



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년08월09일
 (11) 등록번호 10-1886321
 (24) 등록일자 2018년08월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01M 8/1246 (2016.01) H01M 4/90 (2006.01)
 H01M 8/124 (2016.01)
 (52) CPC특허분류
 H01M 8/1246 (2013.01)
 H01M 4/9066 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2016-0074404
 (22) 출원일자 2016년06월15일
 심사청구일자 2016년06월15일
 (65) 공개번호 10-2017-0141408
 (43) 공개일자 2017년12월26일
 (56) 선행기술조사문헌
 US20050095479 A1*
 JP2008078144 A*
 KR1020130106813 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국과학기술연구원
 서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
 (72) 발명자
 손지원
 서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
 박정훈
 서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 강연무

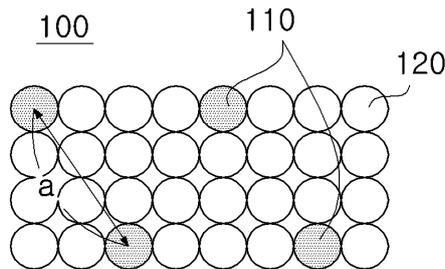
(54) 발명의 명칭 **연료전지의 연료극용 금속-세라믹 복합체 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 금속-세라믹 복합체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 금속 함량은 현저히 줄이면서도, 금속 입자 간의 간격은 일정하게 유지하여, 활성 및 전도성이 향상된 금속-세라믹 복합체 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

상기 연료전지의 연료극용 금속-세라믹 복합체는 저함량의 금속 촉매 원료물질과 혼합 전도성 세라믹을 포함함으로써, 상기 금속-세라믹 복합체 내에 존재하는 금속 촉매 나노입자의 함량을 종래보다 현저히 낮추어 금속 촉매의 부피 변화로 인해 발생하던 응력을 최소화하고, 결함 발생 문제를 해결하여, 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 2008/1293 (2013.01)
Y02E 60/525 (2013.01)

(72) 발명자
홍중섭
 서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
김형철
 서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
윤경중
 서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

이중호
 서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

이해원
 서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

김병국
 서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711028564

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 글로벌프론티어사업

연구과제명 멀티스케일 하이브리드 아키텍처링을 통한 박막-나노 고체산화물 연료전지의 임계성능 구

현

기 여 율 1/1

주관기관 한국과학기술연구원

연구기간 2015.09.01 ~ 2016.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 금속 촉매 나노입자, 및 (ii) 혼합 전도성 세라믹을 포함하는 연료전지의 연료극용 금속-세라믹 복합체로서,

상기 금속 촉매 나노입자는 상기 연료전지의 연료극용 금속-세라믹 복합체 전체 부피에 대해서 1 내지 5 부피%로 포함되고,

상기 금속-세라믹 복합체는 상기 금속 촉매 나노입자 및 상기 혼합 전도성 세라믹을 물리 기상 증착법으로 동시에 증착하되, 증착후 후열처리 하지 않는 것을 특징으로 하는 연료전지 연료극용 금속-세라믹 복합체.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 금속 촉매 나노입자는 Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd 및 Ag의 전이금속 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 것임을 특징으로 하는 연료전지 연료극용 금속-세라믹 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 혼합 전도성 세라믹은 GDC (Gadolinium-Doped Ceria), SDC (Samarium-Doped Ceria), YDB (Yttria-Doped Bismuth Oxide) 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 연료전지 연료극용 금속-세라믹 복합체.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 혼합 전도성 세라믹은 나노 다공성 주상 구조이고,

상기 금속 촉매 나노입자는 등방성 구조이며,

상기 주상 구조인 혼합 전도성 세라믹 사이에 상기 등방성 금속 촉매 나노입자가 위치하고 있는 것임을 특징으로 하는 연료전지 연료극용 금속-세라믹 복합체.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 금속-세라믹 복합체는 두께가 1 내지 15 μm 인 박막인 것임을 특징으로 하는 연료전지 연료극용 금속-세라믹 복합체.

청구항 7

제1항, 제3항, 제4항, 제5항 및 제6항 중 어느 한 항에 따른 연료전지 연료극용 금속-세라믹 복합체를 포함하는 연료전지.

청구항 8

제1항, 제3항, 제4항, 제5항 및 제6항 중 어느 한 항에 따른 연료전지 연료극용 금속-세라믹 복합체를 포함하는 발전설비.

청구항 9

(A) 금속 촉매 원료물질과 혼합 전도성 세라믹을 물리 기상 증착법을 이용하여 동시에 증착하되, 후열처리 하지 않고, 제1항에 따른 금속-세라믹 복합체를 형성시키는 단계를 포함하고,

상기 금속 촉매 원료물질은 상기 금속-세라믹 복합체 전체부피에 대해서 1 내지 5 부피%로 포함되는 것을 특징

으로 하는 금속-세라믹 복합체의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 금속 촉매 원료물질은 상기 금속-세라믹 복합체 전체 부피에 대해서 1 내지 5 부피%로 포함되는 것임을 특징으로 하는 금속-세라믹 복합체의 제조방법.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 금속 촉매 원료물질은 Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd 및 Ag의 전이금속 중에서 선택된 1종 이상의 금속의 산화물인 것임을 특징으로 하는 금속-세라믹 복합체의 제조방법.

청구항 12

제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 혼합 전도성 세라믹은 GDC (Gadolinium-Doped Ceria), SDC (Samarium-Doped Ceria), YDB (Yttria-Doped Bismuth Oxide) 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 금속-세라믹 복합체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속-세라믹 복합체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 금속 함량은 현저히 줄여 금속 입자 간의 간격을 균일하면서도 응집이 일어나지 않도록 충분히 멀리 유지하면서도, 금속 입자의 크기를 나노 규모로 줄여 활성표면적을 증가시키고 동시에 혼합전도성 세라믹을 사용함으로써 활성 및 전도성이 향상된 금속-세라믹 복합체 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, 이하 'SOFC'라고도 한다.)는 산소 이온을 투과시킬 수 있는 고체산화물을 전해질로 사용하는 연료전지로서, SOFC는 현존하는 연료전지 중 가장 높은 온도(800 내지 1000 ℃)에서 작동한다.

[0003] 이러한 SOFC의 연료극은 금속 촉매와 세라믹 물질을 혼합하여 만든 금속-세라믹 복합체가 가장 보편적으로 사용되고 있으며, 그 중에서도 Ni-YSZ는 대표적인 SOFC 연료극용 복합체이다.

[0004] 상기 SOFC 연료극용 복합체는 우선 NiO-YSZ를 소결을 통해 제조한 후, 이를 SOFC에 적용함으로써 고온에서 연료가 주입되어 작동할 경우 NiO가 Ni로 환원되고, 이 과정을 통해 전기전도도와 다공성 구조를 함께 얻을 수 있다.

