	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2013-0022828 (43) 공개일자 2013년03월07일
<hr/>		
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 8/12 (2006.01) H01M 8/02 (2006.01) H01B 1/08 (2006.01)	(71) 출원인 연세대학교 산학협력단 서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 (신촌동)	
(21) 출원번호 10-2011-0085773	(72) 발명자 설용건 서울특별시 서대문구 북가좌동 431 한양아파트 5-904	
(22) 출원일자 2011년08월26일 심사청구일자 2011년08월26일	민성환 서울특별시 서대문구 연희로5길 54-12, 205호 (연희동) (뒷면에 계속)	
	(74) 대리인 특허법인다나	

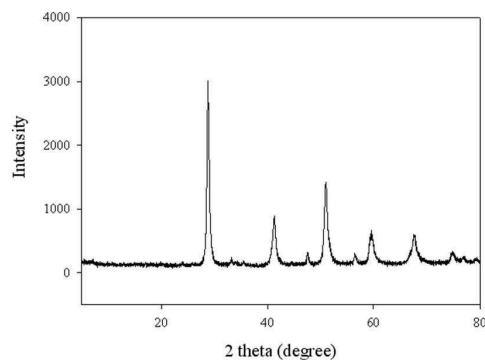
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 고체산화물 연료전지 전해질용 수소이온 전도체 및 이를 포함하는 고체산화물 연료전지

(57) 요약

본 발명은 고체산화물 연료전지 전해질용 수소이온 전도체 및 이를 포함하는 고체산화물 연료전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 새로운 고체산화물 연료전지 전해질용 수소이온 전도체를 제조하고 이를 적용시켜 중저온에서 우수한 출력 특성을 가지는 고체산화물 연료전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

송락현

대전광역시 서구 둔산로 155, 크로바아파트 107동
1303호 (둔산동)

유광현

경기도 고양시 일산서구 강선로 141, 1606동 1904
호 (일산동, 후곡마을)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009-8-1364

부처명 신에너지연구부

연구사업명 저온 고출력 연료극지지 평판형 SOFC 셀의 산업화 원천 기술 개발

연구과제명 복합 무기수소이온 전도체 개발 및 저온 고체산화물 연료전지 응용

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2008.10.01 ~ 2011.07.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-7-0015

부처명 화공생명공학과

연구사업명 에너지인력양성사업

연구과제명 신에너지 전지 융합기술 고급트랙

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2010.11.01 ~ 2015.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

페롭스카이트구조인 BaCeO_3 로 제조하는 고체산화물 연료전지 전해질용 수소이온 전도체에 있어서,
상기 Ce의 일부가 Zr와 Y로 치환되어 제조된 고체산화물 연료전지 전해질용 수소이온 전도체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
Zr, Ce 및 Y가 0.1 내지 3 : 6 내지 8 : 1 내지 3 의 몰비인 고체산화물 연료전지 전해질용 수소이온 전도체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 수소 이온 전도체는 $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2})_{3-6}$ 인 고체산화물 연료전지 전해질용 수소이온 전도체.

청구항 4

제 1 항의 수소 이온 전도체를 포함하는 고체산화물 연료전지용 전해질 막.

청구항 5

연료극 지지체 상에 순차적으로 연료극 기능층, 전해질막 및 공기극이 형성된 고체산화물 연료전지에 있어서,
상기 전해질 막은 제 1 항의 수소 이온 전도체를 포함하는 고체산화물 연료전지.

청구항 6

제 5 항에 있어서,
튜브형(tubular)인 고체산화물 연료전지.

청구항 7

제 5 항에 있어서,
상기 연료극 지지체는 전이금속과 제 1 항의 수소 이온 전도체를 포함하여 형성된 고체산화물 연료 전지.

청구항 8

제 6 항에 있어서,
상기 전이금속은 니켈, 구리, 코발트, 철 및 크롬으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 고체산화물 연료 전지.

청구항 9

제 5 항에 있어서,

상기 연료극 지지체는 전이금속과 제 1 항의 수소 이온 전도체가 55 내지 65 : 35 내지 45의 부피비로 형성된 고체산화물 연료 전지.

청구항 10

제 5 항에 있어서,

상기 연료극 기능층은 전이금속, 입자크기가 500 내지 900 nm인 제 1 항의 수소 이온 전도체 및 입자크기가 100 내지 150 nm 인 제 1 항의 수소 이온 전도체가 30 내지 50 : 20 내지 40 : 20 내지 40의 부피비로 형성된 고체산화물 연료 전지.

청구항 11

제 5 항에 있어서,

상기 전해질 막의 두께는 5 내지 25 μm 인 고체산화물 연료 전지.

청구항 12

제 5 항에 있어서,

상기 연료극 지지체의 기공율은 20 내지 50%인 고체산화물 연료 전지.

청구항 13

제 5 항에 있어서,

상기 공기극은 튜브형의 전해질 막 중앙 부분에 둘러싸여 형성된 고체산화물 연료 전지.

청구항 14

제 5 항에 있어서,

상기 공기극은 수소이온 전도체와 전자전도성 산화물이 40 내지 60 : 60 내지 40의 중량비로 형성된 고체산화물 연료 전지.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 전자전도성 산화물은 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$, PrBaCuFeO_5 , $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$, $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CoO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$, $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{CoO}_3$ 및 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ 로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 고체산화물 연료 전지.

청구항 16

제 5 항에 있어서,

외경이 3 내지 30 mm이고, 내경이 1 내지 27 mm인 튜브형의 고체산화물 연료 전지.

청구항 17

제 5 항에 있어서,

하기 일반식 1을 만족하는 고체산화물 연료 전지:

[일반식 1]

$$X \geq 0.2$$

상기 X는 700 ℃의 온도 및 0.6 A/cm²의 전류밀도에서의 출력(W/cm²)을 나타낸다.

청구항 18

바륨 전구체, 이트륨 전구체, 세륨 전구체 및 지르코늄 전구체를 초순수에 용해시켜 금속염 수용액을 제조하는 단계;

상기 금속염 수용액과 침전제 수용액을 혼합하여 금속 수화물을 침전시키는 단계;

상기 침전된 금속 수화물에서 불순물을 제거하는 단계

를 포함하는 수소이온 전도체의 제조방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 침전제는 탄산 암모늄, 질산 암모늄, 염화 암모늄, 요소 및 우레아로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 수소이온 전도체의 제조방법.

청구항 20

제 1 항에 따른 수소이온 전도체를 포함하는 슬러리로 전해질 막을 형성하는 단계를 포함하는 고체산화물 연료 전지의 제조방법.

청구항 21

제 1 항에 따른 수소이온 전도체 및 전이금속 산화물을 포함하는 연료극 페이스트를 제조하는 단계;

상기 페이스트를 압출 성형 후 열처리하여 연료극 지지체를 제작하는 단계;

상기 연료체 지지체 상에 입자 크기가 다른 제 1 항의 수소이온 전도체 및 전이금속 산화물을 포함하는 슬러리를 코팅 및 열처리하여 연료극 기능층을 형성시키는 단계;

상기 연료극 기능층 상에 제 1 항의 수소이온 전도체를 포함하는 슬러리를 진공 코팅 및 열처리하여 전해질 막을 형성시키는 단계; 및

상기 전해질 막의 중앙 부위 상에 제 1 항의 수소이온 전도체와 전자전도성 산화물을 포함하는 슬러리를 코팅 및 열처리하여 공기극을 형성시키는 단계

포함하는 고체산화물 연료전지의 제조방법.

청구항 22

제 21 항에 있어서,

상기 연료극 지지체가 튜브형인 고체산화물 연료전지의 제조방법

청구항 23

제 21 항에 있어서,

상기 연료극 기능층은 침지 인상법으로 코팅하는 고체산화물 연료전지의 제조방법.

