(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0079153
(43) 공개일자 2013년07월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/12 (2006.01) *H01M 8/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0137909
(22) 출원일자 2012년11월30일
심사청구일자 2012년11월30일
(30) 우선권주장
1020110142290 2011년12월26일 대한민국(KR)

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
최종진
부산광역시 해운대구 우동 1436-1번지 더샾아델리스 APT 101동 2701호
최준환
경상남도 창원시 상남동 44-1 대동아파트 112동 605호
박동수
경상남도 창원시 성산구 남양동 우성 APT 107-902
(74) 대리인
이원희

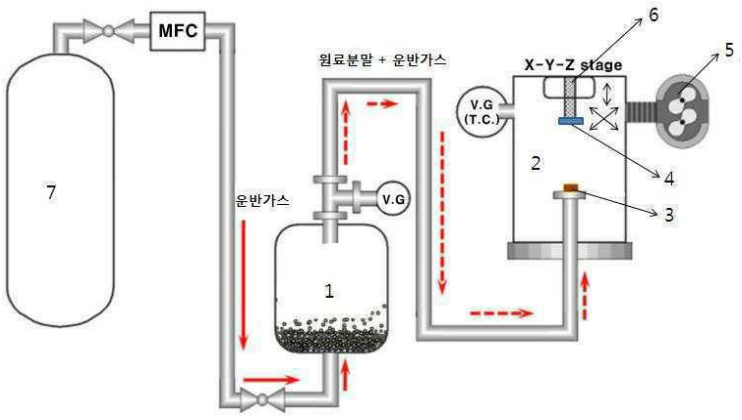
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **금속지지형 고체산화물 연료전지의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 금속지지형 고체산화물 연료전지**

(57) 요 약

본 발명은 금속지지형 고체산화물 연료전지 제조방법 및 이에 의해 제조되는 금속지지형 고체산화물 연료전지에 관한 것으로 더욱 구체적으로는 고체산화물 연료전지용 금속지지체 상부에 연료극층/전해질층/공기극층의 순서로 적층하되, 상기 층들 중 적어도 한 층 이상은 상온 분말분사 코팅공정으로 제조되는 것을 특징으로 하는 금속지지형 고체산화물 연료전지의 제조방법 또한 상기의 방법으로 제조되는 금속지지형 고체산화물 연료전지에 관한 것이다. 본 발명에 따른 금속지지형 고체산화물 연료전지의 제조방법은 상온 분말분사 코팅공정을 이용하여 금속지지체 상부에 기공과 균열이 없고 접착력이 우수한 후막코팅을 제조할 수 있어, 금속 소재의 전기적, 기계적 특성 및 열적인 변형이 일어나지 않으며, 상온에서 전해질의 치밀화가 가능하여 전극/금속지지체간 반응의 최소화 및 상온에서 양극 구조를 구현할 수 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	PNK3010
부처명	지식경제부
연구사업명	정부출연연구소 주요사업
연구과제명	금속지지체형 고성능 SOFC 셀 제조기술 개발
주관기관	한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간	2012.01.01 ~ 2012.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

고체산화물 연료전지용 금속지지체 상부에 연료극층/전해질층/공기극층의 순서로 적층하되, 상기 층들 중 적어도 한 층 이상은 상온 분말분사 코팅공정으로 제조되는 것을 특징으로 하는 금속지지형 고체산화물 연료전지 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 금속지지체는 니켈을 기반으로 하는 합금 또는 철을 기반으로 하는 합금을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속지지형 고체산화물 연료전지 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 니켈을 기반으로 하는 합금은 NiCrAlY 또는 Ni-Fe 합금을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속지지형 고체산화물 연료전지 제조방법.

청구항 4

제 2항에 있어서, 상기 철을 기반으로 하는 합금은 페라이트계 스테인레스강 계열의 합금인 것을 특징으로 하는 금속지지형 고체산화물 연료전지 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 페라이트계 스테인레스강 계열의 합금은 스테인레스434(STS434), 스테인레스444(STS444), 스테인레스430(STS430), 스테인레스409(STS409), 스테인레스410L(STS410L), 스테인레스441(STS441) 및 Crofer22 를 포함하는 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 금속지지형 고체산화물 연료전지 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 연료극층은 산화니켈(NiO) 및 가돌리늄이 도핑된 산화세륨(GDC, Gadolinium-doped Cerium oxide)의 혼합분말; 또는

산화니켈 및 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ, Yttria-stabilized zirconia)의 혼합분말;을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속지지형 고체산화물 연료전지 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 전해질층은 LSGM($(La_{1-a}Sr_a)(Ga_{1-b}Mg_b)O_3$; 단, a=0.01 ~ 0.5, b=0.05 ~ 0.4),

LSGMC($(La_{1-a}Sr_a)(Ga_{1-b-c}Mg_bCo_c)O_3$; 단, a=0.01~0.5, b=0.05~0.4, c=0.01~0.2),

가돌리늄이 도핑된 산화세륨(GDC)($(Ce_{1-a}Gd_a)O_2$; 단, a=0.05 ~ 0.3),

사마륨이 도핑된 산화세륨(SDC)($(Ce_{1-a}Sm_a)O_2$; 단, a=0.05 ~ 0.3) 및

이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)($(Zr_{1-a}Y_a)O_2$; 단, a=0.05 ~ 0.3)를 포함하는 군으로부터 선택되는 1종 또는 이의 혼합물인 것을 특징으로 하는 금속지지형 고체산화물 연료전지 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 공기극층은 LSCF($(La_{1-a}Sr_a)(Co_{1-b}Fe_b)O_3$; 단, a=0.2 ~ 0.6, b=0.6 ~ 0.9),

LSM($(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$; 단, x= 0.05 ~ 0.3), 및

SSC($Sm_{1-a}Sr_aCoO_3$; 단, a=0.3~0.7)를 포함하는 군으로부터 선택되는 1종; 또는 이와 가돌리늄이 도핑된 산화세륨(GDC) 및 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 중 1종 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속지지형 고체산화물 연료전지 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 공기극층은 LSCF($(La_{1-a}Sr_a)(Co_{1-b}Fe_b)O_3$; 단, a=0.2 ~ 0.6, b=0.6 ~ 0.9); LSCF($(La_{1-a}Sr_a)(Co_{1-b}Fe_b)O_3$; 단, a=0.2 ~ 0.6, b=0.6 ~ 0.9) 및 가돌리늄이 도핑된 산화세륨(GDC)의 혼합물;

LSM($(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$; 단, x= 0.05 ~ 0.3); 및 LSM($(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$; 단, x= 0.05 ~ 0.3) 및

이트리아 안정화 지르코니아의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 금속지지형 고체산화물 연료전지 제조방법.

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 고체산화물 연료전지용 금속지지체 상부에 코팅되는 연료극층, 전해질층 및 공기극층의 각각의 원료분말은 열처리 후, 상온 분말분사 코팅공정에 사용되는 것을 특징으로 하는 금속지지형 고체산화물 연료전지 제조방법.

청구항 11

제 10항에 있어서, 상기 열처리는 300 ~ 1200 ℃로 수행되는 것을 특징으로 하는 금속지지형 고체산화물 연료전지 제조방법.

청구항 12

제 1항에 있어서, 연료극층을 코팅하기 전, 및 전해질층을 코팅하기 전에 반응억제층을 코팅하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 금속지지형 고체산화물 연료전지 제조방법.

청구항 13

제 12항에 있어서, 상기 금속지지체와 연료극층 사이에 위치하는 반응억제층은 LSC($(La_{1-a}Sr_a)CrO_3$; 단, a= 0.05 ~ 0.4)를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속지지형 고체산화물 연료전지 제조방법.

청구항 14

제 12항에 있어서, 상기 연료극층과 전해질층 사이에 위치하는 반응억제층은 가돌리늄이 도핑된 산화세륨(GDC,

Gadolinium-doped Cerium oxide)를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속지지형 고체산화물 연료전지 제조방법.

청구항 15

제 12 내지 제 14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응억제층의 원료분말은 300 ~ 1200 ℃ 로 열처리되는 것을 특징으로 하는 금속지지형 고체산화물 연료전지 제조방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 금속지지형 고체산화물 연료전지를 제조함에 있어서, 상기 전해질층만을 상온분말분사 코팅공정으로 제조하는 것을 특징으로 하는 금속지지형 고체산화물 연료전지 제조방법.

청구항 17

니켈을 기반으로 하는 합금 또는 철을 기반으로 하는 합금을 포함하는 합금분말로 이루어진 고체산화물 연료전지용 금속지지체;

상기 금속지지체 상부에 위치하는 연료극층;

상기 연료극층 상부에 위치하는 평균 입자 크기가 100 ㎚ 이하인 원료분말을 포함하는 나노구조의 전해질층; 및

상기 전해질층 상부에 위치하는 공기극층;을 포함하며,

상기 연료극층, 전해질층 및 공기극층들 중 적어도 하나의 이상의 층은 상온 분말분사 코팅공정으로 제조되는 것을 특징으로 하는 금속지지형 고체산화물 연료전지.

청구항 18

제 17항에 있어서, 상기 금속지지형 고체산화물 연료전지는 층간 구성원소 간의 반응을 방지하기 위해, 금속지지체와 연료극층 사이 및 연료극층과 전해질층 사이에 반응억제층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 금속지지형 고체산화물 연료전지.

청구항 19

제17항에 있어서, 상기 금속지지형 고체산화물 연료전지는 상기 전해질층만이 상온분말분사 코팅공정으로 제조되는 것을 특징으로 하는 금속지지형 고체산화물 연료전지.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 금속지지형 고체산화물 연료전지 제조방법 및 이에 의해 제조되는 금속지지형 고체산화물 연료전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 고체산화물 연료전지(SOFC, solid oxide fuel cell)는 전기화학반응을 이용하여 수소, 탄화수소, 일산화탄소 등의 원료가스의 화학에너지를 전기에너지로 변환시키는 장치이다.

[0003] 일반적으로 고체산화물 연료전지는 산소이온전도성 전해질, 전해질 양면에 위치한 공기극 및 연료극으로 이루어

진 단위전지이다.

[0004] 상기 고체산화물 연료전지의 구동원리를 간단히 설명하면, 고체산화물 연료전지의 각 전극에 공기와 연료를 공급하면, 공기극에서 산소의 환원 반응이 일어나 산소 이온이 생성된다. 상기 공기극에서 생성된 산소 이온은 전해질을 통해 연료극으로 이동하며, 연료극에 공급된 수소와 반응하여 물을 생성한다. 이때, 연료극에서는 전자가 생성되고, 공기극에서는 전자가 소모되어 전기가 흐르게 된다.

[0005]

[0006] 고체산화물 연료전지는 종래 에너지 발전 시스템 방식과 달리 1000 ℃ 이상의 고온에서 작동된다. 상기 고체산화물 연료전지의 작동온도가 높은 이유는 고체산화물 연료전지의 전해질 및 전극이 고온에서 충분한 전기전도도, 즉 일반적으로 사용되는 연료전지의 전기전도도 이상을 나타내기 때문이다.

[0007] 그러나, 고체산화물 연료전지는 1000 ℃ 이상의 고온 작동으로 인하여 다공성 전극의 열적 열화, 구성 성분 간의 계면 반응, 열팽창 차이에 따른 응력 발생 등에 의해 성능 저하가 발생하며, 이를 해결하기 위하여 고체산화물 연료전지의 작동온도를 700 ~ 800 ℃ 로 낮추려는 연구가 진행되고 있다.

[0008] 상기 700 ~ 800 ℃ 온도영역은 별도의 연료의 개질이 필요하지 않으면서, 종래 고체산화물 연료전지의 작동온도보다 상대적으로 낮아 상기 연료전지의 사용 재료에 대한 제한이 비교적 넓어진다는 장점이 있으나, 전해질에서의 저항손실 및 전극에서의 분극저항에 의한 손실이 증가하는 문제가 있다.

[0009] 상기 분극과 관련하여, 상세히 말하면, 고체산화물 연료전지의 전압은 평형전위에서 분극의 합을 뺀 값으로 결정된다. 상기 분극의 합은 연료전지 각 구성요소의 전자 및 이온 전도에 의한 저항분극; 공기극과 연료극에서 발생하는 전극분극; 및 Nerst손실;의 합이다.

[0010] 상기, Nerst 손실은 단전지의 구조, 연료기체의 흐름속도 또는 연료 이용률에 영향을 받는 분극이다.

[0011] 따라서, 상기 저항손실 및 분극 저항에 의한 손실의 증가는 고체산화물 연료전지의 전압특성을 저하시키게 된다.

[0012] 고체산화물 연료전지의 작동온도를 낮추기 위해서는 무엇보다 연료전지의 구성요소인 큰 옴(ohmic)저항을 가지는 전해질층을 얇게 만들어야 하며, 저온에서 뛰어난 성능을 보이는 전해질 및 전극 재료의 개발이 필요하다.

[0013] 고체산화물 연료전지는 지지체에 따라 세라믹 지지형 및 금속 지지형 등의 고체산화물 연료전지로 분류될 수 있으며, 상기 세라믹 지지형 고체산화물 연료전지는 전해질 지지형과 음극 지지형 고체산화물 연료전지 등으로 분류될 수 있다.

[0014] 세라믹 지지형 고체산화물 연료전지 중 전해질 지지형 고체산화물 연료전지는 소결이 완료된 전해질 판을 중심으로 연료극 및 공기극을 전해질 판의 양면에 코팅시켜 제조한다.

[0015] 상기 전해질 지지형 고체산화물 연료전지는 기계적 강도가 우수하고, 전해질/전극 간의 반응 문제가 적은 장점이 있지만, 800 ~ 1000 ℃ 로 높은 작동온도가 요구되며, 전지 내의 옴 저항 및 전극 분극이 높아 낮은 출력 특성을 나타내는 문제가 있다.

[0016] 또한, 세라믹 지지형 고체산화물 연료전지중 음극지지형 고체산화물 연료전지는 소결된 음극층을 지지체로, 상

기 음극층 상부에 전해질층 및 공기극층을 순차적으로 코팅시켜 제조한다.

[0017] 상기 음극지지형 고체산화물 연료전지는 전해질을 얇은 두께의 박막으로 형성시킬 수 있어 종래 고체산화물 연료전지의 작동온도보다 비교적 낮은 온도에서 작동될 수 있으나, 기계적 강도가 나빠 두꺼운 음극층을 지지체로 사용해야 하며, 전해질을 치밀화 시키기 위해 일반적으로 1400 ℃ 이상의 고온에서 공소결처리 과정이 요구되며, 이로 인해 전해질/전극간의 반응 문제가 존재한다.