[0005] 그러나, 상기 SOFC 작동이 종료되면서 연료공급이 중단되면 Ni이 다시 NiO으로 재산화되는 과정을 겪게 된다. 재산화 과정에서 부피팽창이 발생하며, 이로 인해 구조적으로 응력이 발생되면서 셀 내부에 결함이 발생하게 되는 원인이 된다.

[0006] 이와 같은 문제점을 극복하기 위하여 여러 가지 방법이 연구되고 있는데, 그 중 하나는 금속에서 발생하는 고온에서의 산화를 막기 위하여 세라믹으로만 이루어진 연료극을 제공하는 것이다. SOFC 연료극으로 사용되기 위해서는 높은 전자전도성과 우수한 촉매특성, 낮은 산소 분압에서의 안정성 등 여러 가지 특성을 기본적으로 갖추어야 한다. 하지만 기존까지 보고된 물질들은 이러한 조건들을 충분히 만족시키지 못해, 금속-세라믹 복합체에 비해 어느 정도의 안정성의 확보가 이루어졌지만 성능의 감소가 발생하는 문제점이 있다.

[0007] 또한 상기 SOFC의 공기극과 연료극은 기공도가 높아야하고 전해질은 치밀한 조직구조가 요구되기 때문에 각각의 구조를 제조하는데 있어서 별개의 고온 소결 공정이 요구되는데, 이 경우 각각의 소결온도 차이에 따라 각 구성요소 간 뒤틀림 현상이 발생하고, 공정 비용이 상승하는 문제가 존재한다.

[0008] 나아가 불가피한 고온의 소결 공정으로 인해, 고온 환경에서 전해질과 전극 물질간의 불필요한 반응이 초래되어 원하지 않는 불순물이 전해질에 형성되는 등의 다양한 문제점이 존재한다.

[0009] 따라서 상술한 문제점을 해결하기 위하여 소결 공정을 생략할 수 있으면서도, 안정성 및 성능을 동시에 확보할 수 있는 새로운 고체산화물 연료전지용 연료극이 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 1. 대한민국 공개특허 제10-2014-0048738호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 소결 공정 없이 제조 가능하고, 낮은 금속 촉매의 함량을 포함함에도 불구하고, 활성 및 성능은 우수한 연료전지의 연료극용 금속-세라믹 복합체를 제공하는 것이다

[0012] 또한 본 발명의 다른 목적은 상기 금속-세라믹 복합체를 대량 생산할 수 있는 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명은 상기 목적을 이루기 위하여, 금속 촉매 나노입자; 및 혼합 전도성 세라믹;을 포함하는 연료전지의 연료극용 금속-세라믹 복합체로, 상기 연료전지의 연료극용 금속-세라믹 복합체 전체 부피에 대해 상기 금속 촉매 나노입자가 1 내지 5 부피% 포함되며, 상기 금속-세라믹 복합체는 상기 금속 촉매 원료물질 및 상기 혼합 전도성 세라믹을 물리 기상 증착법으로 동시에 증착하여 형성된 것을 특징으로 하는 연료전지 연료극용 금속-세라믹 복합체를 제공한다.

[0014] 본 발명은 상기 다른 목적을 이루기 위하여, 상기 금속-세라믹 복합체를 포함하는 연료전지 또는 발전설비를 제공한다.

[0015] 본 발명은 상기 다른 목적을 이루기 위하여, (A) 금속 촉매 원료물질과 혼합 전도성 세라믹을 물리 기상 증착 (Physical Vapor Deposition, PVD)법을 이용하여 동시에 증착하는 단계;를 포함하는 금속-세라믹 복합체의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따르면, 연료전지의 연료극용 금속-세라믹 복합체에 관한 것으로, 상기 금속-세라믹 복합체는 저함량의 금속 촉매 나노입자와 혼합 전도성 세라믹을 포함함으로써, 금속 촉매 나노입자의 함량을 종래보다 현저히 낮추어 금속 촉매의 부피 변화로 인해 발생하던 응력을 최소화하고, 결합 발생 문제를 해결하여, 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[0017] 또한, 상기 금속-세라믹 복합체는 상기 금속 촉매 나노입자가 나노사이즈이면서 세라믹과 동시에 물리 기상 증착법으로 소결 공정 없이 증착되므로, 상기 금속-세라믹 복합체 내에 상기 금속 촉매 나노입자가 균일한 간격으로 위치하게 되어 고온에서도 금속 촉매 나노입자의 응집 현상이 발생하지 않아, 장기간 우수한 성능을 유지할 수 있다.

[0018] 나아가, 상술한 금속-세라믹 복합체는 고온의 소결 공정이 요구되지 않으므로, 이러한 소결 공정에서 발생하던 종래 고체산화물 연료전지에서의 다양한 문제들(전극과 전해질 간의 불순물 형성, 결합 발생, 비용 상승 등등)을 해결할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명에 따른 금속-세라믹 복합체의 구조적 특징을 나타낸 개념도이다.

도 2는 종래 금속-세라믹 복합체의 구조적 특징을 나타낸 개념도이다.

도 3은 본 발명에 따른 금속-세라믹 복합체를 적용한 고체산화물 연료전지의 단면 구조도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속-세라믹 복합체의 제조방법을 나타낸 공정도이다.

도 5a는 환원공정 전, 본 발명의 비교예 1로부터 제조된 금속-세라믹 복합체의 SEM 이미지이다.