청구항 24

제 21 항에 있어서,

상기 공기극은 침지 인상법으로 코팅하는 고체산화물 연료전지의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 고체산화물 연료전지 전해질용 수소이온 전도체 및 이를 포함하는 고체산화물 연료전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 화석에너지의 고갈과 대기오염의 문제점을 극복하기 위한 여러 방법이 대두되면서 그 대안으로 연료전지의 중요성이 강조되고 있다. 연료전지는 연료의 산화에 의해 생기는 화학에너지를 직접적으로 전기에너지로 변환시키는 발전장치이며 고효율, 무공해, 무소음, 다양한 연료 사용의 장점을 가지고 있어 미국, 일본, 독일 등 세계 여러 선진국가에서 기술개발이 활발히 진행되고 있다.

[0003] 연료전지는 전해질 종류에 의한 작동온도와 용도에 따라 다르며, 온도에 따라 600 ℃ 이상 고온형에는 고체 산화물형 연료전지(Solid oxide fuel cell, SOFC), 용융 탄산염형 연료전지(molten carbonate fuel cell, MCFC)가 있고 200 ℃ 이하 저온형에는 알칼리형 연료전지(alkaline fuel cell, AFC), 인산형 연료전지(phosphoric acid fuel cell, PAFC), 고분자 전해질 막 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)가 있다.

[0004] 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell; SOFC)는 화석연료를 전지에너지로 변환시키는 과정에서 기존방식에 비해 NO_x , SO_x 또는 CO_2 같은 공해 물질 배출이 거의 없어 친환경적인 차세대 전력 공급 장치로서 주목받고 있다.

[0005] 상기 고체산화물 연료전지는 600 ~ 1000 ℃의 고온에서 작동하므로 연료전지 중 가장 전력 변환 효율이 높으며, 고가의 백금 등의 귀금속 원료를 전극으로 사용하지 않는 이점이 있다. 또한, 연료개질기를 필요로 하지 않으며, 폐열을 이용한 열 회수 및 복합발전이 가능하여 시스템의 효율을 증대시킬 수 있는 이점이 있다.

[0006] 이 같은 고체산화물 연료전지는 튜브형(tubular)과 평판형의 두 가지 형태로 구분되는데, 이들 중 튜브형이 평판형에 비하여 전력밀도는 다소 떨어지나 스택 시스템 전체의 전력밀도는 비슷한 것으로 알려지고 있으며, 튜브형은 스택을 구성하는 셀 간의 밀봉이 용이하고, 열 저항성이 높다는 장점에 기인하여 스택의 기계적 강도가 높아 대면적 제조가 가능하여 상용화를 위한 기술 연구가 활발히 진행 중에 있다.

[0007] 과거 미국, 일본 등 선진국에서 SOFC의 상용화를 위해 많은 연구가 이루어져 왔으나, 800 ℃ 이상의 고온 작동으로 인한 재료의 균열, 구성 소재 간의 계면 반응 및 다공성 전극의 소결 등의 재료 열화와 금속 연결재의 고

온 산화 및 재료 상호반응으로 인하여 장시간 사용에 어려운 점이 많다. 따라서, 최근 연구는 SOFC의 작동 온도를 800 °C 이하로 낮추어 재료의 열화를 막고 궁극적으로 장기 구동에 대한 안정성을 확보하면서 저가의 금속 연결재를 안정적으로 사용하여 상용화에 다가설 수 있는 경제성을 확보하는데 주력하고 있다.

[0008] SOFC는 공기전극, 연료전극 및 전해질로 구성되어 있고, SOFC의 구성 요소 중에서 전해질은 SOFC의 출력과 사용 온도를 좌우하는 가장 중요한 핵심 소재이다. 잘 알려진 8몰% 이트리아 안정화된 지르코니아($(Y_2O_3)_{0.08}$ -stabilized $(ZrO_2)_{0.92}$), 이하, 8YSZ)는 1000 °C에서 0.1 S/cm 정도의 높은 산소이온 전도도를 나타내며 우수한 화학적 안정성과 높은 기계적 강도를 보이고 있어 자동차 등의 배기가스 제어용 산소센서 재료뿐만 아니라 SOFC에서도 가장 일반적으로 사용되는 전해질 물질이다[비특허문헌 1].

[0009] 하지만, 8YSZ 전해질은 1000 °C에서 0.1 S/cm 정도의 높은 산소이온 전도도를 나타내지만 온도가 800 °C 이하로 낮아지면 이온전도도가 약 0.03 S/cm 이하 정도로 급격히 감소하여 이온전도저항이 너무 높아져 결국 전지의 출력이 상당히 낮아지게 된다.

[0010] 이러한 전해질의 특성 저하를 해결하기 위한 저온에서 사용이 가능한 대체 전해질 개발에 대한 연구가 일본, 유럽 및 미국 등에서 활발히 이루어져 왔다. 많은 연구의 결과로서 대체 전해질로서 유망한 물질들은 가돌리움(Gd) 또는 사마륨(Sm)이 첨가된 세리아(CeO_2), 란탄 및 갈륨을 기반으로 한 페롭스카이트계 화합물(예: $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_3$) 및 8~12몰% 스칸디아를 안정화제로 이용한 지르코니아계 전해질 ($(Sc_2O_3)_x(ZrO_2)_{1-x}$) 등이 있다[비특허문헌 2].

[0011] 이러한 소재들은 모두 기존의 8YSZ 전해질보다는 높은 산소 이온 전도성을 보이고 있으나, 기본적으로 산소의 이온반경이 크기 때문에 이온이 전달되기 위해서는 높은 에너지가 필요하다. 그러므로, 페롭스카이트 구조를 갖는 고체산화물 중 수소이온 전도성을 갖는 $BaCeO_3$ 및 $SrCeO_3$ 등 세륨이 팔면체자리에 채워진 경우 상대적으로 낮은 온도에서 높은 수소이온(proton) 전도성을 가지며, 수소이온 전도체를 연료전지 전해질에 적용하면 연료전지의 작동온도를 낮추는 동시에 배출되는 수증기가 공기극 쪽에서 발생한다는 점에서 연료인 수소를 재활용할 수 있다는 이점이 있다.

[0012] 이에 따라, 본 발명에서는 산소이온 대신 이온반경이 작은 수소이온 전도성(proton conduction)을 갖는 고체산화물을 전해질로 이용하여 셀을 구성하고, 스택을 구성할 경우 밀봉이 용이하고 대면적 제조가 가능하여 상용화할 수 있는 튜브형 고체산화물 연료전지의 개발이 요구된다.

[0013] 특허문헌 1은 페롭스카이트 구조인 $BaCeO_3$ 의 Ce원소를 일부 Al과 Yb로 치환시켜 튜브형 고체산화물 연료전지의 수소 전도체에 적용한 기술에 관한 것으로서, 프로톤 수송율을 향상되었으나, 출력 특성에서는 기대만큼의 우수한 성능을 보이지 못하였다.

