



Examined Patent Publication(B1)

Bibliographic Data

Int.Cl.	H01M 8/02 B82Y 40/00 C08J 9/22 H01M 8/12
Published Date	20110616
Registration No.	1010419340000
Registration Date	20110609
Application No.	1020090023390
Application Date	20090319
Unexamined Publication No.	1020100104761
Unexamined Publication Date	20100929
Requested Date of Examination	20090319
Agent.	PARK, Jang Won
Inventor	SON, JiWon LEE, HaeWeon LEE, JongHo NOH, HoSung KIM, JongCheol DASARI Hari OH, EunOak KIM, HyoungChul KIM, HaeRyoung
Applicant	KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
Rightholder	KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

발명의 명칭

박막 전해질을 형성하기 위한 기공 경사 구조를 갖는 고체 산화물 연료 전지 및 그 제조 방법

Title of Invention

OXIDE FUEL CELL HAVING PORE-GRADIENT STRUCTURE FOR FORMING THIN FILM ELECTROLYTE AND THE FABRICATION METHOD THEREOF

요약

Abstract

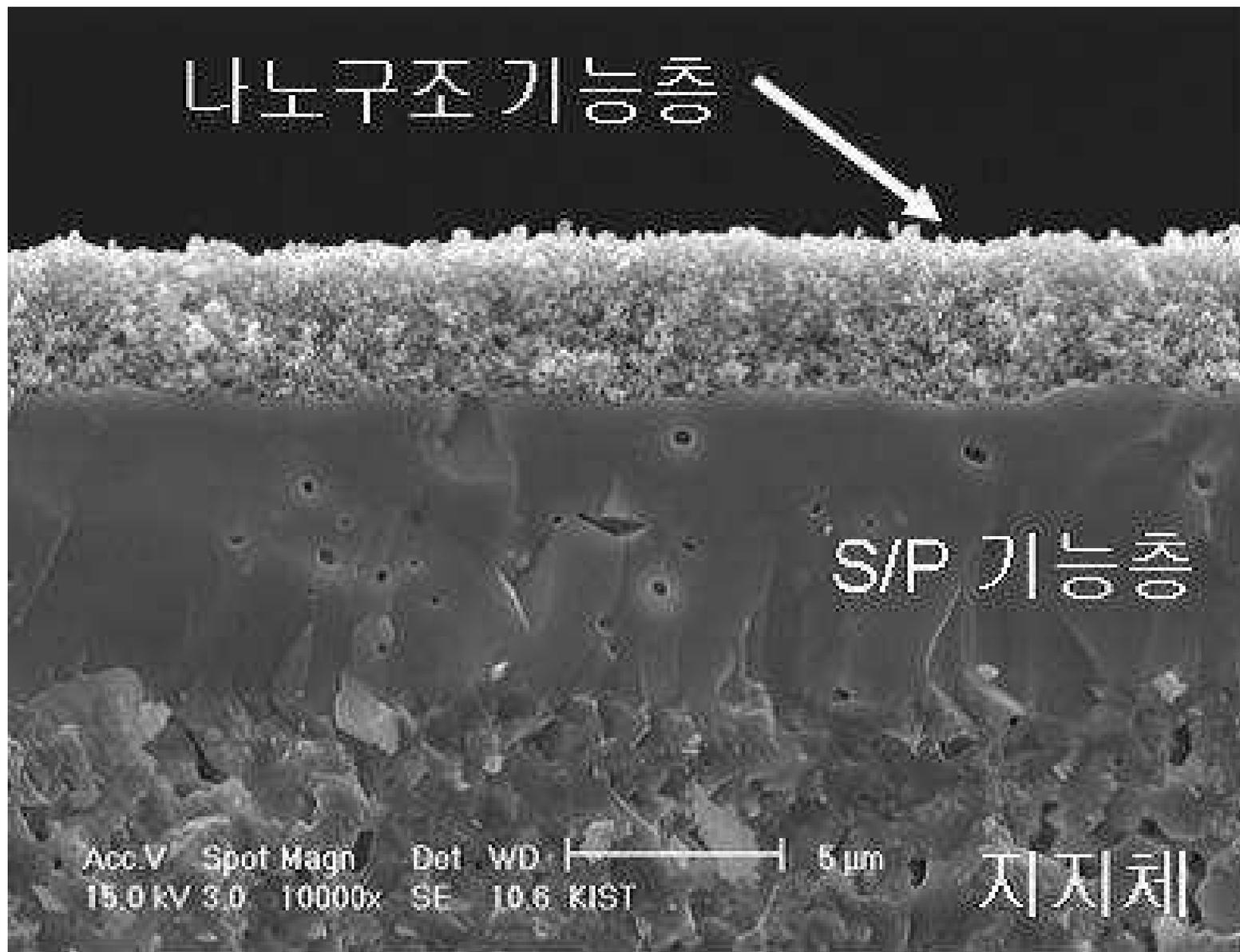
본 발명은 다공성 지지체 위에 약 2 마이크로 이하의 박막 전해질을 형성하기 위하여 다공성 지지체에서부터 박막 전해질에 이르기까지 기공 크기가 점차 작아지는 경사 구조를 갖는 고체 산화물 연료 전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 이를 위해, 본 발명은 다공성 지지체와; 치밀질 전해질 박막과; 상기 다공성 지지체와 상기 치밀질 전해질 박막 사이에 형성되며, 금속산화물 나노분말들이 분산되어 있는 금속산화물 졸의 도포막으로서, 상기 치밀질 전해질 박막과 맞닿는 표면에서의 기공이 상기 다공성 지지체의 기공 크기 및 상기 치밀질 전해질 박막의 두께보다 작은 나노 크기를 갖는 나노기공성 층을 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료 전지 및 그 제조 방법을 제공한다.

The present invention relates to solid oxide fuel cell and a manufacturing method thereof for having the inclined structure where the pore size becomes gradually smaller until it reaches from the porous scaffold to the thin film electrolyte on the porous scaffold it forms the thin film electrolyte of about 2 submicron. For this, the invention provides solid oxide fuel cell and a manufacturing method thereof comprising the nano porous layer in which the pore at the surface contacting with each other with the thin film known with the compact bone has the nano-size smaller than the thickness of the thin film known with the pore size and compact bone of the porous scaffold, as the coating film of the metal oxide sol in which it is formed between the porous scaffold, the thin film transmitted with compact bone and the thin film known with the porous scaffold and compact bone and metal oxide nanopowders are dispersed.

고체 산화물 연료 전지, 박막 전해질, 경사 구조, 다공성 지지체, 금속산화물, 나노분말, 금속산화물 졸

The solid oxide fuel cell, the thin film electrolyte, the inclined structure, the porous scaffold, the metal oxide, the nanopowder, the metal oxide sol .

대표도면(Representative drawing)



청구의 범위

청구 1항:

Scope of Claims

Claim 1:

수 μm 크기의 기공을 포함하는 다공성 지지체와; 두께가 $1\ \mu\text{m}$ 이하인 치밀질 전해질 박막과; 상기 다공성 지지체와 상기 치밀질 전해질 박막 사이에 형성되며, 금속산화물 나노분말들이 분산되어 있는 금속산화물 졸의 도포막으로서, 상기 치밀질 전해질 박막과 맞닿는 표면에서의 기공이 상기 다공성 지지체의 기공 크기 및 상기 치밀질 전해질 박막의 두께보다 작은 나노 크기를 갖는 나노기공성 층을 포함하고; 상기 금속산화물 나노분말들은 제1 금속산화물과, 상기 제1 금속산화물과 이종(異種)인 제2 금속산화물의 복합 나노분말들이고, 상기 나노기공성 층은 상기 제1 금속산화물과, 상기 제2 금속산화물이 환원된 금속의 서멧 (cermet) 복합체들을 포함하여 이루어진 것이고, 상기 제1 금속산화물은, 상기 금속의 응집을 방지하도록, 서로 연결되어 구조적 지지체로서의 골격 (skeleton)을 형성하고 있는 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료 전지.

청구 2항:

제1항에 있어서, 상기 치밀질 전해질 박막과 맞닿는 상기 나노기공성 층 표면에서의 평균 기공 크기는 20~500 nm인 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료 전지.

청구 3항:

삭제

청구 3항:

삭제

청구 4항:

삭제

청구 4항:

삭제

청구 5항:

제1항에 있어서, 상기 제1 금속산화물은 이트리아 안정화 지르코니아 (yttria stabilized zirconia; YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아 (scandia-stabilized zirconia; ScSZ), 가돌리아 도핑 세리아 (gadolinia-doped ceria; GDC), 사마리아 도핑 세리아 (samaria-doped ceria; SDC), 스트론튬 망간 도핑 란타눔 갈레이트 (strontium manganese-doped lanthanum gallate; LSGM) 및 은 이트리아 도핑 비스무스 산화물 (silver yttria-doped bismuth oxide; YDB)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나이고, 상기 제2 금속산화물이 환원된 상기 금속은 니켈 (Ni), 루테튬

The solid oxide fuel cell which is formed between the porous scaffold, including the pore of the number μm size the thin film transmitted with compact bone; one the thickness is $1\ \mu\text{m}$ or less and the thin film known with the porous scaffold and compact bone; it is the coating film of the metal oxide sol in which metal oxide nanopowders are dispersed; it includes the nano porous layer in which the pore at the surface contacting with each other with the thin film known with the compact bone has the nano-size smaller than the thickness of the thin film known with the pore size and compact bone of the porous scaffold and it is complex nanopowders of the second metal oxide in which metal oxide nanopowders are the first metal oxide, and the first metal oxide and different kind; the nano porous layer is made including cermet composites of the first metal oxide, and the metal in which the second metal oxide is reduced; the first metal oxide prevents the coherence of the metal; and it is connected and forms the skeleton as the structural support body.

Claim 2:

As for claim 1, the solid oxide fuel cell in which the average pore size at the nano porous layer surface contacting with each other with the thin film known with the compact bone is 20~500 nm.

Claim 3:

Deletion.

Claim 3:

Deletion.

Claim 4:

Deletion.

Claim 4:

Deletion.

Claim 5:

As for claim 1, the solid oxide fuel cell which the first metal oxide is at least any one in which it is selected the yttria stabilized zirconia (yttria stabilized zirconia: YSZ), the scandia stabilized zirconia (scandia-stabilized zirconia: ScSZ), and the Ga Doped ceria from the group consisting of the doping ceria (gadolinia-doped ceria: GDC), the Samaria doping ceria (samaria-doped ceria: SDC), and the strontium manganese doping lanthanum gallate (strontium manganese-doped lanthanum gallate: LSGM) and silver yttria doping bismuth ox

(Ru), 팔라듐 (Pd), 로듐 (Rd), 플래티넘 (Pt) 및 이들 각각의 합금으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료 전지.

청구 6항:

제1항에 있어서, 상기 나노기공성 층은 이온 전도성을 갖는 금속산화물들을 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료 전지.

청구 7항:

제6항에 있어서, 상기 금속산화물 줄은 1종 이상의 금속산화물 전구체들이 용해되어 있는 염 용액에 상기 금속산화물 나노분말들이 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료 전지.

청구 8항:

제7항에 있어서, 상기 나노기공성 층은 상기 금속산화물 나노분말들의 소결 입자들과, 상기 금속산화물 전구체들의 석출에 의해 형성되고 상기 소결 입자들보다 미세한 크기를 가지며 상기 소결 입자들과 동종 또는 이종의 금속산화물들을 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료 전지.

청구 9항:

제6항에 있어서, 상기 금속산화물들은 이트리아 안정화 지르코니아 (yttria stabilized zirconia; YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아 (scandia-stabilized zirconia; ScSZ), 가돌리아 도핑 세리아 (gadolinia-doped ceria; GDC), 사마리아 도핑 세리아 (samaria-doped ceria; SDC), 스트론튬 망간 도핑 란타눔 갈레이트 (strontium manganese-doped lanthanum gallate; LSGM) 및 은 이트리아 도핑 비스무스 산화물 (silver yttria-doped bismuth oxide; YDB)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료 전지.