도 5b는 환원공정 후, 본 발명의 비교예 1로부터 제조된 금속-세라믹 복합체의 SEM 이미지이다.
 도 6a는 환원공정 전, 본 발명의 비교예 2로부터 제조된 금속-세라믹 복합체의 SEM 이미지이다.
 도 6b는 환원공정 후, 본 발명의 비교예 2로부터 제조된 금속-세라믹 복합체의 SEM과 TEM 이미지이다.
 도 7a는 환원공정 전, 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 세라믹-금속 합체의 SEM 이미지이다.
 도 7b는 환원공정 후, 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 금속-세라믹 복합체의 SEM과 TEM 이미지이다.
 도 8은 비교예 3으로부터 제조된 금속-세라믹 복합체 및 실시예 1로부터 제조된 금속-세라믹 복합체를 적용하여 제조된 각각의 단전지에 대한 전류-전압-출력 그래프이다. 상기 그래프는 600 °C 하에서 측정하였다.
 도 9는 비교예 3으로부터 제조된 금속-세라믹 복합체 및 실시예 1로부터 제조된 금속-세라믹 복합체를 적용하여 제조된 각각의 단전지에 대한 임피던스 스펙트럼이다.
 도 10은 비교예 3으로부터 제조된 금속-세라믹 복합체 및 실시예 1로부터 제조된 금속-세라믹 복합체를 적용하여 제조된 각각의 단전지에 대한 장기 안정성을 평가하기 위하여, 600 °C 하에서 산화·환원 사이클(RedOx cycle(n))에 따른 출력밀도 유지율(power density, %)을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 살펴보도록 한다.
- [0021] 본 발명의 일 측면은 금속 촉매 나노입자 및 혼합 전도성 세라믹 물질을 포함하는 연료전지의 연료극용 금속-세라믹 복합체에 관한 것으로, 상기 연료전지의 연료극용 금속-세라믹 복합체 전체 부피에 대해 상기 금속 촉매 나노입자가 1 내지 5 부피% 포함되며, 상기 금속-세라믹 복합체는 상기 금속 촉매 원료물질과 상기 혼합 전도성 세라믹을 각각의 타겟으로 이용하거나 이를 포함하는 혼합물을 타겟으로 이용하여 물리 기상 증착법으로 동시에 증착되어 형성된 것을 특징으로 한다.
- [0022] 본 발명에 있어서, 물리 기상 증착법의 예에는 펄스 레이저 증착(Pulse Laser Deposition, PLD), 스퍼터링(sputtering), 전자빔증착법(E-beam evaporation) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0023] 본 발명에 따른 연료전지의 연료극용 금속-세라믹 복합체는 미세 구조 및 함량의 금속 촉매 나노입자와 세라믹 물질간의 유기적 결합을 개선함으로써 금속 촉매 나노입자의 부피 변화에 의한 결합 문제, 응집 현상 등과 소결 공정에 의한 전극과 전해질 간의 불순물 생성, 결합 발생 등의 문제들을 해소할 수 있었다.
- [0024] 이하, 상기 연료전지 연료극용 금속-세라믹 복합체의 구조적 특징을 나타낸 도 1을 참고하여 구체적으로 설명하기로 한다.
- [0025] 도 2는 종래 금속-세라믹 복합체의 구조적 특징을 나타낸 개념도인데, 이를 도 1과 비교하면 종래 금속-세라믹 복합체(200)는 다량의 마이크로 크기의 금속 촉매 나노입자(210)와 세라믹 물질을 고온으로 소결하여 제조한 것으로, 설사 도 1에서와 같이 상술한 과정을 통해 제조된 종래 금속-세라믹 복합체(200)에서 상기 금속 촉매 나노입자(210)가 균일하게 배열되어 배치되어 있다 하더라도, 상기 금속 촉매 나노입자(210) 끼리 인접해있기 때문에 소결 또는 환원 공정 중에 입자간 응집현상이 발생하게 되어 다양한 문제(결합, 부피 변화 등)를 일으키게 되어, 성능 및 수명 특성이 낮다.
- [0026] 이에 반해 도 1에 나타낸 바와 같이 본 발명에 따른 상기 금속-세라믹 복합체는 금속 촉매 나노입자(110)가 상기 혼합 전도성 세라믹 물질(120)과 균일하게 혼합되어 형성되어 있으나, 상기 금속 촉매 나노입자(110)는 상기 연료전지 연료극용 금속-세라믹 복합체 전체 부피에 대해 1 내지 5 부피%로 매우 저함량으로 포함됨에 따라, 상기 금속 촉매 나노입자(110) 서로 충분한 평균 간격을 유지하게 되어, 반복적인 환원 공정 하에서도 응집되지 않고 입자크기와 간격(도 1a)을 유지할 수 있다.
- [0027] 본 발명에 따르면, 금속 촉매 나노입자 및 혼합 전도성 세라믹을 포함하는 연료전지의 연료극용 금속-세라믹 복합체에 있어서, (i) 세라믹으로서 혼합 전도성 세라믹을 사용하고, (ii) 상기 연료전지의 연료극용 금속-세라믹 복합체 전체 부피에 대해 상기 금속 촉매 나노입자가 1 내지 5 부피%로 조절하며, (iii) 이를 물리 기상 증착법으로 동시에 증착하고, (iv) 증착 후 후열처리를 하지 않는 점이 모두 충족되는 조건이 매우 중요함을 확인하였다. 만일 그 어느 하나의 조건이라도 충족되지 않는 경우에는 운전 과정에서 발생하는 환원 과정 중 미세 구조에 변화나 결합 또는 금속 촉매 나노입자의 응집이 유발될 수 있어, 전지의 성능이 크게 저하될 수 있음을 확인

하였다.

