 이온나름수를 나타낸다. 도 6a는 800℃에서 YSZ막 대 GDC막의 두께 비에 따른 이중 전해질막의 평균 이온나름수를 나타내고, 도 6b는 900℃에서 YSZ막 대 GDC막의 두께 비에 따른 이중 전해질막의 평균 이온나름수를 나타내며, 도 6c는 1000℃에서 YSZ막 대 GDC막의 두께 비에

다른 이중 전해질막의 평균 이온나름수를 나타낸다.

[0055] 도 6a 내지 도 6c를 참조하면, GDC막 위에 GDC막 두께의 1/1000정도의 두께를 갖는 치밀한 YSZ막을 코팅하는 경우 800℃에서 이중 전해질막의 평균 이온나름수가 약 0.99로 나타난다. GDC 단일막의 경우 평균 이온나름수가 0.72인 것과 비교하면 열린 회로 기전력이 35% 이상 향상됨을 알 수 있다. 또, 900℃와 1000℃에서는 이중 전해질막의 평균 이온나름수가 각각 0.96과 0.90으로 GDC 단일막의 평균 이온나름수와 비교하여 열린 회로 기전력이 각각 48%, 61% 향상 될 수 있다.

[0056] 이중 전해질막은 전기적으로 GDC막과 YSZ막의 직렬회로로서 이온저항은 직렬연결이고 전도도는 저항의 역에 비례하므로 이중 전해질막의 평균 이온전도도($\sigma_i^{bilayer}$)는 하기 수학적 식 7로 나타낼 수 있다.

[0057] [수학적 식 7]

$$\sigma_i^{bilayer} = (L_Z + L_G) \left(\frac{L_Z}{\sigma_i^{YSZ}} + \frac{L_G}{\sigma_i^{GDC}} \right)^{-1}$$

[0058]

[0059] 도 7a 내지 도 7c는 상기 수학적 식 7에 의해 계산된 평균 이온전도도를 나타낸다. 도 7a는 800℃에서 YSZ막 대 GDC막의 두께 비에 따른 이중 전해질막의 평균 이온전도도를 나타내고, 도 7b는 900℃에서 YSZ막 대 GDC막의 두께 비에 따른 이중 전해질막의 평균 이온전도도를 나타내며, 도 7c는 1000℃에서 YSZ막 대 GDC막의 두께 비에 따른 이중 전해질막의 평균 이온전도도를 나타낸다.

[0060] 도 7a 내지 도 7c를 참조하면, GDC막 위에 GDC막 두께의 1/1000정도의 두께를 갖는 치밀한 YSZ막을 코팅하는 경우 이중 전해질막의 평균 이온전도도는 GDC 단일막의 평균 이온전도도에 비하여 1% 이하로 감소함을 알 수 있다.

[0061] 상기와 같이, 공기극 쪽의 GDC막 위에 매우 얇고 치밀한 YSZ막을 코팅하는 경우(예를 들어, $L_z/L_c=1/1000$), GDC 단일막에 비하여 전자전도도가 크게 억제되어 열린 회로 기전력이 크게 향상되고, 이온전도도는 1% 이하로 감소하므로, 이중 전해질막을 포함하는 전해질의 성능이 크게 향상됨을 알 수 있다.

[0062] < 고체산화물 연료전지의 제조 >

[0063] 다시 도 1을 참조하면, 음극(10) 위에 제1 전해질막(20), 제2 전해질막(30), 및 양극(40)이 형성된다.

[0064] 음극(10)은 박막 형성 공정, 예를 들어 PLD(Pulsed Laser Deposition)법, 스크린 프린트(screen print)법, 스핀 코팅(spin coating)법, 딥 코팅(dip coating)법에 의해 형성될 수 있다. 음극(10)은 Ni-Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}, Ni-Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2} 등의 물질로 다공성 구조를 갖도록 형성될 수 있다.

