



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0088587
(43) 공개일자 2017년08월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 8/04537 (2016.01) H01M 4/92 (2006.01)
H01M 8/124 (2016.01) H01M 8/1253 (2016.01)
H01M 8/126 (2016.01)

(52) CPC특허분류

H01M 8/04544 (2013.01)
H01M 4/92 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0008656

(22) 출원일자 2016년01월25일
심사청구일자 2016년01월25일

(71) 출원인

창원대학교 산학협력단

경상남도 창원시 의창구 창원대로 20(퇴촌동)

(72) 발명자

임형태

경상남도 창원시 성산구 원이대로 495,
218-1708(반림동, 트리비앙아파트)

배선영

경상북도 포항시 북구 양덕로50번길 33, 107동
1604 (양덕동, 삼성쉐르빌아파트)

(74) 대리인

김정수

전체 청구항 수 : 총 11 항

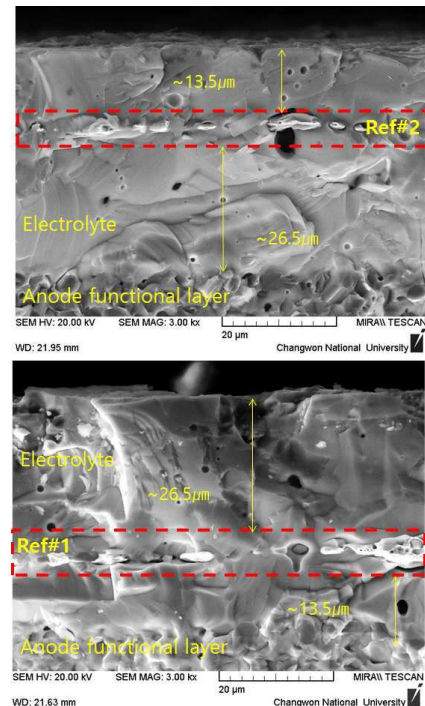
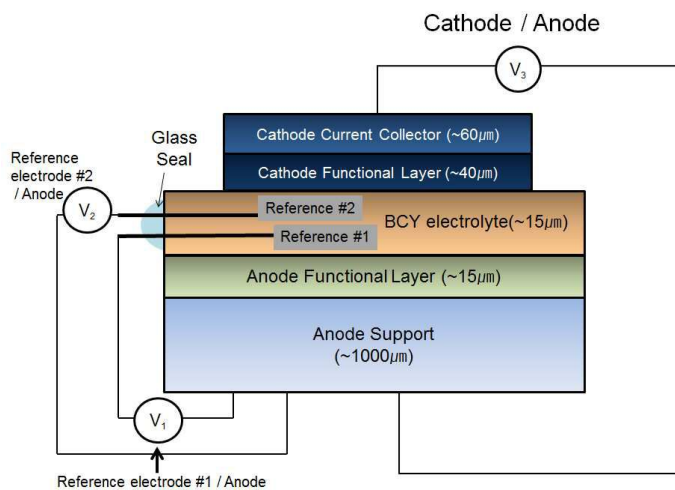
(54) 발명의 명칭 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지의 내구성 향상을 위한 전해질층의 두께 최적화 방법

(57) 요약

본 발명은 (a) 이트리아(yttria)가 도핑된 바륨 세라이트(barium cerates, BCY)로 이루어진 전해질층을 포함하는 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지의 상기 BCY 전해질층의 길이 방향과 평행하게 2개 이상의 금속 전극을 이격되게 배치하는 단계; (b) 상기 2개 이상의 금속 전극 각각과 음극(anode) 간의 전압을 측정하는 단계; 및

(뒷면에 계속)

대표도 - 도3



(c) 상기 측정된 전압 값들로부터 BCY 전해질층 내의 화학포텐셜 구배(chemical potential gradient)를 산출하는 단계를 포함하는, 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지 전해질층 내의 산화-환원 분위기 확인방법에 대한 것으로서, 본 발명에 따른 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지 전해질층 내의 산화-환원 분위기 확인방법에 의하면, BCY 전해질 내부의 산화/환원 분위기, 즉 화학포텐셜을 확인함으로써 화학적으로 가장 안정한 최적 두께의 BCY 전해질을 설계할 수 있어, BCY 기반 저온형 프로톤 전도체 타입의 연료전지 전해질의 내구성을 향상을 위해 유용하게 사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류

H01M 8/1253 (2013.01)

H01M 8/126 (2013.01)

H01M 2008/1293 (2013.01)

Y02E 60/525 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20143030031430

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 에너지기술평가원

연구사업명 에너지기술개발사업

연구과제명 SOFC 스택 수명 연장 (40,000시간 이상)을 위한 열화 진단 및 억제 기술 개발

기 여 율 1/2

주관기관 KIST

연구기간 2014.12.01 ~ 2016.01.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20153010130460

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 에너지기술평가원

연구사업명 에너지기술개발사업

연구과제명 바이오가스 기반 고온형 연료전지 융합 시스템 개발

기 여 율 1/2

주관기관 RIST

연구기간 2015.06.01 ~ 2016.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 이트리아(yttria)가 도핑된 바륨 세레이트(barium cerates, BCY)로 이루어진 전해질층을 포함하는 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지의 상기 BCY 전해질층의 길이 방향과 평행하게 2개 이상의 금속 전극을 이격되게 배치하는 단계;

(b) 상기 2개 이상의 금속 전극 각각과 음극(anode) 간의 전압을 측정하는 단계; 및

(c) 상기 측정된 전압 값들로부터 BCY 전해질층 내의 화학포텐셜 구배(chemical potential gradient)를 산출하는 단계를 포함하는, 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지 전해질층 내의 산화-환원 분위기 확인방법.

청구항 2

제1항 있어서,

상기 금속 전극은 백금(Pt)으로 이루어지되, BCY 전해질층 외부로 노출되는 부분은 유리(glass)로 피복된 것을 특징으로 하는 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지 전해질층 내의 산화-환원 분위기 확인방법.