[0018] 이때, 공소결은 두 가지 다른 형태의 물질을 동시에 열처리 시키는 것으로, 예를 들면, 음극층 상부에 전해질을 코팅시킨 후, 이를 동시에 열처리 시키는 것을 말한다.

[0019] 이러한 세라믹 지지형 고체산화물 연료전지는 열 충격에 의한 강인성, 기계적 강도, 소형화 및 경량화 등 상용화 측면에 필요한 특성을 향상시키는 데 제약이 있다.

[0020] 한편, 금속지지형 고체산화물 연료전지는 금속을 지지체로 사용하여, 금속지지체 상부에 전극/전해질을 박막형으로 코팅시켜 제조된다.

[0021] 상기 금속지지형 고체산화물 연료전지는 제조되는 셀의 두께를 현저하게 줄일 수 있어 연료전지의 소형화 및 경량화가 가능하며 동시에 기계적 강도 및 열특성이 좋은 장점이 있지만, 셀 제작 또는 셀의 운전 동안 금속지지체의 산화 및 금속/세라믹 간 반응에 의하여 셀 특성이 저하되는 문제가 있다.

[0022] 특히, 금속지지형 고체산화물 연료전지 제조시 치밀한 전해질을 얻기 위해 환원분위기에서 1300 ℃ 이상의 고온으로 공소결 시키는 단계를 수행하는데, 상기 단계로 인해 금속지지체/연료극 간 반응; 연료극 내의 Ni 입자의 성장; 및 산화분위기에서의 양극을 소결시키는 단계에서 금속지지체의 산화문제에 의한 온도의 제약;으로 인해 제조되는 셀의 출력 성능이 낮아지는 문제가 있다.

[0023] 종래 금속지지형 고체산화물 연료전지의 제조방법으로는 다음과 같은 기술들이 공지되어있다.

[0024] 대한민국 등록특허 특10-0760605호(등록일:2007.09.14)는 고체산화물형 연료 전지용 금속지지체/연료극/고체 전해질 층상 구조체의 제조방법에 관한 것으로, 다공성 금속지지체 표면에 YSZ(yttria stabilized zirconia)분말과 기공형성제가 혼합된 후막 층과, YSZ 후막층을 차례로 형성한 후 환원분위기에서 1350 ~ 1450 ℃ 범위에서 동시 소성하는 단계, Ni 금속의 질산염 함침시키고 100 ~ 150 ℃ 범위에서 건조한 후 400~500℃ 범위에서 열처리하는 과정을 반복하고 최종적으로 800℃~1000 ℃ 범위의 불활성 분위기에서 열처리함으로써 금속지지체 표면에 Ni과 YSZ의 복합체로 구성된 연료극을 형성시키는 단계, 공기극 (LSM, LSCF) 등을 형성시킴으로써 단위 전지를 완성하는 방법에 관한 것이다(특허문헌 1). 상기 발명은 금속지지체 상부에 연료극, 전해질 및 공기극을 순차적으로 코팅시킬 때, 각각의 원료물질들을 코팅시킨 후 별도의 열처리를 추가적으로 수행하게 되며, 특히 치밀한 구조의 전해질을 얻기 위해서 1000 ℃를 초과하는 온도 범위에서 열처리를 해야하는 단계를 포함하고 있다.

[0025] 또한, 일반적으로 공기극 물질로 사용되는 $(La,Sr)MnO_3$ 또는 $(La,Sr)(Co,Fe)O_3$ 의 경우에는 1000 ℃를 초과하는 온도에서의 열처리를 필요로 하지만, 종래 금속지지형 고체산화물 연료전지의 제조방법에 있어서, 고온의 공기 분위기에서 소결하게 되면, 금속지지체가 산화되고 내열성의 문제를 일으키는 문제가 있다. 이를 방지하기 위해 수소를 포함하는 환원성 분위기에서 소결할 경우 기존의 공기극 물질이 분해되어 제조되는 연료전지의 전기화학적 성능이 저하되는 문제가 있다.

[0026] 나아가, 금속지지형 고체산화물 연료전지의 금속지지체 원료로서, 주로 연구되고 있는 합금으로는 NiCrAlY, Ni-Fe 합금 등과 같은 Ni을 기반으로 하는 합금; 페라이트계 스테인레스강 계열인 STS430, STS409, STS410, STS441 합금 및 Crofer22 합금 등이 있으나, 상기 합금들을 이용하여 제조된 금속지지체의 경우 고온에서 전극간의 반응문제, 열팽창계수 차이에 의한 열 응력의 발생 및 Cr 휘발에 의한 전극 특성이 저하되는 문제가 있다.

[0027] 이에 본 발명자들은 상온 분말분사 코팅공정을 이용하여 금속지지형 고체산화물 연료전지를 제조하던 중, 상온 분말분사 코팅공정을 이용하여 상온에서 모재가 되는 금속지지체 상부에 기공과 균열이 없고 접착력이 우수한 후막코팅을 제조할 수 있어, 금속 소재의 전기적, 기계적 특성 및 열적인 변형이 일어나지 않으며, 전극/금속지지체간의 반응문제 및 양극 소성 공정시 금속지지체가 산화되는 문제를 해결할 수 있다는 것을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0028] (특허문헌 0001) KR 10-0760605 B1 2007.09.14 4-5쪽.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0029] 본 발명의 목적은 금속지지형 고체산화물 연료전지 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0030] 본 발명의 또 다른 목적은 상기의 방법으로 제조되는 금속지지형 고체산화물 연료전지를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0031] 상기의 과제를 해결하기 위해, 본 발명은

[0032] 고체산화물 연료전지용 금속지지체 상부에 연료극층/전해질층/공기극층의 순서로 적층하되, 상기 층들 중 적어도 한 층 이상은 상온 분말분사 코팅공정으로 제조되는 것을 특징으로 하는 금속지지형 고체산화물 연료전지의 제조방법을 제공한다.

[0033] 또한, 본 발명은

[0034] 니켈을 기반으로 하는 합금 또는 철을 기반으로 하는 합금을 포함하는 합금분말로 이루어진 고체산화물 연료전지용 금속지지체;

[0035] 상기 금속지지체 상부에 위치하는 연료극층;

[0036] 상기 연료극층 상부에 위치하는 평균 입자 크기가 100 ㎚ 이하인 원료분말을 포함하는 나노구조의 전해질층; 및

[0037] 상기 전해질층 상부에 위치하는 공기극층;을 포함하며,

[0038] 상기 연료극층, 전해질층 및 공기극층들 중 적어도 하나의 이상의 층은 상온 분말분사 코팅공정으로 제조되는 것을 특징으로 하는 금속지지형 고체산화물 연료전지를 제공한다.

발명의 효과

[0039] 본 발명에 따른 금속지지형 고체산화물 연료전지의 제조방법은 상온 분말분사 코팅공정을 이용하여 모재가 되는 금속지지체 상부에 기공과 균열이 없고 접착력이 우수한 후막코팅을 제조할 수 있어, 금속 소재의 전기적, 기계적 특성 및 열적인 변형이 일어나지 않으며, 상온에서 전해질의 치밀화가 가능하여 전극/금속지지체간 반응의 최소화 및 상온에서 양극 구조를 구현할 수 있어, 환원분위기에서 양극이 분해되는 문제를 해결할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0040] 도 1은 본 발명에 따른 상온 분말분사 코팅공정 장치를 나타낸 개략도이다.

도 2는 본 발명에 따른 금속지지체의 표면구조를 분석하기 위한 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

도 3은 본 발명에 따른 금속지지형 고체산화물 연료전지의 표면구조를 알아보기 위한 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

도 4는 본 발명에 따른 금속지지형 고체산화물 연료전지의 전해질의 입자크기를 알아보기 위한 투과전자현미경(TEM) 사진이다.

도 5는 본 발명에 따른 금속지지형 고체산화물 연료전지의 층상을 알아보기 위한 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

도 6은 본 발명에 따른 금속지지형 고체산화물 연료전지의 층상을 알아보기 위한 에너지분산스펙트럼(EDS) 분석결과이다.

도 7은 본 발명에 따른 금속지지형 고체산화물 연료전지의 가스투과도를 분석한 그래프이다.

도 8은 본 발명에 따른 실시예 3, 4 및 5에서 제조된 금속지지형 고체산화물 연료전지의 시편사진이다.

도 9는 본 발명에 따른 실시예 2의 연료전지의 개방회로전압을 측정한 그래프이다.

도 10은 본 발명에 따른 실시예 2의 연료전지의 전위, 전력밀도를 측정한 그래프이다.

도 11은 본 발명에 따른 실시예 6의 연료전지의 개방회로전압을 측정한 그래프이다.

도 12는 본 발명에 따른 실시예 6의 연료전지의 전위, 전력밀도를 측정한 그래프이다.

도 13은 본 발명에 따른 실시예 7의 연료전지의 전위, 전력밀도를 측정한 그래프이다.

도 14는 본 발명에 따른 실시예 7 및 8의 연료전지의 가스투과도를 분석한 그래프이다.

도 15 내지 도 20은 본 발명에 따른 실시예 2, 6 및 7의 연료전지의 단면을 주사전자현미경(SEM/EDS)를 통해 분석한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 본 발명은 고체산화물 연료전지용 금속지지체 상부에 연료극층/전해질층/공기극층의 순서로 적층하되, 상기 층들 중 적어도 한 층 이상은 상온 분말분사 코팅공정으로 제조되는 것을 특징으로 하는 금속지지형 고체산화물 연료전지의 제조방법을 제공한다.

[0042] 또한, 본 발명은 니켈을 기반으로 하는 합금 또는 철을 기반으로 하는 합금을 포함하는 합금분말로 이루어진 고체산화물 연료전지용 금속지지체;

[0043] 상기 금속지지체 상부에 위치하는 연료극층;

[0044] 상기 연료극층 상부에 위치하는 평균 입자 크기가 100 ㎚ 이하인 원료분말을 포함하는 나노구조의 전해질층; 및

[0045] 상기 전해질층 상부에 위치하는 공기극층;을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속지지형 고체산화물 연료전지를 제공한다.

[0046] 본 발명에 있어서, 상온이란, 상온 분말분사 코팅공정이 이루어지는 온도로, 상세히 말하면, 일반적으로 별도의

열조절이 필요하지 않은 온도를 말하며, 예를 들면 -10 ~ 40 ℃ 의 범위를 의미한다.

[0047] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0048] 본 발명은 고체산화물 연료전지용 금속지지체 상부에 연료극층/전해질층/공기극층의 순서로 적층하되, 상기 층들 중 적어도 한 층 이상은 상온 분말분사 코팅공정으로 제조되는 것을 특징으로 하는 금속지지형 고체산화물 연료전지의 제조방법을 제공한다.

[0049] 이하, 본 발명의 금속지지형 고체산화물 연료전지의 제조방법을 상세히 설명한다.

[0050] 본 발명에 있어서, 상기 고체산화물 연료전지는 금속지지체를 기반으로 제조되며, 상기 금속지지체는 니켈을 기반으로 하는 합금 또는 철을 기반으로 하는 합금을 포함한다.

[0051] 상기 금속지지체의 원료로 니켈을 기반으로 하는 합금을 사용하는 경우에는 NiCrAlY 또는 Ni-Fe 합금을 사용할 수 있다.

[0052] 또한, 금속지지체의 원료로 철을 기반으로 하는 합금을 사용하는 경우에는 페라이트계 스테인레스강 계열의 합금을 사용할 수 있으며, 상세히 말하면, 페라이트계 스테인레스강 계열의 합금으로는 스테인레스434(STS434), 스테인레스444(STS444), 스테인레스430(STS430), 스테인레스409(STS409), 스테인레스410L(STS410L), 스테인레스441(STS441) 및 Crofer22를 포함하는 군으로부터 1종을 선택하여 사용할 수 있다.

[0053] 예를 들면, 상기 페라이트계 스테인레스강 계열의 합금 중 스테인레스434(STS434)를 사용할 수 있으며, 상기 스테인레스434(STS434)는 다른 페라이트계 스테인레스강 합금의 구성요소에 Mo를 추가로 더 포함하는 것으로, 상세하게는 $C_aSi_bMn_cP_dS_eNi_fCr_gMo_h$로 구성된다(이때, 각각의 성분비%는 a=0.12 미만, b=1.00 미만, c=1.00 미만, d=0.04 미만, e=0.03 미만, f=0.60 미만, g= 16.0 ~ 18.0, h=0.75 ~ 1.25이다).

[0054] 또한, 상기 페라이트계 스테인레스강 계열의 합금 중 Crofer22, 예를 들면, 키센그룹에서 개발하여 상용화된 Crofer22APU®를 사용할 수 있으며, 상기 Crofer22APU®는 $C_aSi_bMn_cP_dS_eCr_fCu_gAl_hTi_iLa_j$로 구성된다(이때, 각각의 성분비%는 a=0.03 미만, b=0.50 미만, c=0.30 ~ 0.80, d=0.05 미만, e=0.02 미만, f=20.0 ~ 24.0, g= 0.50 미만, h=0.50 미만, i=0.03 ~ 0.20, j=0.04 ~ 0.02 이다).

[0055] 상기 고체산화물 연료전지의 금속지지체로 사용되는 원료분말은 상기에서 언급한 물질 외에 연료전지 구동시 금속지지체의 구성요소와 전극 간의 반응문제, 열팽창계수 차이에 의한 열 응력의 발생 및 연료전지의 전압특성이 낮아지는 문제가 발생하지 않는 물질이라면 제한 없이 사용할 수 있다.

[0056] 본 발명에 있어서, 금속지지형 고체산화물 연료전지의 제조방법은 상온 분말분사 코팅공정을 이용하여 상기 금속체 위에 연료극층, 전해질층 및 공기극층 순차적으로 코팅시킬 수 있다.

[0057] 종래에 고체산화물 연료전지에 전해질층을 도입하는 제조방법으로는 당 기술분야에 알려져 있는 캐스팅, 침적, 분사 및 도포 등의 방법을 이용하여 지지체 상부에 전해질을 코팅시킨 후, 1000 ℃를 초과하는 고온의 열처리를 통해 전해질 내 입자들을 치밀화 시키는 방법이 사용되었다. 하지만, 상기의 제조방법은 고온 열처리로 인한 전극/전해질 간의 계면반응 등과 같은 문제가 있었다.