청구 10항:

제1항 또는 제6항에 있어서, 상기 나노기공성 층은 단층 구조를 가지거나, 혹은 상기 치밀질 전해질 박막 쪽으로 갈수록 층별로 기공 크기가 작아지는 2층 이상의 다층 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료 전지.

청구 11항:

제1항 또는 제6항에 있어서, 상기 다공성 지지체는 단층 구조를 가지거나, 혹은 상기 나노기공성 층 쪽으로 갈수록 층별로 기공 크기가 작아지는 2층 이상의 다층 구

ide (silver yttria-doped bismuth oxide: YDB) ; and is at least any one in which the metal in which the second metal oxide is reduced is selected from the group consisting of the alloy of each of them and nickel (Ni), ruthenium (Ru), palladium (Pd), rhodium (Rd), platinum (Pt).

Claim 6:

As for claim 1, the solid oxide fuel cell in which the nano porous layer is made including metal oxides having the ion conductivity.

Claim 7:

As for claim 6, the solid oxide fuel cell wherein the metal oxide sol metal oxide nanopowders is dispersed to the salt solution in which metal oxide precursors more than one kind are dissolved.

Claim 8:

As for claim 7, the nano porous layer is the sintering particles of metal oxide nanopowders and the solid oxide fuel cell which is made including sintering particles and same or different kind of metal oxides while being formed by the precipitation of metal oxide precursors and having the size which is minute than sintering particles.

Claim 9:

As for claim 6, the solid oxide fuel cell in which metal oxides are at least any one in which it is selected the yttria stabilized zirconia (yttria stabilized zirconia: YSZ), the scandia stabilized zirconia (scandia-stabilized zirconia: ScSZ), and the Ga DoIRi from the group consisting of the doping ceria (gadolinia-doped ceria: GDC), the Samaria doping ceria (samaria-doped ceria: SDC), and the strontium manganese doping lanthanum gallate (strontium manganese-doped lanthanum gallate: LSGM) and silver yttria doping bismuth oxide (silver yttria-doped bismuth oxide: YDB).

Claim 10:

As for claim 1 or 6, the solid oxide fuel cell which the nano porous layer has the monolayer structure ; and has at least 2 multi-layered structures where the pore size becomes over the time smaller towards the thin film which or is transmitted with the compact bone to the stratification.

Claim 11:

As for claim 1 or 6, the solid oxide fuel cell which the porous scaffold has the monolayer structure ; and or has at least 2 multi-layered structures wher

조를 갖는 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료 전지.

청구 12항:

제1항에 있어서, 상기 나노기공성 층은 상기 치밀질 전해질 박막 쪽으로 갈수록 층별로 기공 크기가 작아지는 2층 이상의 다층 구조를 가지며, 상기 다층 구조 중 적어도 상기 다공성 지지체와 접촉하는 층은 금속과 이온 전도성 금속산화물의 서멧 (cermet) 복합체들을 포함하여 이루어지고, 상기 다층 구조 중 적어도 상기 치밀질 전해질 박막과 접촉하는 층은 이온 전도성 금속산화물들을 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료 전지.

청구 13항:

금속산화물 나노분말들이 분산되어 있는 금속산화물 졸을 준비하는 단계와; 다공성 지지체 위에 상기 금속산화물 졸을 도포하여 나노기공성 층을 형성하는 단계와; 상기 나노기공성 층 위에 치밀질 전해질 박막을 형성하는 단계와; 상기 나노기공성 층 및 상기 치밀질 전해질 박막을 소결하는 단계를 포함하며, 상기 치밀질 전해질 박막과 맞닿는 상기 나노기공성 층 표면에서의 기공이 상기 다공성 지지체의 기공 크기 및 상기 치밀질 전해질 박막의 두께보다 작은 나노 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료 전지의 제조 방법.

청구 14항:

제13항에 있어서, 상기 치밀질 전해질 박막과 맞닿는 상기 나노기공성 층 표면에서의 평균 기공 크기는 20~500 nm인 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료 전지의 제조 방법.

청구 15항:

제13항에 있어서, 상기 나노기공성 층은 정전 분무법 (electrostatic spray deposition; ESD), 가압 분무법 (pressurized spray deposition; PSD), 분무 열 분해법 (spray pyrolysis)과 같은 분무법, 스핀 코팅법 및 딥핑법 (dipping) 중 어느 한 방법 또는 둘 이상 방법의 조합에 의해 도포되는 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료 전지의 제조 방법.

청구 16항:

제13항에 있어서, 상기 금속산화물 나노분말들은 이온 전도성 제1 금속산화물과, 상기 제1 금속산화물과 이종(異種)인 제2 금속산화물의 복합 나노분말들이며, 상기 소결 단계 이후에 상기 나노기공성 층을 환원 처리하여, 상기 제2 금속산화물에서

the pore size becomes over the time smaller towards the nano porous layer to the stratification.

Claim 12:

As for claim 1, the solid oxide fuel cell in which the layer is made including ion on conductive metal oxides wherein the nano porous layer has at least 2 multi-layered structures where the pore size becomes over the time smaller towards the thin film known with the compact bone to the stratification, and the layer contacting among the multi-layered structure with at least porous scaffold it is made including cermet composites of the ion conductive metal oxide and metal ; and metal contact with the thin film transmitted among the multi-layered structure with at least compact bone.

Claim 13:

The producing method of solid oxide fuel cell in which the pore at the nano porous layer surface has the nano-size smaller than the thickness of the thin film known with the pore size and compact bone of the porous scaffold includes ; and contacting with each other with the thin film which is known with the compact bone coating the metal oxide sol on the step: of preparing for the metal oxide sol in which metal oxide nanopowders are dispersed to sinter the thin film known with the step: step: nano porous layer and compact bone of forming the thin film transmitted with compact bone on the nano porous layer of forming the nano porous layer.

Claim 14:

As for claim 13, the producing method of solid oxide fuel cell in which the average pore size at the nano porous layer surface contacting with each other with the thin film known with the compact bone is 20~500 nm.

Claim 15:

As for claim 13, the producing method of solid oxide fuel cell in which the nano porous layer is coated among the electrostatic spray deposition (electrostatic spray deposition: ESD), the pressurization spray (pressurized spray deposition: PSD), the spray like the spray pyrolysis, and the spin coating method and dipping method over a limiting method or two by the combination of the method.

Claim 16:

As for claim 13, the producing method of solid oxide fuel cell wherein metal oxide nanopowders further include the step that remove oxygen in the second metal oxide the nano porous layer is done reduction and is processed to

산소를 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료 전지의 제조 방법.

청구 17항:

제16항에 있어서, 상기 금속산화물 나노분말들은, 글리신-나이트레이트 법으로 합성한 상기 제1 금속산화물과 상기 제2 금속산화물의 복합 분말들을 고에너지 밀로 분쇄하여 얻은 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료 전지의 제조 방법.

청구 18항:

제13항에 있어서, 상기 금속산화물 줄은 1종 이상의 금속산화물 전구체들이 용해되어 있는 염 용액에 이온 전도성을 갖는 상기 금속산화물 나노분말들을 분산시켜 얻는 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료 전지의 제조 방법.

청구 19항:

제18항에 있어서, 상기 금속산화물 줄의 총 중량 대비 상기 금속산화물 나노분말들의 중량 비율이 다른 복수의 금속산화물 줄을 준비하고, 상기 다공성 지지체 위에 상기 복수의 금속산화물 줄 각각을 상기 금속산화물 나노분말들의 중량 비율이 큰 순서대로 도포 및 건조하는 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료 전지의 제조 방법.

청구 20항:

제13항 또는 제19항에 있어서, 1종 이상의 금속산화물 전구체들이 용해되어 있는 전해질용 염 용액을 준비하고, 상기 나노기공성 층 위에 상기 전해질용 염 용액을 도포하여 상기 치밀질 전해질 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료 전지의 제조 방법.

청구 21항:

제13항에 있어서, 상기 소결 온도는 1000~1200 °C인 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료 전지의 제조 방법.

기술분야

본 발명은 고체 산화물 연료 전지의 작동 온도를 저하시키기 위하여 박막 전해질을 사용하고, 이 박막 전해질을 형성하기 위한 기공 경사 구조를 갖는 고체 산화물 연료 전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

after the sintering step it is complex nanopowders of the second metal oxide which is the ion conductivity first metal oxide, and the first metal oxide and different kind.

Claim 17:

As for claim 16, the producing method of solid oxide fuel cell which pulverizes the composite powders of the second metal oxide which it legally synthesizes with the glycine - nitrate and the first metal oxide to the high energy mill and which metal oxide nanopowders obtain.

Claim 18:

As for claim 13, the producing method of solid oxide fuel cell for dispersing metal oxide nanopowders and obtaining wherein the metal oxide sol has the ion conductivity to the salt solution in which metal oxide precursors more than one kind are dissolved.

Claim 19:

As for claim 18, the coating in which the weight rate of metal oxide nanopowders is multiple metal oxide sols large on the porous scaffold it prepares for or multiple metal oxide sols in which the weight rate of total comparison to weight metal oxide nanopowders of the metal oxide sol is different and the producing method of solid oxide fuel cell for drying.

Claim 20:

As for claim 13 or 19, the producing method of solid oxide fuel cell it prepares for the salt solution for the electrolyte in which metal oxide precursors more than one kind are dissolved ; and for coating with the salt solution for the electrolyte on the nano porous layer and forming the thin film known with the compact bone.

Claim 21:

As for claim 13, the producing method of solid oxide fuel cell in which the sintering temperature is 1000~1200 °C.

Technical Field

The present invention relates to solid oxide fuel cell and a manufacturing method thereof it uses the thin film electrolyte in order to lower the operating temperature of the solid oxide fuel cell and for having the pore inclined structure for forming this thin film electrolyte.

배경기술

고체 산화물, 즉 세라믹 재료를 전해질로 사용하는 고체 산화물 연료 전지 (Solid Oxide Fuel Cell; SOFC)는 다른 연료 전지에 비해서 효율이 높고, 수소 이외에도 다양한 연료를 사용할 수 있는 장점이 있어, 주로 대형 발전용으로 개발되어 왔다. 최근에는, 고 출력 및 고 에너지 밀도를 갖는 휴대 전원의 수요가 높아지면서, 초소형 휴대용 전원으로서 소형 SOFC의 개발에도 많은 관심이 모아지고 있다.

대형 발전용 SOFC의 경제성 향상 및 초소형 SOFC의 구현을 위해서는, 기존의 800~1000 °C에 이르는 작동 온도의 저하가 반드시 수반되어야 한다. 기존의 높은 작동 온도는 계면 반응을 야기하고, 전해질, 전극, 밀봉재 등의 구성 요소 간의 열팽창 부정합으로 인한 성능 저하를 야기하여, 사용될 수 있는 소재와 부품에 제약을 주므로 경제성이 떨어지는 약점이 있다. 특히, 휴대용 전원으로서의 응용에 있어 작동 온도의 저하는 매우 중요한 문제이다. 하지만, 작동 온도의 저하에 따라 전해질의 전도도나 촉매의 활성이 낮아져 성능의 감소가 초래되므로, 이를 상쇄하기 위한 신소재의 채용이나 구조의 변화가 이루어져야 한다.

이러한 작동 온도 저하에 따른 전해질의 전도도 감소를, 전해질 두께의 저감으로 인해 저항을 줄여 보상하는 것은 중요한 연구 분야 중 하나이다. 가장 많이 사용되는 전해질인 이트리아 안정화 지르코니아 (yttria stabilized zirconia; YSZ)의 경우, 기존의 수 마이크로론의 두께에서는 작동 온도가 약 700 °C 이상에 달해야 만족스러운 성능을 낼 수 있지만, 만약 두께가 1 마이크로 이하로 저감된다면 500 °C 이하에서의 작동도 가능하다.