[0014] 또한, 비특허문헌 3은 Ni-BZCYb(연료극)/BZCYb(전해질)/BZCYb-SSC(공기극)의 SOFC에 관한 것이고, 비특허문헌 4는 Ni-BZCYb(연료극)/BZCYb(전해질)/BZCYb-LSCF(공기극)의 SOFC에 관한 것으로, 상기 기술들은 셀 크기가 마이크로 사이즈이며 전해질 두께가 약 20 내지 30 μm 정도이며 전해질의 성분에서 Y 대신해서 Yb이 더 첨가된 물질이나, 상기 기술들은 셀 크기가 마이크로 사이즈임에도 불구하고, 전해질 막이 두꺼워 연료의 크로스 오버(cross over) 현상이 일어나는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0015] (특허문헌 0001) 국내 특허 공개 제2010-0089696호

비특허문헌

[0016] (비특허문헌 0001) Recent anode advances in solid oxide fuel cells, Journal of Power Sources 171, 2, 247-260 (2007)

(비특허문헌 0002) Advanced anodes for high-temperature fuel cells, Nature materials 3, 17-27 (2004)

(비특허문헌 0003) Micro-tubular solid oxide fuel cells with graded anodes fabricated with a phase inversion method, Journal of Power Sources, 196, 962-967 (2011)

(비특허문헌 0004) Fabrication and characterization of anode-supported micro-tubular solid oxide fuel cell based on $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{b}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte, Journal of Power Sources, 196, 688-691 (2011)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0017] 이에, 본 발명자들은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 연구한 결과, 새로운 수소이온 전도체를 제조하고, 이를 이용하여 치밀화된 전해질막을 제조함으로써 중저온에서 고출력을 나타내며, 대면적화할 수 있는 고체산화물 연료전지를 개발하게 되었다.
- [0018] 따라서, 본 발명은 중저온에서 고출력을 나타내며, 대면적화할 수 있는 고체산화물 연료전지 전해질용 수소이온 전도체를 제공하는데 그 목적이 있다.
- [0019] 또한, 본 발명은 상기 수소이온 전도체를 이용한 고체산화물 연료전지의 전해질막 및 이를 포함하는 고체산화물 연료전지를 제공하는데 다른 목적이 있다.
- [0020] 또한, 본 발명은 상기 수소이온 전도체를 이용한 고체산화물 연료전지의 제조방법을 제공하는데 또 다른 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0021] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 수단으로서,
- [0022] 페로프스카이트구조인 BaCeO_3 로 제조하는 고체산화물 연료전지 전해질용 수소이온 전도체에 있어서,
- [0023] 상기 Ce의 일부가 Zr와 Y로 치환되어 제조된 고체산화물 연료전지 전해질용 수소이온 전도체 및 이의 제조방법을 제공한다.
- [0024] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 다른 수단으로서, 상기 수소이온 전도체를 이용한 고체산화물 연료전지용 전해질 막 및 이를 포함하는 고체산화물 연료전지를 제공한다.
- [0025] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 또 다른 수단으로서,
- [0026] 상기 수소이온 전도체를 포함하는 슬러리로 전해질 막을 형성하는 단계를 포함하는 고체산화물 연료전지의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0027] 상기 과제를 해결하기 위한 수단으로서, 본 발명은
- [0028] 페로프스카이트구조인 BaCeO_3 로 제조하는 고체산화물 연료전지 전해질용 수소이온 전도체에 있어서,

- [0029] 상기 Ce의 일부가 Zr와 Y로 치환되어 제조된 고체산화물 연료전지 전해질용 수소이온 전도체 및 이의 제조방법을 제공한다.
- [0030] 상기 과제를 해결하기 위한 다른 수단으로서, 본 발명은
- [0031] 상기 수소이온 전도체를 이용한 고체산화물 연료전지용 전해질 막 및 이를 포함하는 고체산화물 연료전지를 제공한다.
- [0032] 상기 과제를 해결하기 위한 또 다른 수단으로서, 본 발명은
- [0033] 상기 수소이온 전도체를 포함하는 슬러리로 전해질 막을 형성하는 단계를 포함하는 고체산화물 연료전지의 제조방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지 전해질용 수소이온 전도체의 구조를 확인한 것이다.
- 도 2는 본 발명에서 고체산화물 연료전지의 단위전지를 제조하는 공정에 대한 모식도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 튜브형 고체산화물 연료전지의 구조도 및 단면도를 나타낸 것이다.
- 도 4는 전해질의 열처리 온도에서의 연료극의 기공 사이즈(a) 및 기공율(b)을 보여주는 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 튜브형 고체산화물 연료전지의 단면 SEM 사진(a), 전해질의 치밀함을 보여주는 단면 SEM 사진(b)과 표면 SEM 사진(c)이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 튜브형 고체산화물 연료전지를 제조 후 출력 성능 측정한 전류-전압 곡선을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 본 발명은 페로프스카이트구조인 $BaCeO_3$ 로 제조하는 고체산화물 연료전지 전해질용 수소이온 전도체에 있어서, 상기 Ce의 일부가 Zr와 Y로 치환되어 제조된 고체산화물 연료전지 전해질용 수소이온 전도체에 관한 것이다.
- [0036] 본 발명에서, 상기 Zr, Ce 및 Y가 0.1 내지 3 : 6 내지 8 : 1 내지 3의 몰비인 고체산화물 연료전지 전해질용 수소이온 전도체가 바람직하다..
- [0037] 특히, 본 발명의 실시예에서는 $Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})_{3-8}$ 를 제조하여 사용하였다.
- [0038] 본 발명의 수소 이온 전도체의 제조방법은 다음과 같다.
- [0039] 본 발명에서는 수열합성법을 이용하여 수소이온 전도체를 제조하였으며, 구체적으로는 먼저, 바륨 전구체, 이트륨 전구체, 세륨 전구체 및 지르코늄 전구체를 초순수에 용해시켜 금속염 수용액을 제조한다.
- [0040] 상기 바륨 전구체로는 바륨 질산염, 탄산 바륨, 염화 바륨 등이 바람직하나, 이에 제한되지 않는다. 상기 이트륨 전구체로는 이트륨 질산염, 탄산 이트륨, 염화 이트륨 등이 바람직하나, 이에 제한되지 않는다. 상기 세륨 전구체로는 세륨 질산염, 탄산 세륨, 염화 세륨 등이 바람직하나, 이에 제한되지 않는다. 상기 지르코늄 전구체로는 지르코늄 옥시클로라이드, 탄산 지르코늄 등이 바람직하나, 이에 제한되지 않는다. 이때, $BaO : CeO_2 : ZrO_2 : Y_2O_3$ 의 몰비가 1 : 0.6 내지 8 : 1 내지 3 : 1 내지 3인 것이 바람직하다.
- [0041] 다음 단계는 상기 금속염 수용액과 침전제 수용액을 혼합하여 금속 수화물을 침전시킨다. 상기 침전제는 암모늄 이온, 수산화 이온과 금속 이온이 반응하여 금속 산화물을 침전물로 생성시킬 수 있는 것이라면 모두 가능하며, 바람직하게는 탄산 암모늄 질산 암모늄, 염화 암모늄, 요소 및 우레아 등이 적합하다.