[0065] 제1 전해질막(20)은 박막 형성 공정, 예를 들어 PLD(Pulsed Laser Deposition)법, 스크린 프린트(screen print)법, 스핀 코팅(spin coating)법, 딥 코팅(dip coating)법에 의해 형성될 수 있다. 제1 전해질막(20)은 세리아계 전해질막으로 치밀한 구조를 갖도록 형성될 수 있다. 상기 세리아계 전해질막은 Ce_{1-x}M¹_xO_{2-x/2}의 화학식을 가질 수 있고, 상기 화학식에서, M¹은 Gd, Sm, Tb, 또는 Y일 수 있다. 제1 전해질막(20)은 GDC(Gd-Doped Ceria), SDC(Sm-Doped Ceria), 및 YDB(Y-Doped Bismuth oxide) 중에서 선택된 하나 이상으로 형성될 수 있다.

[0066] 제2 전해질막(30)은 박막 형성 공정, 예를 들어 PLD(Pulsed Laser Deposition)법, 스크린 프린트(screen print)법, 스핀 코팅(spin coating)법, 딥 코팅(dip coating)법에 의해 형성될 수 있다. 제2 전해질막(30)은 지르코니아계 전해질막으로 치밀한 구조를 갖도록 형성될 수 있다. 상기 지르코니아계 전해질막은 Zr_{1-x}M²_xO_{2-x/2}의 화학식을 가질 수 있으며, 상기 화학식에서 M²는 Y 또는 Sc일 수 있다. 제2 전해질막(30)은 YSZ(Yttria

Stablized Zirconia)로 형성될 수 있다.

[0067] 제2 전해질막(30)은 제1 전해질막(20)보다 얇게 형성된다. 제1 전해질막(20) 대 제2 전해질막(30)의 두께 비(Lz/Lc)는 제1 및 제2 전해질막들(20, 30)의 평균 이온나름수와 평균 이온전도도에 의해 결정될 수 있다. 제1 전해질막(20) 대 상기 제2 전해질막(30)의 두께 비(Lz/Lc)의 하한은 상기 평균 이온나름수에 의해 결정될 수 있고, 바람직하게 상기 평균 이온나름수는 0.9 이상일 수 있다. 두께 비(Lz/Lc)의 상한은 상기 평균 이온나름수에 의해 결정될 수 있고, 바람직하게 상기 평균 이온전도도는 제1 전해질막(20)의 이온전도도의 90% 이상일 수 있다. 상기 두께 비(Lz/Lc)는 800 ~ 1000°C에서 $1:8.6 \times 10^{-5} \sim 1:0.22$ 일 수 있다. 예를 들어, 상기 두께 비는, 800°C에서 $1:8.6 \times 10^{-5} \sim 1:9.5 \times 10^{-2}$ 이고, 900°C에서 $1:3.0 \times 10^{-4} \sim 1:0.14$ 이며, 1000°C에서 $1:1.0 \times 10^{-3} \sim 1:0.22$ 일 수 있다. 바람직하게, 상기 두께 비는 $1:1.0 \times 10^{-3}$ 일 수 있다.

[0068] 양극(40)은 박막 형성 공정, 예를 들어 PLD(Pulsed Laser Deposition)법, 스크린 프린트(screen print)법, 스펀 코팅(spin coating)법, 딥 코팅(dip coating)법에 의해 형성될 수 있다. 양극(10)은 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ 등의 물질로 다공성 구조를 갖도록 형성될 수 있다.

[0069] **이중 전해질막의 제조예**

[0070] 약 1mm의 GDC막 위에 PLD법을 이용하여 약 1 μ m의 YSZ막을 증착시켰다. 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이중 전해질막의 XRD(X-Ray Diffraction)를 나타내고, 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이중 전해질막의 SEM(Scanning Electron Microscopy) 사진을 나타낸다.

[0071] **이중 전해질막의 이온전도도 측정**

[0072] 상기 이중 전해질막의 이온전도도를 세미-4 프로브 임피던스 스펙트로스코피를 이용하여 측정하였다.
 [0073] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이중 전해질막의 산소 분압에 따른 이온전도도를 나타낸다.
 [0074] 도 10을 참조하면, 이중 전해질막의 이온전도도는 GDC 단일막의 이온전도도와 비슷한 값을 나타낸다.