청구항 3

제1항 있어서,

상기 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지는,

음극지지층;

음극기능층;

이트리아(yttria)가 도핑된 바륨 세레이트(barium cerates, BCY)를 포함하는 BCY-전해질층;

이트리아가 도핑된 바륨지르코네이트(barium zirconate, BZY)를 포함하는 BZY-전해질층;

양극기능층; 및

양극집전층이 순차적으로 적층된 것을 특징으로 하는 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지 전해질층 내의 산화-환원 분위기 확인방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 음극지지층 및 음극기능층은 산화니켈(nickel oxide, NiO) 및 이트리아가 도핑된 바륨 세레이트를 포함하는 혼합물로 형성시킨 것을 특징으로 하는 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지 전해질층 내의 산화-환원 분위기 확인방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 양극기능층은 전자전도성 산화물 및 이트리아가 도핑된 바륨지르코네이트를 포함하는 혼합물로 형성시킨 것을 특징으로 하는 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 양극집전층은 전자전도성 산화물로 형성시킨 것을 특징으로 하는 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지는

(a) 음극지지층을 형성시키는 단계;

(b) 상기 음극지지층의 상면에 음극기능층을 형성시키는 단계;

(c) 상기 음극기능층의 상면에 이트리아가 도핑된 바륨 세레이트를 포함하는 혼합물을 이용하여 BCY-전해질층을 형성시키는 단계;

(d) 상기 BCY-전해질층의 상면에 이트리아가 도핑된 바륨지르코네이트를 포함하는 혼합물을 이용하여 BZY-전해질층을 형성시켜 적층체를 제조하는 단계;

(e) 상기 적층체를 소결하는 단계;

(f) 상기 단계 (e)에서 소결한 적층체의 BZY-전해질층의 상면에 양극기능층을 형성시키는 단계; 및

(g) 상기 양극기능층의 상면에 양극집전층을 형성시키고 열처리하여 연료전지를 제조하는 단계;를 포함하는 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지 제조방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지 전해질층 내의 산화-환원 분위기 확인방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 단계 (a) 및 상기 단계 (b)에서는 산화니켈(nickel oxide, NiO) 및 이트리아가 도핑된 바륨 세레이트를 포함하는 혼합물을 이용하여 상기 음극지지층 및 상기 음극기능층을 형성시키는 것을 특징으로 하는 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지 전해질층 내의 산화-환원 분위기 확인방법.

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 단계 (e)는 1400 내지 1500℃의 온도에서 소결하는 것을 특징으로 하는 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지 전해질층 내의 산화-환원 분위기 확인방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 단계 (f)에서는 이트리아가 도핑된 바륨지르코네이트 및 전자전도성 산화물을 포함하는 혼합물을 이용하여 상기 양극기능층을 형성시키는 것을 특징으로 하는 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지 전해질층 내의 산화-환원 분위기 확인방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 단계 (g)에서는 전자전도성 산화물을 이용하여 상기 양극집전층을 형성시키고, 1000℃ 이상의 온도에서 열처리하는 것을 특징으로 하는 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지 전해질층 내의 산화-환원 분위기 확인방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지의 내구성 향상을 위한 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근 화석에너지의 고갈과 대기오염의 문제점을 극복하기 위한 여러 대안 들 중 하나로 연료전지에 대한 중요성이 강조되고 있는데, 연료전지는 연료의 산화에 의해 생기는 화학에너지를 직접적으로 전기에너지로 변환시키는 발전장치로서 고효율, 무소음 등의 장점이 있을 뿐만 아니라, 화석연료를 전지에너지로 변환시키는 과정에서 기존방식에 비해 NO_x , SO_x 또는 CO_2 같은 공해 물질 배출이 거의 없어 친환경적인 차세대 전력 공급 장치로 주목받고 있다.
- [0003] 이러한 연료전지는 수소와 산소가 직접 만나지 못하도록 음극(또는 연료극)과 양극(또는 공기극)을 만들고 그 사이에 전해질을 두는 구조로 되어있고, 음극에 공급된 수소는 수소 이온과 전자로 분리되고 수소 이온은 전해질을 통과하여 양극으로 이동하며 전자는 전해질을 통과하지 못하고 음극에 남게된다. 전해물질을 통과한 수소 이온은 양극에서 산소 이온과 만나 반응하여 물이 만들어 지며 이 반응에는 전자가 필요하게 된다.
- [0004] 따라서, 음극에는 전자가 남고 양극에는 전자가 필요하므로 여기에 외부 전기회로를 연결하게 되면 전기도선을 통하여 전자가 양극으로 이동하게 되어 전류가 형성된다.
- [0005] 상기한 연료전지는 전해질의 종류에 의한 작동온도와 용도에 따라 종류가 다른데, 그 중에서도 600 내지 1000℃의 고온에서는 고체산화물 연료전지(Solid oxide fuel cell, SOFC)가 주로 사용되고 있다.
- [0006] 상기 고체산화물 연료전지는 고온에서 높은 효율 및 다양한 연료의 사용가능성 등의 장점들로 많은 관심을 받고 있으나, 고온 열화 및 Anode 에서의 steam 형성으로 인한 연료회석 등의 내구성 문제가 존재한다.
- [0007] 이에, 전술한 고체산화물 연료전지의 단점을 극복하기 위하여, 600℃ 이하의 저온에서도 높은 (수소)이온 전도성을 나타낼 수 있는 페로브스카이트(perovskite) 계열 산화물인 이트리아(Y_2O_3)가 도핑된 BaCeO_3 (BCY) 또는 BaZrO_3 (BZY) 등을 전해질로 적용한 프로톤 전도성 중저온형 고체 산화물 연료전지(protonic ceramic fuel cell, PCFC)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [0008] 프로톤 전도성 중저온형 고체 산화물 연료전지에서는 음극(anode)에서 공급되는 수소가 이온의 형태로 전해질을 거쳐 양극(cathode)으로 이동하여 물을 생성함과 동시에 전기를 발생시키므로 연료회석에 대한 문제가 없으며, 저온에서도 충분한 이온 전도 특성을 나타낼 수 있는 장점이 있다.
- [0009] 하지만, 프로톤 전도성 중저온형 고체 산화물 연료전지에 사용되는 대표적인 수소이온 전도성 산화물인 BCY는 상대적으로 높은 이온 전도도를 가지고 있으나, 수증기에 화학적으로 취약하여 수증기가 부산물로 발생하는 연료전지의 전해질로는 적합하지 못하다.
- [0010] 따라서, BCY 연료전지 양극에서 발생하는 수증기의 영향으로부터 최대한 보호하는 기술이 필요하며, 이는 전해질의 두께를 조정함으로써 BCY 전해질 내부가 양극 분위기보다는 음극 분위기에 지배적이 되도록 하는 것이 매우 중요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1180182호 (공개일 : 2012.07.06)
- (특허문헌 0002) 한국공개특허 제10-2012-0037839호 (공개일 : 2012.04.20)
- (특허문헌 0003) 한국공개특허 제10-2014-0145599호 (공개일 : 2014.12.23)
- (특허문헌 0004) 한국등록특허 제10-1215338호 (공개일 : 2012.12.18)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 상기한 바와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 내구성 측면에서 최적화된 전해질 두께를 가지는 BCY 전해질 연료전지를 설계하기 위해, BCY 전해질 내부의 산화/환원 분위기를 정확히 파악할 수 있는 방법을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기한 바와 같은 기술적 과제를 달성하기 위해서, 본 발명은 (a) 이트리아(yttria)가 도핑된 바륨 세레이트(barium cerates, BCY)로 이루어진 전해질층을 포함하는 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지의 상기 BCY 전해질층의 길이 방향과 평행하게 2개 이상의 금속 전극을 이격되게 배치하는 단계; (b) 상기 2개 이상의 금속 전극 각각과 음극(anode) 간의 전압을 측정하는 단계; 및 (c) 상기 측정된 전압 값들로부터 BCY 전해질층 내의 화학포텐셜 구배(chemical potential gradient)를 산출하는 단계를 포함하는, 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지 전해질층 내의 산화-환원 분위기 확인방법을 제안한다.