[0058] 한편, 본 발명에서 금속지지체 상부에 연료극, 전해질 및 공기극을 코팅시키는 방법으로 사용되는 상온 분말분사 코팅공정은 도 1에 도시된 바와 같은 장치를 이용하여 진공 분위기에서 모재에 코팅시키고자 하는 원료분말을 노즐을 통해 빠른 속도로, 예를 들면 100 m/s를 초과하는 속도로 기판에 분사함에 따라 치밀한 막을 형성시키는 기술이다.

[0059] 또한, 상기 공정은 상온에서 진행됨으로써, 원료물질은 코팅 전 및 후의 조성차이가 거의 존재하지 않으면서, 모재와 우수한 밀착력을 가지는 코팅층 제조가 가능하다는 장점이 있다.

[0060] 상세히 말하면, 상온 분말분사 코팅공정은 다음과 같은 공정으로 수행된다.

[0061] 원료분말을 분말통(1)에 투입하고, 코팅실(2)에는 기판(코팅이 이루어지는 부분)(4)을 구비한다. 상기 분말통(1) 내부에 운반가스통(7)으로부터 운반가스를 공급한다. 상기 운반가스로는 공기, 산소, 질소, 헬륨, 아르곤 등을 사용할 수 있으나, 상기 운반가스는 금속지지체 상부에 각각의 층, 예를 들면, 연료극, 전해질 등을 코팅시킬 때 큰 영향을 미치지 않으므로 제조원가를 고려하여 저가의 가스도 사용할 수 있다. 또한, 상기 운반가스의 유량을 조절하여, 예를 들면 1 ℓ/min 이상으로 조절하여 분말통(1) 내부의 원료분말이 운반가스의 유입에 의해 비산되게 한다.

[0062] 상기 운반가스는 코팅실(2)까지 유입되게 하고 운반가스 투입 후, 코팅실(2) 내의 진공도는 진공펌프(5)를 이용하여 일정 범위가 유지되게 하는 것이 바람직하며, 본 발명에 따른 상온 분말분사 코팅공정은 최적의 코팅층을 얻기 위해 1 Torr의 진공도를 유지되게 하는 것이 더욱 바람직하다.

[0063] 상기 분말통(1)에 공급된 가스는 분산된 원료분말의 입자들을 코팅실(2)의 노즐(3)까지 투입시키고 투입된 원료분말의 입자들은 노즐(3)을 통하여 코팅실(2)에 위치한 기판(4)에 분산되게 하여 막을 형성한다. 이때, 상기 기판(4)은 6 ~ 10 ㎜/sec의 속도로 스테이지(6)에 의해 이동하게 되며, 상기 스테이지는 x축, y축 및 z축으로 이동할 수 있다.

[0064] 기판(4)의 왕복횟수는 형성하고자 하는 코팅층의 두께에 따라 달라질 수 있으며, 상기 기판(4) 대신 노즐(3)이 이동하여 코팅층을 형성시킬 수도 있다. 상기 노즐(3)은 모재(4)로부터 대략 1 ~ 40 ㎜의 거리로 이격된 하측 상단부에 위치하게 되며, 노즐(3)은 원료분말의 종류에 따라 10 ~ 40 ㎜ 범위의 폭을 가진 노즐을 사용하는 것이 바람직하며, 노즐(3)의 길이는 5 ~ 4000 ㎜가 되도록 한다.

[0065] 상기 상온 분말분사 코팅공정은 추가적으로 중간 분산통을 더 구비하여 사용하여 코팅속도를 조절하고 코팅 두께의 균일성을 유지할 수 있다. 다만, 도 1에 나타낸 복합코팅막 형성장치는 본 발명에 따른 일실시예를 구체적으로 언급하기 위한 장치로, 상온 분말분사 코팅공정을 이용하여 본 발명에 따른 전해질막을 제조할 수 있는 장치면 이에 제한되는 것은 아니다.

[0066] 본 발명에 따른 금속지지형 고체산화물 연료전지의 제조방법에 있어서, 금속지지체 상부에 위치하는 연료극층은 산화니켈(NiO) 및 가돌리늄이 도핑된 산화세륨(IV)(GDC, Gadolinium-doped Cerium(IV) oxide)의 혼합분말; 또는 산화니켈 및 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ, Yttria-stabilized zirconia)의 혼합분말을 포함할 수 있다.

[0067] 또한, 본 발명에 따른 금속지지형 고체산화물 연료전지의 제조방법에 있어서, 연료극층 상부에 위치하는 전해질층은 LSGM($(La_{1-a}Sr_a)(Ga_{1-b}Mg_b)O_3$ 단, a=0.01 ~ 0.5, b=0.05 ~ 0.4), LSGMC($(La_{1-a}Sr_a)(Ga_{1-b-c}Mg_bCo_c)O_3$ 단, a=0.01~0.5, b=0.05~0.4, c=0.01~0.2), 가돌리늄이 도핑된 산화세륨(GDC)($(Ce_{1-a}Gd_a)O_2$ 단, a=0.05 ~ 0.3), 사마륨이 도핑된 산화세륨(SDC)($(Ce_{1-a}Sm_a)O_2$ 단, a=0.05 ~ 0.3) 및 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)($(Zr_{1-a}Y_a)O_2$ 단, a=0.05 ~ 0.3)를 포함하는 군으로부터 선택되는 1종 또는 이의 혼합분말을 포함할 수 있다.

[0068] 나아가, 본 발명에 따른 금속지지형 고체산화물 연료전지의 제조방법에 있어서, 전해질층 상부에 위치하는 공기극층은 LSCF($(La_{1-a}Sr_a)(Co_{1-b}Fe_b)O_3$ 단, a=0.2 ~ 0.6, b=0.6 ~ 0.9), LSM($(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$ 단, x= 0.05 ~ 0.3),

SSC($Sm_{1-a}Sr_aCoO_3$ 단, a=0.3 ~ 0.7)를 포함하는 군으로부터 선택되는 1종; 또는 이와 가돌리늄이 도핑된 산화세륨(GDC) 및 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 중 1종 이상의 혼합분말을 포함할 수 있다.

[0069] 상세하게는, 상기 공기극층은 LSCF($(La_{1-a}Sr_a)(Co_{1-b}Fe_b)O_3$ 단, a=0.2 ~ 0.6, b=0.6 ~ 0.9); LSCF($(La_{1-a}Sr_a)(Co_{1-b}Fe_b)O_3$ 단, a=0.2 ~ 0.6, b=0.6 ~ 0.9) 및 가돌리늄이 도핑된 산화세륨(GDC)의 혼합물; LSM($(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$ 단, x= 0.05 ~ 0.3); 및 LSM($(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$ 단, x= 0.05 ~ 0.3) 및 이트리아 안정화 지르코니아의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택되는 원료분말을 포함할 수 있다.

[0070] 더욱 상세하게는, 상기 공기극층은 6:4의 중량비로 혼합된 LSCF 및 GDC의 혼합물 또는 6:4의 중량비로 혼합된 LSM 및 YSZ의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0071] 본 발명에 있어서, 상기 연료극층, 전해질층 및 공기극층의 각각의 원료분말은 상온 분말분사 코팅공정에 이용되기 전에 밀링, 열처리 등의 선처리후 사용될 수 있다.

[0072] 상기 각각의 원료분말들의 선처리를 통하여 상온 분말분사 코팅공정에 적합하도록 분말의 입도 및 응집도를 조절할 수 있다.

[0073] 본 발명에 있어서, 상기 연료극층의 원료분말은 상온 분말분사 코팅공정에 이용되기 전에 300 ~ 1200 ℃에서 열처리될 수 있으며, 600 ~ 800 ℃ 에서 열처리되는 것이 바람직하나, 상기의 열처리는 연료극 원료분말의 종류, 상기 원료분말의 조성비 등에 따라 조절될 수 있다.

[0074] 또한, 본 발명에 있어서 상기 전해질층의 원료분말은 상온 분말분사 코팅공정에 이용되기 전에 300 ~ 1200 ℃에서 열처리될 수 있으며, 600 ~ 800 ℃ 에서 열처리되는 것이 바람직하나, 상기의 열처리는 전해질 원료분말의 종류, 상기 원료분말의 조성비 등에 따라 조절될 수 있다.

[0075] 나아가, 본 발명에 있어서 상기 공기극층의 원료분말은 상온 분말분사 코팅공정에 이용되기 전에 300 ~ 1200 ℃에서 열처리될 수 있으며, 600 ~ 800 ℃ 에서 열처리되는 것이 바람직하나, 상기의 열처리는 공기극 원료분말의 종류, 상기 원료분말의 조성비 등에 따라 조절될 수 있다.

[0076] 본 발명에 따른 금속지지형 고체산화물 연료전지의 제조방법은 금속지지체 상부에 연료극층을 코팅하기 전 및 연료극 상부에 전해질층을 코팅하기 전에 반응억제층을 코팅하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0077] 반응억제층은 금속지지체와 연료극층 사이 및 연료극층과 전해질층 사이에 코팅됨으로써, 각 층간 구성원소의 반응을 방지하는 역할을 하며, 상기 연료극층, 전해질층 및 공기극층과 동일한 방법으로 상온 분말분사 코팅공정을 사용하여 금속지지체 상부 및 연료극 상부에 코팅된다.

[0078] 본 발명에 있어서, 상기 금속지지체와 연료극층 사이에 위치하는 반응억제층은 LSC($(La_{1-a}Sr_a)CrO_3$ 단, a= 0.05 ~ 0.4)을 포함할 수 있으나, 금속지지체 및 연료극층 간의 구성원소의 반응을 방지할 수 있는 것이라면 이에 제한되지 않는다.

[0079] 또한, 본 발명에 있어서, 상기 연료극층과 전해질층 사이에 위치하는 반응억제층은 가돌리늄이 도핑된 산화세륨(GDC, Gadolinium-doped Cerium oxide)을 포함 할 수 있으나, 연료극층 및 전해질층 간의 구성원소의 반응을 방지할 수 있는 것이라면 이에 제한되지 않는다.

[0080] 본 발명에 있어서, 상기 반응억제층의 원료분말은 상온 분말분사 코팅공정에 이용되기 전에 300 ~ 1200 ℃에서 열처리될 수 있으며, 600 ~ 800 ℃ 에서 열처리되는 것이 바람직하나, 상기의 열처리는 반응억제층 원료분말의 종류, 상기 원료분말의 조성비 등에 따라 조절될 수 있다.

[0081] 또한, 본 발명에 따른 금속지지형 고체산화물 연료전지용 금속지지체는;

[0082] 니켈을 기반으로 하는 합금 또는 철을 기반으로 하는 합금을 포함하는 합금분말을 성형조제와 혼합하는 단계(단계 1);

[0083] 상기 혼합액을 가압성형하여 펠렛을 제조하는 단계(단계 2); 및

[0084] 상기 펠렛을 환원분위기에서 1000 ~ 1400 ℃로 열처리시키는 단계(단계 3);를 포함하는 방법으로부터 제조될 수 있다.

[0085] 상기 금속지지체의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 금속지지체의 원료분말인 합금분말과 성형조제를 혼합하는 단계이다.

[0086] 금속지지체의 원료분말로는 니켈을 기반으로 하는 합금 또는 철을 기반으로 하는 합금을 사용할 수 있으나, 페라이트계 스테인레스강 계열의 합금인 스테인레스434(STS434) 또는 Crofer22APU® 를 사용하는 것이 바람직하다.

[0087] 상기 스테인레스434 및 Crofer22APU®는 상기 금속지지형 고체산화물 연료전지의 제조방법에서 이미 서술하였으므로, 설명을 생략한다.

[0088] 상기 단계 1에서 성형조제로는 폴리에틸렌글리콜, 스테릭 산 등을 사용할 수 있으나, 폴리에틸렌글리콜을 사용하는 것이 바람직하다.

[0089] 상기 단계 1의 합금분말과 성형조제를 혼합하는데 있어서, 상기 성형조제는 전체 혼합액에 대하여 0.5 ~ 5 중량%로 혼합되는 것이 바람직하다. 성형조제가 전체 혼합액에 대하여 0.5 중량% 미만으로 혼합되는 경우에는 가압성형이 용이하지 않을 수 있고, 5 중량%를 초과하여 혼합되는 경우에는 제조되는 금속지지체의 강도, 기계적 특성 등이 낮아지는 문제가 있다.

[0090] 또한, 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 합금분말과 성형조제의 혼합액을 가압성형하여 펠렛을 제조하는 단계이다.

[0091] 상기 가압성형은 가압이 이루어지면 변형이 되는 형틀 안에 원료를 충진시켜 압력을 가하여 성형하는 방법으로, 원료의 수분함량에 따라 반건식가압성형과 건식가압성형으로 분류된다.

[0092] 예를 들면, 상기 반건식가압성형은 원료의 수분함량이 약 10 중량%로 원료가 가압되는 동안에 원료의 유동성이 있으므로 형틀의 모양대로 성형이 용이한 장점이 있다. 또한, 건식가압성형은 원료의 수분함량이 0.5 ~ 5 중량%로 건조시 원료의 수축이 거의 일어나지 않아 정밀하고 정확하게 성형할 수 있는 장점이 있다.

[0093] 상기 가압성형은 마찰프레스, 자동프레스 등 당업에서 일반적으로 사용하는 가압성형 장치를 이용하여 수행될 수 있다.

[0094] 상기 고체산화물 연료전지용 금속지지체의 제조방법 중 단계 3은 상기 단계 2에서 제조된 펠렛을 환원분위기에서 1000 ~ 1400 ℃로 열처리시키는 단계이다.

[0095] 상기 펠렛을 열처리시키는 환원분위기는 수소가스를 공급함으로써 이루어질 수 있다.

[0096] 상기 단계 3에서 펠렛의 열처리는 1000 ~ 1400 ℃ 에서 30 ~ 240 분 동안 이루어지는 것이 바람직하며, 1100 ~ 1300 ℃에서 100 ~ 140 분 동안 이루어지는 것이 더욱 바람직하나, 열처리 온도 및 시간은 금속지지체의 원료분말에 따라 조절될 수 있다.

[0097] 상기 단계 2의 펠렛은 상기 단계 3의 열처리를 통해 펠렛 내의 에틸렌글리콜이 제거됨과 동시에 부분 소결을 통해 입자간의 결합력이 강해지면서 다공성 형태를 갖는다.