- [0028] 이러한 구조적 특징으로 인하여 본 발명은 종래 금속-세라믹 복합체가 가지고 있던 조대화, 소결성, 수명, 금속 촉매 나노입자와 세라믹 계면 간의 결합 문제 등을 모두 해결하고 있다.
- [0029] 이러한 특성들 중에서 조대화, 수명, 금속 촉매 나노입자와 세라믹 계면 간의 결합 문제 해결에 관한 것을 후술하는 실험예에서 확인할 수 있고, 구체적으로 본 발명에 따른 금속-세라믹 복합체는 50-100 사이클까지 출력 밀도 유지율이 90 내지 99%인, 매우 우수한 효과를 갖는다.
- [0030] 다만, 상술한 금속 촉매 나노입자 함량의 감소로 인해 촉매 활성화와 연료극으로써의 성능이 저하될 염려가 있으나, 이는 상술한 구성 및 소결 과정을 거치지 않는 제조방법으로 유도된 본 발명의 금속-세라믹 복합체의 미세 구조와 상기 혼합 전도성을 갖는 세라믹 물질의 사용을 통해 상쇄시켰으며, 나아가 오히려 성능을 향상시키고 있다.
- [0031] 상기 금속 촉매 나노입자는 연료전지에 통상적으로 사용되는 금속 촉매라면 특별히 이에 제한되지 않으나, 바람직하게는 Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd 및 Ag 전이금속 및 전이금속 산화물 중에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [0032] 허나, 증착된 복합체 연료극의 추가적 소결 공정없이, 세라믹과 균일하게 혼합된 구조의 복합체를 제조하면서도, 비용 및 성능이 가장 우수하기 위해서는 상기 금속 촉매 나노입자가 Ni인 것이 가장 바람직하다.
- [0033] 본 발명에 있어서 혼합 전도성이란 전자 전도성과 이온 전도성을 모두 지니고 있는 특성을 의미하고, 본 발명에 있어서 혼합 전도성 세라믹은 이러한 혼합 전도성을 갖는 세라믹이라면 특별히 이에 제한되지 않으나, 바람직하게는 GDC(Gadolinium-Doped Ceria), SDC(Samarium-Doped Ceria) 등 도핑된 세리아 및 YDB(Yttria-Doped Bismuth Oxide) 등 도핑된 비스무스 산화물로 이루어진 균으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있다.
- [0034] 상기 금속-세라믹 복합체는 상기 금속 촉매 원료물질과 상기 혼합 전도성 세라믹을 물리 기상 증착법으로 동시에 증착한 것일 수 있는데, 이러한 공정을 통해 제조된 상술한 구조의 금속-세라믹 복합체는 열팽창에 따른 부피 변화에 대해 내성이 강하다.
- [0035] 또한, 저함량의 금속 촉매 원료물질을 사용하더라도, 도 1에서와 같이 상기 금속 촉매 나노입자 간의 간격이 일정하도록 위치한 금속-세라믹 복합체를 형성하게 할 뿐만 아니라, 더 빠르고 쉽게 제조할 수 있게 한다.
- [0036] 이러한 과정을 통해 제조된 금속-세라믹 복합체는 이후 소결 과정이 필요 없기 때문에, 고온의 에너지 및 비용을 소모하는 소결 공정을 생략할 수 있다.
- [0037] 다시 말해 본 발명에 따른 금속-세라믹 복합체에서와 같이 미세구조와 상기 금속 촉매 나노입자와 세라믹 간의 유기적 결합관계를 개선하기 위해서는 물리 기상 증착법을 통해 상기 금속 촉매 원료물질 및 상기 혼합 전도성 세라믹을 동시에 증착하여야 한다.
- [0038] 본 발명에 있어서, 물리 기상 증착 후 소결 공정이 추가될 경우 앞서 우려한 비용과 에너지 및 시간적 소모가 발생하게 될 뿐만 아니라, 금속 촉매 나노입자의 조대화가 야기되기 때문에 성능 저하 문제가 발생한다.
- [0039] 또한 상기 금속 촉매 나노입자는 상술한 과정을 통해 상기 혼합 전도성 세라믹 사이에 등방성으로 정렬되어 있는데, 이러한 등방성 구조는 상기 금속-세라믹 복합체를 연료전지에 적용한 후 환원과정을 거친 후에도 유지된다.
- [0040] 상기 금속-세라믹 복합체는 두께가 1 내지 15 μm 인 얇은 박막일 수 있는데, 이러한 구조적 결합이 없는 얇은 두께의 금속-세라믹 복합체는 연료극과 전해질 간 결합도와 구조적 안정성은 향상시키면서도, 소결 공정을 통해 제조되지 않으므로, 연료극과 전해질 간 이차상과 같은 불순물 또는 계면 결합을 형성하지 않는다.
- [0041] 상기 금속-세라믹 복합체는 환원 공정 후에도 상기 금속-세라믹 복합체 내에 존재하는 상기 금속 촉매 나노입자의 크기와 상기 금속 촉매 나노입자 간의 간격을 유지하는 것을 특징으로 하는데, 바람직하게는 환원 공정 후에도 상기 금속-세라믹 복합체 내에 존재하는 상기 금속 촉매 나노입자의 크기와 상기 금속 촉매 나노입자 간의 간격이 80 내지 99% 유지되는 것일 수 있다.
- [0042] 종래 다량의 금속 촉매 나노입자를 포함하는 금속-세라믹 복합체(도 2 및 비교예 1, 2)는 환원 과정에서 금속 촉매 나노입자의 간의 응집이 야기되어 입자간 간격 및 배열이 변화되는 문제가 발생한다. 이러한 변화들로 인하여 성능 저하, 수명 특성 및 구조적 안정성과 같은 다양한 문제들이 발생하게 된다.

- [0043] 본 발명의 금속-세라믹 복합체는 상술한 문제점을 인지하고 이를 극복하기 위하여, 금속 촉매 나노입자의 함량을 저하하면서, 상기 금속 촉매 나노입자와 세라믹의 유기적 결합관계와 미세구조를 개선하였기 때문에, 상술한 종래 금속-세라믹 복합체의 문제들을 해결하고 있다. 나아가 본 발명의 금속-세라믹 복합체는 소결 공정을 사용하지 않으면서 구조적 안정성, 촉매 성능 등을 향상시키고 있다.
- [0044] 또한 본 발명의 일 실시예에 따르면 본 발명의 금속-세라믹 복합체는 금속 촉매 나노입자와 혼합 전도성 세라믹을 포함하고, 이때, 상기 연료전지의 연료극용 금속-세라믹 복합체 전체 부피에 대해 상기 금속 촉매 나노입자가 1 내지 5 부피% 포함되며, 이를 물리기상 증착법으로 제조함으로써, 금속 촉매 나노입자량을 획기적으로 저감하여, 반복적인 산화·환원 분위기 변화에도 상기 금속-세라믹 복합체의 미세구조가 열화 또는 파괴되지 않고 장기간 유지될 수 있다.
- [0045] 또한 본 발명의 금속-세라믹 복합체는 상술한 구성들의 유기적 결합에 의하여 균일한 미세구조를 형성하고 있으며, 특히 도 1에서와 같이 금속 촉매 나노입자들 간에 충분한 간격(도 1a)을 유지하고 있으므로, 환원공정 후에도 결합없는 미세구조와 일정한 크기의 금속 촉매 나노입자를 유지할 수 있다.
- [0046] 또한 상기 본 발명의 금속-세라믹 복합체의 미세구조는 상기 혼합 전도성 세라믹은 나노 다공성 주상구조이고, 상기 금속 촉매 나노입자는 등방성 구조이며, 상기 나노 다공성 주상구조인 혼합 전도성 세라믹 사이에 상기 등방성 금속 촉매 나노입자가 위치하고 있는 구조로서, 이의 구조는 도 1에 구체적으로 도시하였다.
- [0047] 또한 본 발명에 따른 금속-세라믹 복합체는 소결 공정이 필요 없기 때문에 산화분위기 열처리에 약한 금속 지지체나, 전도성 지지체 상에도 연료전지용 연료극을 제조할 수 있어, 응용 및 활용 범위가 광범위하다.
- [0048] 도 3은 본 발명에 따른 금속-세라믹 복합체를 적용한 고체산화물 연료전지의 단면 구조도이다.
- [0049] 도 3을 참조하면, 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지는 연료극(110); 전해질(320); 공기극(330);을 포함하며, 상기 연료극(110)은 상술한 본 발명의 금속-세라믹 복합체인 것을 특징으로 한다.
- [0050] 상기 연료극(310)은 앞서 설명한 본 발명의 금속-세라믹 복합체를 포함할 수 있다.
- [0051] 상기 전해질(320)은 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 지르코니아계나 세리아계, LSGM((La, Sr)(Ga, Mg)O₃)계 등을 사용할 수 있다. 예를 들어, 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(ScSZ) 등의 안정화 지르코니아계 또는 가돌리니아 도핑 세리아(GDC), 사마리아 도핑 세리아(SDC) 등의 도핑된 세리아계 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 유용하게 사용할 수 있다. 또한, LSGM ((La, Sr)(Ga, Mg)O₃)계의 경우 Ni과의 반응을 방지하기 위하여 GDC 등의 연료극 기능층을 더 포함할 수 있다.
- [0052] 상기 공기극(330)은 높은 산소환원 촉매 활성을 가지면서 높은 전기전도도를 갖는 통상적인 SOFC 공기극 물질이면 특별히 이에 제한되지 않는다.
- [0053] 본 발명의 또 다른 측면은 (A) 금속 촉매 원료물질과 혼합 전도성 세라믹을 물리 기상 증착법을 이용하여 동시 증착함으로써 금속-세라믹 복합체를 형성하는 단계;를 포함하는 금속-세라믹 복합체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0054] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속-세라믹 복합체의 제조방법을 나타낸 공정도이다.
- [0055] 이를 참고하여 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법을 더욱 구체적으로 설명하면, 우선 금속 촉매 원료물질과 혼합 전도성 세라믹을 혼합하여 혼합물을 제조한다.
- [0056] 상기 금속 촉매 원료물질은 연료전지에 통상적으로 사용되는 금속 촉매라면 특별히 이에 제한되지 않으나, 바람직하게는 Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd 및 Ag 전이금속 및 전이금속 산화물 중에서 선택되는 하나이상일 수 있다.
- [0057] 그러나 소결 공정 없이, 세라믹과 균일하게 혼합된 구조의 복합체를 제조하면서도, 비용 및 성능이 가장 우수하기 위해서는 상기 금속 촉매 원료물질이 Ni인 것이 가장 바람직하다.
- [0058] 상기 혼합 전도성 세라믹은 혼합 전도성을 갖는 세라믹 물질이라면 특별히 이에 제한되지 않으나, 바람직하게는 GDC(Gadolinium-Doped Ceria), SDC(Samarium-Doped Ceria) 및 YDB(Yttria-Doped Bismuth Oxide)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있다.
- [0059] 상기 (A) 단계의 상기 혼합물 전체 부피에 대해 상기 금속 촉매 원료물질이 1 내지 5 부피% 포함될 수 있는데, 만일 상기 (A) 단계의 상기 혼합물 전체 부피에 대해 상기 금속 촉매 원료물질이 1 부피% 미만으로 포함되면,