발명의 효과

- [0014] 본 발명에 따른 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지 전해질층 내의 산화-환원 분위기 확인방법에 의하면, BCY 전해질 내부의 산화/환원 분위기, 즉 화학포텐셜을 확인함으로써 화학적으로 가장 안정한 최적 두께의 BCY 전해질을 설계할 수 있어, BCY 기반 저온형 프로톤 전도체 타입의 연료전지 전해질의 내구성을 향상을 위해 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1(a) 및 도 1(b)는 각각 cathode 분위기가 지배적인 화학포텐셜 구배를 나타내는 BCY 전해질층 및 anode 분위기가 지배적인 화학포텐셜 구배를 나타내는 BCY 전해질층의 단면 모식도이다.
- 도 2는 본원 실시예의 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지의 제조방법 공정에 대한 흐름도이다.
- 도 3은 본원 실시예에 따른 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지의 적층구조에 대한 모식도 및 BCY15 전해질층의 미세구조와 내부에 삽입된 기준 전극들에 대한 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.
- 도 4(a)는 10%의 수소가 포함된 질소가스로 음극의 환원을 한 뒤 100% 수소가스를 사용하여 400℃에서 개방회로 상태일 때 측정된 전압에 대한 그래프이며, 도 4(b)는 100% 수소가스를 사용하여 600℃에서 개방회로 상태일 때 측정된 전압에 대한 그래프이고, 도 4(c)는 상기 도 4(b)에서 얻은 전압을 사용하여 나타낸 BCY15 전해질층 내부 ϕ 의 변화를 나타낸 그래프이며, 도 4(d)는 $137\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도가 흐르는 폐회로에서 측정된 전압에 대한 그래프이다.
- 도 5는 본원 실시예에서 제조된 연료전지의 BCY 전해질층 내부의 수소분압 변화 그래프이다.
- 도 6은 본원 실시예에서 제조된 연료전지의 BCY 전해질층 내부의 산소분압 변화 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.
- [0017] 본 발명의 개념에 따른 실시예는 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명의 개념에 따른 실시 예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0018] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0019] 이하, 본 발명을 상세히 설명하도록 한다.
- [0020] 본 발명에 따른 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지 전해질층 내의 산화-환원 분위기 확인방법은, (a) 이트리아(yttria)가 도핑된 바륨 세레이트(barium cerates, BCY)로 이루어진 전해질층을 포함하는 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지의 상기 BCY 전해질층의 길이 방향과 평행하게 2개 이상의 금속 전극을 이격되게 배치하는 단계; (b) 상기 2개 이상의 금속 전극 각각과 음극(anode) 간의 전압을 측정하는 단계; 및 (c) 상기 측

정된 전압 값으로부터 BCY 전해질층 내의 화학포텐셜 구배(chemical potential gradient)를 산출하는 단계를 포함한다.

[0021] 상기 단계 (a)에서는 BCY 전해질층에 금속으로 이루어진 2개 이상의 기준 전극(reference electrode)를 삽입하는 단계로서, 2개 이상의 금속 전극을 BCY 전해질층의 양극(cathode)측으로부터 음극(anode)측으로 순차적으로 BCY 전해질층의 길이 방향과 평행하게 등간격 또는 상이한 간격으로 이격되게 배치하는 단계이다.

[0022] 이때, 상기 기준 전극은 백금(Pt)과 같은 비활성 전극으로 이루어지며, 전자의 포텐셜만을 측정하기 위해 BCY 전해질층 외부로 노출되는 부분은 유리(glass)로 피복시켜 산소가 침입할 수 없도록 하는 것이 바람직하다.