- [0042] 마지막으로 상기 침전된 금속 수화물에서 불순물을 세척하여 제거함으로써 수소 이온 전도체를 제조한다.
- [0043] 본 발명은 또한, 상기 수소이온 전도체를 포함하는 고체산화물 연료전지용 전해질 막을 포함한다.
- [0044] 본 발명은 또한, 연료극 지지체 상에 순차적으로 연료극 기능층, 전해질막 및 공기극이 형성된 고체산화물 연료전지에 있어서, 상기 전해질 막은 상기 수소 이온 전도체를 포함하는 고체산화물 연료전지에 관한 것이다.
- [0045] 본 발명의 연료전지는 튜브형(tubular)이 바람직하며, 외경이 3 내지 30 mm이고, 내경이 1 내지 27 mm인 튜브형이 보다 바람직하다.
- [0046] 이하, 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지의 각 구성요소에 대해 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0047] 연료극 지지체
- [0048] 본 발명의 연료극 지지형 고체산화물 연료전지에서 연료극 지지체는 다층구조 단전지의 지지체 역할을 해야 하기에 기계적인 물성을 갖춰야 하며, 동시에 연료의 산화반응을 위한 전기 화학적인 물성을 만족시켜야 한다. 또한, 전기전도도나 기체투과도가 우수해야 한다.
- [0049] 연료극에서의 기계적인 물성은 지지체 자체의 강도는 물론 지지체 위에 올라가는 전해질 막과의 열팽창계수도 가능한 합치되는 범위이어야 제조 과정이나 동작시의 열 사이클 과정 중 결함 발생을 방지할 수 있다. 연료극은 단순한 전기를 뽑아내는 전달체로서의 역할뿐만 아니라 연료극에서의 연료의 산화반응을 가능케 하는 역할도 해야 하기에 단순 금속소재를 연료극으로 사용할 수 없다. 연료의 산화반응을 활성화시키기 위해서는 연료극에 활성이 높은 촉매성분이 포함되어야 함은 물론 활성 반응점의 농도 또한 연료극 내에 높게 유지되어야 한다. 또한, 연료극 지지체는 연료의 전기화학반응이 일어나는 반응점까지 연료를 원활하게 공급하고, 연료극에서 산화된 수소 이온은 전해질을 통해 공기극으로 가고 공기극에서 환원된 산소 이온과 반응하여 물을 생성하기 때문에 반응물이나 생성물의 이동이 용이한 통로로서의 기공을 포함하는 다공성 구조를 가져야 한다.
- [0050] 이와 같은 물성들을 동시에 만족시키기 위하여 연료극은, 이온 전도성 산화물과 전기 화학적 활성을 가지면서도 전자전도도가 우수한 금속 복합체를 주로 사용하는데 여기서 산화물과 금속의 복합체의 조성을 조절하여 기계적 강도와 열팽창계수를 맞추고, 아울러 서로 상반되는 물성인 전기전도도 및 가스투과도의 조합이 최적화가 되도록 조성을 조절하게 된다. 또한, 복합체의 기공율은 기계적인 물성과 가스투과도를 고려하여 결정하며, 연료의 활성반응점이 허용 기공을 범위에서 최대가 되도록 조절되어야 한다.
- [0051] 본 발명에서 바람직한 연료극 조성은 전이금속과 상기 수소 이온전도체를 포함하는 것으로, 전이금속은 연료에 대한 촉매 활성과 전자전도성을 가지며, 수소이온 전도체는 산화물로서 이온전도성을 가진다.
- [0052] 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 단전지 구성성분 중 지지체가 되는 연료극 기판은 요구조건에 따라 다음과 같이 조성이 결정된다. 연료극 지지체(및 후술하는 연료극 기능층)의 초기 구성은 바람직한 실시예로서 산화물 형태의 NiO와 이온전도성 산화물인 BZCY가 복합체를 이루게 되며, 단전지 운전 중 환원분위기 하에서 실제 연료극 형태인 Ni-BZCY 복합체가 된다.
- [0053] 본 발명에서 연료극 지지체의 원료 조성은 NiO 대 BZCY의 부피 비율이 70 내지 50 : 50 내지 30의 범위이며, 바람직하게는 65 내지 55 : 45 ~ 35이다. 이때, NiO가 너무 많으면 전해질에게 이온 전달하는 능력이 떨어진다. NiO가 너무 적으면 연료를 산화시키는 촉매로서 부족한 문제가 있다. BZCY와 NiO의 원료분말 평균 입경비는 10:1 ~ 5:1로 하였다. 이것은 최종 전지 제조 후에 연료극의 기공을 통해서 연료를 원활히 공급하기 위함이다.
- [0054] 단전지 지지체의 기계적 강도를 유지하기 위해서 산화물 성분인 BZCY의 부피 분율은 환원 후 금속 성분인 Ni 대비 최저 40% 에서 최대 70% 범위에서 조절할 수 있다. 이 경우 산화물 성분의 부피 분율이 늘어날수록 기계적 강도는 증가하게 되며 전해질층 간의 열팽창계수 값도 비슷해지게 된다. 바람직하게는 환원상태에서의 금속: 이온전도성 산화물의 부피 분율이 55 내지 65 : 35 내지 45 이다. 연료극이 가져야 하는 전기전도도값(작동 온도에서 100 S/cm 수준)을 확보하기 위해선 금속성분의 부피분율이 높을수록 유리하나 기계적 물성과열팽창 계수 문제로 Ni-BZCY 복합체에서 금속상의 부피 분율을 65% 이하로 하는 것이 좋다. 이때 가능한 금속상의 부피 분율을 낮게 가지고 가면서도 전기전도도를 유지할 수 있는 조성이어야만 바람직한 연료극 지지체의 열기계적 물성을 확보할 수 있으며 연료극 지지체로서 가져야 하는 전기전도도 값을 가지는 범위 내에서 최대 30%까지 낮게 할 수 있다.
- [0055] 상기 금속 성분은 Ni 이외에도 Cu, Co, Fe 등 촉매활성을 가진 전이금속이 사용될 수 있으며, 입경은 1 ~ 5 μ m

가 적당하며, 바람직하게는 전이금속 산화물 대 상기 미세분말의 평균입경비가 1 : 10 ~ 1 : 5이 되도록 한다.

[0056] 연료극 지지체는 원활한 연료 공급 이유로 기공율이 25 내지 50% 인 것이 바람직하다.

[0057] 연료극 기능층

[0058] 연료극 기능층은 본 발명의 연료전지 대부분의 반응면적을 차지하는 삼상계면(Three Phase Boundary)을 확장시키는 중요한 역할을 한다. 삼상계면이란, 연료극과 전해질 사이에 반응이 가장 활발하게 일어나는 영역을 말한다. 그렇기 때문에 이 삼상계면을 더욱 확장시키기 위해 연료극과 전해질 사이에 기능층을 코팅하는 것으로, 연료극과 전해질 사이의 반응 면적을 넓히기 위함이다.

[0059] 본 발명에서 연료극 기능층도 앞선 연료극 지지체와 마찬가지로 다공성 Ni-BZCY를 사용하나, 기능층의 특성에 맞도록 연료극 지지체와는 다른 조성을 가지게 된다.

[0060] 연료극 기능층은 상기 연료극 지지체와 달리 연료극에서의 기계적인 물성 향상에 주 목적이 있고, 이는 이온전도성 산화물의 입도 특성에 따라 연료극 기능층의 기계적 물성을 변화시킬 수 있다.

[0061] 본 발명에서는 이온전도성 산화물로서 평균입경비가 5 ~ 9 : 1 ~ 1.5인 조대 분말(core particle)과 미세 분말(nano particle)을 혼합하여 사용한다. 미세 분말만을 사용하는 경우 연료극 기능층의 기계적 강도는 높아지나 높은 부피 분율 조건에서 연료극 기능층의 소결수축률이 전해질 막에 비해 너무 커 연료극/전해질 동시소성 공정 중 결함이 발생된다. 반면 조대한 분말만을 사용하는 경우에는 연료극 기능층의 강도가 너무 낮아지며 필요 이상의 기공율을 발생시키는 문제가 생긴다. 따라서 소결도가 떨어지는 조대 분말과 소결도가 높은 미세 분말을 적절히 혼합하여 사용하는 경우 요구되는 기계적인 물성을 맞출 수 있게 된다. 본 발명에서는 이를 위해 조대 분말과 미세 분말과의 혼합비를 약 7:3 에서 약 5:5 범위에서 조절한다. 혼합비가 7:3에 가까워 지는 경우 연료극과 전해질의 동시 소성이 용이해 지며, 혼합비가 5:5에 가까워지는 경우 연료극 기능층의 수축율에 따라 두께를 15 내지 5 μm 까지 얇게 만드는데 용이하다. 연료극 기능층의 이온전도성 산화물의 조대 분말 대 미세분말의 바람직한 부피 분율은 55:45 ~ 45:55 이다.

[0062] 본 발명의 실시예에서 연료극 기능층은 두 종류의 BZCY 분말과 한 종류의 NiO 분말이 사용되는데 연료극 기능층 구성에 사용한 원료 분말의 평균입도는 다음과 같다.

[0063] BZCY 분말은 각각 평균입경이 500 ~ 900 nm와 100 ~ 150 nm 정도로 크기가 차이가 나도록 하였다. NiO의 평균입경이 10 ~ 20 nm 었다. 평균 입경이 서로 다른 두 종류의 BZCY를 사용하는 이유는 연료극 기능층의 기계적인 물성과 전기적/전기화학적 물성을 조절하기 위해서이며, 본 실시예에서는 조대 분말과 미세 분말의 비율을 50:50 으로 하였다.