박막 전해질 (이하, #39#전해질 박막#39#과 혼용됨)을 사용하기 위해서 실리콘 웨이퍼와 같은 치밀한 기판 위에 박막 전해질을 증착하고, 이후 MEMS 공정을 이용하여 free-standing 멤브레인을 만들어 연료 전지를 구현하는 방법이 일반적이는데 (US 6,638,654 B2, 미국 공개특허 제2007-0184322호 등), 이러한 멤브레인 형태의 연료 전지는 구조적으로 매우 취약하고, 특히 섭씨 수백 도의 작동 온도 및 열

Background Art

The efficiency was high in comparison with the fuel cell in which the solid oxide fuel cell (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC) using the solid oxide, in other words, the ceramic material as the electrolyte was different and it had the advantage of using the fuel which was various besides hydrogen and the fuel cell had been being developed for the large size power generation. Recently, while the demand of the portable power supply having the high power and high energy density is enhanced many concern is focused on one thing as the micro type AC source for carrying by hand on the development of the small size SOFC.

For the economical efficiency enhancement of the large size for power generation SOFC and implementation of the micro type SOFC, the degradation of the operating temperature reaching the existing 800~1000 °C has to be certainly accompanied. The high operating temperature causes the interfacial reaction and the performance degradation due to the thermal expansion mismatch between the element including the electrolyte, the electrode, the sealing material etc. is caused and it has the material which can be used and the weakness in which the economical efficiency is decreased since it gives the restriction to the part. Especially, as to the application to the AC source for carrying by hand, the degradation of the operating temperature is the critically important problem. However, according to the degradation of the operating temperature, the activity of the conductivity of the electrolyte or the catalyst is decreased and the reduction of the performance is brought. Therefore the adoption or the constructional change of the new material for offsetting this has to be made.

It is one among the important field of investigation to reduce the resistance due to the reduction of the transmitted thickness and the conduction of the electrolyte according to such operation temperature degradation compensation for the reduction. Most, in case of the yttria stabilized zirconia (yttria stabilized zirconia: YSZ) which is the very much used electrolyte, if the number of the operating temperature reaches about 700 °C or greater then the satisfactory performance can be made in the thickness of the existing several micron. However the operation at 500 °C or less is possible if the thickness is reduced to 1 submicron.

In order to use the thin film electrolyte (it is hereinafter mingled with the thin film 'known with ') the thin film electrolyte is deposited on the elaborate substrate like the silicon wafer and the method then for making the free-standing membrane using the MEMS process and implementing the fuel cell is general. The fuel cell of such membrane-type is structurally very weak and the thermomechanical vulnerability cannot be avoided in front of especially,

사이클에서 열적 기계적 취약성을 피할 수 없다. 따라서, 다공성 구조를 가지는 지지체 위에 박막 전해질을 구현하는 것이 열적 기계적 안정성 및 장기 안정성 면에서 유리하다.

그러나, 다공성 기판 (이하, #39#다공성 지지체#39#와 혼용됨) 위에 박막 전해질을 구성할 때, 박막의 두께가 기공의 크기보다 작은 경우 기공에 의한 결함이 발생하게 된다 (DeJonghe et al., Annu. Rev. Mater. Res. 2003. 33:169-82). 따라서, 기공 크기가 수 마이크로에 달하는 기존의 다공성 기판 위에 두께 1 마이크로 이하의 치밀한 박막 전해질을 형성하는 것은 사실상 거의 불가능하다. 일반적인 음극 (즉, 연료극) 지지체를 기판으로 하는 경우, 시작 분말의 크기도 마이크로 사이즈이고, 소결 온도가 1000 °C 정도 이상에 달하면서 입자의 크기가 수 마이크로에 이르게 되는데, 이 경우 표면 조도와 기공의 크기 또한 수 마이크로에 달하게 되며, 이를 가스 투과도가 전혀 없는 완전 치밀한 막으로 덮기 위해서는 기공의 크기에 상응하거나 그 이상의 막 두께를 요구하게 된다.

따라서, 박막 전해질을 사용하기 위해서는 박막 전해질에 바로 맞는 지지체 부분의 기공 구조 제어가 필수적이다. 만약 이를 해결하기 위해서 지지체 전체를 마이크로 이하의 입자 크기나 기공 크기를 갖는 구조로 구현하려면 미세 구조를 제어하기 위한 공정상의 제약이 많아 매우 복잡한 과정을 거쳐야 하며, 기체의 유입이 저해되어 SOFC의 성능을 저하시키는 원인이 될 수 있다.

또한, 다공성 기판의 기공 구조와 표면 조도를 제어하더라도, 박막 전해질 형성 공정에서 소결 수축 차의 억제와, 입 성장으로 인한 박막의 해체와 같은 결함의 억제가 함께 수반되지 않으면, 결함의 발생을 막을 수가 없다. 건조, 소결 과정 등에서 전해질 박막에 발생하는 수축이 기판의 수축보다 크므로, 박막 전해질에는 인장 응력이 발생하게 되어 결함을 피하기 힘들다.

다공성 지지체의 구조를 경사 구조로 구현하는 방법은 US 5,114,803과 US 6,228,521에도 기술되어 있다. 그러나, 전자의 경우는 특히 공기극 지지형 관형 SOFC에서의 전극 지지체에서 확산과 삼상 계면을 향상시키기 위해 경사 구조를 형성하는 방법에 관한 것으로서, 통상의 분말 공정과 높은 소결 온도(003e# 1300 °C)를 사용하므로, 비록 경사 구조를 형성하였다 하더라도 다공성 지지체 상부에 1 마이크로 이내의 치밀한 전해질 박막을 형성하는 것은 불가능하다. 상기 특허의 실제 실시예에서도 전해질의 두께는 100 마이크로였다. 후자의 경우는 Ni-YSZ 다공성 기판

the operating temperature and heat cycle of the celsius hundreds drawing. Therefore, it is advantageous in the thermomechanical stability and long time stability to implement the thin film electrolyte on the supporter having the porous structure.

But when the thin film electrolyte is configured on the porous substrate (it is hereinafter mingled with the ' porous scaffold ') the deformity by the pore is generated in case the thickness of the thin film is smaller than the size of the pore (DeJonghe et al., Annu. Rev. Mater. Res. 2003. 33:169-82). Therefore, actually it is nearly impossible to form the elaborate thin film electrolyte of the thickness 1 submicron on the existing porous substrate in which the number of the pore size reaches the several micron. The case, and the size of the starting powder of the general cathode (in other words, the fuel anode) supporter to the substrate are the micron size and the size of the particle tells to the several micron while the number of the sintering temperature reaches 1000 °C about above. If the number reaches the size of the pore and surface roughness, moreover, the several micron and it corresponds to the size of the pore this is covered up with the film which is utterly elaborate without the gas permeation drawing at all or the film thickness described in the above is demanded.

Therefore, the pore structure control of the support portion which immediately contacts with each other with the thin film electrolyte it uses the thin film electrolyte is essential. There are many restriction of the eutectic phase for controlling the fine structure if wants to implement the supporter whole in terms of the structure of having the particle size or the pore size of the submicron and it very does after the complex process and it can be caused by.

Moreover, the pore structure and surface roughness of the porous substrate are controlled. And yet if the suppression of the deformity like the dismantlement of the thin film due to the suppression of the sintering differential shrinkage and the grain growth are not together accompanied in the thin film electrolyte formation process the generation of the defect cannot be prevented. The contraction generated in the drying, the sintered process etc. in the transmitted thin film is great than the contraction of the substrate. Therefore it is hard to the tensile stress be generated in the thin film electrolyte and avoid the deformity.

The method for implementing the structure of the porous scaffold in terms of the inclined structure is described in US 5,114,803 and US 6,228,521. But in case of the electron, the normal powder processing and the high sintering temperature (003e# 1300 °C) are used as the invention relating to the method for forming the inclined structure in order to improve diffusion and triple phase boundary in especially, the electrode support at the air electrode supported tube shape SOFC. Therefore the method is impossible to form the elaborate and transmitted thin film within 1 micron at the upper part of the

의 하부에서 높은 기공률을 얻고, 전해질과 맞닿는 부분에서 삼상 계면을 넓히기 위해, Ni를 통상의 조성보다 많이 넣은 하부와 Ni의 함량을 줄인 상부로 이루어진 경사 구조를 논하고 있으나, 기존의 분말 공정을 통해 고온에서 경사 구조를 형성하고, 표면 조도, 기공경 및 기공경 분포 등을 조절하지 않았으므로 상부에 박막 전해질을 형성할 수 없다.

he porous scaffold although the inclined structure was formed. In the actual embodiment of patent, the thickness of the electrolyte was 100 micron. In case of the latter, the high porosity is obtained from the lower part of the Ni-YSZ porous substrate and in order that the part contacting with each other with the electrolyte broadens the triple phase boundary the inclined structure of being the Ni made of the upper portion reducing the content of the Ni and the lower part which very much puts than the normal composition is discussed. But the inclined structure is formed at the high temperature through the existing powder processing and the thin film electrolyte cannot be formed on the upper portion since the surface roughness, the pore size and pore size distribution etc. were not controlled.

발명의 내용

해결하고자 하는 과제

본 발명은 이러한 종래의 문제점들을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은,

1) 통상의 벌크 공정으로 제조되어 수 마이크로 수준 기공을 갖는 다공성 지지체 위에 전해질 박막 (예컨대, 약 2 μm 이하, 바람직하게는 1 μm 이하의 두께를 갖는 박막)을 결함 없이 치밀하게 형성하기 위하여, 다공성 지지체의 하면에서부터 전해질 박막에 이르기까지 기공 크기를 층별로 점진적으로 줄여나간 다층 기공 경사 구조를 갖는 고체 산화물 연료 전지를 제공하고,

2) 전해질 박막과 맞닿는 부위의 표면 조도, 기공 크기 및 기공 크기 분포 등을 잘 제어하고, 다층 구조 내 각 계면에서의 소결 수축 차이에 의한 결함 발생을 방지하는 방법을 제공하는 데에 있다.

과제해결 수단

이러한 목적들은 다음의 본 발명의 구성에 의하여 달성될 수 있다.

(1) 다공성 지지체와;

치밀질 전해질 박막과;

상기 다공성 지지체와 상기 치밀질 전해질 박막 사이에 형성되며, 금속산화물 나노 분말들이 분산되어 있는 금속산화물 졸의 도포막으로서, 상기 치밀질 전해질 박막과

Summary of Invention

Problem to be solved

The invention is provided to solve such conventional problems. And the object of the present invention

1) In order that elaborate the transmitted thin film (the thin film which preferably has the thickness less than 1 μm less than for example, about 2 μm) is formed on the porous scaffold which is manufactured with the normal bulk process and has the pore of the several micron level without the deformity the solid oxide fuel cell having the multi layer pore inclined structure of gradually has been reduce the pore size to the stratification until it reaches the thin film heard in the lower-side of the porous scaffold is provided.

2) The surface roughness of the site, contacting with each other with the transmitted thin film the pore size and pore size distribution etc. is well controlled and it has in. Provides the method for preventing the defect occurrence by the sintering difference of contraction at the multi-layered structure closed angle interface.

Means to solve the problem

Such purposes can be achieved by the configuration of the following the invention.

(1) With the porous scaffold.

With the thin film transmitted with compact bone.

As for the coating film of the metal oxide sol in which it is formed between the thin film known with the porous scaffold and compact bone ; and metal

맞닿는 표면에서의 기공이 상기 다공성 지지체의 기공 크기 및 상기 치밀질 전해질 박막의 두께보다 작은 나노 크기를 갖는 나노기공성 층을 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료 전지.

(2) 금속산화물 나노분말들이 분산되어 있는 금속산화물 졸을 준비하는 단계와;

다공성 지지체 위에 상기 금속산화물 졸을 도포하여 나노기공성 층을 형성하는 단계와;

상기 나노기공성 층 위에 치밀질 전해질 박막을 형성하는 단계와;

상기 나노기공성 층 및 상기 치밀질 전해질 박막을 소결하는 단계를 포함하며,

상기 치밀질 전해질 박막과 맞닿는 상기 나노기공성 층 표면에서의 기공이 상기 다공성 지지체의 기공 크기 및 상기 치밀질 전해질 박막의 두께보다 작은 나노 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료 전지의 제조 방법.