[0098] 본 발명에 있어서, 금속지지형 고체산화물 연료전지의 제조방법은 금속지지체를 제조하는 데 있어서, 상기 단계 3에서 열처리시킨 금속지지체의 기공의 크기를 줄이기 위하여 표면을 연마하는 공정이 더 수행할 수 있다.

[0099] 한편, 본 발명에 따른 금속지지형 고체산화물 연료전지의 제조방법에 있어서, 상기, 연료극층, 전해질층, 공기극층들 중, 상기 전해질층만을 상온분말분사 코팅공정으로 형성시켜 연료전지를 제조할 수 있다. 즉, 상기 전해질층만을 상온분말분사 코팅공정으로 형성시키되, 상기 연료극층 및 공기극층은 스크린 프린팅과 같은 종래의 공정으로 형성시켜 연료전지를 제조할 수 있다.

[0100] 이는 상기 전해질층만을 상온분말분사 코팅공정으로 형성시키더라도 셀 제조 온도를 1400 내지 1500 ℃에서 1000 내지 1100 ℃로 크게 낮추어 전해질/전극간 반응에 의한 이차상 형성 및 성능 저하를 방지할 수 있는 효과가 있기 때문이다.

[0101] 또한, 본 발명은

[0102] 니켈을 기반으로 하는 합금 또는 철을 기반으로 하는 합금을 포함하는 합금분말로 이루어진 고체산화물 연료전지용 금속지지체;

[0103] 상기 금속지지체 상부에 위치하는 연료극층;

[0104] 상기 연료극층 상부에 위치하는 평균 입자 크기가 100 ㎚ 이하인 원료분말을 포함하는 나노구조의 전해질층; 및

[0105] 상기 전해질층 상부에 위치하는 공기극층;을 포함하며,

[0106] 상기 연료극층, 전해질층 및 공기극층들 중 적어도 하나의 이상의 층은 상온 분말분사 코팅공정으로 제조되는 것을 특징으로 하는 금속지지형 고체산화물 연료전지를 제공한다.

[0107] 본 발명에 따른 금속지지형 고체산화물 연료전지 내 전해질층은 평균 입자 크기가 100 ㎚ 이하인 원료분말을 포함하는 치밀한 나노구조를 가짐으로써, 치밀도가 높아 가스투과성이 낮고 전기화학적 특성이 뛰어난 장점이 있다.

[0108] 본 발명에 따른 금속지지형 고체산화물 연료전지는 본 발명의 금속지지형 고체산화물 연료전지의 제조방법에 의해 제조되므로, 상기의 구성요소와 관련된 설명은 생략하기로 한다.

[0109] 또한, 본 발명에 따른 상기 금속지지형 고체산화물 연료전지는 층간 구성원소 간의 반응 및 확산을 방지하기 위하여, 금속지지체와 연료극층 사이 및 연료극층과 전해질층 사이에 반응억제층을 더 포함할 수 있다.

[0110] 한편, 본 발명에 따른 금속지지형 고체산화물 연료전지는 상기 연료극층, 전해질층 및 공기극층들 중 적어도 하나의 이상의 층은 상온 분말분사 코팅공정으로 제조되는 바, 이에 따라 상온 분말분사 코팅공정을 이용하여 제조된 하나 이상의 층들은 모재가 되는 금속지지체 상부에서 기공 및 균열이 없고 우수한 접착력으로 후막코팅막을 형성할 수 있다. 아울러, 상기 상온분말분사 코팅을 통해 상기 층들이 제조됨에 따라 금속 소재의 전기적, 기계적 특성 및 열적인 변형이 일어나지 않으며, 상온에서 전해질의 치밀화가 가능하여 전극/금속지지체간 반응의 최소화 및 상온에서 양극 구조를 구현할 수 있어, 환원분위기에서 양극이 분해되는 문제를 해결할 수 있다.

[0111] 이하 본 발명의 실시예를 통해 본 발명의 금속지지형 고체산화물 연료전지의 제조방법을 더욱 상세히 설명한다. 단 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0112] <제조예 1> 금속지지체의 제조 1

[0113] 단계 1. 원료분말을 포함하는 혼합물을 제조하는 단계

[0114] 원료분말로 페라이트계 스테인레스강 계열의 합금인 스테인레스434 99 g 와 스테릭 산 1 g 을 혼합하였다.

[0115] 단계 2. 가압성형단계

[0116] 상기 단계 1의 혼합물을 건식가압성형하여 펠렛을 제조하였다.

[0117] 상기 건식가압성형은 일축 성형 장치(Carver, 미국)를 이용하여 수행하였고, 6 ton의 무게로 가압되었고, 상기 혼합액이 충진되는 형틀은 직경이 3 ㎝인 원형이었다.

[0118] 단계 3. 열처리단계

[0119] 상기 단계 2에서 제조된 펠렛을 수소 가스가 흐르는 환원분위기에서 열처리하여 금속지지체를 제조하였으며, 상기 열처리는 1200 ℃ 에서 두 시간 동안 수행하였다.

[0120] <제조예 2> 금속지지체의 제조 2

[0121] 상기 제조예 1 중 단계 1에서 금속지지체의 원료분말로 Crofer22APU®를 97 g, 성형조제로 폴리에틸렌글리콜 3 g을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 금속지지체를 제조하였다.

[0122] <제조예 3> 금속지지체의 제조 3

[0123] 단계 1. 원료분말을 포함하는 혼합물을 제조하는 단계

[0124] 원료분말로 NiO 분말과 성형조제로 폴리에틸렌글리콜을 혼합하되, 상기 폴리에틸렌글리콜을 NiO에 대하여 4 중량%의 비율로 혼합하였다.

[0125] 단계 2. 가압성형단계

[0126] 상기 단계 1의 혼합물을 건식가압성형하여 펠렛을 제조하였다.

[0127] 상기 건식가압성형은 일축 성형 장치(Carver, 미국)를 이용하여 수행하였고, 6 ton의 무게로 가압되었고, 상기 혼합액이 충진되는 형틀은 직경이 3 ㎝인 원형이었다.

[0128] 단계 3. 열처리단계

[0129] 상기 단계 2에서 제조된 펠렛을 공기분위기에서 열처리하여 금속지지체를 제조하였으며, 상기 열처리는 1200 ℃에서 두 시간 동안 수행하였다.

[0130] <실시예 1> 금속지지형 고체산화물 연료전지의 제조 1

[0131] 상기 제조예 1에서 제조된 금속지지체 상부에 반응억제층, 연료극층, 반응억제층, 전해질층, 공기극층을 상온 분말분사 코팅공정을 이용하여 순차적으로 적층하였다.

[0132] 1. 반응억제층 코팅 1

[0133] 반응억제층의 원료분말로 La_2O_3 165.77 g, $SrCO_3$ 37.56 g 및 CrO_3 96.67 g 을 밀링장치에 넣고 24 시간 동안 밀링한 후 건조시키고, 1400 ℃에서 120 분 동안 열처리하였다.

[0134] 상기 열처리시킨 분말을 48 시간 동안 다시 밀링을 수행하고, 건조한 후, 체거름한 후, 700 ℃ 에서 재열처리하여 $(La_{0.8}Sr_{0.2})CrO_3$ 분말을 제조하였고, 이를 상온 분말분사 코팅공정을 이용하여 금속지지체 상부에 코팅하였다(상온 분말분사 코팅공정 조건 : 직경 35 ㎜ 인 노즐 사용, 30 ℓ/min 유량으로 공급).

[0135] 2. 연료극층 코팅

[0136] 연료극층의 원료분말로 NiO(고순도화학) 90g, GDC(Gadolinium-doped Cerium(IV) oxide, Rhodia ULSA) 10 g을 전단믹서(shear mixer)에 넣고 30 분간 혼합하여 건조한 후, 800 ℃ 에서 120 분 동안 열처리하였다.

[0137] 상기 열처리시킨 분말에 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 5 g 을 첨가한 후, 전단믹서(shear mixer)에 넣고 30 분간 재혼합하여 건조하여 NiO-GDC 분말을 제조하였고, 이를 상온 분말분사 코팅공정으로 반응억제층 상부에 코팅시켰다(상온 분말분사 코팅공정 조건 : 직경 35 ㎜인 노즐 사용, 30 ℓ/min 유량으로 공급).

[0138] 3. 반응억제층 코팅 2

[0139] 반응억제층의 원료분말로 GDC(Gadolinium-doped Cerium oxide, Rhodia ULSA) 93 g 을 1200 ℃ 에서 열처리하고, Gd_2O_3(ceria) 7 g 을 지르코니아 볼과 함께 48시간 밀링하여, 상기 두 분말을 전단믹서(shear mixer)에 넣고 30 분간 혼합하여 건조한 후, 300 ℃ 에서 120 분 동안 열처리하고, 건조한 후, 체거름하여 이를 상온 분말분사 코팅공정으로 연료극 상부에 코팅시켰다(상온 분말분사 코팅공정 조건 : 직경 35 ㎜인 노즐 사용, 30 ℓ/min 유량으로 공급).

[0140] 4. 전해질 코팅

[0141] 전해질층의 원료분말로 La_2O_3 160.97 g, $SrCO_3$ 36.47 g, Ga_2O_3 92.61 g 및 MgO 9.96 g 을 밀링장치에 넣고 24 시간 동안 밀링한 후 건조시키고, 1450 ℃에서 120 분 동안 열처리하였다.

[0142] 상기 열처리시킨 분말을 48 시간 동안 다시 밀링을 수행하여 분쇄하고, 건조한 후, 체거름하여 LSGM($(La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_3$) 분말을 제조하였다.

[0143] 상기 분말을 분무 건조시키고 600 ℃에서 재열처리 하였고, 이를 상온 분말분사 코팅공정을 이용하여 연료극 상부에 코팅된 반응억제층 상부에 코팅하였다(상온 분말분사 코팅공정 조건 : 직경 35 ㎜인 노즐 사용, 30 ℓ/min 유량으로 공급).

[0144] 5. 공기극 코팅

[0145] 상기 공기극의 원료분말로 LSCF($La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$, K ceracell 상용분말) 95 g 을 1000 ℃에서 열처리 한 후, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 5 g을 첨가하여 전단믹서(shear mixer)로 30 분간 혼합하여 건조하였다.

[0146] 상기 분말을 상온 분말분사 코팅공정으로 전해질층 상부에 코팅시켰다(상온 분말분사 코팅공정 조건 : 직경 15 ㎜인 노즐 사용, 25 ℓ/min 유량으로 공급).

[0147] <실시예 2> 금속지지형 고체산화물 연료전지의 제조 2

[0148] 제조예 2에서 제조된 금속지지체를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 금속지지형 고체산화물 연료전지를 제조하였다.

[0149] <실시예 3> 금속지지형 고체산화물 연료전지의 제조 3

[0150] 상기 실시예 1 에서 전해질로 LSGMC($La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O_3$)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 금속지지형 고체산화물 연료전지를 제조하였다.

[0151] <실시예 4> 금속지지형 고체산화물 연료전지의 제조 4

[0152] 제조예 2에서 제조된 금속지지체를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 금속지지형 고체산화물 연료전지를 제조하였다.

[0153] <실시예 5> 금속지지형 고체산화물 연료전지의 제조 5

[0154] 상기 실시예 1 에서 연료극층, 전해질 및 공기극을 하기의 방법으로 형성시키는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 금속지지형 고체산화물 연료전지를 제조하였다.

[0155] 하기 금속지지형 고체산화물 연료전지의 제조방법에서 반응억제층은 상기 실시예 1과 동일하게 코팅되므로 설명을 생략한다.

[0156] 1. 연료극층 코팅

[0157] 연료극층의 원료분말로 NiO(고순도화학) 60g, YSZ(Yttria-stabilized zirconia, FYT13.0-005H) 40 g을 전단믹서(shear mixer)에 넣고 30 분간 혼합하여 건조한 후, 650 ℃ 에서 120 분 동안 열처리하였다.

[0158] 상기 열처리시킨 분말에 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 5 g 을 첨가한 후, 전단믹서(shear mixer)에 넣고 30 분간 재혼합하여 건조하여 NiO-YSZ 분말을 제조하였고, 이를 상온 분말분사 코팅공정으로 반응억제층 상부에 코팅시켰다(상온 분말분사 코팅공정 조건 : 직경 35 ㎜인 노즐 사용, 30 ℓ/min 유량으로 공급).

[0159] 2. 전해질 코팅

[0160] 전해질층의 원료분말로 YSZ(Yttria-stabilized zirconia, FYT13.0-005H) 10 g을 650 ℃에서 120분 동안 열처리하였고, 상기 분말을 상온 분말분사 코팅공정을 이용하여 연료극 상부에 코팅된 반응억제층 상부에 코팅하였다(상온 분말분사 코팅공정 조건 : 직경 35 ㎜인 노즐 사용, 30 ℓ/min 유량으로 공급).

[0161] 3. 공기극 코팅

[0162] 공기극의 원료분말로 LSM($(La_{0.8}Sr_{0.2})MnO_3$, LSM20, Fuelcell materials) 60 g 및 YSZ(Yttria-stabilized zirconia, FYT13.0-005H) 40 g 을 전단믹서(shear mixer)에 넣고 30 분간 혼합하여 건조한 후, 650 ℃ 에서

120 분 동안 열처리하였다.

[0163] 상기 열처리시킨 분말에 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 5 g 을 첨가한 후, 전단믹서(shear mixer)에 넣고 30 분간 재혼합하여 건조하여 LSM-YSZ 분말을 제조하였고, 이를 상온 분말분사 코팅공정으로 전해질층 상부에 코팅시켰다(상온 분말분사 코팅공정 조건 : 직경 15 ㎜인 노즐 사용, 25 ℓ/min 유량으로 공급).

[0164] <실시예 6> 금속지지형 고체산화물 연료전지의 제조 6

[0165] 상기 실시예 2에서 전해질층으로 YSZ를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 수행하여 금속지지형 고체산화물 연료전지를 제조하였다.

[0166] 이때, 상기 전해질층은 YSZ 상용 분말(Y_2O_3 8mol%, Unitec Ceramics, UK)을 650 ℃에서 열처리한 후, 이를 상온 분말분사 코팅공정을 이용하여 연료극 상부에 코팅된 반응억제층 상부로 코팅하였다(상온 분말분사 코팅공정 조건 : 직경 35 ㎜인 노즐 사용, 30 ℓ/min 유량으로 공급).