[0064] 본 발명에서 연료극 기능층의 원료 조성은 NiO 대 BZCY의 부피비율이 30 내지 50 : 50 내지 70 의 범위이며, 바람직하게는 35 내지 45 : 55 내지 65 이다. 상기 NiO 가 너무 적으면 연료를 산화시키는 전기화학적 역할이 줄어들어 연료극과 전해질 사이 계면에 저항이 생기게 되고, NiO 가 너무 많으면 산화된 수소 이온을 전해질로 전달하는데 어려움이 있기 때문에 성능이 낮아지는 문제가 있다.

[0065] 본 발명에서 연료극 기능층의 조성은 전이금속, 입자크기가 500 내지 900 nm인 수소 이온 전도체 및 입자크기가 100 내지 150 nm 인 수소 이온 전도체가 50 내지 40 : 25 내지 30 : 25 내지 30 의 부피비가 바람직하다.

[0066] 전해질 막

[0067] 전해질 막의 경우에는 대부분 단일조성의 단일물질을 주로 사용하여 왔다. 그러나, 적용하고자 하는 전해질의 두께에 따라 또한 제조공정방법에 따라 사용하는 원료분말의 조성 및 분말특성이 달라지게 된다. 일반적으로 전해질 재료로는 연료극에 사용되는 이온전도성 산화물과 동일한 소재를 사용하며, 본 발명에서는 BZCY를 사용하였다.

[0068] 전해질의 조성은 복합체가 아니기에 조성 선택에 대한 어려움은 상대적으로 덜하다. 다만 전해질층은 다공성인 전극과는 달리 치밀한 막 형태여야 하기 때문에 동시 소성 온도에서 치밀한 층이 얻어질 수 있는 소결도를 가지는게 중요하다. 본 발명에서 제조한 수소이온 전도체(ex, BZCY)를 사용함으로써 얇고(5 ~ 25 μm), 치밀한 층을 형성할 수 있다. 전해질로 사용되는 BZCY 분말은 입자의 크기가 작으면 작을수록 소결의 구동력이 커지는 물질의 특성상, 재료의 소결성을 높이기 위해 100 ~ 150 nm 정도의 미세 분말을 사용하는 것이 바람직하다.

[0069] 공극극

- [0070] 공기극은 연료극에서와 마찬가지로 이온전도성을 가진 물질과 공기극 물질 간의 복합체를 주로 사용하는데, 이 경우 공기극에서의 산화 분위기 특성 때문에 금속-산화물 복합체가 아닌 산화물-산화물 복합체 형태여야 한다. 가장 대표적인 공기극 조성은 전해질에 적용되는 이온전도성 산화물과 공기극의 전자전도성 산화물간의 복합체이다. 이때 이온전도체와 전자전도체간의 비율은 공기극에서의 전기화학반응에 필요한 활성반응점의 농도가 최대가 되도록 조절되며 전해질과의 계면접합성이 뛰어나도록 조성이 조절되어야 한다. 아울러 공기극과 전해질간의 물리적, 화학적 특성에 있어서의 불일치점을 완충시키는 역할도 할 수 있도록 조성이 결정되어야 한다.
- [0071] 본 발명의 실시예에서는 산화성 분위기에서 안정하고 600 ~ 800 °C 범위의 운전온도에서 산소 기체에 대한 우수한 전자 전도도와 촉매 역할 및 이온 전도성이 좋은 물질로서 BZCY와 공기극 소재인 전자전도성 산화물인 LSCF($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$) 간의 복합체를 적용하였다. LSCF 외에 PrBaCuFeO_5 , $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$, $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CoO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$, $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{CoO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ 등을 사용할 수 있다.
- [0072] 전자전도성 산화물과 이온전도성 산화물의 평균 입경비는 2 : 1 ~ 3 : 1 로 하였다. 본 발명의 실시예에 사용한 원료분말의 특성은 LSCF의 경우 분말의 평균 입경이 200 ~ 300 nm 정도였으며 BZCY의 경우 전해질로도 사용한 평균 입경 100 ~ 150 nm 정도의 미세 분말이다.
- [0073] 공기극의 경우 LSCF와 BZCY의 혼합 비율은 중량분율로 30:70 에서 70:30 범위에서 적용 가능하다. 앞서 연료극 기능층과 마찬가지로 혼합비율에 따라 각각의 장단점이 주어지는데 LSCF와 BZCY의 혼합비율이 30:70에 가까울수록 전해질과 공기극과의 접합성이 좋아져 제조과정이나 작동 중 열 사이클 하에서 계면 결합이 생길 확률이 줄어든다. 반면 혼합 중량비율이 70:30에 가까울수록 공기극의 전기전도도 및 전기화학적 활성이 높아져 공기극에서의 활성 분극 손실을 줄일 수 있다. 반면 공기극의 기공율은 LSCF와 BZCY의 혼합비가 30:70에 가까울수록 낮아져 20-25% 수준이며 70:30에 가까울수록 기공율이 높아져 최대 40%까지 확보된다. 그러나 공기극은 20 내지 40 μm 의 두께로 형성되므로 기공율이 크게 높을 필요는 없으며, 성능평가 결과 최적의 공기극 조성은 55:45 ~ 45:55 이다.
- [0074] 본 발명에서 공기극은 성능 측정을 위하여 튜브형의 전해질 막 중앙 부분에 둘러싸여 형성되는 것이 바람직하다.
- [0075] 또한, 공기극의 경우도 연료극에서와 달리 두께가 그리 두껍지 않기 때문에 기공율에 대한 제약은 크지 않으며, 바람직한 기공율은 30 ~ 35%이다. 다만, 산화물전극의 활성이 금속전극에 비해 그리 높지 않고, 공기극까지 원활한 가스공급이 이루어 지는 것이 공기극에서의 분극 손실을 최소화 할 수 있기 때문에 공기극 자체의 미세 구조가 조절될 필요가 있다.
- [0076] 상기와 같은 구성요소로 이루어진 본 발명의 고체산화물 연료 전지는 하기 일반식 1을 만족한다:
- [0077] [일반식 1]
- [0078] $X \geq 0.2$
- [0079] 상기 X는 700 °C의 온도 및 0.6 A/cm²의 전류밀도에서의 출력(W/cm²)을 나타낸다.
- [0080] 본 발명은 또한, 상기 수소이온 전도체를 포함하는 슬러리로 전해질 막을 형성하는 단계를 포함하는 고체산화물 연료전지의 제조방법에 관한 것이다.
- [0081] 본 발명은 바람직하게,
- [0082] 상기 수소이온 전도체 및 전이금속 산화물을 포함하는 연료극 페이스트를 제조하는 단계;
- [0083] 상기 페이스트를 압출 성형 후 열처리하여 연료극 지지체를 제작하는 단계;
- [0084] 상기 연료체 지지체 상에 입자 크기가 다른 상기 수소이온 전도체 및 전이금속 산화물을 포함하는 슬러리를 코팅 및 열처리하여 연료극 기능층을 형성시키는 단계;
- [0085] 상기 연료극 기능층 상에 상기 수소이온 전도체를 포함하는 슬러리를 진공 코팅하여 전해질 막을 형성시키는 단계; 및
- [0086] 상기 전해질 막의 중앙 부위 상에 상기 수소이온 전도체와 전자전도성 산화물을 포함하는 슬러리를 코팅하여 공

기극을 형성시키는 단계

를 포함한다.

이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

도 1에는 본 발명에 따른 연료극 지지형 단전지의 제조공정 흐름도가 나와있다. 도 1에 도시되어 있듯이, 연료극 지지형 단전지는 다음과 같은 공정으로 제조될 수 있다.