발명의 효과

본 발명에 의하면, 수 마이크로 수준의 기공을 갖는 다공성 지지체와, 기공이 없는 치밀질 전해질 박막 사이에 수십~수백 나노미터 수준의 기공을 갖는 나노기공성 층을 단층 또는 다층으로 형성하고, 상기 치밀질 전해질 박막과 맞닿는 나노기공성 층 부위의 표면 조도, 기공 크기 및 기공 크기 분포 등을 잘 제어함으로써, 대형 발전용 SOFC의 경제성을 향상시키거나 초소형 SOFC를 구현할 수 있게 된다. 이 경우, 상기 나노기공성 층은 SOFC의 전극 기능성 층일 수도 있고, 혹은 전해질 층일 수도 있으며, 혹은 전극 기능성 층과 전해질 층을 포함하는 다층 구조일 수도 있다.

또한, 본 발명에 따른 SOFC는 고온에서도 구조적 안정성이 우수하고, 기존의 박막 전해질을 이용한 SOFC의 free-standing membrane 구조의 열적 기계적 안정성 및 장기 안정성 면에서의 단점을 해결할 수 있다. 나아가, 다공성 전극 구조 전체를 서브마이크론 구조로 구현한 경우의 공정상 복잡성 및 고 비용의 문제와, 기체 투과 의 저해에 따른 성능 저하의 문제를 해결할 수 있다.

oxide nanopowders are dispersed, the solid oxide fuel cell comprising the nano porous layer in which the pore at the surface contacting with each other with the thin film known with the compact bone has the nano-size smaller than the thickness of the thin film known with the pore size and compact bone of the porous scaffold.

(2) The step of preparing for the metal oxide sol in which metal oxide nanopowders are dispersed.

The step of coating with the metal oxide sol on the porous scaffold and forming the nano porous layer.

The step of forming the thin film transmitted with compact bone on the nano porous layer.

The step of sintering the thin film known with the nano porous layer and compact bone is included.

The producing method of solid oxide fuel cell in which the pore at the nano porous layer surface contacting with each other with the thin film known with the compact bone has the nano-size smaller than the thickness of the thin film known with the pore size and compact bone of the porous scaffold.

Effects of the Invention

According to the invention, the nano porous layer having the pore of the several tens ~ hundreds nano-scale is formed into the single story or the multi layer between the porous scaffold, having the pore of the several micro level and the thin film transmitted with the compact bone without the pore and the surface roughness of the nano porous layer site, contacting with each other with the thin film known with the compact bone the pore size and pore size distribution etc. is well controlled. In that way the economical efficiency of the large size for power generation SOFC is improved or the micro type SOFC is implemented. In this case, the nano porous layer can be the electrode functional layer of SOFC and it can be the layer which or is transmitted and it can be the multi-layered structure including the layer which or is transmitted with the electrode functional layer.

Moreover, in the SOFC according to the present invention is the high temperature, the structural stability is excellent and the disadvantage at the thermomechanical stability of the free-standing membrane structure of SOFC using the existing thin film electrolyte and long time stability side can be solved. Furthermore, the problem of the performance degradation according to the impediment of the problem of the eutectic phase complexity of the case of implementing the porous electrode structure

특히, 이러한 기술을 파인 세라믹 공정 (fine ceramic process), 증착 공정 및/또는 용액 공정과 같은 집적과 대량 생산이 가능한 공정을 이용하여 구현함으로써, 타 기술로의 이식성, 확장성 및 범용성 (호환성)이 매우 우수하며, 고체 산화물 연료 전지 뿐 아니라 다공성 기판 상의 치밀 박막 구조를 요구하는 센서, 멤브레인 등 타 분야의 활용성 및 확장성이 크다.

또한, 본 발명에 따른 고체 산화물 연료 전지는 저온에서 작동하므로 사용될 수 있는 물질의 제약이 적고, 고온에서 일어나는 반응 등의 문제를 피할 수 있으므로 뛰어난 경제성과 신뢰성을 가지게 된다. 특히, 저온 작동이 가능하면 열 관리의 부담이 적어져 소형화를 통해 초소형 고체 산화물 연료 전지를 구현할 수 있고, 이러한 초소형 SOFC는 차세대 이동형 전력 공급 장치로서 고 에너지 밀도와 고 출력 밀도를 지니 기존의 휴대 전원을 대체할 수 있는 큰 경제적 가치를 갖는다.

상세설명

본 발명에 따른 고체 산화물 연료 전지 (SOFC)는 다공성 지지체와, 치밀질 전해질 박막과, 상기 다공성 지지체와 상기 치밀질 전해질 박막 사이에 형성되는 나노기공성 층을 포함한다.

여기서, 상기 다공성 지지체는 연료극 지지체일 수도 있고, 혹은 공기극 지지체일 수도 있다. 이하, 주로 연료극 지지형 SOFC에 관하여 설명하지만, 본 발명의 내용은 공기극 지지형 SOFC도 당연히 포함한다. 또한, 본 발명에 따른 SOFC가 상기 다공성 지지체의 상대 전극 (예컨대, 공기극)을 더 포함하는 물론이다.

상기 다공성 지지체로는, (1) 니켈 (Ni), 루테튬 (Ru), 팔라듐 (Pd), 로듐 (Rd), 플래티넘 (Pt) 등의 금속 및 그 합금, 혹은 (2) 상기 (1)의 금속 또는 그 합금과, YSZ (yttria stabilized zirconia), ScSZ (scandia stabilized zirconia) 등 도핑된 지르코니아, 혹은 GDC (gadolinium doped ceria), SDC (samarium doped ceria) 등 도핑된 세리아 같은 SOFC 전해질 소재들과의 서멧 (cermet) 복합체, 혹은 (3) 루테튬 산화물 등으로 이루어진 군에서 선택된 물질이 사용될 수 있다. 다만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

whole in terms of the submicron structure and high cost and gas penetration can be resolved.

Especially, it implements using the ceramic process (fine ceramic process) carved such technology, and the process where the integrated like the deposition process and/or the solution process and mass production is possible. In that way the portability to another technique, and the expandability and generality (compatibility) are very excellent and the availability to the other fields and expandability including the sensor, demanding the minuteness thin film structure on not only the solid oxide fuel cell but also the porous substrate the membrane etc. are large.

Moreover, the solid oxide fuel cell according to the present invention has the economical efficiency excel since it can avert the problem including reaction etc. the restriction of the material which can be used since it operates at low temperature occurs in the discoloration, and the high temperature and the reliability. Especially, such micro type SOFC the low temperature operation is possible has the high energy density as the next generation movement type power supply apparatus and the big economic value replacing the existing portable power supply it carries the high power density.

Detailed Description

The solid oxide fuel cell (SOFC) according to the present invention comprise s the porous scaffold, and the thin film transmitted with compact bone and porous scaffold it is transmitted and the nano porous layer formed between the thin film known with the compact bone.

Here, the porous scaffold can be the anode supporter and it or can be the cathode support. Hereinafter, it mainly illustrates for the fuel anode- supported SOFC. However the rightly the content of the invention the air electrode supported SOFC includes. Moreover, it is of course that the SOFC according to the present invention further includes the counter electrode (for example, the air electrode) of the porous scaffold.

The material selected from the group consisting of the cermet composite with the materials transmitted with SOFC such as the A -doped ceria zirconia or the GDC (gadolinium doped ceria), which the metal of the metal of (1) nickel (Ni), ruthenium (Ru), palladium (Pd), rhodium (Rd), the platinum (Pt) etc and alloy or (2) (1) or the alloy, and YSZ (yttria stabilized zirconia), the ScSZ (scandia stabilized zirconia) etc. is doped to the porous scaffold the SDC (samarium doped ceria) etc or (3) ruthenium oxide etc. can be used. But the invention is not thus restricted.

또한, 상기 공기극으로는, 플래티늄 (Pt), 금 (Au), 은 (Ag), 란탄-스트론튬 망간 산화물 (LSM), 란탄-스트론튬 철 산화물 (LSF), 란탄-스트론튬 코발트 철 산화물 (LSCF) 등의 란탄 산화물계 페로브스카이트, 사마리움-스트론튬 코발트 산화물 (SSC), 비스무스-루테늄 산화물 계열 등으로 이루어진 군에서 선택된 물질이 사용될 수 있다. 다만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 나노기공성 층의 기공 크기는 상기 다공성 지지체의 기공 크기보다 작다. 즉, 본 발명에 따른 SOFC는 상기 다공성 지지체에서 상기 나노기공성 층을 거쳐 상기 치밀질 전해질 박막에 이르기까지 기공 크기가 층별로 작아지는 다층 기공 경사 구조를 이룬다. 또한, 상기 치밀질 전해질 박막과 맞닿는 나노기공성 층 표면에서의 기공 크기는 상기 치밀질 전해질 박막의 두께보다 작도록 하여, 상기 치밀질 전해질 박막의 함몰 또는 핀홀을 방지한다.

SOFC의 작동 온도 저감을 위해, 상기 치밀질 전해질 박막의 두께를 매우 얇게 하려면 (예컨대, 약 2 μm 이하, 바람직하게는 1 μm 이하의 두께로 하려면), 상기 치밀질 전해질 박막과 맞닿는 나노기공성 층 표면에서의 기공 크기를 수십~수백 나노미터 수준으로 제어하고, 상기 치밀질 전해질 박막과 맞닿는 나노기공성 층 표면에서의 표면 조도와 기공 크기 분포를 잘 제어할 필요가 있다. 아울러, SOFC의 구조적 안정성을 확보하기 위해, 다층 구조 내 각 계면에서의 소결 수축 차이에 의한 결함 발생을 방지할 필요가 있다. 이를 위해, 본 발명에서는 금속산화물 나노분말들이 분산되어 있는 금속산화물 졸 (powderly sol)을 이용하여 상기 나노기공성 층을 제조한다.

또한, 상기 나노기공성 층은 전극 부위에서 구현할 수도 있고, 혹은 전해질 부위에서 구현할 수도 있으며, 혹은 전극과 전해질 부위 모두에서 구현할 수도 있다. 즉, 상기 나노기공성 층은 SOFC의 전극 기능성 층 (예컨대, 연료극 기능성 층)일 수도 있고, 혹은 전해질 층일 수도 있으며, 혹은 전극 기능성 층과 전해질 층을 포함하는 다층 구조일 수도 있다. 이하, 상기 나노기공성 층을 전극 부위에서 구현하는 경우와 전해질 부위에서 구현하는 경우를 구분하여 설명하겠다.

먼저, 상기 나노기공성 층을 SOFC의 전극 (예컨대, 연료극) 부위에서 구현하는 경우에 관하여 살펴보겠다.

Moreover, the material selected from the group consisting of the lanthanum oxide perovskite of the platinum (Pt), gold (Au), silver (Ag), lanthanum - strontium manganese oxide (LSM), lanthanum - strontium iron oxides (LSF), the lanthanum - strontium cobalt-ferrum oxide (LSCF) etc, the samarium - strontium cobalt oxide (SSC), the bismuth - ruthenium oxide series etc. can be used as the air electrode. But the invention is not thus restricted.

The pore size of the nano porous layer is smaller than the pore size of the porous scaffold. That is, in the SOFC according to the present invention is the porous scaffold, until it reaches the thin film transmitted after the nano porous layer with the compact bone the multi layer pore inclined structure where the pore size becomes smaller to the stratification is formed. Moreover, it is smaller than the thickness of the thin film in which the pore size at the nano porous layer surface contacting with each other with the thin film known with the compact bone is transmitted with the compact bone and subsidence or the pinhole of the thin film known with the compact bone is prevented.

It very makes the thickness of the thin film transmitted for the operation temperature decreasing of SOFC with the compact bone thin (preferably it for example is done by the thickness less than 1 μm less than about 2 μm). The pore size at the nano porous layer surface contacting with each other with the thin film known with the compact bone is controlled to the several tens ~ hundreds nano-scale and the surface roughness at the nano porous layer surface contacting with each other with the thin film known with the compact bone and pore size distribution need to be well controlled. And in order that the structural stability of SOFC is secured the defect occurrence by the sintering difference of contraction at the multi-layered structure closed angle interface need to be prevented. For this, in the present invention, the nano porous layer is manufactured using the metal oxide sol (powderly sol) in which metal oxide nanopowders are dispersed.