[0167] <실시예 7> 금속지지형 고체산화물 연료전지의 제조 7

[0168] 상기 제조예 3에서 제조된 금속지지체 상부에 연료극층, 전해질층, 및 공기극층을 순차적으로 적층하였다.

[0169] 1. 연료극층 코팅

[0170] 연료극층의 원료분말로 NiO(고순도화학) 40g, GDC(Gadolinium-doped Cerium(IV) oxide, Rhodia ULSA) 60 g을 전단믹서(shear mixer)에 넣고 30 분간 혼합하여 건조한 후, 800 ℃ 에서 120 분 동안 열처리하였다.

[0171] 상기 열처리시킨 분말에 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 5 g 을 첨가한 후, 전단믹서(shear mixer)에 넣고 30 분간 재혼합하여 건조하여 NiO-GDC 분말을 제조하였고, 이를 스크린 프린팅공정을 통해 금속지지체 상부에 코팅시켰으며, 이를 1450 ℃의 온도인 공기분위기하에서 2시간 동안 소결하였다.

[0172] 2. 전해질 코팅

[0173] 전해질층의 원료분말로 La_2O_3 160.97 g, $SrCO_3$ 36.47 g, Ga_2O_3 92.61 g 및 MgO 9.96 g 을 밀링장치에 넣고 24 시간 동안 밀링한 후 건조시키고, 1450 ℃에서 120 분 동안 열처리하였다.

[0174] 상기 열처리시킨 분말을 48 시간 동안 다시 밀링을 수행하여 분쇄하고, 건조한 후, 체거름하여 LSGM($(La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_3$) 분말을 제조하였다.

[0175] 상기 분말을 분무 건조시키고 600 ℃에서 재열처리 하였고, 이를 상온 분말분사 코팅공정을 이용하여 연료극 상부에 코팅하였다(상온 분말분사 코팅공정 조건 : 직경 35 ㎜인 노즐 사용, 30 ℓ/min 유량으로 공급).

[0176] 3. 공기극 코팅

[0177] 상기 공기극의 원료분말로 LSCF($La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$, K ceracell 상용분말) 95 g 을 1000 ℃에서 열처리 한 후, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 5 g을 첨가하여 전단믹서(shear mixer)로 30 분간 혼합하여 건조하였다.

[0178] 상기 분말을 상온 분말분사 코팅공정으로 전해질층 상부에 코팅시켰다(상온 분말분사 코팅공정 조건 : 직경 15 ㎜인 노즐 사용, 25 ℓ/min 유량으로 공급).

[0179] <실시예 8> 금속지지형 고체산화물 연료전지의 제조 8

[0180] 상기 실시예 7에서 연료극층을 NiO(고순도화학) 60g, GDC(Gadolinium-doped Cerium(IV) oxide, Rhodia ULSA) 40 g을 이용하여 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일하게 수행하여 연료전지를 제조하였다.

[0181] <비교예 1>

[0182] 상기 제조예 2에서 제조된 금속지지체 상부에 반응억제층, 연료극층, 전해질층, 및 공기극층을 상기 반응억제층만을 상온 분말분사 코팅공정을 통해 형성시키되, 나머지 연료극층, 전해질층, 및 공기극층은 스크린 프린팅 공정을 통해 형성시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 6과 동일하게 수행하여 금속지지형 고체산화물 연료전지를 제조하였다.

[0183] <비교예 2>

[0184] 상기 실시예 6에 있어서, 전해질층 형성 후, 이를 1350 ℃의 수소분위기 하에서 2시간 동안 열처리한 것을 제외하고는 상기 실시예 6과 동일하게 수행하여 금속지지형 고체산화물 연료전지를 제조하였다.

[0185] 분석

[0186] 1. 금속지지체의 미세구조 분석

[0187] 본 발명에서 제조되는 금속지지체의 미세구조를 분석하기 위해 주사전자현미경(SEM)으로 분석하였고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0188] 도 2는 본 발명의 제조예 1 및 2의 금속지지체의 원료분말 및 이의 소결체를 나타낸 것이다.

[0189] 도 2를 참조하면, 스테인레스434(STS434) 분말은 Crofer22APU® 분말에 비해 입경이 커서 소결시켜 얻어지는 스테인레스434 소결체의 기공크기가 Crofer22APU® 보다 큰 것을 알 수 있다.

[0190] 상기의 결과로부터, 스테인레스434를 원료분말로 금속지지체를 제조하는 경우에는 스테인레스434 소결체의 기공의 크기를 줄이기 위하여 샌드페이퍼(#600)를 이용하여 표면을 연마하는 공정이 추가적으로 수행되어야 함을 알 수 있다.

[0191] <실험예 1> 금속지지형 고체산화물 연료전지의 상 분석 1

[0192] 본 발명에 따른 금속지지형 고체산화물 연료전지의 표면구조를 알아보기 위해 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)으로 분석하였고, 그 결과를 각각 도 3 및 도 4에 나타내었다.

[0193] 도 3은 제조예 1 및 제조예 2에서 제조된 각각의 금속지지체, 상기 금속지지체 상부에 코팅된 연료극층 및 상기 연료극층 상부에 코팅된 전해질의 표면을 분석한 것이다.

[0194] 도 4는 본 발명에 따른 상온 분말분사 코팅공정을 이용하여 연료극 상부에 코팅시킨 전해질막의 입자 크기를 분석한 것이다.

[0195] 도 3을 참조하면, 상온 분말분사 코팅공정을 이용하여 연료극층 상부에 코팅된 전해질의 표면은 균열이 없고 치밀한 미세구조를 가지는 것을 알 수 있다.

[0196] 또한, 도 4를 참조하면, 본 발명에 따른 상온 분말분사 코팅공정을 이용하여 연료극층 상부에 코팅된 전해질, 즉 YSZ, GDC, LSGM 및 LSGMC 모두 100 ㎚ 이하의 입자크기를 갖는 것을 알 수 있다.

[0197] 이를 통하여, 본 발명에 따른 상온 분말분사 코팅공정은 연료극 상부에 전해질 코팅 후, 별도의 열처리를 수행하지 않아도 치밀한 미세구조를 갖는 것을 알 수 있다.

[0198] <실험예 2> 금속지지형 고체산화물 연료전지의 상 분석 2

[0199] 본 발명에 따른 금속지지형 고체산화물 연료전지의 층상을 알아보기 위해 주사전자현미경(SEM) 및 에너지분산스펙트럼(EDS)로 분석하였고, 그 결과를 도 5 및 도 6에 나타내었다.

[0200] 도 5를 참조하면, 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 금속지지형 고체산화물 연료전지는 금속지지체 상부에 각각

의 층이 잘 접합되어 있으며, 금속지지체 상부에 코팅된 연료극 및 공기극은 다공질의 구조를 가지고 있고, 연료극 상부에 코팅된 전해질층은 치밀한 미세구조를 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

[0201] 또한, 도 6을 참조하면, 상온 분말분사 코팅공정을 이용하여 제조된 금속지지형 고체산화물 연료전지는 금속지지체 상부에 위치한 각각의 층상의 계면이 뚜렷함을 알 수 있었다.

[0202] 이를 통하여, 본 발명에 따른 상온 분말분사 코팅공정을 이용하여 금속지지형 고체산화물 연료전지의 제조방법은 상온에서 전해질의 치밀화가 가능하고, 층간 구성원소의 반응 및 확산이 없을 뿐만 아니라, 양극 구조를 구현할 수 있음을 알 수 있었다.

[0203] <실험예 3> 금속지지형 고체산화물 연료전지의 가스투과도 분석

[0204] 본 발명에 따른 금속지지형 고체산화물 연료전지의 가스투과도를 알아보기 위해 가스투과도 변화를 분석하고, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0205] 상기 실험예 3에서 가스투과도 측정은 금속 치구 안에 O-ring으로 전해질 코팅 부분을 가스가 투과하지 못하게 막은 후 안쪽에서 가스의 압력을 바꾸어가며 산소 가스를 불어 넣고 반대편에서 나오는 가스 유량을 digital flowmeter(ADM-2000, agilent, 미국)를 통해 측정하는 방식을 이용하였다.

[0206] 본 실험에서 금속지지형 고체산화물 연료전지의 작동을 위해서는 가스투과가 적거나 없는 전해질이 요구되는데 전해질의 가스투과도 상한치는 참고문헌[X.He, et al.,Applied Surface Science, 254(2008) 7159-7164]을 기준으로 설정하였다.

[0207] 도 7을 참조하면, 본 발명에 따른 실시예 1, 2 및 5의 금속지지형 고체산화물 연료전지의 가스투과도는 모두 2×10^{-8} mol/m^2·s·Pa 이하의 값을 나타냄으로써, 본 발명에 따른 상온 분말분사 코팅공정을 이용하여 코팅된 전해질은 금속지지형 고체산화물 연료전지로서 충분히 사용할 수 있는 치밀도를 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

[0208] <실험예 4> 금속지지형 고체산화물 연료전지의 분석

[0209] (1) 상기 실시예 2, 6에서 제조된 연료전지와, 비교예 1 및 2에서 제조된 연료전지 양측에 Pt mesh를 집전체로 부착하고 pyrex glass를 이용하여 공기극과 연료극 사이를 밀봉한 후, 공기극쪽에 공기, 연료극쪽에 수소를 각각 1000 및 200 sccm의 유량으로 투입하면서 650 및 750 ℃의 온도에서 공기극과 연료극 사이의 직류 전압-전류 곡선을 측정하는 방법을 통해 개방회로전압, 전위, 전력밀도를 측정하였고,

[0210] multi-tester를 이용하여 상온에서 공기극과 금속지지체 사이의 직류저항을 측정하였으며, 그 결과를 도 9 내지 12 및 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0211]

	개방회로전압 (@750 ℃)	최대출력특성 (@750 ℃)	직류저항
실시예 2	1.10 V	0.28 W/cm^2	∞ (>10^7 Ω)
실시예 6	1.01 V	0.28 W/cm^2	∞ (>10^7 Ω)
비교예 1	0.006 V	0.01 W/cm^2 이하	~6 x 10^3 Ω
비교예 2	0.002 V	0.01 W/cm^2 이하	~5 x 10^3 Ω

[0212] 도 9 내지 12에 나타낸 바와 같이, 실시예 2에서 제조된 연료전지는 측정시작직후, 개방회로전압이 급격히 상승하여 1.10V를 나타내었으며, 시간이 경과하더라도 전압이 저하되지 않음을 알 수 있다. 또한, 실시예 6에서 제조된 연료전지는 측정시작 후, 점차 개방회로전압이 상승하여, 10000초 이후에 1.01 V의 전압을 꾸준히 유지함을 알 수 있다. 나아가, 실시예 2 및 6에서 제조된 연료전지는 0.28 W/cm^2인 최대출력특성을 나타내는 것을 알

수 있었다.

[0213] 반면, 표 1에 나타낸 바와 같이, 비교예 1에서 스크린 프린팅을 통해 제조된 연료전지는 0.006 V의 개방회로전압을 나타내었으며, 최대출력 역시 0.01 W/cm^2 에 불과한 것을 알 수 있다. 또한, 비교예 2에서 전해질층이 추가 열처리된 경우에도 개방회로 전압이 0.002 V를 나타내었으며, 최대출력 역시 0.01W/cm^2 에 불과한 것을 알 수 있다.

[0214] 상기 분석결과를 통하여, 본 발명에 따라 제조된 연료전지가 상온 분말분사 코팅공정을 통해 제조됨에 따라 우수한 전지특성을 나타낼 수 있음을 알 수 있다.

[0215] (2) 상기 실시예 7 및 8에서 제조된 연료전지의 전위, 전력밀도, 및 가스투과도를 측정하였다.

[0216] 이때, 전위, 및 전력밀도는 상기 실험예 4의 (1)과 동일한 방법을 통해 수행하였으며,

[0217] 상기 가스투과도는 상기 실험예 3에서와 동일한 방법을 통해 수행하였고, 그 결과를 도 13 및 도 14에 나타내었다.

[0218] 도 13에 나타낸 바와 같이, 실시예 7에서 제조된 연료전지는 최대 0.79 W/cm^2 의 최대출력특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0219] 또한, 도 14에 나타낸 바와 같이 실시예 7 및 8에서 제조된 연료전지는 대조군으로 사용된 Ni 지지체만이 적용된 것보다 더욱 낮은 가스 투과율을 나타낼 수 있음을 알 수 있으며, 이를 통해 상온 분말분사 코팅공정을 통해 고체산화물 연료전지로서 충분히 사용할 수 있는 치밀도로 전해질층을 형성시킬 수 있음을 확인하였다.

[0220] (3) 상기 (1) 및 (2)의 분석이 수행된 실시예 2, 6, 및 7의 연료전지의 단면을 주사전자현미경(SEM/EDS)을 이용하여 분석하였고, 그 결과를 도 15 내지 도 20에 나타내었다.

[0221] 도 15 내지 도 18에 나타낸 바와 같이, 실시예 2 및 6의 연료전지는 상기 분석들이 수행된 후에도, 각각의 층들이 반응하지않고 계면을 형성하고 있음을 알 수 있으며, 특히 반응억제층으로 인하여 금속지지체와 연료극층 사이에 어떠한 반응도 관찰되지 않음을 알 수 있다. 또한, 상온 분말분사 코팅공정을 통해 제조된 전해질층은 매우 치밀한 구조로 이루어져 있음을 알 수 있다.

[0222] 아울러, 도 19 및 도 20에 나타낸 바와 같이, 실시예 7에서 전해질층인 LSGM을 상온 분말분사 코팅공정을 통해 제조함으로써 매우 치밀한 구조로 이루어져 있음을 확인할 수 있었으며, 각각의 층들이 명확한 경계를 이루고 있음을 확인할 수 있다.