[0023] 본 단계에서 BCY 전해질층으로 삽입되는 기준 전극의 개수가 증가할수록 후술할 단계 (b)에서 전압 측정 구간의 개수도 증가하기 때문에, 결과적으로 BCY 전해질층 내의 산화-환원 분위기를 보다 정확하고 상세하게 파악할 수 있다.

[0024] 다음으로, 상기 단계 (b)에서는 상기 복수의 기준 전극 각각과 음극 간의 전압 값을 측정하게 되는데, 이때 개방회로조건(open circuit condition)하에서 측정하는 것이 바람직하다.

[0025] 그리고, 상기 단계 (c)에서는 전 단계에서 얻어진 전극 간의 전압값으로부터 좁게는 이웃하는 전극 간, 넓게는 BCY 전해질층 전체에 걸쳐서 화학포텐셜 구배(chemical potential gradient)를 산출하게 된다.

[0026] 본 단계에서 각 기준 전극과 음극 간의 전압 값으로부터 화학포텐셜을 산출하는 구체적인 방법을 아래와 같다.

[0027] 우선, 이온전도성이 지배적인 이온전도체뿐만 아니라 이온전도성과 전자(또는 전자홀) 전도성을 모두 가지는 혼합 전도체에 있어서 고체 전해질 어디에서나 국부적 평형(local equilibrium)이 존재한다고 가정할 때, 수소이온과 산소이온, 전자 전도성을 모두 가지는 혼합 전도체의 경우, 국부적으로 다음의 화학 평형방정식이 성립한다.



[0028]

[0029] 이는 이온전도성이 지배적인 고체전도체 내부에서는 전자 전도성이 매우 작지만, 이를 고려해야 한다는 것을 의미한다. 만약, 전자 전도성을 무시하게 되면 순수한 종만 불완전하게 남게 되고 이는 국부적 평형 가정과 모순이 된다.

[0030] 위 평형방정식을 각각의 전기화학포텐셜과 화학포텐셜의 항을 이용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\varphi = -\frac{\tilde{\mu}_e}{e} \quad (3)$$

$$\tilde{\mu}_{H^+} + \tilde{\mu}_e = \tilde{\mu}_{H^+} - e\varphi = \frac{1}{2}\mu_{H_2} \quad (4)$$

$$\tilde{\mu}_{O^{2-}} = \frac{1}{2}\mu_{O_2} + 2\tilde{\mu}_e = \frac{1}{2}\mu_{O_2} - 2e\varphi \quad (5)$$

[0031]

[0032] 여기서 φ 는 전자의 전기화학포텐셜을 전하의 전하량으로 나눈 값이다. 그리고, $\widetilde{\mu}_{H^+}$, $\widetilde{\mu}_{O^{2-}}$ 및 $\widetilde{\mu}_e$ 는 각각

수소이온, 산소이온 및 전자의 전기화학포텐셜이며, μ_{H_2} 와 μ_{O_2} 는 각각 수소와 산소의 화학포텐셜이다.

[0033] 상기 식을 전기화학포텐셜과 화학포텐셜의 변화로 나타내면 다음과 같다.

$$\nabla\tilde{\mu}_{H^+} + \nabla\tilde{\mu}_e = \nabla\tilde{\mu}_{H^+} - e\nabla\varphi = \frac{1}{2}\nabla\mu_{H_2} \quad (6)$$

$$\nabla\tilde{\mu}_{O^{2-}} = \frac{1}{2}\nabla\mu_{O_2} + 2\nabla\tilde{\mu}_e = \frac{1}{2}\nabla\mu_{O_2} - 2e\nabla\varphi \quad (7)$$

[0034]

여기서, $\widetilde{\mu_{H^+}}$, $\widetilde{\mu_{O_2}}$ 및 $\widetilde{\mu_e}$ 는 각각 수소이온, 산소이온 및 전자의 전기화학포텐셜의 구배이다.

한편, 각각의 기준 전극과 음극 사이에 측정된 전압은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta V = \Delta \varphi \quad (8)$$

상기 식 (8) 및 개방회로 조건 하에서 상기 식 (6)과 (7)은 다음과 같이 간단하게 나타낼 수 있다.

$$\nabla \mu_{H_2} = -2e \nabla \varphi \quad (9)$$

$$\nabla \mu_{O_2} = 4e \nabla \varphi \quad (10)$$

상기 식 (9) 및 (10)에 의하면 BCY 전해질층 내부에 삽입된 기준 전극을 이용하여 측정된 $\nabla \phi$ 의 값을 사용하면 BCY 전해질층 내부의 $\nabla \mu_{H_2}$ 와 $\nabla \mu_{O_2}$ 를 간단하게 알 수 있다.

이를 위해서는, 우선 전해질 내부의 $\mu_{H_2}(P_{H_2})$ 와 $\mu_{O_2}(P_{O_2})$ 를 결정하기 전에 음극과 양극에서의 수소분압 $P_{H_2}(P_{H_2}^A, P_{H_2}^C)$ 와 산소분압 $P_{O_2}(P_{O_2}^A, P_{O_2}^C)$ 를 결정해야 해야 하는데, 이는 다음의 식을 사용하여 계산이 가능하다.

$$V_{oc} = t_i \frac{kT}{2e} \ln \left(\frac{p_{H_2}^A}{p_{H_2}^C} \right) \quad (11)$$

$$V_{oc} = t_i \frac{kT}{4e} \ln \left(\frac{p_{O_2}^C}{p_{O_2}^A} \right) \quad (12)$$

이제 삽입된 기준 전극과 음극 사이의 $\nabla \mu_{H_2}$ 에 대한 일반적인 방정식을 나타내면 다음과 같으며, 이로부터 각 기준 전극에 대응하는 수소의 부분압($P_{H_2}^{ref\#1}$ 및 $P_{H_2}^{ref\#2}$)를 구할 수 있다.