본 발명의 효과를 달성할 수 없을뿐더러 오히려 성능이 저하되는 문제가 발생하고, 5 부피%를 초과하게 되면 후술하는 실험예에서와 같이 환원 공정 중 미세구조에 변화가 발생하거나 결함이 생기고, 금속 촉매 나노입자가 응집되며, 이를 적용한 전지의 안정성, 성능이 현저히 저하되는 문제가 발생한다.

[0060] 다시 말해, 상기 금속 촉매 원료물질이 상기 금속-세라믹 복합체 전체 부피에 대해 1 내지 5 부피% 포함될 수 있음을 의미하는 것이며, 상기 금속 촉매 원료물질이 상기 금속-세라믹 복합체 전체 부피에 대해 1 부피% 미만으로 포함되면, 본 발명의 효과를 달성할 수 없을뿐더러 오히려 성능이 저하되는 문제가 발생하고, 5 부피%를 초과하게 되면 후술하는 실험예에서와 같이 환원 공정 중 미세구조에 변화가 발생하거나 결함이 생기고, 금속 촉매 나노입자가 응집되며, 이를 적용한 전지의 안정성, 성능이 현저히 저하되는 문제가 발생한다.

[0061] 다음으로 상기 혼합물을 물리 기상 증착법을 이용하여 증착하여 상기 금속-세라믹 복합체를 제조한다.

[0062] 이때, 증착 시 사용되는 물리 기상 증착법은 증착하고자 하는 '금속 촉매 원료물질 및 혼합 전도성 세라믹 물질'을 각각 타겟으로 하거나, 상기 금속 촉매 원료물질 및 혼합 전도성 세라믹 물질을 혼합한 혼합물을 타겟으로 하여, 이를 기판과 함께 진공 챔버에 위치시키고, 물리적인 에너지를 이용하여 타겟 물질을 원자, 분자 등으로 기체화하여 기판에 증착시키는 방법이다.

[0063] 특히, 상기 물리 기상 증착법은 공정 및 두께 제어 측면에서 유리하고, 별도의 소결 과정 없이 증착된 금속-세라믹 복합체의 금속 촉매 나노입자를 균일하게 위치시킬 수 있으며, 세라믹과 금속 촉매 나노입자 간 결합없이 제조가 가능하다는 측면에서 매우 유리하다.

[0064] 게다가 다른 여타의 분말공정 기반의 막 형성 방법(일예로 소결 후 스크린 프린팅, 스펀 코팅, 딥 코팅 또는 드랍 코팅…….)에서와 같이 소결 공정이 추가될 경우 앞서 우려한 비용과 에너지 및 시간적 소모가 발생하게 되며, 금속 촉매 나노입자의 조대화가 야기되기 때문에 성능 저하 문제가 발생한다.

[0065] 이러한 과정을 통해 제조된 금속-세라믹 복합체는 이후 소결 과정이 필요 없기 때문에, 고온의 에너지 및 비용을 소모하는 소결 공정을 생략함으로써 비용과 에너지를 상당히 절감할 수 있다.

[0066] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.

[0067] 또한 이하에서 제시되는 실험 결과는 상기 실시예 및 비교예의 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.

[0068] **실시예 1. Ni이 2 부피%로 저감된 Ni-GDC 복합체 제조**

[0069] 혼합 전도성 세라믹 물질인 GDC(Gadolinium-Doped Ceria) 분말과 금속 촉매 나노입자의 금속 촉매 원료물질인 NiO 분말을 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 이때 상기 혼합물의 전체 부피에 대해 상기 NiO의 환원으로 생성되는 Ni의 함량이 2 부피%가 되도록 하였다.

[0070] 상기 혼합물을 물리 기상 증착법 중의 하나인 PLD(pulsed laser deposition) 장비를 이용하여 산소 분압은 50 mTorr의 상태에서 2.5J /cm²의 레이저 밀도와 10Hz의 frequency로 증착하여 금속-세라믹 복합체(NiO-GDC 복합체)를 제조하였다. 상기 복합체의 NiO는 향후 환원과정을 거치면서 Ni 촉매 나노입자로 변화하게 된다.

[0071] 상기 금속-세라믹 복합체는 물리 기상 증착법으로 증착할 때, 상기 혼합 전도성 세라믹 물질과 상기 금속 촉매 원료 물질 각각을 타겟으로 하여 증착될 수 있고, 상기 혼합물을 타겟으로 하여 증착될 수 있다.

[0072] **비교예 1. Ni 40 부피%인 Ni-GDC 복합체 제조**

[0073] 상기 혼합물로, 상기 혼합물의 전체 부피에 대해 NiO의 환원으로 생성되는 Ni의 함량이 40 부피% 혼합된 것을 사용하였다는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 모두 동일하게 금속-세라믹 복합체(NiO-GDC 복합체)를 제조하였다.