먼저, 전이금속 산화물과 상기 수소이온 전도체 혼합 분말에 기공형성제를 첨가하여 슬러리를 제조한 후 분말화하고 상기 분말에 바인더와 증류수를 첨가하여 연료극 페이스트를 제조한다. 이때, 전이금속 산화물, 수소이온 전도체 및 기공형성제는 60 내지 45: 45 내지 30: 5 내지 20의 중량비로 혼합한다. 상기 기공형성제로는 활성탄소(activated carbon), 카본 블랙, 전분(starch), PMMA 등을 사용할 수 있다.

상기 연료극 페이스트를 압출 공정을 통해 성형한 후, 1100 ~ 1300 °C에서 가소결하여 연료극 지지체를 제조한다. 상기 가소결시 온도가 1100 °C 미만일 경우 뒤 따르는 전해질 코팅과정을 견딜만한 강도를 얻을 수 없으며, 1300 °C 초과시에는 연료극 지지체관의 수축이 심하게 발생하여 기능층 및 전해질 코팅시 두께 조절이 어려우며, 전해질 코팅 후 공소결 과정에서 수축율 차이로 인해 균열이 발생할 수 있다.

상기 제조된 연료극 지지체 상에 기능층 슬러리를 만들어 슬러리 코팅법으로 코팅하고, 1200 ~ 1300 °C에서 소성하여 연료극 기능층을 형성시킨다. 상기 슬러리 코팅법은 침지 인상법인 것이 바람직하며, 연료극 기능층의 두께는 기능층 슬러리의 일정한 점도에서 침지횟수와 인상 속도에 의해서 결정되며, 슬러리에 침지횟수가 많을수록 혹은 인상 속도를 빠르게 할수록 두꺼워진다. 또한, 상기 1200 °C 미만일 경우 연료극과 기능층 사이의 접합성에 문제가 있고, 1300°C 초과시에는 연료극 지지체관의 수축이 심하게 발생하여 기능층의 및 전해질 코팅시 두께 조절이 어려운 문제가 있다.

상기 연료극 기능층 상에 수소이온 전도체 분말을 전해질 슬러리로 만들어 진공슬러리 코팅법으로 코팅하고, 1350 ~ 1450 °C에서 소성하여 전해질 막을 형성시킨다. 상기 전해질 슬러리 제조 시 바인더, 분산제, 가소제 등의 첨가제를 함께 혼합하여 제조할 수 있다. 또한, 상기 온도범위보다 높은 온도에서 소결할 경우 수축율이 매우 커지면서 연료극의 기공율이 작아져 원활한 연료공급이 어려워지고, 낮은 온도에서 소결할 경우 치밀한 전해질을 제조할 수 없어 전지의 높을 출력을 얻을 수 없게 된다.

상기 전해질 막 상에 전자전도성 산화물과 상기 수소이온 전도체 분말로 공기극 슬러리를 만들어 이를 슬러리 코팅법으로 코팅하고, 1000 ~ 1200 °C에서 소성하여 공기극을 형성시킨다. 상기 슬러리 코팅법은 침지 인상법이 바람직하다.

본 발명은 600 내지 800 °C의 중저온 작동 온도에서 수소이온 전도체를 전해질로 이용하여 연료극 지지체의 튜브형 전지를 구성함으로써 연료극 지지체의 강도 향상과 중 저온에서 고출력을 나타내는 고체산화물 연료전지 제조를 가능하게 한다.

또한, 본 발명은 수소이온 전도성이 높은 전도체를 이용하여 진공 슬러리 코팅 공정으로 연료극 지지체에 전해질 막을 코팅하는 방법으로 튜브형 고체산화물 연료전지를 제조하는 공정을 매우 효율적이고 경제적으로 제조할 수 있다.

[실시예]

이하 본 발명에 따르는 실시예 및 본 발명에 따르지 않는 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

제조예 1: 수소 이온 전도체 제조

수열합성법을 이용하여 BZCY 전해질 분말을 합성하였다.

초기 원료로서 바륨 질산염($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)이트륨 질산염 [$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$], 세륨 질산염 [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$] 및 지르코늄 옥시클로라이드 [$\text{ZrOCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$]를 이용하여 $\text{BaO} : \text{CeO}_2 : \text{ZrO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 1 : 0.7 : 0.1 : 0.2이 되도록 초기

원료들을 칭량하고 초순수에 용해시켜 전체 금속염의 농도가 0.25몰(M) 농도가 되도록 혼합금속염 수용액을 제조하였다.

[0102] 침전제로서 10% 농도의 암모늄 카보네이트를 제조하였다. 교반 중인 침전제 수용액에 혼합 금속염 수용액을 200 mL/min의 속도로 pH가 9에 이를 때까지 적가하였다.

[0103] 교반을 멈추고 생성 침전된 금속 수산화물(metal hydroxide)이 모두 침전되도록 12시간 동안 유지시킨 후 여과 및 다시 초순수를 사용하여 세척하였다. 이런 세척을 5회 반복한 후 진공여과장치를 이용하여 수산화물 중의 암모니아 이온 및 염소 이온 불순물(NH_4^+ , Cl^-)을 초순수로 세척하여 제거하였다. 세척된 침전물을 오븐에 넣고 100 °C에서 24 시간 건조시킨 후 막자사발로 분쇄시켜 미세한 분말을 얻었다. 이렇게 제조된 분말을 알루미늄 도가니에 넣고 1000 °C에서 3 시간 동안 열처리하여 $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2})_{3-8}$ [BZCY]를 제조하였다[도 1].

[0104] 염소 이온의 잔류 여부는 0.1몰 농도의 질산은(AgNO_3) 수용액을 여과된 용액과 반응시켜 확인하였다

[0105] 실시예 1

[0106] 1) 연료극 분말 제조

[0107] 우선, NiO(평균 입경 2 μm) 60 vol%와 BZCY 분말(평균 입경 100 ~ 150 nm) 40 vol%에 (전체 조성 100 중량%에 대하여) 10 중량%의 카본을 첨가하여 본 발명의 조성으로 혼합하였다. 혼합된 분말에 에탄올을 날젠병의 절반 정도를 첨가하여 지르코니아 볼을 이용하여 3일 동안 습식 볼밀링을 실시하였다. 다음, 상기 슬러리를 100 °C에서 24시간 건조시킨 후 200 mesh 체(sieve)를 이용하여 미세 분말을 얻었다.

[0108] 2) 튜브형 연료극 지지체 제작

[0109] 연료극 분말 제조공정에서 얻어진 분말 1000 g에 바인더 YB131D (YUKEN industry) 200 g과 증류수 200 g을 첨가하여 약 2시간 정도의 혼련 과정을 통하여 압출용 연료극 페이스트(paste)를 제조하였다. 상기 페이스트를 바로 압출하지 않고 수분을 제거하기 위해 진공 펌프(vacuum pump)를 이용하여 가압출한 후 실제로 압출하였다.

[0110] 25°C 상온에서 2일 동안 물 밀링을 통해 건조한 후, 1100 °C에서 열처리하여, 외경 12 mm, 내경 9.6 mm, 두께 1.2 mm를 갖는 튜브형 연료극 지지체를 제작하였다.

[0111] 상기 연료극 지지체는 60 vol%의 NiO 및 40 vol% BZCY가 함유되어 있다.

[0112] 3) 연료극 기능층 코팅

[0113] 500 내지 600 nm 입경 크기의 BZCY(core particle) 표면에 100 내지 150 nm 입경 크기의 BZCY(nano particle)와 10 내지 20 nm 입경 크기의 NiO를 부착 및 침전시켜 나노 복합 분말을 제조하였다.

[0114] 상기 제조된 나노 복합 분말은 NiO/BZCY(core particle)-BZCY(nano particle) 비를 부피비 4:3:3으로 합성하였다.