$$\mu_{H_2}^{ref\#2} - \mu_{H_2}^A = (\mu_{H_2}^\circ + kT \ln p_{H_2}^{ref\#2}) - (\mu_{H_2}^\circ + kT \ln p_{H_2}^A) \approx -2e(\varphi^{ref\#2} - \varphi^A) \quad (13)$$

$$\mu_{H_2}^{ref\#1} - \mu_{H_2}^A = (\mu_{H_2}^\circ + kT \ln p_{H_2}^{ref\#1}) - (\mu_{H_2}^\circ + kT \ln p_{H_2}^A) \approx -2e(\varphi^{ref\#1} - \varphi^A) \quad (14)$$

삽입된 기준 전극과 음극 사이의 $\Delta \mu_{O_2}$ 또한 $\Delta \mu_{H_2}$ 경우와 마찬가지로 일반적인 방정식을 통해 계산할 수 있으며, 이로부터 각 기준 전극에 대응하는 산소의 부분압($P_{O_2}^{ref\#1}$ 및 $P_{O_2}^{ref\#2}$)를 구할 수 있다.

$$\mu_{O_2}^{ref\#2} - \mu_{O_2}^A = (\mu_{O_2}^\circ + kT \ln p_{O_2}^{ref\#2}) - (\mu_{O_2}^\circ + kT \ln p_{O_2}^A) \approx 4e(\varphi^{ref\#2} - \varphi^A) \quad (15)$$

$$\mu_{O_2}^{ref\#1} - \mu_{O_2}^A = (\mu_{O_2}^\circ + kT \ln p_{O_2}^{ref\#1}) - (\mu_{O_2}^\circ + kT \ln p_{O_2}^A) \approx 4e(\varphi^{ref\#1} - \varphi^A) \quad (16)$$

연료전지 전해질의 두께는 매우 두꺼우면 저항에 의한 전압손실이 커지게 되고, 매우 얇으면 수소/산소 가스의 크로스오버(crossover) 현상 및 제조상 어려움의 문제점이 있기 때문에 수증기의 영향을 최소화할 수 있는 두께 최적화가 필요한데, 본 발명에 의하면 BCY 전해질층 내부에 별도의 기준 전극을 삽입하여 전해질 내부에서의 전압 변화 양상을 관찰함으로써 전해질 내부의 산화/환원 분위기(화학포텐셜)를 정확히 파악할 수 있고 있고, 이에 기초해 최적의 BCY 전해질층 두께를 설정할 수 있고, 궁극적으로는 BCY 전해질 연료전지의 내구성을 증대시

킬 수 있다.

- [0048] 이와 관련해, 도 1(a)는 전해질 내부가 양극(cathode) 분위기에 지배적인 상태이며 도 1(b)는 전해질 내부가 음극(anode) 분위기에 지배적인 상태라 할 수 있다. 도 1(a)와 같은 경우의 BCY 는 양극에서 발생하는 수증기에 의해 분해될 수 있으므로 전해질 두께를 조정하여 도 1(b)와 같은 상태가 되도록 해야 장기 내구성을 확보할 수 있다.
- [0049] 한편, 앞서 설명한 본 발명에 있어서 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지는 음극지지층; 음극기능층; 이트리아(yttria)가 도핑된 바륨 세라이트($\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$, BCY)를 포함하는 BCY-전해질층; 이트리아가 도핑된 바륨지르코네이트($\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$, BZY)를 포함하는 BZY-전해질층; 양극기능층; 및 양극집전층이 순차적으로 적층된 구조를 가질 수 있다.
- [0050] BCY로 이루어진 단일 전해질층을 포함하는 종래의 연료전지는 높은 수소 이온 전도도를 나타내지만, 수증기의 발생이 지르코니아 셀과 달리 양극에서 발생하게 되며, 시간당 발생하는 수증기량은 전류밀도에 비례하는 특성을 보이고, 이산화탄소 분위기 또는 일정 수증기 부분압 이상에서 분해되는 성질을 나타낸다. 이와 같은 특성으로 인해 역전압 또는 고 전류밀도 운전조건에서는 높은 수증기압으로 인해 양극기능층에 포함되어 있는 BCY와 전해질층의 BCY가 분해되어 수산화바륨(Barium hydroxide)이 생성되고 이로 인해 제조시의 BCY 조성과 달라지며, 열화가 발생한다. 따라서, 역전압, 고전류밀도 또는 고 공기 이용률 등의 가혹한 운전 조건에서는 매우 취약한 화학적 안정성 문제가 있어 실제 연료전지로 이용하기 어려운 문제점이 있었다.
- [0051] 상기와 같이 높은 이온전도도를 나타내지만 화학적으로 취약하여 실제 연료전지의 전해질로 사용이 어려운 BCY-전해질층을 앞서 설명한 전해질층 내의 산화-환원 분위기 확인방법을 이용해 내구성을 극대화할 수 있는 두께로 제작함과 더불어, 상기 BCY-전해질층 상에 화학적으로 안정한 BZY-전해질층을 보호층(protecting layer)으로 적층할 경우 실제 연료전지 작동 상황에서 벌어질 수 있는 가혹한 운전 조건에서도 성능감소를 방지할 수 있고 내구성이 뛰어난 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지를 제공할 수 있다.
- [0052] 상기한 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지에서 음극지지층은 연료전지에서 기계적 지지체 역할을 하기 때문에 기계적인 물성을 갖추어야 하며, 동시에 연료의 산화반응을 위한 전기 화학적인 물성을 만족시키고, 전기 전도도나 기계투과도가 우수해야 한다.
- [0053] 음극지지층은 단순한 전기를 뽑아내는 전달체로서의 역할뿐만 아니라 음극에서의 연료의 산화반응을 가능케 하는 역할을 하기 때문에 수소의 산화반응을 활성화시키기 위해서는 음극지지층에 활성이 높은 성분이 포함되어야 함은 물론 활성 반응점의 농도 또한 음극 내에 높게 유지되어야 한다. 그리고, 음극지지층은 연료의 전기화학반응이 일어나는 반응점까지 수소 이온을 원활하게 공급하고, 음극에서 산화된 수소 이온은 전해질을 통해 양극으로 가고 양극에서 환원된 산소 이온과 반응하여 물을 생성하기 때문에 반응물이나 생성물의 이동이 용이한 통로로서의 기공을 포함하는 다공성 구조를 가져야 한다.
- [0054] 음극지지층은 프로톤 전도성 고체 산화물인 BCY와 NiO를 혼합한 복합체를 비율이 1:1 내지 1:2가 되도록 구성하는데, NiO의 혼합 비율이 증가할수록 이온 전달 능력이 떨어지게 되고, NiO의 혼합 비율이 너무 낮으면 수소 기체를 원활히 산화시키지 못하기 때문에 이를 적절히 조절한 조성으로 형성시켜 전자전도 및 수소 기체의 이동이 원활히 이루어지도록 하여 전기화학 반응을 촉진시키고 계면 안전성을 확보하도록 구성할 수 있으며, 연료전지의 기계적 강도를 충분히 제공할 수 있도록 충분한 기공과 함께 0.8 내지 1.2mm의 두께로 형성시키는 것이 바람직하다.
- [0055] 상기한 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지에서 음극기능층은 연료전지에서 음극과 전해질 사이에 반응이 가장 활발하게 일어나는 영역인 삼상계면(Three Phase Boundary)을 확장시켜 실제 전기화학 반응을 담당하는 역할을 한다.
- [0056] 본 발명에서는 음극기능층도 전술한 음극지지층과 마찬가지로 NiO 및 BCY를 사용하는데, NiO 및 BCY는 음극기능층의 특성에 맞도록 음극기능층 제조시 미세한 미립 분말을 사용하여 음극기능층을 형성시킬 수 있으며, 평균입도가 0.5 μm 이하의 미세분말과 0.5 μm 내지 2 μm 의 조대분말을 혼합하여 음극기능층을 형성시킨다. 그리고, NiO의 혼합 함량이 너무 적으면 연료를 산화시키는 전기 화학적 역할이 줄어들어 음극지지층과 이종층 전해질 사이 계면에 저항이 발생하게 되고, NiO의 혼합 함량이 너무 높으면 산화된 수소 이온을 이종층 전해질로 원활히 전달하지 못해 성능이 떨어지는 문제점이 발생하기 때문에 NiO 및 BCY의 혼합 비율을 1:1 내지 1:2의 범위로 조절하여 20 내지 50 μm 두께의 음극기능층을 형성시키는 것이 바람직하다.