Moreover, the nano porous layer can implement in the electrode site and it can implement in the site which or is transmitted and it can implement in the site everyone who or is transmitted with the electrode. That is, the nano porous layer can be the electrode functional layer (for example, the fuel anode functional layer) of SOFC and it can be the layer which or is transmitted and it can be the multi-layered structure including the layer which or is transmitted with the electrode functional layer. Hereinafter, the case of will implementing the nano porous layer in the electrode site and the case of will implementing in the transmitted site be classified and it will illustrate.

In advance, in case of will implementing the nano porous layer in the electrode (for example, the fuel anode) site of SOFC it will relate and it will look into.

상기 다공성 지지체 (예컨대, 연료극 지지체)는 통상의 벌크 공정으로 제조되며 수 마이크로 수준을 갖는다. 이 다공성 지지체 위에 수십~수백 나노미터 수준의 기공을 갖는 나노기공성 층을 형성하기 위해, 상기 다공성 지지체 위에, 금속산화물 나노분말들이 분산되어 있는 금속산화물 졸의 도포막을 형성하고 건조한다. 이후, 상기 도포막의 소결 후 환원 과정을 거쳐 상기 나노기공성 층을 얻는다.

여기서, 상기 금속산화물 졸은 에탄올, 아세틸아세톤 등과 같은 용매에 금속산화물 나노분말들이 균일하게 분산되어 있는 분산액 또는 콜로이드 용액을 말한다. 상기 나노기공성 층이 연료극 기능성 층인 경우, 상기 금속산화물 나노분말들은 제1 금속산화물 (예컨대, YSZ)과, 상기 제1 금속산화물과 이종(異種)인 제2 금속산화물 (예컨대, NiO)의 복합 나노분말들이 사용될 수 있다.

상기 금속산화물 졸의 도포막은 이후 환원 과정을 거치게 되므로, 상기 나노기공성 층은 상기 제1 금속산화물과, 상기 제2 금속산화물이 환원된 금속의 서멧 (cermet) 복합체들을 포함하여 이루어진다. 예컨대, 상기 제1 금속산화물은 이트리아 안정화 지르코니아 (yttria stabilized zirconia; YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아 (scandia-stabilized zirconia; ScSZ), 가돌리아 도핑 세리아 (gadolinia-doped ceria; GDC), 사마리아 도핑 세리아 (samaria-doped ceria; SDC), 스트론튬 망간 도핑 란타넘 갈레이트 (strontium manganese-doped lanthanum galate; LSGM) 및 은 이트리아 도핑 비스무스 산화물 (silver yttria-doped bismuth oxide; YDB)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나일 수 있고, 상기 제2 금속산화물이 환원된 상기 금속은 니켈 (Ni), 루테늄 (Ru), 팔라듐 (Pd), 로듐 (Rd), 플래티늄 (Pt) 및 이들 각각의 합금으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다. 다만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

또한, 상기 금속산화물 졸의 도포막은 환원 전에 소결 과정을 거치게 되는데, 이 과정에서 상기 제1 금속산화물은 서로 연결되어 구조적 지지체로서의 골격 (skeleton)을 형성하게 된다. 이 경우, 상기 도포막을 충분한 온도 (예컨대, 1000~1200 °C)에서 소결하여 상기 세라믹 골격이 충분한 강도를 갖도록 함으로써, 이후의 환원 과정에서 상기 금속의 응집 내지 조대화를 방지하는 것이 중요하다.

종래의 벌크 공정에 의하여 연료극 기능성 층을 제조하는 경우에는, YSZ와 NiO를 기계적으로 혼합하여 얻은 분말들을 이용하여 슬러리를 만들고, 이를 스크린 인쇄법에 의해 연료극 지지체 위에 도포하였다. 그러나, 기계적인 혼합 방법에 의해 얻은 분말들은 YSZ의 밀도 (5.6~6.0 g/cm³)와 NiO의 밀도 (7.4 g/cm³) 차이로 인해 슬러리 제조 과정에서 YSZ와 NiO의 분리가 쉽게 일어나는 문제가 있었다. 따라서, NiO의 분산성을 향상시키고 다성분계 재료 (예컨대, YSZ)를 합성하기 위해, 산화제와

It has the pore of the several micron level while the porous scaffold (for example, the anode supporter) is made of the normal bulk process. In order that at the nano porous layer having the pore of the several tens ~ hundreds nano-scale is formed on this porous scaffold the coating film of the metal oxide sol in which metal oxide nanopowders are dispersed is formed on the porous scaffold and it dries. Then, the nano porous layer is obtained after the sintering of the coating film after the ring member process.

Here, the metal oxide sol refers to the dispersed solution or the colloidal solution in which metal oxide nanopowders are uniformly dispersed in the solvent including ethanol, the acetyl acetone etc. In case the nano porous layer is the fuel anode functional layer complex nanopowders of the second metal oxide (for example, the NiO) which is the first metal oxide (for example, YSZ), and the first metal oxide and different kind can be used as metal oxide nanopowders.

The coating film of the metal oxide sol comprises the nano porous layer is cermet composites of the first metal oxide, and the metal in which the second metal oxide is reduced then the ring member process is gone through. For example, the first metal oxide is the yttria stabilized zirconia (yttria stabilized zirconia: YSZ), and the metal in which it can be at least any one in which it is selected the scandia stabilized zirconia (scandia-stabilized zirconia: ScSZ), and the Ga DoIRi from the group consisting of the doping ceria (gadolinia-doped ceria: GDC), the Samaria doping ceria (samaria-doped ceria: SDC), and the strontium manganese doping lanthanum gallate (strontium manganese-doped lanthanum galate: LSGM) and silver yttria doping bismuth oxide (silver yttria-doped bismuth oxide: YDB) and the second metal oxide is reduced are at least any one selected from the group consisting of the alloy of each of them and nickel (Ni), the ruthenium (Ru), the palladium (Pd), the rhodium (Rd), the platinum (Pt). But the invention is not thus restricted.

Moreover, the coating film of the metal oxide sol passes through the sintered process before the ring member. In this process, the first metal oxide is connected and the skeleton as the structural support body is formed. In this case, the coating film is sintered in enough temperature (for example, 1000~1200 °C) and the ceramics skeleton has enough strength. In that way after is important to prevent the coherence of the metal to the coarsening in the ring member process of after.

In case the fuel anode functional layer was manufactured with the conventional bulk process slurry was made using powders which mechanically mixed YSZ and NiO and obtained and this was coated with the screen printing method on the anode supporter. But powders obtained with the mechanical mixing method has the problem that in the slurry production process due to the density (7.4 g/cm³) difference of the density (5.6~6.0 g/cm³) of YSZ and NiO, the separation of the NiO and YSZ easily occurs. Therefore, in order that the

연료 (예컨대, 글리신)를 이용하는 자발 연소 합성법 (self-sustaining combustion synthesis) 내지 글리신-나이트레이트 법 (Glycine-Nitrate Process; GNP)에 의해 상기 제1 금속산화물 (예컨대, YSZ)과 상기 제2 금속산화물 (예컨대, NiO)을 합성하여 복합 분말들을 제조하는 것이 바람직하다. 이렇게 제조한 복합 분말들을 super apex mill과 같은 고에너지 밀로 분쇄하여 상기 금속산화물 나노분말들을 얻을 수 있다.

상기 금속산화물 나노분말들은 수십~수백 나노미터 수준의 크기를 가지므로 활성이 매우 커서 서로 응집하려는 경향이 강하다. 따라서, 이들 금속산화물 나노분말들을 용매 내에 균일하게 분산시키는 것이 중요하다. 이를 위해, 본 발명의 실시예에서는 분산제로서 Polyvinylbutyral (PVB), Polyvinylpyrrolidone (PVP) 등과 같은 폴리머를 사용하여 매우 우수한 분산도를 달성할 수 있었다.

상기 금속산화물 졸을 도포하는 방법으로는, 정전 분무법 (electrostatic spray deposition; ESD), 가압 분무법 (pressurized spray deposition; PSD), 분무 열 분해법 (spray pyrolysis)과 같은 분무법, 스프인 코팅법 및 딥핑법 (dipping) 중 어느 한 방법 또는 둘 이상 방법의 조합법을 이용할 수 있다. 다만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 나노기공성 층은 단층 구조를 가질 수도 있지만, 상기 치밀질 전해질 박막 쪽으로 갈수록 층별로 기공 크기가 작아지는 2층 이상의 다층 구조를 가질 수도 있다. 상기 나노기공성 층이 다층 구조를 가질 때 기공 크기의 조절은 소결 온도와, 상기 금속산화물 나노분말의 크기 및 양 등을 조절하여 달성할 수 있다.

또한, 상기 다공성 지지체는 단층 구조를 가질 수도 있지만, 상기 나노기공성 층 쪽으로 갈수록 층별로 기공 크기가 작아지는 2층 이상의 다층 구조를 가지도록 하여 기공 크기를 순차적으로 줄일 수도 있다.

또한, 상기 치밀질 전해질 박막은, (1) 진공 증착법에 의해 형성하거나, 혹은 (2) 1종 이상의 금속산화물 전구체들이 용해되어 있는 전해질용 용액을 준비하고, 이 전해질 용액을 상기 금속산화물 졸의 도포막 위에 정전 분무법, 가압 분무법, 분무 열 분해법과 같은 분무법이나, 스프인 코팅법 또는 딥핑법에 의해 도포한 후 소결 (열처리)하여 형성할 수도 있다. 상기 진공 증착법으로는, 화학 기상 증착법 (Chemical Vapor Deposition; CVD)이나, 혹은 펄스 레이저 증착법 (Pulsed-Laser Deposition; PLD), 전자빔 증착법 (e-beam evaporation), 열 증발법 (thermal evaporation), 스퍼터링법과 같은 물리 기상 증착법 (Physical Vapor Deposition; PVD)을 사용할 수 있다. 다만, 진공 증착법에 의해 형성할 경우에는, 주상 구조로 인한

dispersibility of the NiO is improved and the multi-component material (for example, YSZ) is synthesized it is the be desirable to synthesize the first metal oxide (for example, YSZ) and the second metal oxide (for example, the NiO) with the voluntary combustion synthesis method (self-sustaining combustion synthesis) to the glycine - nitrate method (Glycine-Nitrate Process: GNP) using the oxidizing agent and fuel (for example, the glycine) and manufacture composite powders. The composite powders manufactured in this way is pulverized to the high energy mill like the super apex mill and metal oxide nanopowders can be obtained.

The tendency to the activity be very large and agglomerate since metal oxide nanopowders have the size of the several tens ~ hundreds nano-scale is strong. Therefore, it is important to uniformly disperse these metal oxide nanopowders within the solvent. For this, in an embodiment of invention, in an embodiment of invention, very excellent dispersion degree could be achieved as the dispersing agent using the polymer including the Polyvinylbutyral (PVB), the Polyvinylpyrrolidone (PVP) etc.

The combinator method of the method can be used as the method for coating with the metal oxide sol among the electrostatic spray deposition (electrostatic spray deposition: ESD), the pressurization spray (pressurized spray deposition: PSD), the spray like the spray pyrolysis, and the spin coating method and dipping method over a limiting method or two. But the invention is not thus restricted.

The nano porous layer can have the monolayer structure. However it can have at least 2 multi-layered structures where the pore size becomes over the time smaller towards the thin film known with the compact bone to the stratification. When the nano porous layer has the multi-layered structure the modulation of the pore size controls and can achieve the size of the sintering temperature, and metal oxide nanopowder and amount etc.

Moreover, the porous scaffold can have the monolayer structure. However it has at least 2 multi-layered structures where the pore size becomes over the time smaller towards the nano porous layer to the stratification and the pore size can be successively reduced.