부호의 설명

[0223] 1. 분말통

2. 코팅실

3. 노즐

4. 기판 또는 모재

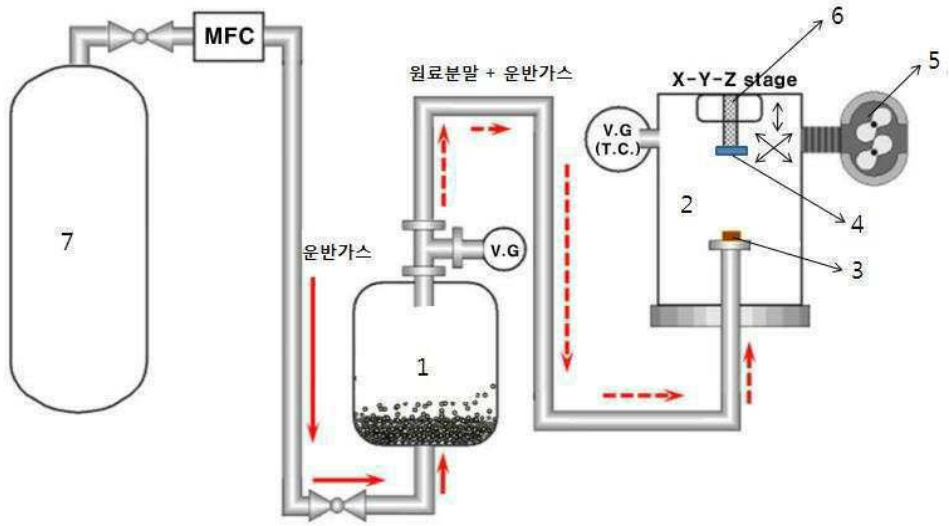
5. 진공펌프

6. x-y-z 스테이지

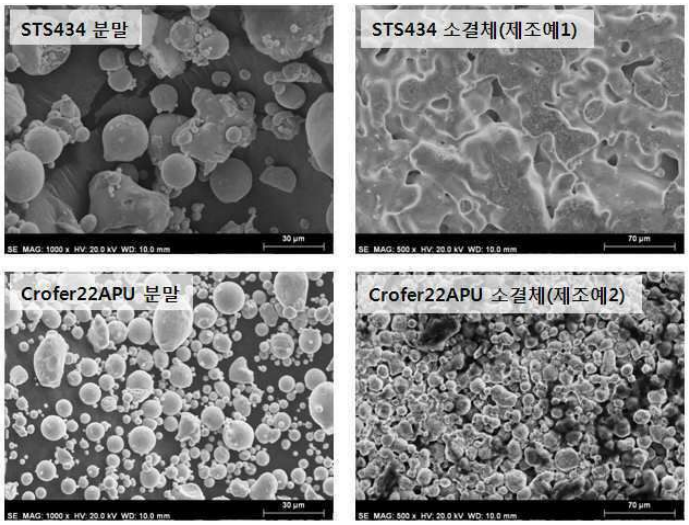
7. 운반가스통

도면

도면1

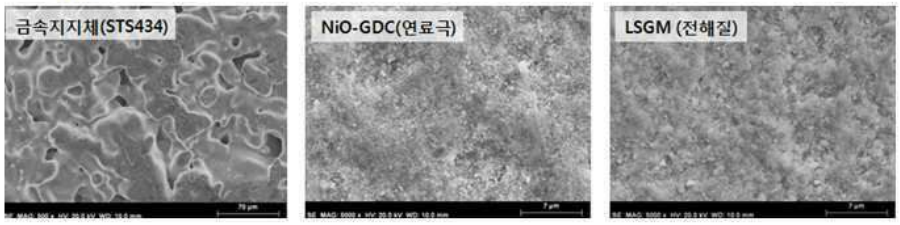

MFC
원료분말 + 운반가스
X-Y-Z stage
6
5
V.G
(T.C.)
2
4
3
7
운반가스
V.G
1

도면2

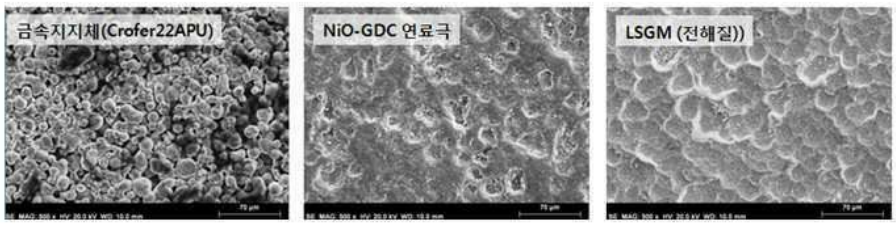

STS434 분말
STS434 소결체(제조예1)
Crofer22APU 분말
Crofer22APU 소결체(제조예2)

도면3

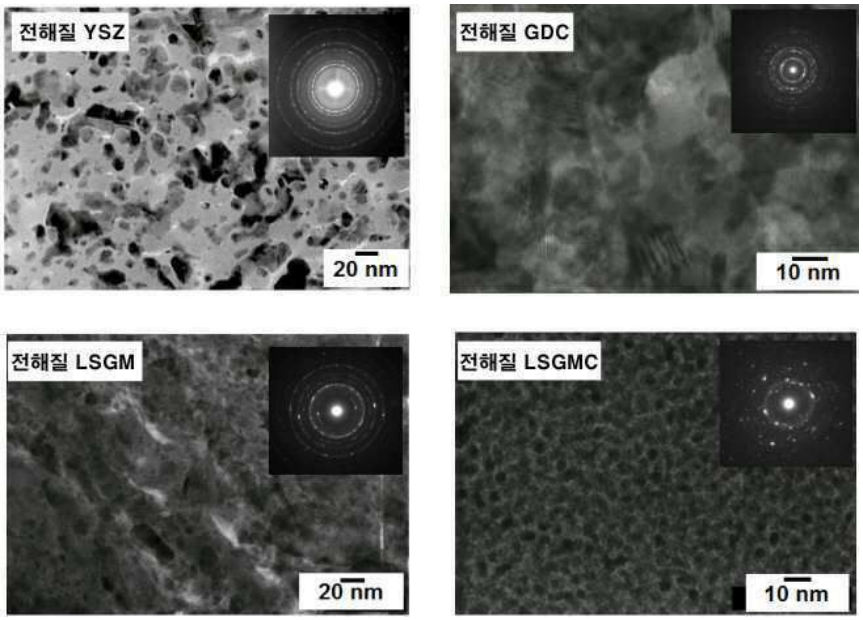
<실시예 1>



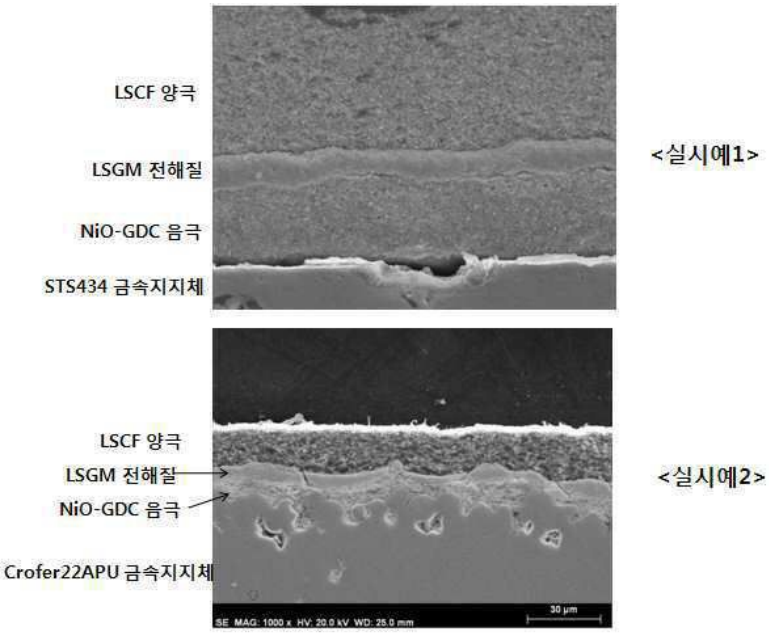
<실시예 2>



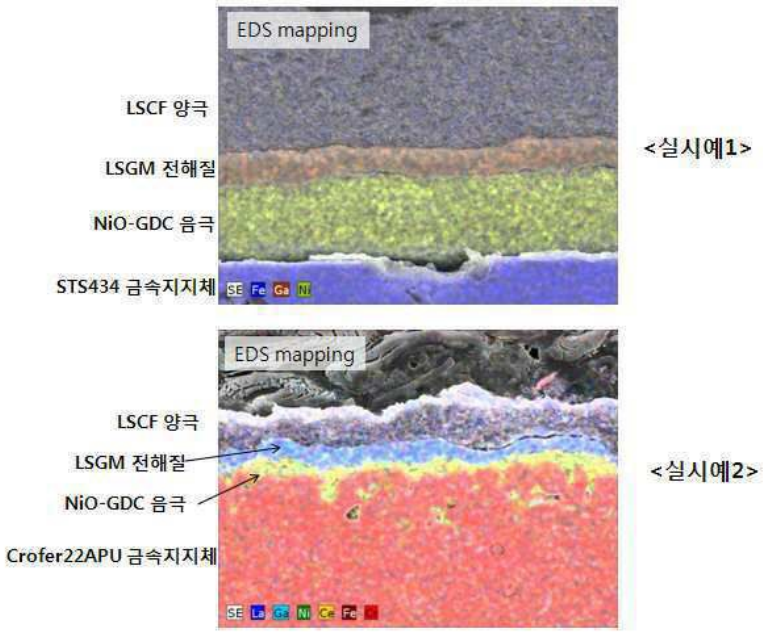
도면4



도면5

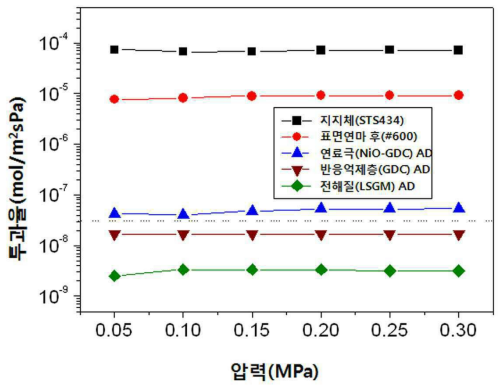

LSCF 양극
LSGM 전해질
NiO-GDC 음극
STS434 금속지지체
<실시예1>
LSCF 양극
LSGM 전해질
NiO-GDC 음극
Crofer22APU 금속지지체
<실시예2>
30 μm

도면6

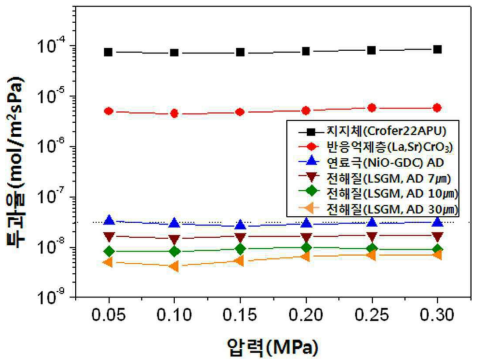

EDS mapping
LSCF 양극
LSGM 전해질
NiO-GDC 음극
STS434 금속지지체
<실시예1>
EDS mapping
LSCF 양극
LSGM 전해질
NiO-GDC 음극
Crofer22APU 금속지지체
<실시예2>