[0115] 상기 나노 복합 분말 50 g과 바인더인 PVB(polyvinyl butyral) 12.5 g과 가소제(Plasticizer)로서 디부틸 프탈레이트(Dibutyl phthalate) 13.05 cc를 균질화제(Homogenizer)로서 트리톤-X(polyethylene glycol mono-p-isotylthienyl ethan) 3.4 cc와 분산제(Dispersant)로서 에피카(EFKA4340) 0.4 cc와 용매인 톨루엔과 2-프로판올(propanol)이 각각 59.45 cc 및 105.2 cc를 정량하여 지르코니아 볼과 날젠병 용기를 이용하여 150 rpm에서 24시간 동안 볼 밀링하여 기능층 슬러리를 제조하였다.

[0116] 상기 2)의 연료극 지지체 상에 상기 기능층 슬러리를 침지-인상법(dip-coating)으로 한번에 10 μm 의 두께로 코팅을 실시하였고, 1200 °C에서 3시간 동안 소결하였다.

[0117] 본 실시예에서 기능층은 1회 100 mm/min 인상속도로 10 μm 의 두께로 코팅되었다.

[0118] 상기 연료극 기능층은 40 vol%의 NiO, 30 vol%의 BZCY(core particle) 및 30 vol%의 BZCY(nano particle)가 함유되어 있다.

[0119] 4) 전해질 막 형성

[0120] 전해질용 코팅 BZCY 슬러리는 제조에 1의 BZCY 50 g과 PVB 바인더 5 g과 가소제로 디부틸 프탈레이트 5 cc를 균질화제로 트리톤-X 1 cc와 분산제로 에피카(EFKA4340) 0.12 cc와 용매인 톨루엔과 2-프로판올(propanol)이 각각 160 cc 및 278 cc를 정량하여 지르코니아 볼과 날젠병 용기를 이용하여 150 rpm에서 24시간 동안 볼 밀링하여 슬러리를 제조하였다.

[0121] 상기 연료극 기능층이 코팅된 다공성의 연료극 지지체 위에 상기 제조된 BZCY 슬러리에 진공 슬러리 코팅법을 이용하여 실시하였다.

[0122] 진공 슬러리 코팅은 침지된 시간과 반복된 침지횟수에 의해서 두께가 결정되며, 본 실시예에서는 10초간 3회 코팅하여 10 μm 의 전해질을 코팅하였고, 1450 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 동안 열처리함으로써 치밀하면서 얇고 균일한 전해질 막을 형성하였다[도 5]. 이때, 연료극 지지체의 기공율은 35% 였다.

[0123] 도 5는 연료극 지지체식 원통형 연료전지의 단면(a)과 전해질 표면(c)에 대한 미세구조 사진이다. 도 5의 (b)에 서의 전해질 단면 사진에서 보는 것처럼 전해질 층의 균열이나 전극 계면 간의 박리현상이 없으며 약 9 ~ 11 μm 정도의 두께를 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0124] 5) 공기극 제조

[0125] 50 wt% LSCF(평균 입경 200 ~ 300 nm)와 50 wt% BZCY(평균 입경 100 ~150 nm)를 혼합하고, 상기 혼합 분말에 에탄올 날젠병의 반 정도를 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 제조과정은 연료극 슬러리와 같다.

[0126] 상기 슬러리를 지르코니아 볼을 이용하여 1일 동안 습식 볼 밀링을 실시하고, 100 $^{\circ}\text{C}$ 오븐에서 24시간 동안 건조시킨 후 200 mesh 체를 이용하여 미세 분말을 얻었다.

[0127] 상기 미세 분말 50 g과 첨가제로 PVB 바인더 12.5 g과 가소제로 디부틸 프탈레이트 13.05 cc를 균질화제로 트리톤-X 3.4 cc와 분산제로 에피카(EFKA4340) 0.4 cc와 용매인 톨루엔과 2-프로판올(propanol)이 각각 59.45 cc 및 105.2 cc를 정량하여 지르코니아 볼과 날젠병 용기를 이용하여 150 rpm에서 24시간 동안 볼 밀링하여 슬러리를 제조한 후 2.07 cm^3 에 맞춰 테프론 테이플을 이용하여 테이핑하고, 침지-인상법을 이용하여 3회 걸쳐 30 μm 정도의 두께를 갖도록 전해질 막 위에 코팅하였고, 1100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 동안 열처리하였다. 이렇게 형성된 공기극은 50 wt% LSCF와 50 wt% BZCY로 구성되며 기공율은 33%였다.

[0128] 본 실시예를 통해 얻어진 튜브형 고체산화물 연료전지는 외경이 9.3 mm이고, 내경이 7.5 mm이며, 두께가 0.9 mm 단위전지를 제조하였으며, 전지 최종 반응 면적은 2.07 cm^2 이다[도 3 참조].

[0129] 시험예 1: 열처리 온도에 따른 기공 크기 및 기공율 측정

[0130] 기공율과 기공 크기 분포도는 머큐리 포로시메타(mercury porosimeter)를 이용하여 측정하였다. 그 측정결과는 도 4와 같다.

[0131] 전해질의 소결온도가 높아질수록 기공 크기와 기공율은 작아지는 것을 확인할 수 있고, 최종 소결온도에서 약 34% 정도의 연료극 지지체 기공율과 약 0.5 μm 정도의 평균 기공 크기를 갖기 때문에 1450 $^{\circ}\text{C}$ 열처리에도 충분한 기공율과 균일한 기공 크기를 확인하였다.

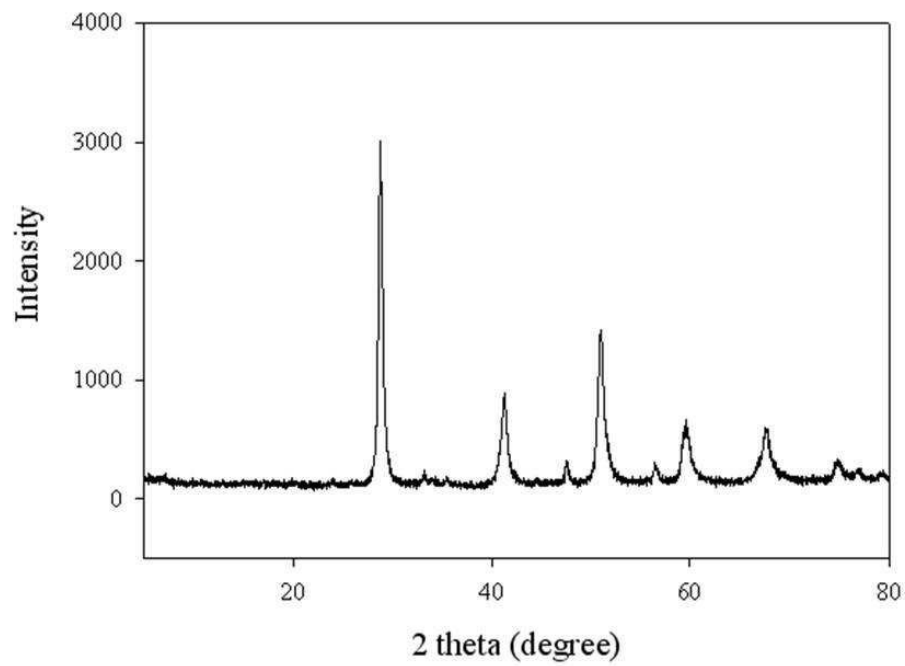
[0132] 시험예 2: 연료전지의 출력특성 확인

[0133] 상기 단위전지를 측정하기 위해 튜브형 내부는 200 cc/min의 수소를 공급하였고, 튜브형 외부는 1.5 L/min의 공기를 공급하고 전자부하기를 이용하여 전류를 가했을 때의 전압 값을 기록하여 I-V 곡선을 도 6에 도시하였다.