Moreover, the thin film known with the compact bone forms with (1) vacuum deposition method or it prepares for the salt solution for the electrolyte in which or metal oxide precursors more than (2) one kind are dissolved and after it coats with the transmitted otitis solution on the coating film of the metal oxide sol with the electrostatic spray deposition, the pressurization spray, and the spray like the spray pyrolysis or the spin coating method or the dipping method it does with the sintering (thermal process) and the thin film known with the compact bone can form. Or the physical vapor deposition (Physical Vapor Deposition: PVD) like the pulsed laser deposition method (Pul

마이크로 핀홀을 방지하기 위해, 상기 치밀질 전해질 박막 상부에 추가적인 슬 스펀 공정이 필요할 수도 있다.

이와 같이, 본 발명에 따른 SOFC는, 수~수십 마이크로에 이르는 기공 크기 및 표면 조도를 갖는 상기 다공성 지지체에서 상층으로 갈수록 점진적으로 기공 크기 및 표면 조도가 작아지게 되고, 마침내 상기 나노기공성 층의 상면에서는 기공 크기 및 표면 조도가 수백 나노미터 수준 이하로 제어되어, 상기 나노기공성 층 상부에 2 마이크로 이하, 바람직하게는 1 마이크로 이하의 치밀한 전해질 박막을 형성할 수 있게 된다. 특히, 상기 금속산화물 졸 내에 포함된 상기 금속산화물 나노분말들이 상기 다공성 지지체의 거친 표면을 메우게 되므로, 상기 나노기공성 층의 상면은 매우 매끄럽게 형성될 수 있다. 여기서, 상기 치밀질 전해질 박막과 맞닿는 상기 나노기공성 층 표면에서의 평균 기공 크기는 20~500 nm인 것이 바람직하다. 또한, 상기 나노기공성 층의 평균 입자 크기는 20~500 nm인 것이 바람직하다. 기공 크기가 20 nm 미만인 경우 연료 및 산화제 등 기체의 도달이 원활하지 않고, 기공 크기가 500 nm를 초과하는 경우 2 마이크로 이하, 바람직하게는 1 마이크로 이하의 박막 전해질을 형성할 때 박막 형성 자체가 어렵고, 박막이 형성되었다고 하더라도 추후 연료 전지 운전 과정에서 열적 기계적 취약성을 피하기 어렵다. 또한, 상기 금속산화물 졸 내에 포함된 상기 금속산화물 나노분말들로 인해, 수축력에 저항성이 크고 상기 치밀질 전해질 박막과의 계면 접착력이 향상되므로, 상기 치밀질 전해질 박막과의 수축 부합의 문제가 발생하지 않는다.

다음으로, 상기 나노기공성 층을 SOFC의 전해질 부위에서 구현하는 경우에 관하여 살펴보겠다.

상기 다공성 지지체는 통상의 벌크 공정으로 제조되며 수 마이크로 수준의 기공을 갖는다. 이 다공성 지지체 위에 수십~수백 나노미터 수준의 기공을 갖는 나노기공성 층을 형성하기 위해, 상기 다공성 지지체 위에, 금속산화물 나노분말들이 분산되어 있는 금속산화물 졸 (이하, 나노기공성 층을 전극 부위에서 구현하는 경우에서의 금속산화물 졸과 구분하기 위해, #39#전해질용 금속산화물 졸#39#이라고 하기로 한다)의 도포막을 형성하고 건조한다. 이후, 상기 도포막의 소결 과정을 거쳐 상기 나노기공성 층을 얻는다. 이 나노기공성 층은 이온 전도성을 갖는 금속산화물들을 포함하여 이루어진다.

sed-Laser Deposition: PLD), the electron-beam evaporation (e-beam evaporation), the thermal evaporation, the sputtering method can be used as the vacuum deposition method as the chemistry gaseity deposition method (Chemical Vapor Deposition: CVD). But when it forms with the vacuum deposition method in order that the micro pinhole due to the columnar structure is prevented the additional brush spin process can need for the thin-film form part known with the compact bone.

In this way, as to the SOFC according to the present invention, the pore size and surface roughness become over the time gradually smaller in the pore size reaching the number ~ several tens micron and the porous scaffold having the surface roughness to the upper layer and the pore size and surface roughness are controlled in the upper side of the nano porous layer less than the hundreds nano-scale at last and preferably it forms the elaborate and transmitted thin film of 1 submicron at the upper part of the nano porous layer with 2 submicron. Especially, metal oxide nanopowders included within the metal oxide sol supply the uneven surface of the porous scaffold. Therefore the upper side of the nano porous layer can be very smoothly formed. Here, the average pore size at the nano porous layer surface contacting with each other with the thin film known with the compact bone is the desirable 20~500 nm. Moreover, the average particle size of the nano porous layer is the desirable 20~500 nm. The access of the fuselage including fuel and oxidizing agent etc. is not smooth in case the pore size is 20 nm under and preferably, when the thin film electrolyte of 1 submicron is formed, the thin film forming itself of the pore size is 500 nm difficult in case the exceeds with 2 submicron and the access is difficult that the thermomechanical vulnerability is avoided in front of the afterward fuel cell operation process although the thin film was formed. Moreover, the interface neighborhood adhesion with the thin film in which resistivity is large in the retraction and which is known with the compact bone is improved due to metal oxide nanopowders included within the metal oxide sol. Therefore the problem of the contraction mismatch with the thin film known with the compact bone does not occur.

Next, in case of will implementing the nano porous layer in the transmitted site of SOFC it will relate and it will look.

It has the pore of the several micron level while the porous scaffold is made of the normal bulk process. In order that the nano porous layer having the pore of the several tens ~ hundreds nano-scale is formed on this porous scaffold the coating film of the metal oxide sol (in order that it hereinafter classifies from the metal oxide sol at the case of implementing the nano porous layer in the electrode site it decides to do as the metal oxide sol ' for the ' electrolyte) in which metal oxide nanopowders are dispersed is formed on the porous scaffold and it dries. Then, the nano porous layer is obtained after

여기서, 상기 전해질용 금속산화물 졸은 1종 이상의 금속산화물 전구체들이 용해되어 있는 염 용액에 금속산화물 나노분말들이 균일하게 분산되어 있는 분산액 또는 콜로이드 용액을 말한다.

상기 1종 이상의 금속산화물 전구체들은 용매 내에서 용해되어 있다가, 이후 소결 과정을 거쳐 이온 전도성 금속산화물의 미세입자로 석출된다. 상기 금속산화물 전구체로는 지르코늄 전구체로서 지르코늄 아세트산염, 이트륨 전구체로서 이트륨 질산염을 예로 들 수 있는데, 이들 전구체들은 물에 용해되어 있다가, 이후 소결 (열처리) 과정을 거쳐 이온 전도성의 YSZ 미세입자로 석출된다.

상기 금속산화물들로는 이트리아 안정화 지르코니아 (yttria stabilized zirconia; YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아 (scandia-stabilized zirconia; ScSZ), 가돌리아 도핑 세리아 (gadolinia-doped ceria; GDC), 사마리아 도핑 세리아 (samaria-doped ceria; SDC), 스트론튬 망간 도핑 란타넘 갈레이트 (strontium manganese-doped lanthanum gallate; LSGM) 및 은 이트리아 도핑 비스무스 산화물 (silver yttria-doped bismuth oxide; YDB)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 사용할 수 있다. 다만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 전해질용 금속산화물 졸의 도포막을 소결하면, 상기 나노기공성 층은 상기 금속산화물 나노분말들의 소결 입자들과, 상기 금속산화물 전구체들의 석출에 의해 형성되고 상기 소결 입자들보다 미세한 크기를 가지며 상기 소결 입자들과 동종 또는 이종의 금속산화물들을 포함하여 이루어진다.

상기 전해질용 금속산화물 졸을 도포하는 방법으로는, 정전 분무법 (electrostatic spray deposition; ESD), 가압 분무법 (pressurized spray deposition; PSD), 분무 열 분해법 (spray pyrolysis)과 같은 분무법, 스프인 코팅법 및 딥핑법 (dipping) 중 어느 한 방법 또는 둘 이상 방법의 조합법을 이용할 수 있다. 다만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 나노기공성 층은 단층 구조를 가질 수도 있지만, 상기 치밀질 전해질 박막 (기공이 없는 치밀질 전해질 박막) 쪽으로 갈수록 층별로 기공 크기가 작아지는 2층 이상의 다층 구조를 가질 수도 있다. 상기 나노기공성 층이 다층 구조를 가질 때 기공 크기의 조절은 소결 온도와, 상기 금속산화물 나노분말의 크기 및 양 등을 조절하여 달성할 수 있다. 상기 금속산화물 나노분말의 양을 조절하여 다층 구조의 기공 크기를 조절하는 방법을 살펴보면, 먼저 상기 전해질용 금속산화물 졸의 총 중량 대비 상기 금속산화물 나노분말들의 중량 비율이 다른 복수의 전해질용 금속산화물 졸을 준

r the sintered process of the coating film. This nano porous layer comprises metal oxides having the ion conductivity.

Here, the metal oxide sol for the electrolyte refers to the dispersed solution or the colloidal solution in which metal oxide nanopowders are uniformly dispersed in the salt solution in which metal oxide precursors more than one kind are dissolved.

When metal oxide precursor more than one kinds are dissolved in the solvent the then is segregated to the minute particle of the ion conductive metal oxide after the sintered process. For example, the yttrium nitrate can be given about the metal oxide precursor as the zirconium precursor as the zirconium acetate, and the yttrium precursor. When these precursors are dissolved in water the then is segregated to the YSZ minute particle of the ion conductivity after the sintering (thermal process) process.

At least any one in which it is selected the yttria stabilized zirconia (yttria stabilized zirconia: YSZ), the scandia stabilized zirconia (scandia-stabilized zirconia: ScSZ), and the Ga DoIRi from the group consisting of the doping ceria (gadolinia-doped ceria: GDC), the Samaria doping ceria (samaria-doped ceria: SDC), and the strontium manganese doping lanthanum gallate (strontium manganese-doped lanthanum gallate: LSGM) and silver yttria doping bismuth oxide (silver yttria-doped bismuth oxide: YDB) can be used as metal oxides. But the invention is not thus restricted.

The nano porous layer the coating film of the metal oxide sol for the electrolyte is sintered comprises the sintering particles of metal oxide nanopowders and sintering particles and same or different kind of metal oxides it is formed by the precipitation of metal oxide precursors and it has the size which is minute than sintering particles.

The combinator method of the method can be used as the method for coating with the metal oxide sol for the electrolyte among the electrostatic spray deposition (electrostatic spray deposition: ESD), the pressurization spray (pressurized spray deposition: PSD), the spray like the spray pyrolysis, and the spin coating method and dipping method over a limiting method or two. But the invention is not thus restricted.

The nano porous layer can have the monolayer structure. However it can have at least 2 multi-layered structures where the pore size becomes over the time smaller towards the thin film (the thin film transmitted with the compact bone without the pore) known with the compact bone to the stratification. When the nano porous layer has the multi-layered structure, the modulation of the pore size controls and can achieve the size of the sintering temperature, and metal oxide nanopowder and amount etc. As to the method for controlling amount of the metal oxide nanopowder and the multi-layered pore size, multiple metal oxide sol for the electrolytes in which the weight rate

비하고, 상기 다공성 지지체 위에 상기 복수의 전해질용 금속산화물 줄 각각을 상기 금속산화물 나노분말들의 중량 비율이 큰 순서대로 도포 및 건조한다.

또한, 기공이 없는 상기 치밀질 전해질 박막을 형성하기 위해, 1종 이상의 금속산화물 전구체들이 용해되어 있는 전해질용 염 용액을 준비하고, 이 전해질용 염 용액을 상기 전해질용 금속산화물 줄의 도포막 위에 정전 분무법, 가압 분무법, 분무 열 분해법과 같은 분무법이나, 스프인 코팅법 또는 딥핑법에 의해 도포한 후 소결 (열처리)하여 형성한다. 상기 치밀질 전해질 박막을 진공 증착법에 의해 형성할 수도 있지만, 이 경우 핀홀 방지를 위한 추가적인 공정이 필요하므로 전술한 용액 공정이 더 바람직하다.