- [0057] 상기한 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지에서 BCY-전해질층은 전자를 분리하고 수소 이온만을 통과시킬 수 있도록 하여 양극에서 공급되는 산소 이온과 함께 물이 형성될 수 있도록 하는 역할을 한다.
- [0058] BCY-전해질층은 높은 프로톤 전도성을 가져야하기 때문에 기공을 포함하는 음극지지층과 달리 치밀한 막의 형태로 제조되어야하므로, 평균입도가 0.5 μm 이하인 BCY를 사용하여 5 내지 15 μm 의 두께로 형성시키는 것이 바람직 한데, 이는 두께가 상기 범위 하한 미만인 경우 일반적 세라믹 공정으로는 기공도가 증가할 수 있어 성능의 감소가 발생할 수 있고, 상한을 초과하는 경우에는 BCY-전해질층이 두꺼워져 면저항이 커지게 되기 때문이다.
- [0059] 상기한 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지에서 BZY-전해질층은 수소 이온을 통과시키며, 양극측에서 발생 되는 수증기에 의한 BCY-전해질층의 분해로 인해 발생하는 열화를 원천적으로 차단하는 보호층 역할을 하여 역전압, 고전류밀도 또는 높은 공기이용률의 가혹한 운전 조건하에서도 셀이 장기간 안정적으로 운용될 수 있게 한다.
- [0060] 이와 같은 역할을 위해서, BZY-전해질층은 BCY-전해질층과 마찬가지로 치밀한 막 형태여야 하고, BCY-전해질층을 보호하기 위해서 화학적으로 안정하며, 높은 프로톤 전도성을 나타내는 평균입도가 0.5 μm 이하인 BZY를 사용하여 5 내지 15 μm 의 두께로 형성시키는 것이 바람직한데, 이는 두께가 상기 범위 하한 미만인 경우 일반적 세라믹 공정으로는 기공도가 증가할 수 있어 성능의 감소가 발생할 수 있고, 상한을 초과하는 경우에는 BZY-전해질층이 두꺼워져 면저항이 커지게 되기 때문이다.
- [0061] 상기한 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지에서 양극기능층은 페로브스카이트 구조의 BZY와 전자 전도성이 우수한 산화물을 포함하여 연료전지에서 양극과 BZY-전해질층 사이에 형성되어 프로톤 전도성을 가지고 저온에서 효율적으로 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지가 작동하도록 하는 역할을 하며, 최적의 전기화학 반응 및 전기전도도를 고려하여 20 내지 40 μm 의 두께로 형성시키는 것이 바람직하다.
- [0062] 상기한 전자전도성 산화물은 란탄-스트론튬 철 산화물(LSF), 란탄-스트론튬 망간 산화물(LSM), 란탄-스트론튬 코발트 철 산화물(LSCF) 등의 란탄 산화물계 페로브스카이트, 사마리움-스트론튬 코발트 산화물(SSC), 비스무스-루테튬 산화물, 플래티늄(Pt), 금(Au), 은(Ag) 등의 전자전도성이 우수한 물질을 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0063] 상기한 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지에서 양극집전층은 단순한 산소 이온의 전달체로서의 역할뿐만 아니라 산소 이온의 환원반응을 가능케 하는 역할을 한다.
- [0064] 양극집전층은 양극기능층의 상면에 상기한 전자전도성 산화물을 포함하여 이루어지며, In plane 전도도를 고려하여 두께 50 내지 100 μm 의 두께로 형성하는 것이 바람직하며, 양극집전층은 산소의 전기화학반응이 일어나는 반응점까지 산소 이온을 원활하게 공급할 수 있도록 기공을 포함하는 다공성 구조로 형성시킨다.
- [0065] 상기한 바와 같은 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지를 제조하기 위해서 본 발명에 따른 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지 제조방법은, (a) 음극지지층을 형성시키는 단계, (b) 상기 음극지지층의 상면에 음극기능층을 형성시키는 단계, (c) 상기 음극기능층의 상면에 BCY를 포함하는 혼합물을 이용하여 BCY-전해질층을 형성시키는 단계, (d) 상기 BCY-전해질층의 상면에 BZY를 포함하는 혼합물을 이용하여 BZY-전해질층을 형성시켜 적층체를 제조하는 단계, (e) 상기 적층체를 소결하는 단계, (f) 상기 단계 (e)에서 소결한 적층체의 BZY-전해질층의 상면에 양극기능층을 형성시키는 단계 및 (g) 상기 양극기능층의 상면에 양극집전층을 형성시키고 열처리하여 연료전지를 제조하는 단계를 포함한다.
- [0066] 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지에 포함된 음극지지층, 음극기능층, BCY-전해질층, BZY-전해질층, 양극기능층 또는 양극집전층을 형성시키기 위해서 원료 분말을 슬러리 또는 페이스트의 형태로 제조하여 상기 단계 (e)를 제외한 각 단계에서, 테이프 캐스팅, 스프레이 코팅 또는 스크린 프린팅 등의 공지된 다양한 방법을 이용하여 각 층을 형성시키도록 구성할 수 있으며, 후술할 첨가물의량을 조절하여 건조 속도를 제어하여 각 층의 밀도가 달라지는 현상을 방지하도록 구성할 수 있다.
- [0067] 상기 단계 (a) 및 상기 단계 (b)에서는 NiO(nickel oxide, NiO) 및 BCY를 포함하는 혼합물을 이용하여 상기 음극지지층 및 상기 음극기능층을 형성시킨다.
- [0068] 음극지지층은 NiO 분말 및 페로브스카이트(perovskite) 구조의 BCY 분말을 제조한 후 혼합하고, 알코올 또는 톨루엔 등과 같은 유기용매에 균일하게 분산시키고 바인더, 가소제 또는 분산제 등의 첨가물을 첨가하여 혼합물을 슬러리 또는 페이스트 형태로 제조하고 이를 공지된 다양한 방법을 이용해 코팅하여 형성시킬 수 있으며, 충분한 기공이 형성되도록 기공형성제를 추가로 혼합하여 음극지지층을 형성시킬 수 있다.