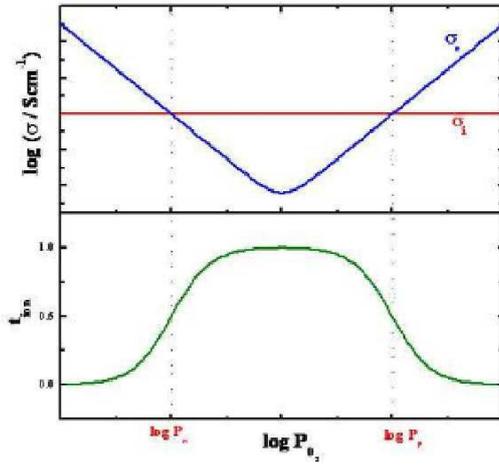
[0075] **이중 전해질막의 전자전도도 측정**

[0076] 상기 이중 전해질막의 전자전도도를 헵-와그너(Hebb-Wagner) 분극법을 이용하여 측정하였다.
 [0077] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이중 전해질막, GDC 단일막, 및 YSZ 단일막의 산소 분압에 따른 전자전도도를 나타낸다.
 [0078] 도 11을 참조하면, 이중 전해질막의 전자전도도는 GDC 단일막의 전자전도도보다 약 10배에서 100배 정도 작은 값을 나타낸다.

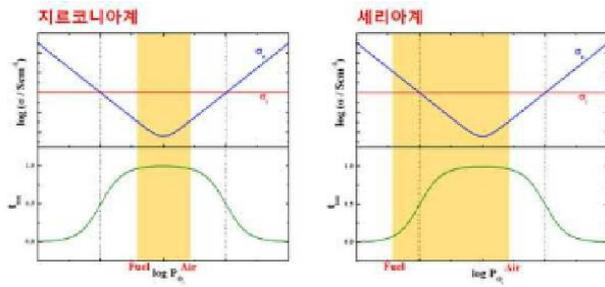
[0079] **전해질 영역 결정**

[0080] 도 12는 전자전도도와 이온전도도가 같아지는 산소 분압(Pn)을 결정하는 방법을 나타낸다. 상기 Pn 값이 작을수록 전해질 영역이 넓은 것으로 이해할 수 있다.
 [0081] 도 13 및 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이중 전해질막과 GDC 단일막, YSZ 단일막의 전해질 영역을 비교한 것을 나타낸다.
 [0082] 도 13을 참조하면, 이중 전해질막의 Pn은 GDC 단일막의 Pn보다 작고 YSZ 단일막의 Pn보다 큼을 알 수 있다.
 [0083] 도 14를 참조하면, GDC의 Pn은 일반적인 고체산화물 연료전지 연료의 산소분압(보라색 실선)보다 높으므로 열린 회로 기전력의 크기는 이온나름수가 1인 네른스트 기전력(Nernst voltage)보다 작게 나타난다. 그러나, 이중 전해질막(GDC/YSZ Bilayer)의 Pn은 일반적인 고체산화물 연료전지 연료의 산소분압보다 낮으므로 이중 전해질막의 열린 회로 기전력은 이론적인 네른스트 기전력의 값을 나타낸다.