이하, 실시예를 통해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 이러한 실시예는 본 발명을 좀 더 명확하게 이해하기 위하여 제시되는 것일 뿐 본 발명의 범위를 제한하는 목적으로 제시하는 것은 아니며, 본 발명은 후술하는 특허청구범위의 기술적 사상의 범위 내에서 정해될 것이다.

[실시예 1] 전극 부위에서 나노기공성 층을 스프레이 증착에 의해 구현

금속산화물 나노분말들이 분산되어 있는 금속산화물 줄을 제조하기 위해, 먼저 금속산화물 나노분말들을 제조하였다. 상기 금속산화물 나노분말을 구성하는 금속 원소들의 공급원으로서 JUNSEI Co. 제품인 Ni(NO₃)₂·6H₂O, ALDRICH Co. 제품인 Y(NO₃)₃·6H₂O, 그리고 ACROS Co. 제품인 N₂O₇Zr·XH₂O를 glycine-nitrate process (GNP)의 산화제로 사용하였고, 연료로는 DAEJUNG CHEMICAL Co.의 glycine(H₂NCH₂COOH)를 사용하였다. Ni/YSZ 최종 비율은 40/60으로 조절하였으며, YSZ는 Y₂O₃가 8 mol%로 고용된 지르코니아가 되도록 하였다. 3000 ml 비이커에 증류수 1500 ml를 넣은 후 차례로 녹이고 계속 교반하면서 녹는 상태를 확인하였다. Ni/YSZ 분말이 얻어지도록 계산에 의해 금속 질산염의 양을 조절하였으며, 500 ml 비이커에 나눠 담아 400 °C로 증류수가 완전히 날아갈 때까지 가열하여 자연 발화하도록 하였다. 증류수가 완전히 날아가면 금속 질산염들과 결합한 글리신이 자연 발화하여 N₂, CO₂, H₂O를 생성하면서 매우 높은 열을 제공하여 금속산화물을 형성시키게 된다. 반응이 끝난 후에 생성물에 혹시 남아 있을 수 있는 탄소나 질산염 잔류물들을 제거하기 위해 6시간 동안 dry milling 후 600 °C에서 5시간 동안 하소하였다. 하소한 분말을 나노 크기의 입자로 만들어 주기 위해 Super Apex Milling (UAM-015)을 20분간 4975 rpm으로 사용하여 분말의 평균 입경을 약 200 nm로 줄였고, 분산성의 향상을 위해 PVP (분자량: 10,000)를 분말 대비 5 wt% 첨가하였다. 도 1a 내지 도 1d는 상기 금속산화물 나노분말의

of total comparison to weight metal oxide nanopowders of the metal oxide sol for the electrolyte is different are prepared for in advance and multiple metal oxide sol for the electrolytes are dried on the porous scaffold with the coating in which the weight rate of metal oxide nanopowders is large.

Moreover, in order that the thin film known with the compact bone without the pore is formed the salt solution for the electrolyte in which metal oxide precursors more than one kind are dissolved is prepared for and after the transmitted otitis solution is coated with on the coating film of the metal oxide sol for the electrolyte with the electrostatic spray deposition, the pressurized ion spray, and the spray like the spray pyrolysis or the spin coating method or the dipping method it does with the sintering (thermal process) and it for ms. The thin film known with the compact bone can be formed with the vacuum deposition method. However in this case, the solution process of describing in the above since the additional process for the pinhole prevention is necessary is more, the be desirable.

Hereinafter, specifically, in order to specifically understand such embodiment it is the invention it illustrates, it is the invention presented through the embodiment but the scope of the present invention is not presented with the purpose of limiting and the invention will be determined in the range of the technical mapping of the patent claim which will be described later.

[Embodiment 1] The implementation by the spray depositing in the electrode site the nano porous layer.

To produce the metal oxide sol in which metal oxide nanopowders are dispersed, metal oxide nanopowders were manufactured in advance. Y(NO₃)₃(/SB))₃·6H₂O which was the Ni(NO₃)₃(/SB))₂·6H₂O, ALDRICH Co. product which was the JUNSEI Co. product as the supply source of the metal elements comprising the metal oxide nanopowder and N₂O₇Zr·XH₂O which was the ACROS Co. product were used as the oxidizing agent of the glycine-nitrate process (GNP) and the DAEJUNG CHEMICAL Co glycine(H(SB)₂(/SB)NCH(SB)₂(/SB)COOH) was used as fuel. The Ni / YSZ final ratio rate controlled by 40/60 and it did so that the zirconia in which Y₂O₃ was employed as 8 mol% became as to the YSZ. The state that melted while it successively melted after it put the distilled water 1500 ml into 3000 ml beaker and it was stirred in the continuously was verified. Amount of the metal nitrate was controlled with the calculation so that the Ni / YSZ powder was obtained and until it divided in 500 ml beaker and it put and the distilled water completely flew away to 400 °C it heated and it did with spontaneous ignition. While if the distilled water completely flies away, the glycine combining with metal nitrates does with spontaneous ignition and N₂, the CO₂, and H₂O are produced very high heat is provided and the metal oxide is formed. It incinerated in 600 °C for 6 hours after the dry milling for 5 hours after reaction was finished carbon or nitrate residues remaining in the product

제조 과정 중 각 단계에서의 주사전자현미경 (SEM) 사진을 보여준다. 도 1a는 GNP 법으로 합성된 직후의 이미지, 도 1b는 6시간 동안 건식 밀링한 후의 이미지, 도 1c는 600 °C에서 5시간 동안 하소한 이미지, 도 1d는 고에너지 밀로 20분간 밀링한 후의 이미지를 보여준다.

정전 분무법 (ESD)에 의한 증착을 하기 위해, 위에서 얻은 NiO-YSZ 나노분말을 이용하여 금속산화물 졸 (즉, 슬러리)를 만들었다. 용매로는 에탄올 (Ethanol): 아세틸 아세톤 (Acetylacetone)을 1:1의 비율로 사용했으며, 상기 NiO-YSZ 나노분말의 양은 상기 용매 대비 1 wt%를 사용하였다. 만들어진 금속산화물 졸을 사용하기 전에 분산을 시키기 위해, 초음파 (Ultra Sonic)를 1시간 사용하였으며, 분산도 확인은 Ultra-fine Particle size Analyzer로 하였다.

한편, 분말 공정을 이용하여 다공성 지지체를 제조하였다. 구체적으로, 액상응결법으로 만든 NiO-YSZ 과립 (granule)을 가압 성형한 후 가소결하고 (1400 °C, 3시간), 이후 스크린 프린팅에서 유지될 수 있는 강도를 가지는 가소결체 다공성 기판을 만들었고, 그 위에 스크린 인쇄법으로 NiO-YSZ 기능성 층을 좀 더 치밀하게 형성한 후 공소결하여 (1400 °C, 3시간) 2단 경사 구조의 다공성 지지체를 만들었다.

그 다음, 증착 시 상기 다공성 지지체의 표면 온도를 100 °C로 하고, 상기 다공성 지지체 위에 위에서 얻은 NiO-YSZ 졸을 정전 분무법 (ESD)에 의하여 증착하였다. 도 2a 및 도 2b에 분말 공정으로 제작한 2단 경사 구조의 다공성 지지체 위에 NiO-YSZ 졸을 스프레이 증착하여 나노기공성 층을 형성한 미세 구조를 보였다. 도 2a와 도 2b는 각각 상기 나노기공성 층을 1200 °C에서 1시간 동안 소결한 후 시편의 단면과 표면 이미지를 보여준다. 도 2a에서 보는 바와 같이, 마이크론 크기의 입경을 가지면서 스크린 프린팅으로 형성된 NiO-YSZ 기능성 층 상에 나노기공성 층이 형성된 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 3a 및 도 3b는 각각 도 2a 및 도 2b의 시편을 환원한 후의 단면과 표면 이미지를 보여준다. 환원 후에 나노 크기의 기공이 매우 균일한 분포로 형성되어 있음을 확인할 수 있다.

in any chances were removed. The average particle diameter of the powder was reduced to about 200 nm by using the Super Apex Milling (UAM-015) as for 20 minutes 4975 rpm in order to make the powder incinerated into the particle of the nano-size and PVPs (molecular weight : 10,000) were added for the improvement of the dispersibility with the powder comparison 5 wt%. Figures 1a through 1d show the scanning electron microscope (SEM) photo at the angular step among the manufacturing process of the metal oxide nanopowder. Figure 1a shows the image, after being synthesized to the GNP method the image which the drawing 1b the image of the dry type milling for 6 hours , and the drawing 1c incinerate in 600 °C for 5 hours, and the image after for 20 minutes the drawing 1d mills by the high energy mill.

It was to do the deposition by the electrostatic spray deposition (ESD) and the metal oxide sol (in other words, slurry) was made using the NiO-YSZ nanopowder gotten in the upper part. The solvent ethanol (Ethanol): the acetyl acetone (Acetylacetone) was used at a ratio of 1:1 and amount of the NiO-YSZ nanopowder used the solvent the comparison 1 wt%. In order that using the metal oxide sol it dispersed the ultrasound (Ultra Sonic) was used with 1 hour and dispersion the confirmation was done by the Ultra-fine Particle size Analyzer.

In the meantime, the porous scaffold was manufactured using the powder processing. Specifically, it made whether it had the pre-glazing and (1400 °C, 3hours), and the intensity which then could be maintained in the screen printing the NiO-YSZ granule made the liquid condensation process after doing the pressing molding and it was little more elaborate the NiO-YSZ functional layer was co-fired after doing the formation (1400 °C, 3hours) and the porous scaffold of two stages inclined structure was made in the upper part with the screen printing method.

Next, it had the surface temperature of the porous scaffold as 100 °C in the deposition and the NiO-YSZ sol gotten in the upper part was deposited on the porous scaffold with the electrostatic spray deposition (ESD). The fine structure of depositing the NiO-YSZ sol on figures 2a and 2b by the spray on the porous scaffold made with the powder processing of two stages inclined structure and forming the nano porous layer was shown. Figures 2a and 2b show the cross section of sample after doing the sintering for 1 hour and surface image the nano porous layer in 1200 °C. As shown in the drawing 2a, while it has the particle diameter of the micron-size it can confirm that the nano porous layer is formed on the NiO-YSZ functional layer formed with the screen printing. Moreover, figures 3a and 3b show the cross section and the surface image after each returning for the sample of the drawing 2b and 2a. It can confirm after the ring member that the pore of the nano-size is formed into the distribution which is very uniform.

그 다음, 도 3a에 제시한 경사 구조의 음극 위에 펄스레이저 증착법 (PLD)을 이용하여 약 1 마이크로미터 두께의 박막 전해질을 형성한 사진을 도 4a 및 도 4b에 제시하였다. 약 1 마이크로미터의 박막 전해질 두께로 표면에 치밀한 구조가 형성됨을 확인할 수 있다. 도 4a에 제시된 단면도를 보면, 나노기공성 층 위에 바로 증착된 PLD 전해질 층은 치밀하지 않고, 점차 박막이 두꺼워지면서 입자가 콘 (cone) 형태로 자라면서 기공 크기를 감소시켜가다가 최종적으로 치밀하고 연속적인 막이 형성되는 것을 관찰할 수 있다.

[실시예 2] 전극 부위에서 나노기공성 층을 스핀 코팅에 의해 구현

전술한 실시예 1에서와 같은 방법으로 평균 입경이 약 200 nm인 NiO-YSZ 나노분말을 제조하였다.

그 다음, 스핀 코팅 (Spin-Coating)을 하기에 적합한 금속산화물 졸 (즉, 슬러리)를 만들기 위해, 여러 가지 용매 (예컨대, 에탄올, 아세틸아세톤)와 폴리머 첨가제 (PV B B-79, 분자량 50,000~80,000, 슬러리 총량 대비 1~10 wt%)가 사용되었으며, spin 층의 두께 조절을 위해 회전 속도와 시간을 조절하였다.