- [0069] 바람직한 음극지지층의 조성은 프로톤 전도성 고체 산화물인 BCY와 산화물 형태의 NiO를 혼합한 복합체를 혼합 비율이 1:1 내지 1:2가 되도록 구성하는데, NiO의 혼합 비율이 증가할수록 이온 전달 능력이 떨어지게 되고, NiO의 혼합 비율이 너무 낮으면 수소 기체를 산화시키는 역할을 하기에 부족한 문제점이 있어 이를 적절히 조절하여 혼합하도록 구성하여 음극과 맞닿아 전자전도 및 수소 기체의 이동이 원활히 이루어지도록 하여 전기화학 반응을 촉진시키며 계면 안전성을 확보하고, 연료전지의 기계적 강도를 충분히 제공할 수 있도록 충분한 기공과 함께 0.8 내지 1.2mm의 두께로 형성시키는 것이 바람직하다.
- [0070] 음극기능층도 전술한 음극지지층과 마찬가지로 NiO 및 BCY를 사용하는데, NiO 및 BCY는 음극기능층의 특성에 맞도록 음극기능층 제조시 미세한 미립 분말을 사용하여 음극기능층을 형성시킬 수 있으며, 평균입도가 0.5 μm 이하의 미세분말과 0.5 μm 내지 2 μm 의 조대분말을 혼합하여 음극기능층을 형성시킨다. 그리고, NiO의 혼합 함량이 너무 적으면 연료를 산화시키는 전기 화학적 역할이 줄어들어 음극지지층과 이중층 전해질 사이 계면에 저항이 발생하게 되고, NiO의 혼합 함량이 너무 높으면 산화된 수소 이온을 이중층 전해질로 원활히 전달하지 못해 성능이 떨어지는 문제점이 발생하기 때문에 NiO 및 BCY의 혼합 비율을 1:1 내지 1:2의 범위로 조절하여 20 내지 50 μm 두께의 음극기능층을 형성시키는 것이 바람직하다.
- [0071] BCY-전해질층은 BCY 분말을 알코올 또는 톨루엔 등과 같은 유기용매에 균일하게 분산시키고 바인더, 가소제 또는 분산제 등의 첨가물을 첨가하여 혼합물을 슬러리 또는 페이스트 형태로 제조하고 이를 공지된 다양한 방법을 이용해 코팅한 후 건조하여 형성시킬 수 있다.
- [0072] BCY-전해질층은 높은 프로톤 전도성을 가져야하기 때문에 기공을 포함하는 음극지지층과 달리 치밀한 막의 형태로 제조되어야하므로, 평균입도가 0.5 μm 이하인 BCY를 사용하여 5 내지 15 μm 의 두께로 형성시키는 것이 바람직한데, 이는 두께가 상기 범위 하한 미만인 경우 일반적 세라믹 공정으로는 기공도가 증가할 수 있어 성능의 감소가 발생할 수 있고, 상한을 초과하는 경우에는 BCY-전해질층이 두꺼워져 면저항이 커지게 되기 때문이다.
- [0073] BZY-전해질층은 BZY 분말을 알코올 또는 톨루엔 등과 같은 유기용매에 균일하게 분산시키고 바인더, 가소제 또는 분산제 등의 첨가물을 첨가하여 혼합물을 슬러리 또는 페이스트 형태로 제조하여 공지된 다양한 방법을 이용해 코팅한 후 건조하여 적층체를 형성시킨다.
- [0074] 이때, BZY-전해질층은 5 내지 15 μm 의 두께로 형성시키는 것이 바람직한데, 이는 두께가 상기 범위 하한 미만인 경우 일반적 세라믹 공정으로는 기공도가 증가할 수 있어 성능의 감소가 발생할 수 있고, 상한을 초과하는 경우에는 BZY-전해질층이 두꺼워져 면저항이 커지게 되기 때문이다.
- [0075] 상기한 바와 같이 하여 형성된 적층체는 상기 단계 (e)에서 1400 내지 1500 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 적층체를 소결하도록 구성하여 음극지지층, 음극기능층, BCY-전해질층 및 BZY-전해질층의 성능저하를 최소화하면서도 각 층간의 계면이 충분한 결합력을 가지도록 구성하며, 소결을 통해 가소제 또는 분산제 등의 첨가물을 제거하고 음극지지층, 음극기능층, BCY-전해질층 및 BZY-전해질층이 충분한 계면결합을 가진 적층체를 제조할 수 있다.
- [0076] 양극기능층은 상기 단계 (e)에서 소결한 적층체의 BZY-전해질층의 상면에 형성시키는데, 전자전도성 산화물 분말 및 BZY 분말을 알코올 또는 톨루엔 등과 같은 유기용매에 균일하게 분산시키고 바인더, 가소제 또는 분산제 등의 첨가물을 첨가하여 혼합물을 슬러리 또는 페이스트 형태로 제조하고 이를 공지된 다양한 방법을 이용해 코팅한 후 건조하여 형성시킬 수 있으며, 최적의 전기화학 반응 및 전기전도도를 고려하여 20 내지 40 μm 의 두께로 형성시키는 것이 바람직하다.
- [0077] 상기한 전자전도성 산화물은 란탄-스트론튬 철 산화물(LSF), 란탄-스트론튬 망간 산화물(LSM), 란탄-스트론튬 코발트 철 산화물(LSCF) 등의 란탄 산화물계 페로브스카이트, 사마리움-스트론튬 코발트 산화물(SSC), 비스무스-루테튬 산화물, 플래티늄(Pt), 금(Au), 은(Ag) 등의 전자전도성이 우수한 물질을 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0078] 양극집전층은 양극기능층의 상면에 상기한 전자전도성 산화물을 이용해 형성하되, In plane 전도도를 고려하여 50 내지 100 μm 의 두께로 형성시키는 것이 바람직하며, 이를 위해서 전자전도성 산화물 분말을 알코올 또는 톨루엔 등과 같은 유기용매에 균일하게 분산시키고 바인더, 가소제 또는 분산제 등의 첨가물을 첨가하여 혼합물을 슬러리 또는 페이스트 형태로 제조하고 이를 공지된 다양한 방법을 이용해 코팅한 후 건조하여 형성시킬 수 있는데, 양극집전층에 원활한 공기의 공급을 위해서 기공형성제를 더 포함하도록 구성하여 기공의 형성을 제어하도록 구성할 수 있다.
- [0079] 또한, 양극기능층을 형성시킨 후 1000 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 열처리하여 바인더, 가소제 또는 분산제 등의 첨가물을 제거