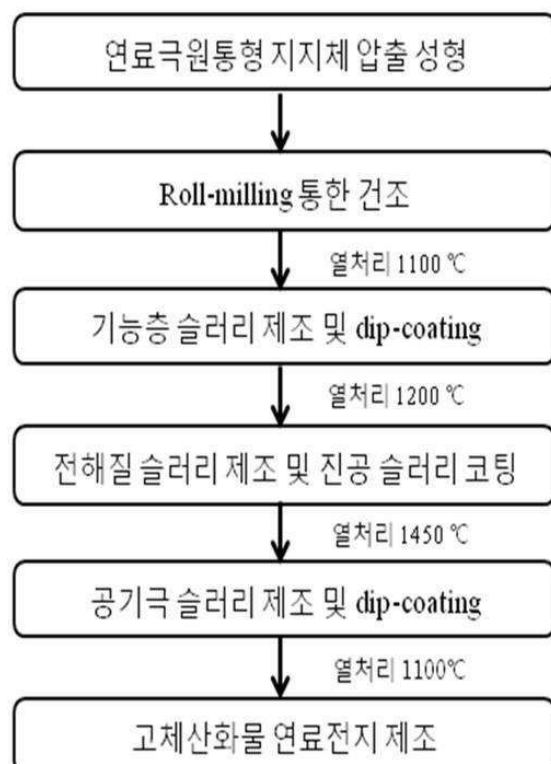
[0134] 상기 단위전지는, 그 유효면적이 2.07 cm^2 으로 단위면적당 750 $^{\circ}\text{C}$ 에서 약 0.29 W/ cm^2 정도의 출력을 보이고 있으며, 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 약 0.16 W/ cm^2 의 출력을 나타내었다.

도면

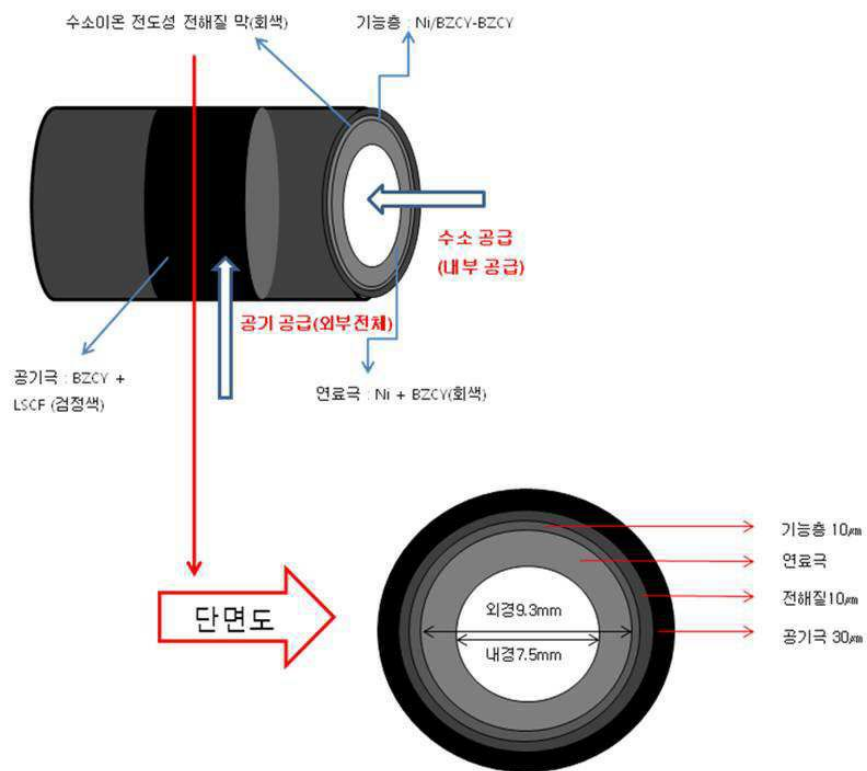
도면1



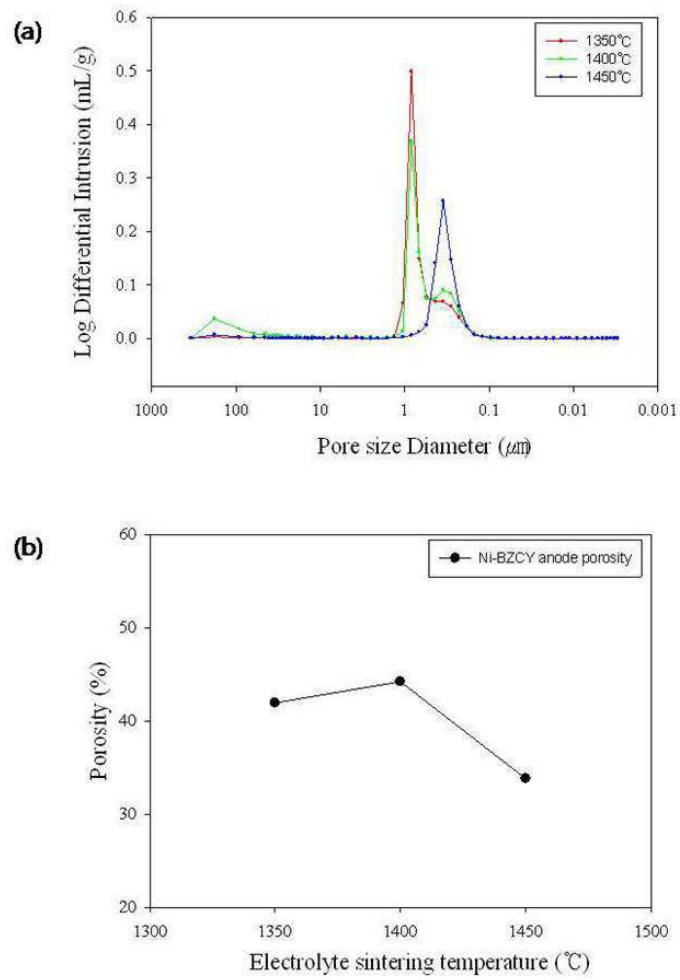
도면2



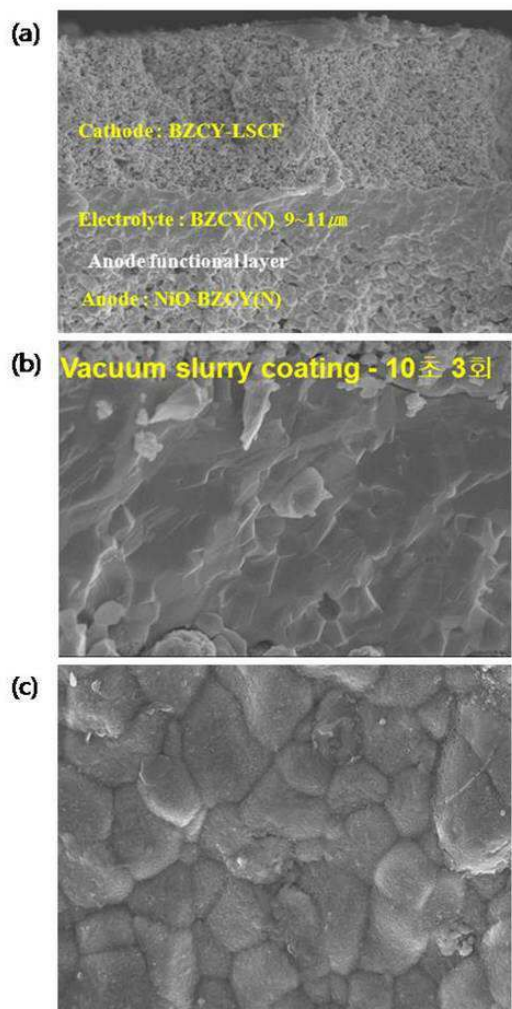
도면3



도면4



도면5



도면6