그 다음, 전술한 실시예 1에서와 같은 방법으로 제조한 2단 경사 구조의 다공성 지지체 상에 위에서 얻은 NiO-YSZ 졸을 스핀 코팅하였다. 스핀 코팅한 시편을 200 °C에서 2시간 동안 건조한 후, 1100 °C에서 1시간 동안 소결하였다. 소결 후의 미세 구조를 도 5a 및 도 5b에 보였다. 도 5a에서 볼 수 있듯이, 마이크로미터 크기의 입경을 가지면서 스크린 프린팅으로 형성된 NiO-YSZ 기능성 층 상에 나노기공성 층이 형성된 것을 확인할 수 있다. 도 6은 다공성 지지체 상에 NiO-YSZ 졸을 스핀 코팅한 부분을 확대한 이미지이다. 도 6에서 보이듯이, 상기 NiO-YSZ 졸에 포함된 NiO-YSZ 나노분말들은 다공성 지지체 표면의 마이크로미터 수준의 조도를 평탄화하는 효과가 있음을 알 수 있다.

[실시예 3] 전해질 부위에서 나노기공성 층을 스핀 코팅에 의해 구현

먼저, 용매로서 에탄올, 용매 겸 건조 조절제로서 DMF(C₃H₇NO), 착화제로서 아세틸아세토네이트 (C₅H₈O₂)를 30:40:30 (부피비%)의 비율로 혼합하고 상온에서 30분간 교반하여 분산 용매를 제조하였다. 이어서, DMF (Dimethylformamide [DMF, HCON(CH₃)₂])에 용해된 53.21 g의 지르코늄 아세트산염 (zirconium acetate in dilute acetic acid)과 16 g의 물에 용해된 16.5 g의 이트륨 질산염 (yttrium

Next, the photograph forming the thin film electrolyte of about 1 micron thickness on the cathode of the inclined structure of presenting to the drawing 3a using the pulsed laser deposition method (PLD) was presented to figures 4a and 4b. It can confirm that the structure of being elaborate is formed into the thin film electrolyte thickness of about 1 micron in the surface. If the cross-sectional view presented in the drawing 4a is looked at the layer known with PLD deposited on the nano porous layer is not elaborate and it can observe that while the thin film becomes gradually thick while it grows up in the form of the cone the particle reduces the pore size and the successive film which is finally elaborate and is formed.

[Embodiment 2] The implementation by the spin coating in the electrode site the nano porous layer.

The NiO-YSZ nanopowder in which the average particle diameter was about 200 nm was manufactured with the above-described method in the above preferred embodiment 1, for being the same.

Next, in order that the metal oxide sol (in other words, slurry) which was suitable to the spin coating (Spin-Coating) was made various solvent (for example, ethanol, and the acetyl acetone) and polymeric additive (the PVB B-79, the molecular weight 50,000~80,000, and the slurry comparison total amount 1~10 wt%) were used and the rotating speed and time were controlled for the thickness adjustment of the spin layer.

Next, the NiO-YSZ sol obtained from the upper part on the porous scaffold manufactured with the above-described method in the above preferred embodiment 1, for being the same of two stages inclined structure was spin-coated. After the sample spin-coated was dried in 200 °C for 2 hours it sintered in 1100 °C for 1 hour. The fine structure after the sintering was shown during figures 5a and 5b. As shown in the drawing 5a, while it has the particle diameter of the micron-size it can confirm that the nano porous layer is formed on the NiO-YSZ functional layer formed with the screen printing. Fig. 6 is the image augmenting the part spin-coating the NiO-YSZ sol on the porous scaffold. It shows in fig. 6 as if it can know that it has the effect that NiO-YSZ nanopowders included in the NiO-YSZ sol planarize the illumination of the micron level of the porous support surface.

[Embodiment 3] The implementation by the spin coating in the transmitted site the nano porous layer.

In advance, the acetylacetonate (C(SB)₅(/SB)H(SB)₈(/SB)O(SB)₂(/SB)) was mixed as the DMF (C(SB)₃(/SB)H(SB)₇(/SB)NO), and the complexing agent at a ratio of 30:40:30 (volume ratio %) and it was stirred in 30 min. and the dispersion solvent was manufactured as the solvent as ethanol, and the dryness control agent cum the solvent. Subsequently, the dispersion solvent

nitrate hexahydrate, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) 각각에, 앞서 제조한 분산 용액 82.6 g을 첨가하고 상온에서 각각 1시간 및 30분간 교반하였다. 얻어진 용액들을 혼합하여 상온에서 2시간 동안 교반한 다음, 촉매로서 질산 (HNO_3)을 첨가하여 YSZ 용액 (대략 pH 2.5)을 얻었다.

상기 YSZ 용액에 YSZ 나노분말 (입경: 20-30 nm, 비표면적: 160 m^2/g , fuelcell materials.com)을 각각 10 중량% 및 5 중량%의 양으로 분산시킨 후 6시간 동안 초음파 조사 (60% power)하여 도포할 YSZ 졸을 준비하고, 다른 한편으로는 앞서 제조한 YSZ 용액을 80 °C에서 증발시켜 용액의 농도를 2 mol/l로 조절하였다.

한편으로, NiO-YSZ 분말 (TOSOH Corporation)에 바인더로서 디-n-부틸 프탈레이트(DBP) 8 중량% 및 분산제로서 KD-1 1.3중량%를 첨가하고 상온에서 하루 동안 볼 밀링 (ball milling)하여 슬러리를 얻고 이를 테이프 캐스터에 통과시켜 0.4 mm 두께의 NiO-YSZ 기판을 얻었다.

앞서 얻어진 YSZ 졸을, YSZ 나노분말이 10 중량% 및 5 중량%의 양으로 사용되도록, 얻어진 NiO-YSZ 기판상에 2단계에 걸쳐 스�핀 코팅을 수행한 후, YSZ 용액을 2회 코팅하여 총 4단계 코팅을 하였다. 스�핀 코팅은 각 단계마다 1000 내지 4000 rpm으로 40초간 수행되었고 각 단계 후 공기 중에서 300 °C에서 건조하였다. 이때, 농도 조절된 YSZ 용액으로 형성된 막 두께는 50 내지 400 nm였다. 최종적으로 800 °C에서 4시간 동안 열처리하여 0.5 내지 1 μm 두께의 YSZ 박막이 기판상에 형성된 구조체를 수득하였다.

YSZ 졸의 2단계 스�핀 코팅 및 YSZ 용액 2회 코팅 후 800 °C에서 열처리한 YSZ 박막의 표면 및 단면의 주사전자현미경 사진을 각각 도 7a 및 도 7b에 나타내었다. 도 7a 및 도 7b에서 보는 바와 같이, YSZ 박막은 매우 균일하면서 핀홀이 거의 없을 정도로 100%에 가까운 치밀도를 나타내었다.

[실험 결과] 소결 온도 저하 효과

도 8은 전술한 실시예 1과 같이 GNP와 apex milling으로 만든 NiO-YSZ 나노분말을 CIP하여 성형하고 (정수압 성형), 1150 °C에서 소결한 소결체를 환원하면서 측

82.6 g which it respectively before manufactured with the zirconium acetate (zirconium acetate in dilute acetic acid) of 53.21 g and yttrium nitrate (yttrium nitrate hexahydrate, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) of 16.5 g dissolved in the water of 16 g dissolved in the DMF (Dimethylformamide (DMF, $HCON(CH_2)_2NH_2$)) was added and the respectively was stirred in at a room temperature with 1 hour and for 30 minutes. After obtained solutions were mixed and it was stirred in at a room temperature for 2 hours the nitric acid (HNO_3) was added as the catalyst and the YSZ solution (approximately, the pH 2.5) was obtained.

The YSZ sol which it did for 6 hours with the ultrasonic irradiation (60% power) after it dispersed YSZ nanopowder (the particle diameter : 20-30 nm, the specific surface area : 160 m^2/g , and the fuelcellmaterials.com) into the YSZ solution in an amount of 10 weight% and 5 weight% and it coated was prepared for and the YSZ solution which before manufactured on the other hand, was evaporated in 80 °C and the solution concentration was controlled by 2 mol / l.

On the other hand, the KD-1 1.3 weight% was added as the di-n-butyl phthalate (DBP) 8 weight% and dispersing agent and it did for day at a room temperature and slurry was obtained in the NiO-YSZ powder (TOSOH Corporation) as the binder and this was passed through in the tape caster and the NiO-YSZ substrate of 0.4 mm thickness was obtained.

In order that the YSZ nanopowder was the before obtained YSZ sol used in an amount of 10 weight% and 5 weight% the YSZ solution was coated in two times and the spin coating was coated in the total 4 step on the obtained NiO-YSZ substrate through 2 step after doing the performance. The spin coating was performed at the angular step to 1000 through 4000 rpm with 40 the first publication and it dried among the angular step after-air in 300 °C. Then, the film thickness formed into the YSZ solution which was concentration controlled was 50 through 400 nm. Finally, in 800 °C, it heat-treated for 4 hours and the structure in which the YSZ thin film of 0.5 through 1 μm thickness was formed on the substrate was obtained.

Each showed the surface of the YSZ thin film heat-treated in 800 °C and scanning electron microscope photo of the cross-section in 7a and drawing 7b after 2 step spin coating and YSZ solution two times coating of the YSZ sol. As shown in figures 7a and 7b, while the YSZ thin film was very uniform the density which was near to 100% was shown as much as there was nearly no pinhole.

[Experimental result] Sintering temperature declining effect .

It is CIP and the NiO-YSZ nanopowder made GNP and apex milling like the embodiment 1 in which fig. 8 describes in the above is molded (cold isotropi

정한 dilatometer 데이터이다. 도 8에 의하면, 1150 °C에서 소결한 경우에도 400 °C 이후 환원되면서 승온-냉각에서 기울기가 변화하지 않은 것으로 보아, YSZ 골격이 버티는 것으로 판단된다. 따라서, 본 발명에 의하면, 기존 음극 소결 온도 (1300 ~1400 °C)보다 낮은 온도 (1000~1200 °C)에서 소결 가능함을 알 수 있다.

이상, 본 발명을 도시된 예를 중심으로 하여 설명하였으나 이는 예시에 지나지 아니하며, 본 발명은 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 다양한 변형 및 균등한 기타의 실시예를 수행할 수 있다는 사실을 이해하여야 한다.

c pressing) and it is dilatometer data which it measures while it returns for the sintered body sintered in 1150 °C. As shown in Figure 8, it looks at that the inclination is not changed in the increase in temperature - cooling then while it is reduced with 400 °C even in case of sintering in 1150 °C and the YSZ skeleton stands and it is determined. Therefore, it can know at the temperature (1000~1200 °C) lower than the existing cathode sintering temperature (1300~1400 °C) enabling to sinter.

It illustrated centering around the example illustrated the or more, and the invention but this does not pass by through the example and the various fact that it can change and it perform the equal miscellaneous embodiment that the invention is obvious in the technical field of the invention to a person skilled in the art has to be understood.

Disclaimer

본 문서는 특허 및 과학기술문헌 전용의 첨단 자동번역 시스템을 이용해 생성되었습니다. 따라서 부분적으로 오역의 가능성이 있으며, 본 문서를 자격을 갖춘 전문 번역가에 의한 번역물을 대신하는 것으로 이용되어서는 안 됩니다. 시스템 및 네트워크의 특성때문에 발생한 오역과 부분 누락, 데이터의 불일치등에 대하여 본원은 법적인 책임을 지지 않습니다. 본 문서는 당사의 사전 동의 없이 권한이 없는 일반 대중을 위해 DB 및 시스템에 저장되어 재생, 복사, 배포될 수 없음을 알려드립니다.

(The document produced by using the high-tech machine translation system for the patent and science & technology literature. Therefore, the document can include the mistranslation, and it should not be used as a translation by a professional translator. We hold no legal liability for inconsistency of mistranslation, partial omission, and data generated by feature of system and network. We would like to inform you that the document cannot be regenerated, copied, and distributed by being stored in DB and system for unauthorized general public without our consent.)