도면7

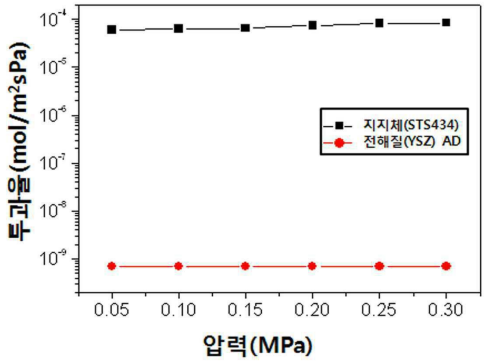
(a) 실시예 1



(b) 실시예 2

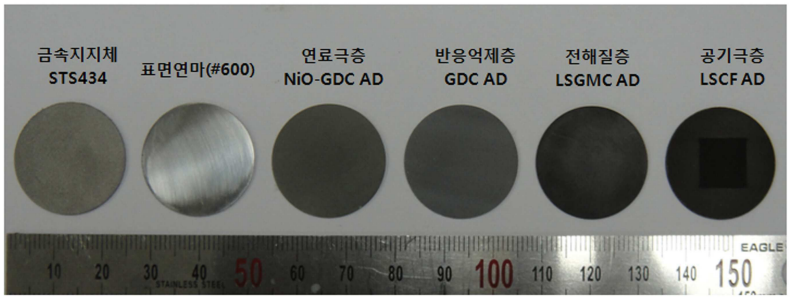


(c) 실시예 5

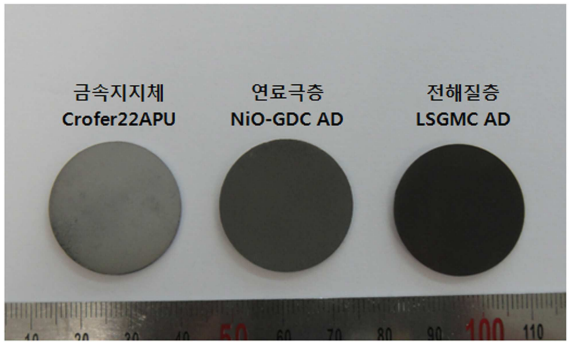


도면8

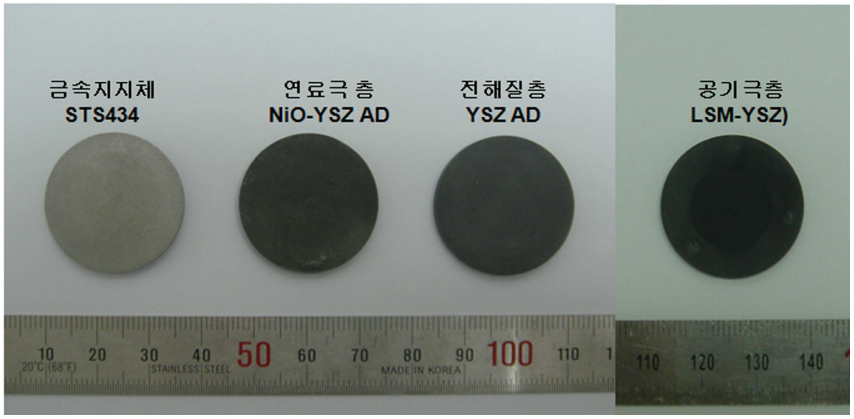
(a) 실시예 3



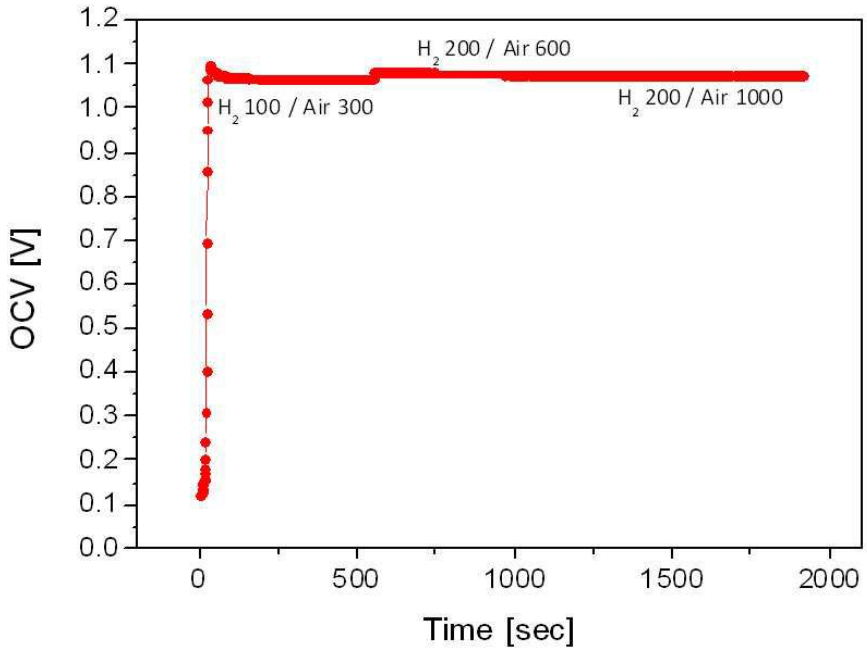
(b) 실시예 4



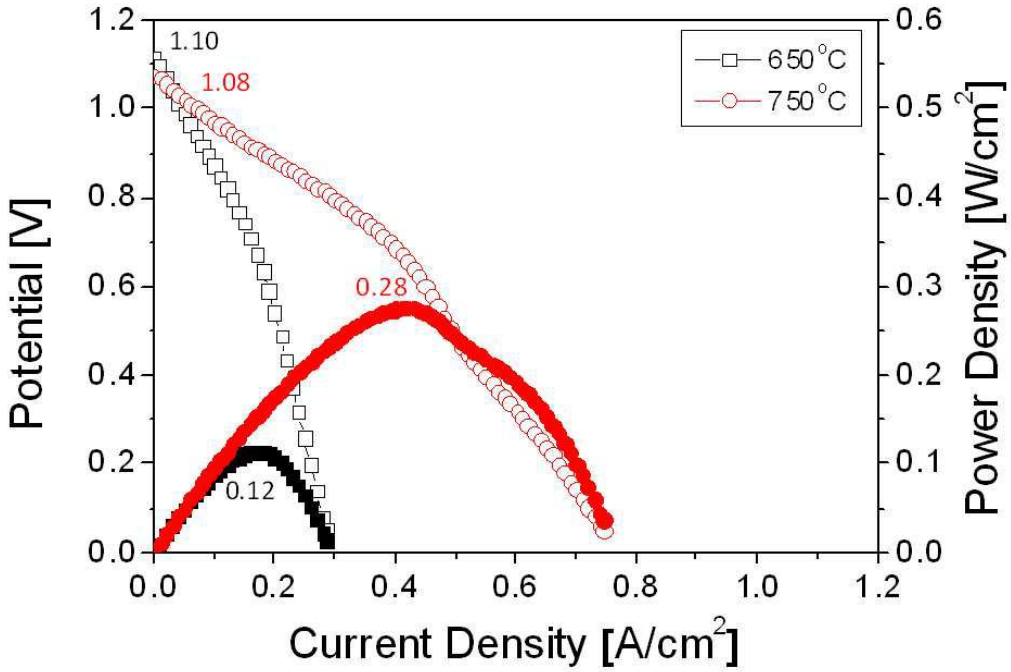
(c) 실시예 5



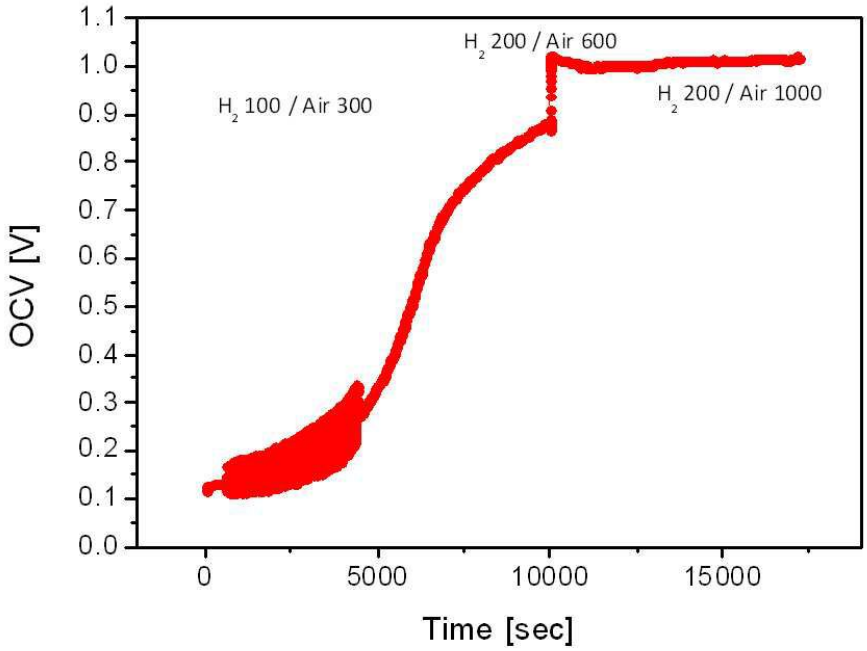
도면9


H2 200 / Air 600
H2 100 / Air 300
H2 200 / Air 1000
OCV [V]
Time [sec]

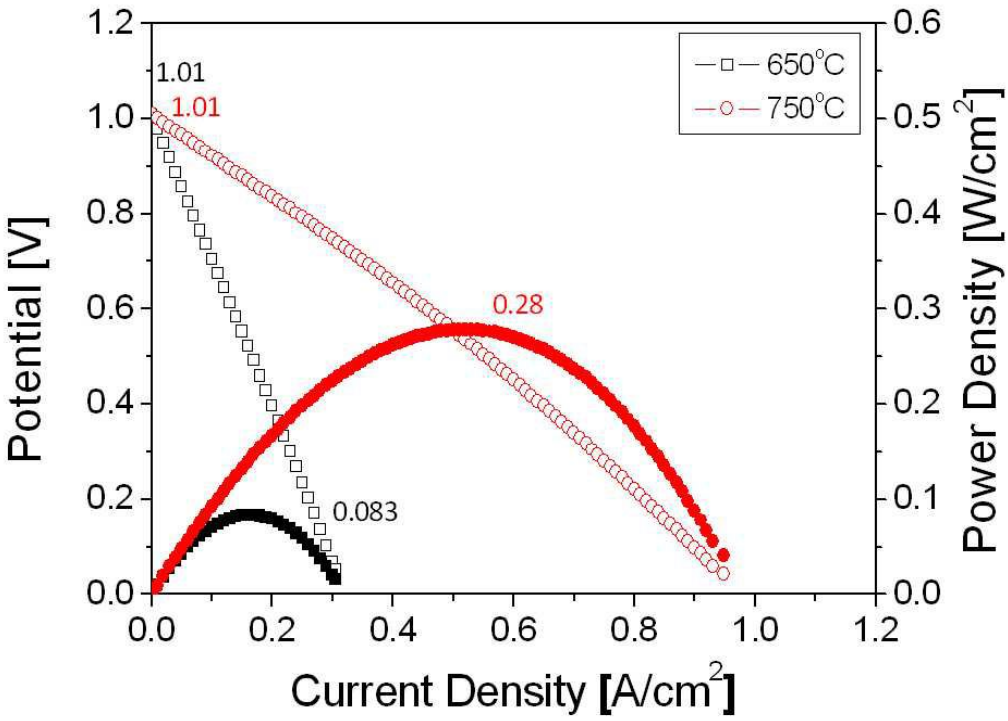
도면10


650°C
750°C
1.10
1.08
0.28
0.12
Potential [V]
Power Density [W/cm2]
Current Density [A/cm2]

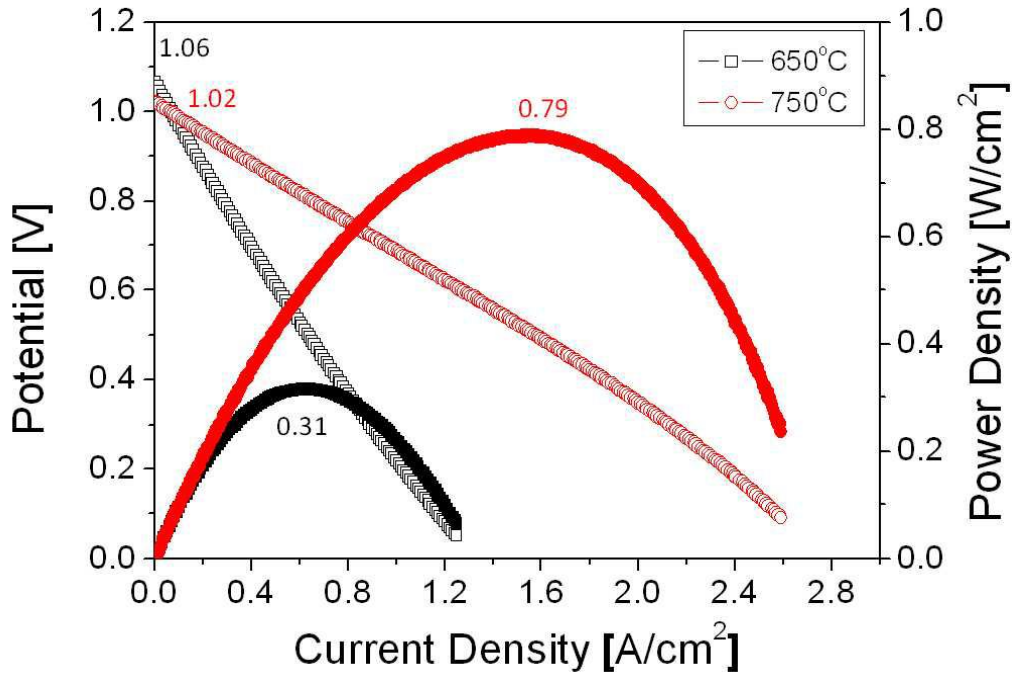
도면11


H2 200 / Air 600
H2 100 / Air 300
H2 200 / Air 1000
OCV [V]
Time [sec]
0
5000
10000
15000

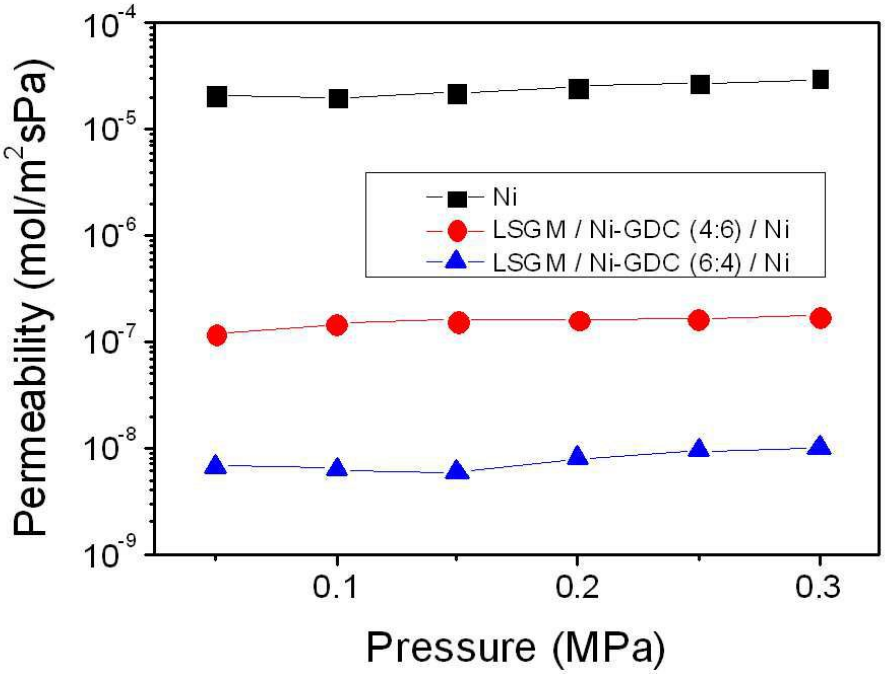
도면12


650°C
750°C
1.01
1.01
0.28
0.083
Potential [V]
Power Density [W/cm2]
Current Density [A/cm2]

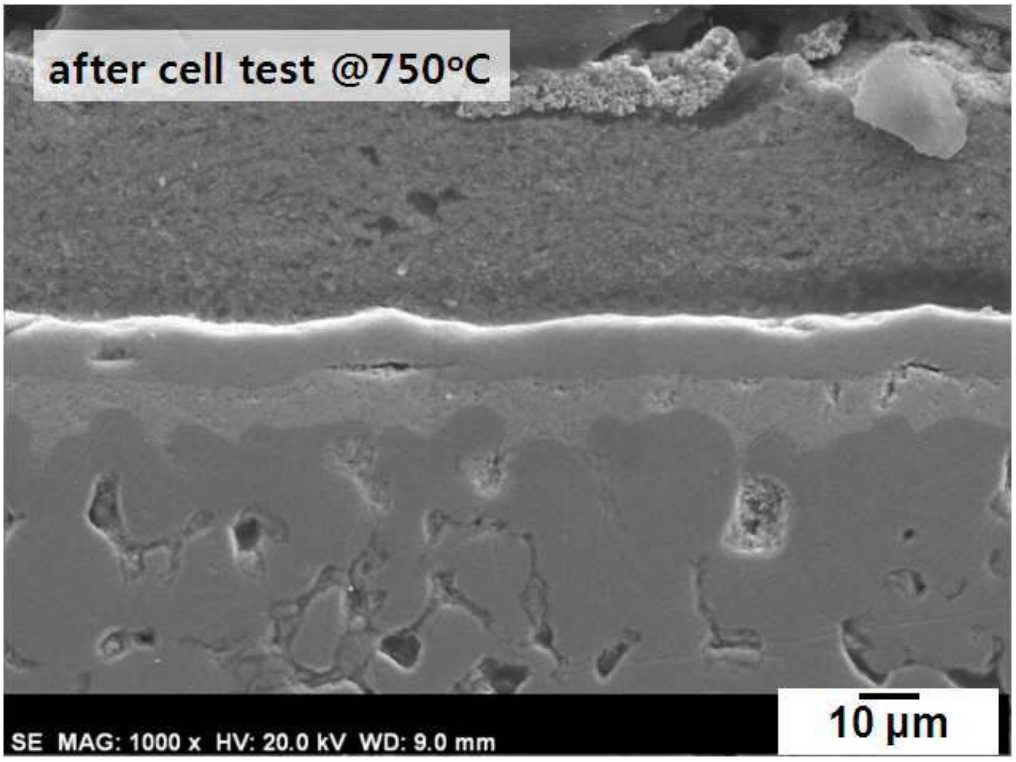
도면13


1.06
1.02
0.79
0.31
650°C
750°C
Potential [V]
Power Density [W/cm²]
Current Density [A/cm²]