- [0074] **비교예 2. Ni 10 부피%인 Ni-GDC 복합체 제조**
- [0075] 상기 혼합물로, 상기 혼합물의 전체 부피에 대해 NiO의 환원으로 생성되는 Ni의 함량이 10 부피% 혼합된 것을 사용하였다는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 모두 동일하게 금속-세라믹 복합체(NiO-GDC 복합체)를 제조하였다.
- [0076] **비교예 3. Ni 40 부피%이며 후열처리를 진행한 Ni-GDC 복합체 제조**
- [0077] 비교예 1의 NiO-GDC 복합체를 제조한 후, 이를 1200 °C로 1 시간 동안 후열처리를 진행한 점을 제외하고는 상기 비교예 1과 모두 동일하게 제조하였다.
- [0078] 도 5a는 환원공정 전, 본 발명의 비교예 1로부터 제조된 금속-세라믹 복합체의 SEM 이미지이고, 도 5b는 환원공정 후, 본 발명의 비교예 1로부터 제조된 금속-세라믹 복합체의 SEM 이미지이다.
- [0079] 도 5a, 도 5b에 나타난 바와 같이, 다량의 금속 촉매 나노입자를 함유하고 있는 비교예 1로부터 제조된 금속-세라믹 복합체의 표면 구조와 환원공정 후 표면 구조를 비교하였다.
- [0080] 상기 환원공정은 상기 금속-세라믹 복합체를 600 °C의 고온에서 연료를 주입하여 10 시간 수행하였다.
- [0081] 도 5a, 도 5b에서의 다량의 금속 촉매 나노입자를 함유하고 있는 비교예 1의 금속-세라믹 복합체는 환원공정을 통해 NiO 입자가 Ni 입자로 환원되면서, 서로 인접한 금속 촉매 나노입자간 응집현상으로 마이크로 크기의 Ni 입자가 형성되었음을 확인하였다.
- [0082] 이러한 변화로 인하여 상기 금속-세라믹 복합체의 미세구조에 결함이 발생하게 되는 것을 알 수 있다.
- [0083] 도 6a는 환원공정 전, 본 발명의 비교예 2로부터 제조된 금속-세라믹 복합체의 SEM 이미지이고, 도 6b는 환원공정 후, 본 발명의 비교예 2로부터 제조된 금속-세라믹 복합체의 SEM과 TEM이미지이다.
- [0084] 도 6a, 도 6b에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 금속-세라믹 복합체보다 상대적으로 많은 금속 촉매 나노입자를 함유하고 있는 비교예 2로부터 제조된 금속-세라믹 복합체의 표면 구조와 환원공정 후 표면 구조를 비교하였다.
- [0085] 상기 환원공정은 상기 금속-세라믹 복합체를 600 °C의 고온에서 연료를 주입하여 10 시간 수행하였다.
- [0086] 도 6a, 도 6b에서의 본 발명에 따른 금속-세라믹 복합체보다 상대적으로 많은 금속 촉매 나노입자를 함유하고 있는 비교예 2의 금속-세라믹 복합체 역시 미세구조가 환원공정 후 서로 인접한 금속 촉매 나노입자간 응집현상이 발생하여, 금속 촉매 나노입자가 성장하였음을 확인하였다.
- [0087] 비교예 1의 금속-세라믹 복합체보다는 그 변화량이 작으나, 미세구조 측면에 있어서 이러한 변화량에 의해서 상기 금속-세라믹 복합체의 미세구조에 결함이 발생하고 있음을 확인할 수 있다.
- [0088] 이러한 결함으로 상기 금속-세라믹 복합체의 미세구조에 변화를 야기하게 되며, 최종적으로 연료전지에 적용될 경우 성능과 안정성에 현저한 차이를 유발한다.
- [0089] 도 7a는 환원공정 전, 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 세라믹-금속 합체의 SEM 이미지이고, 도 7b는 환원공정 후, 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 금속-세라믹 복합체의 SEM과 TEM이미지이다.
- [0090] 도 7a, 도 7b에 나타난 바와 같이, 현저히 낮은 금속 촉매 나노입자를 함유하고 있는 실시예 1로부터 제조된 금속-세라믹 복합체의 표면 구조와 환원공정 후 표면 구조를 비교하였다.
- [0091] 상기 환원공정은 상기 금속-세라믹 복합체를 600 °C의 고온에서 연료를 주입하여 10 시간 수행하였다.
- [0092] 도 7a, 도 7b에서의 본 발명에 따른 실시예 1의 금속-세라믹 복합체는 주상 구조인 세라믹 사이에 등방성 Ni 입자가 형성되어 있는 것을 확인할 수 있고, Ni 입자가 환원 공정 후에도 크기를 거의 그대로 유지하고 있음을 확

인하였다.