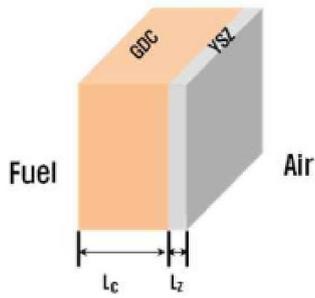
도면2



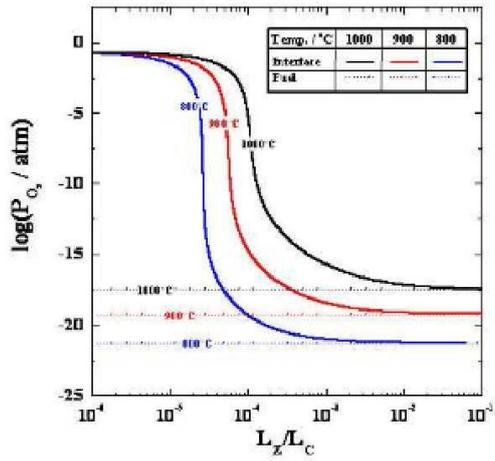
도면3



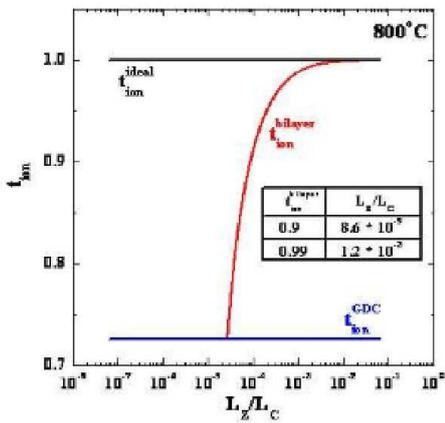
도면4



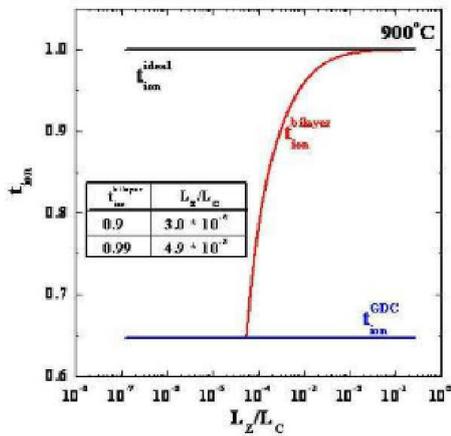
도면5



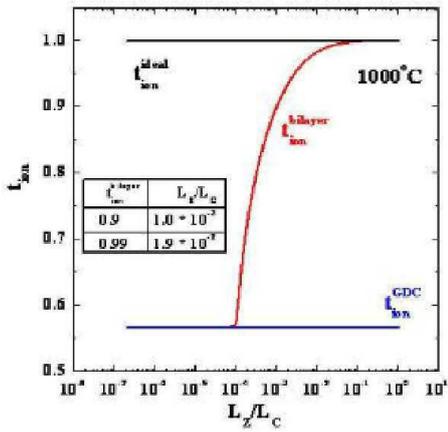
도면6a



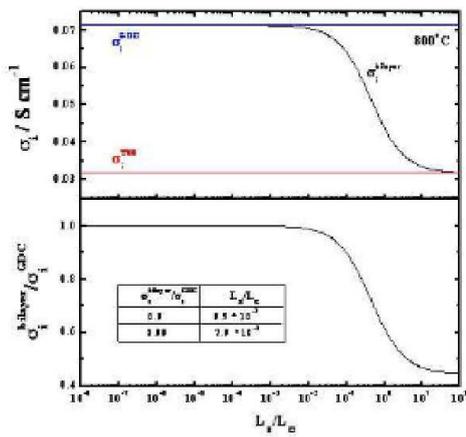
도면6b



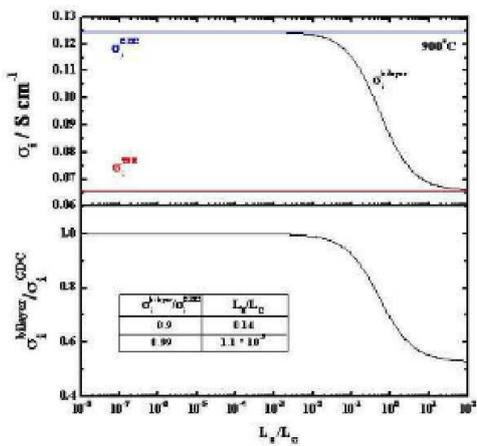
도면6c