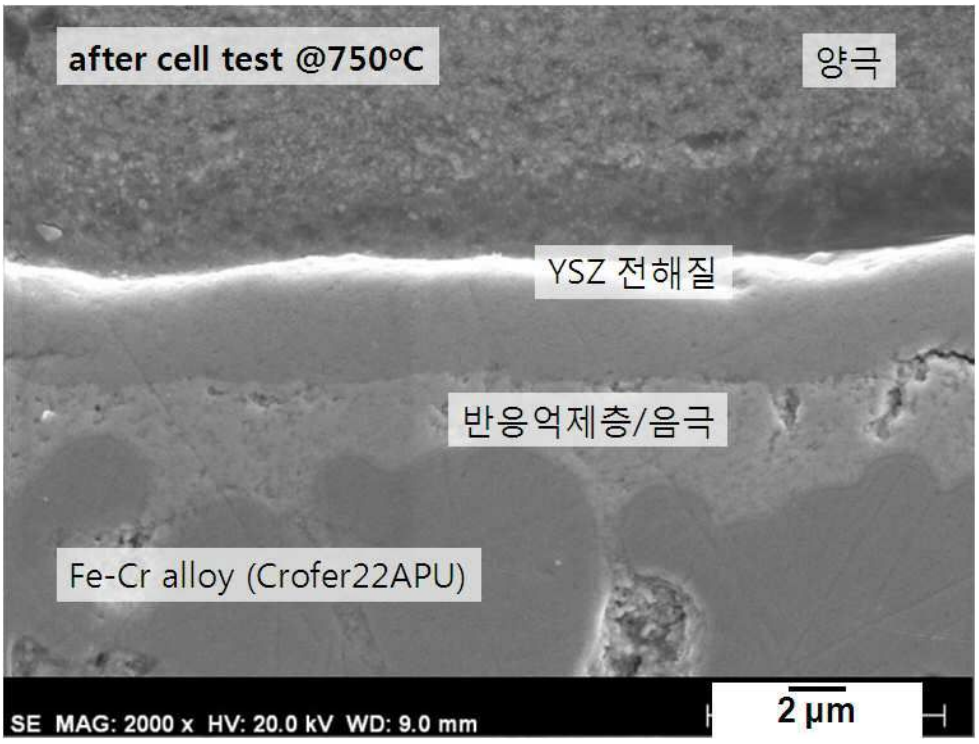
도면14


Ni
LSGM / Ni-GDC (4:6) / Ni
LSGM / Ni-GDC (6:4) / Ni
Permeability (mol/m²sPa)
Pressure (MPa)

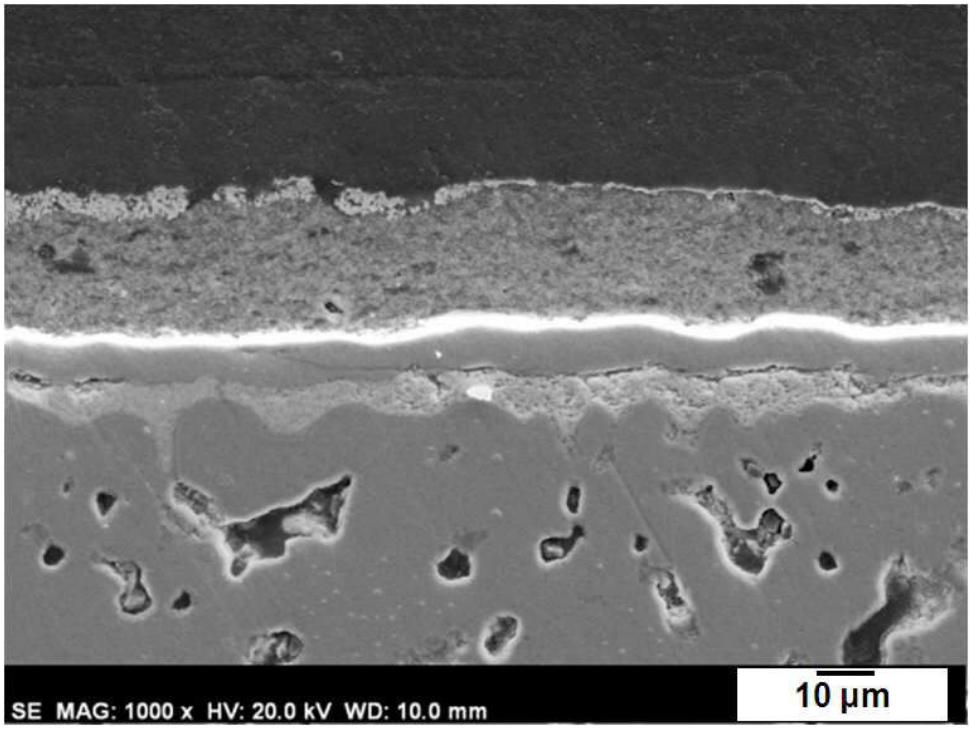
도면15


after cell test @750°C
SE MAG: 1000 x HV: 20.0 kV WD: 9.0 mm
10 μm

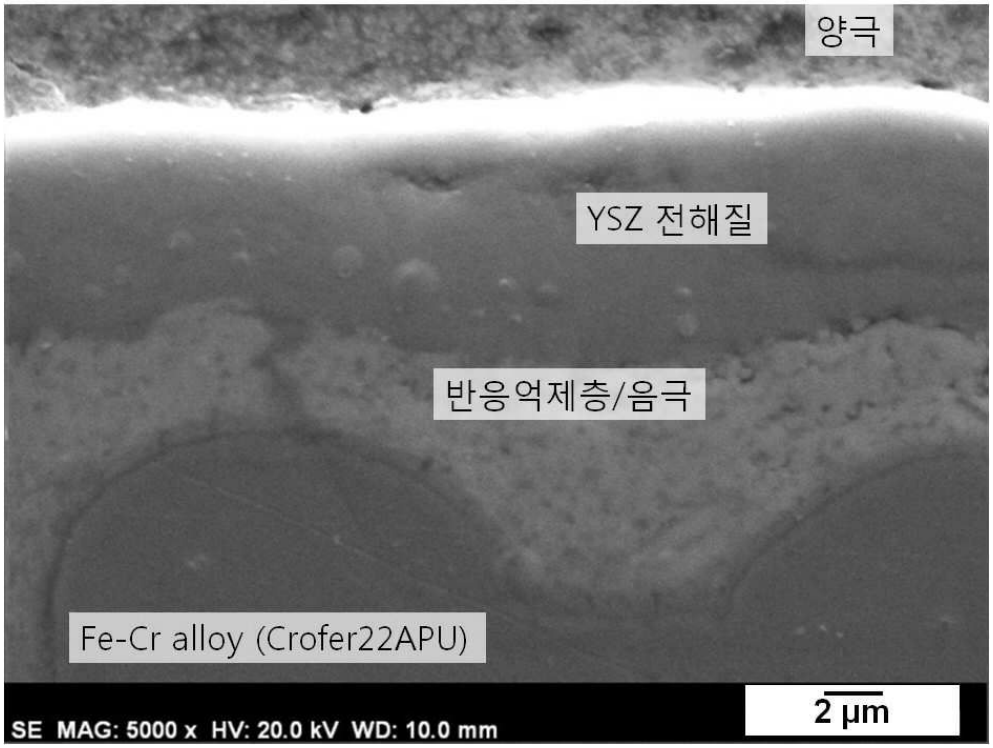
도면16


after cell test @750°C
양극
YSZ 전해질
반응억제층/음극
Fe-Cr alloy (Crofer22APU)
SE MAG: 2000 x HV: 20.0 kV WD: 9.0 mm
2 μm

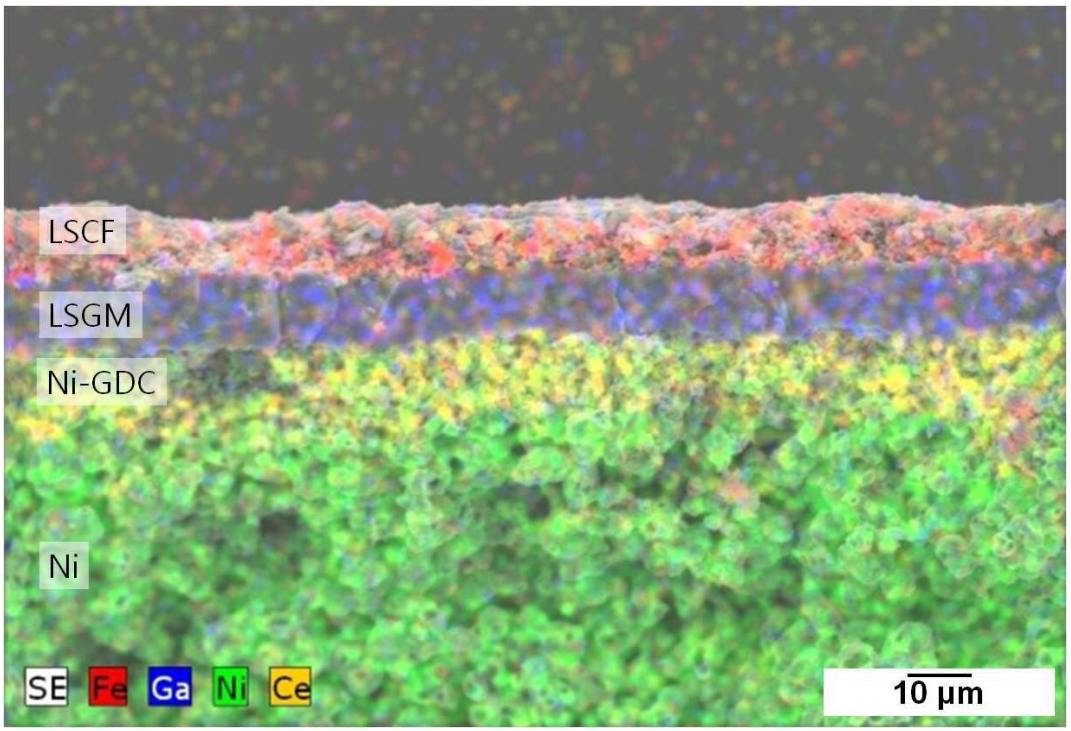
도면17


SE MAG: 1000 x HV: 20.0 kV WD: 10.0 mm
10 μm

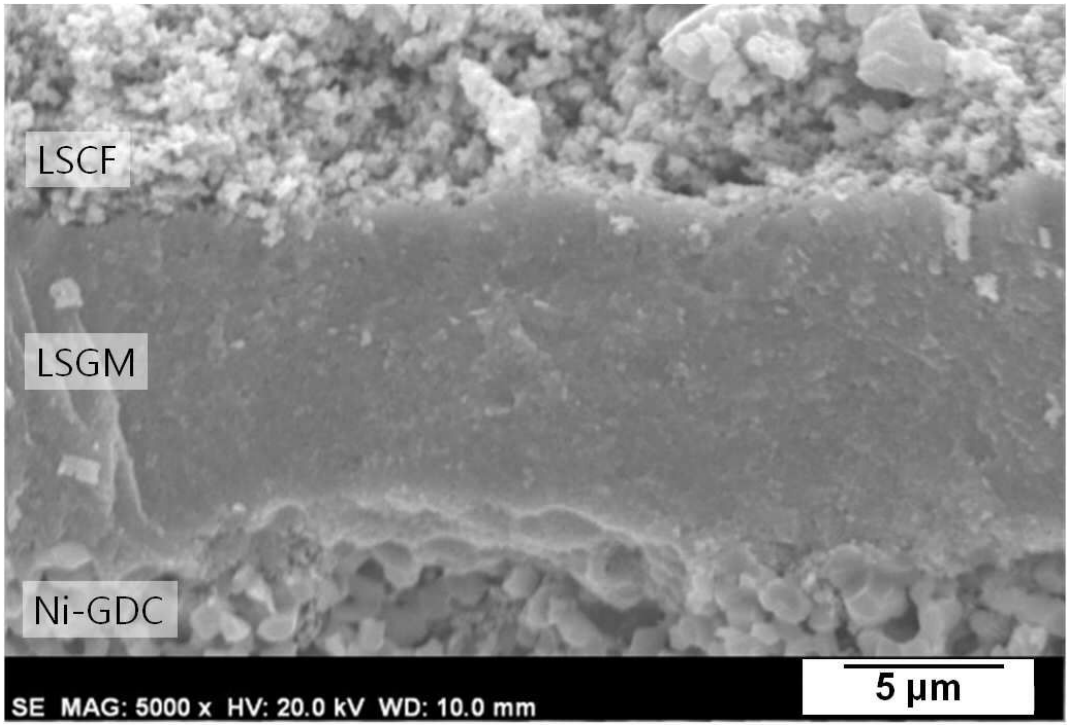
도면18


양극
YSZ 전해질
반응억제층/음극
Fe-Cr alloy (Crofer22APU)
SE MAG: 5000 x HV: 20.0 kV WD: 10.0 mm
2 μm

도면19


LSCF
LSGM
Ni-GDC
Ni
SE
Fe
Ga
Ni
Ce
10 μm

도면20


LSCF
LSGM
Ni-GDC
SE MAG: 5000 x HV: 20.0 kV WD: 10.0 mm
5 μm