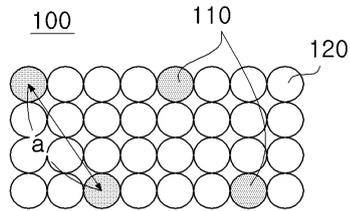
- [0093] 구체적으로 상기 실시예 1의 금속-세라믹 복합체는 금속 촉매 나노입자의 크기를 환원공정 후에서 80 내지 99% 유지하고 있음을 알 수 있다.
- [0094] 또한, 실시예 1의 금속-세라믹 복합체는 환원 공정 전과 후의 미세구조에 변화가 거의 없음을 확인하였다.
- [0095] 아울러, 본 발명에 따른 금속-세라믹 복합체(실시예 1)는 환원공정 후에도 Ni 응집 현상이 비교예 1 및 2에 비해 현저히 낮았으며, 이로 인해 반복적인 환원공정에 의해서 금속 촉매 나노입자의 부피변화에 의한 미세구조 결합이 거의 발생하지 않는다는 것을 확인할 수 있다.
- [0096] 도 8은 비교예 3으로부터 제조된 금속-세라믹 복합체 및 실시예 1로부터 제조된 금속-세라믹 복합체를 적용하여 제조된 각각의 단전지에 대한 전류-전압-출력 그래프이다. 상기 그래프는 500 °C 하에서 측정하였다.
- [0097] 상기 단전지를 제조함에 있어서, 분말공정을 통해 NiO-YSZ 지지체를 형성한 후에 PLD법을 통해 금속-세라믹 복합체로 이루어진 연료극을 1 μm 두께로 증착하고 전해질 물질인 YSZ와 GDC를 각각 1 μm, 200 nm 두께로 증착하고, 이후 LSC로 이루어진 양극을 3 μm 두께로 증착하였다.
- [0098] 도 8에 나타난 바와 같이, 비교예 3으로부터 제조된 금속-세라믹 복합체를 적용한 단전지에 비해, 실시예 1로부터 제조된 금속-세라믹 복합체를 적용한 단전지가 반응점 밀도가 높아, 오히려 성능이 증가하고 있음을 확인할 수 있었다.
- [0099] 구체적으로 비교하자면, 과량의 금속 촉매 나노입자를 포함하는 비교예 3의 금속-세라믹 복합체를 적용한 단전지는 최대 출력밀도는 525 mW/cm²인데 반해, 실시예 1의 금속-세라믹 복합체를 적용한 단전지의 최대 출력밀도는 659 mW/cm²으로, 비교예 3의 금속-세라믹 복합체를 적용한 단전지보다 실시예 1의 금속-세라믹 복합체를 적용한 단전지가 약 1.25배 높은 것으로 확인되었다.
- [0100] 다시 말해, 실시예 1의 금속-세라믹 복합체는 비교예 3의 금속-세라믹 복합체보다 금속 촉매 나노입자의 함량이 20배 이상 줄었는데도 불구하고, 오히려 성능은 훨씬 개선된 것으로 확인되었다.
- [0101] 도 9는 비교예 3로부터 제조된 금속-세라믹 복합체 및 실시예 1로부터 제조된 금속-세라믹 복합체를 적용하여 제조된 각각의 단전지에 대한 임피던스 스펙트럼이다. 이때, 상기 단전지는 도 8과 모두 동일하게 제조되었다.
- [0102] 도 9에 나타난 바와 같이, 오믹 저항역시 과량의 금속 촉매 나노입자를 포함하는 비교예 3의 금속-세라믹 복합체를 적용한 단전지와 실시예 1의 금속-세라믹 복합체를 적용한 단전지가 유사한 수치인 것을 확인하였다.
- [0103] 이는 본 발명에 따른 실시예 1의 금속-세라믹 복합체는 금속 촉매 나노입자의 함량이 비교예 3의 금속-세라믹 복합체에 비해 20배 이상 적은데도 불구하고, 제조방법과 미세구조 및 금속 촉매 나노입자와 세라믹 간의 개선된 결합관계 등으로 인하여 충분한 전자 전도성을 확보하고 있음을 알 수 있다.
- [0104] 도 10은 비교예 3로부터 제조된 금속-세라믹 복합체 및 실시예 1로부터 제조된 금속-세라믹 복합체를 적용하여 제조된 각각의 단전지에 대한 장기 안정성을 평가하기 위하여, 600 °C 하에서 산화·환원 사이클(RedOx cycle(n))에 따른 출력밀도 유지율(power density, %)을 나타낸 그래프이다.
- [0105] 이때, 상기 단전지는 분말공정을 통해 YSZ 지지체를 형성한 후에 PLD법을 통해 금속-세라믹 복합체로 이루어진 연료극을 3 μm 두께로 증착하고, 이후 반대편에 LSC로 이루어진 양극을 3 μm 두께로 증착하였다.
- [0106] 도 5 내지 7에서 관찰된 금속-세라믹 복합체의 미세구조 변화 차이가, 실제 산화 환원 분위기 변화 조건하에서 전지 성능에 어떠한 영향을 미치는지 확인하고자 본 실험을 수행하게 되었다.
- [0107] 상기 출력밀도 유지율(power density, %)은 0-1 사이클에서 초기 출력 밀도에 대한 각 사이클에서 측정된 출력 밀도의 퍼센트를 계산하여, 유지율로 나타낸 것이다.
- [0108] 실시예 1로부터 제조된 금속-세라믹 복합체를 적용한 단전지는 50-100 사이클까지 출력 밀도 유지율이 90 내지 99%인데 반해, 비교예 3의 금속-세라믹 복합체를 적용한 단전지는 20 사이클에서부터 출력 밀도 유지율이 감소하기 시작하여 50-100 사이클에서는 출력 밀도 유지율이 40 내지 20%로 저하되었음을 확인하였다.

[0109]

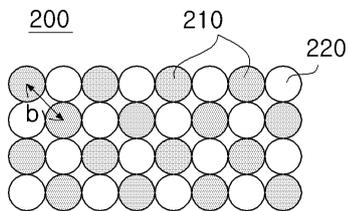
이를 통해 본 발명에 따른 금속-세라믹 복합체를 연료전지에 적용할 경우, 성능의 열화가 거의 발생하지 않고 장기간 구조적 안정성을 유지하고 있음을 확인할 수 있다.