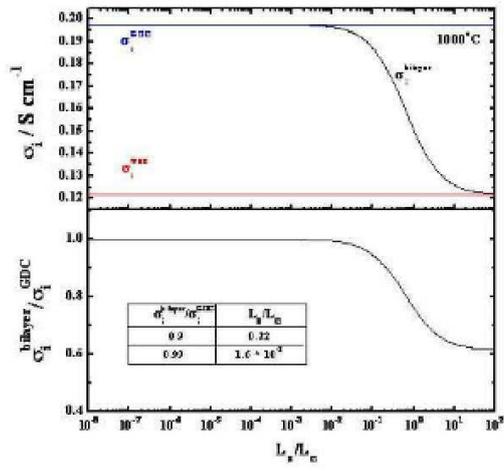
도면7a



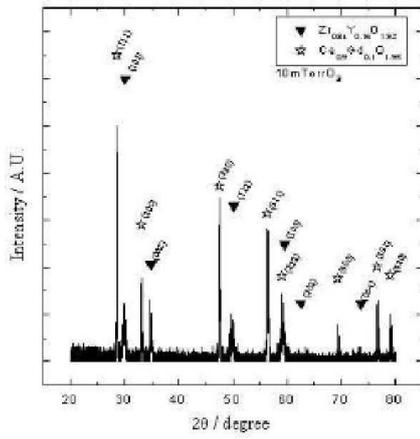
도면7b



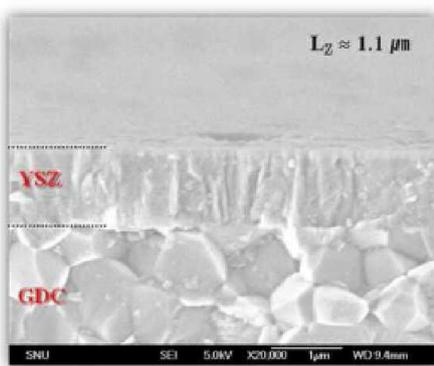
도면7c



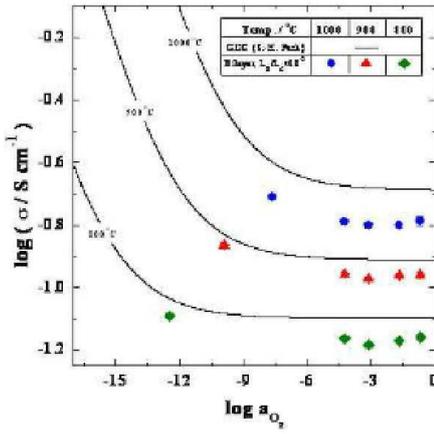
도면8



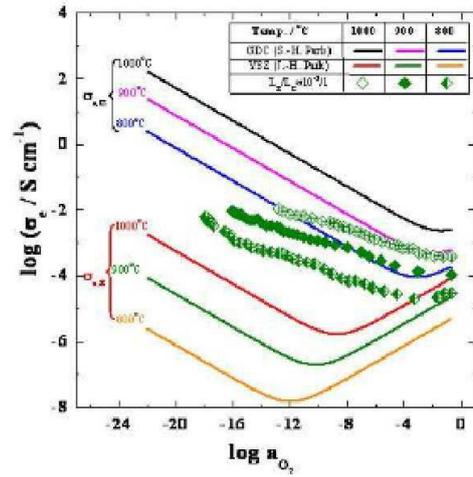
도면9



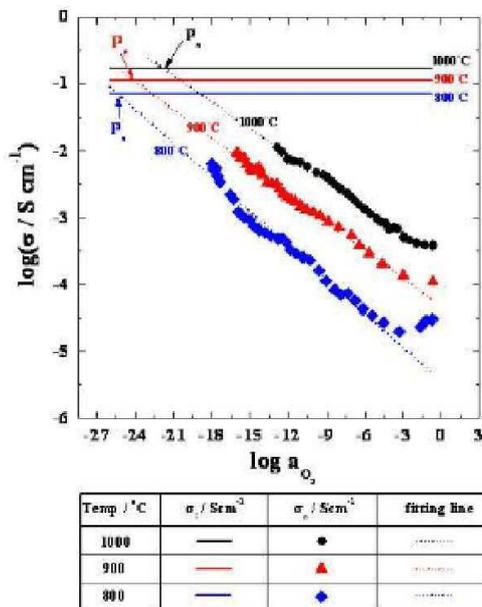
도면10



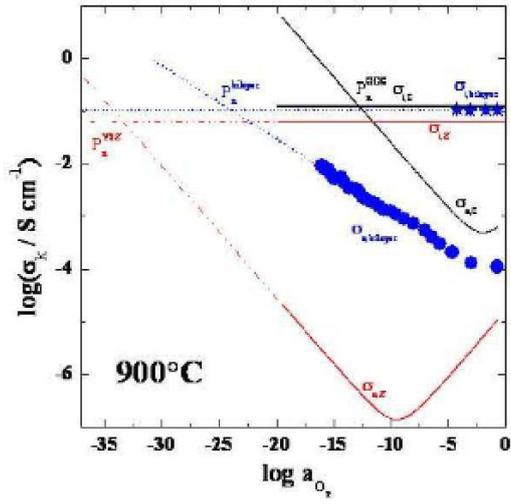
도면11



도면12



도면13



도면14