도면

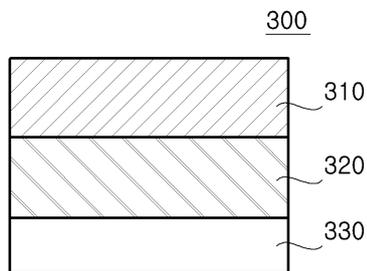
도면1



도면2



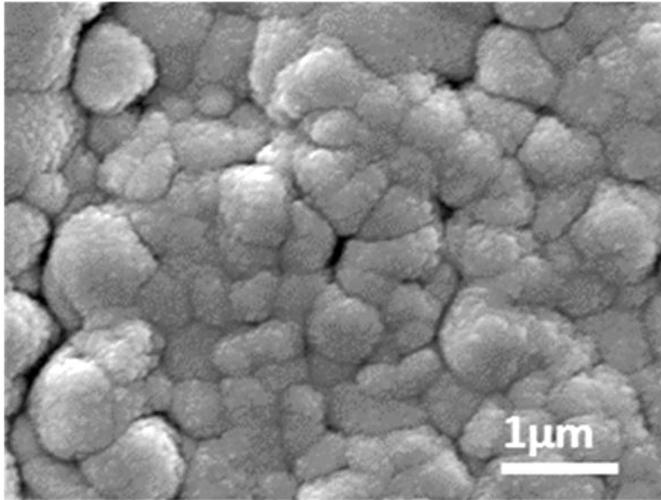
도면3



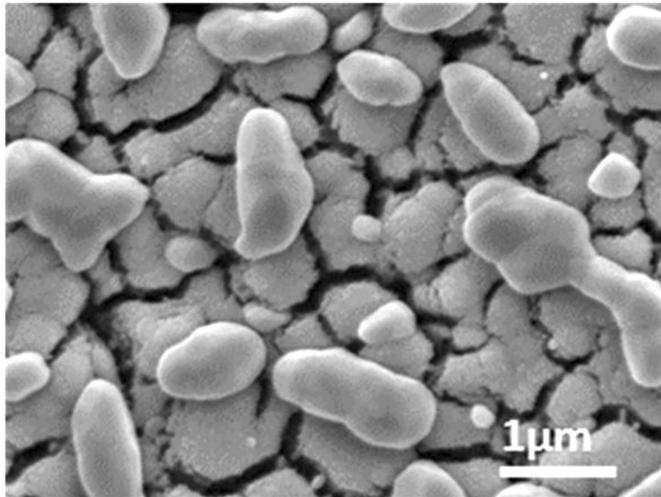
도면4

금속 촉매 원료물질과 혼합 전도성 세라믹을 물리 기상 증착법을 이용하여 동시에 증착함으로써 금속-세라믹 복합체를 제조

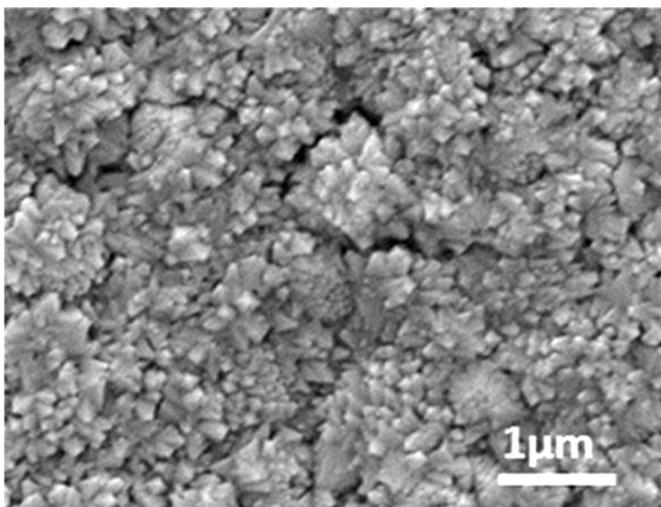
도면5a



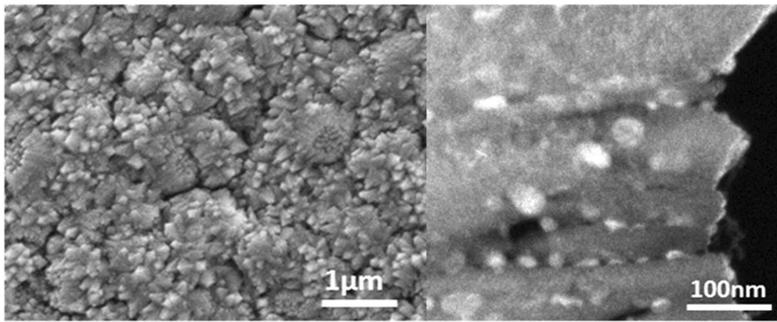
도면5b



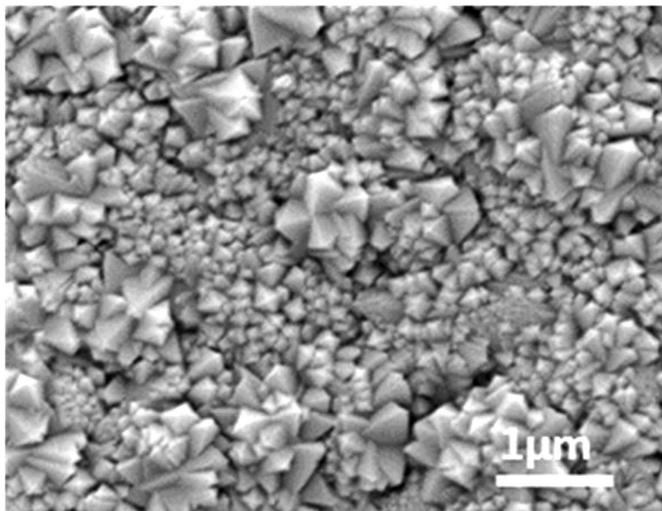
도면6a



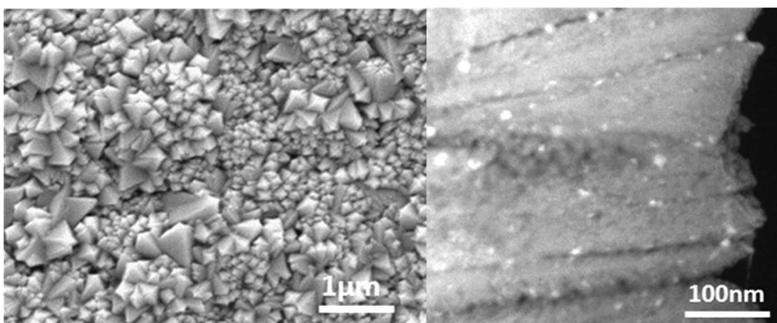
도면6b



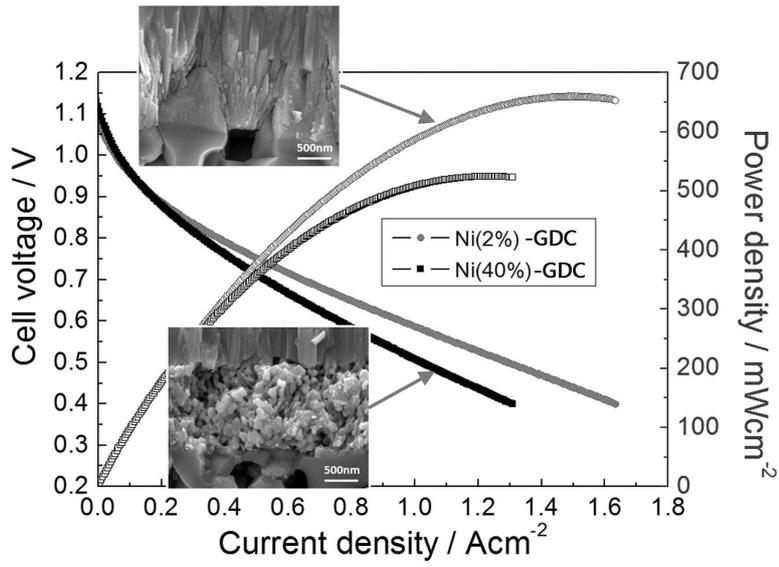
도면7a



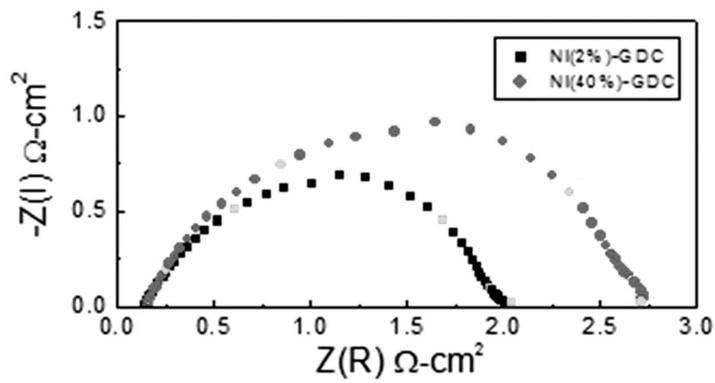
도면7b



도면8



도면9



도면10