하고 중저온형 프로톤 전도성 세라믹 연료전지를 제조할 수 있다.

[0080] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하도록 한다. 제시된 실시예는 본 발명의 구체적인 예시일 뿐이며, 본 발명의 범위를 제한하기 위한 목적으로 제공되는 것이 아니다.

[0081] **<실시예> 기준 전극이 삽입된 BCY15 전해질층을 구비한 셀의 제조**

[0082] 도 2에 도시한 바와 같이, $\text{BaCe}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$ (BCY15)를 사용한 음극지지형 연료전지는 일반적인 코인형 연료전지 제작공정을 통해 제작하였다. BCY15는 kceracell에서 구입한 분말을 사용하였다. 먼저 NiO와 BCY15를 7:3의 비율로 혼합하여 분말을 제작하였다. 여기에 기공을 만들어주기 위해 카본을 혼합분말의 10%만큼 첨가하였다. 이렇게 얻어진 분말을 일축가압 성형기를 사용하여 2ton의 압력으로 성형한 뒤 950℃의 온도에서 열처리를 진행하여 음극지지층(Anode Supported)을 제작하였다. 그 후 NiO와 BCY15가 6:4의 비율로 혼합된 분말을 부탄올에 분산시켜 만든 슬러리를 이용하여 음극지지층의 한 면에 drop-coating법을 이용하여 음극기능층(Anode Functional Layer)을 코팅한 뒤 950℃의 온도에서 다시 한번 열처리를 하였다. 음극기능층 위에 부탄올에 분산시켜 만든 BCY15 슬러리를 drop-coating법을 이용하여 1000℃의 온도에서 열처리한 뒤 그 위에 Pt paste를 사용하여 기준전극을 삽입한 뒤 900℃에서 열처리를 진행하여 유기물을 제거하였다. 이 전극을 Ref#2라고 한다. 그리고 기준전극의 끝부분을 제외한 나머지 부분 위에 BCY15를 다시 한번 코팅한다. 첫 번째 코팅층과 마찬가지로 1000℃의 온도에서 열처리한 뒤 Pt paste를 이용하여 기준전극을 삽입한다. 이 전극은 Ref#1이라고 한다. Ref#2와 마찬가지로 Ref#1 또한 노출된 부분을 제외하고 BCY15를 코팅한 뒤 1530℃에서 6시간동안 소결한다. 전해질층 위에 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF; Fuelcellmaterials)와 BCY15를 이용하여 만든 양극기능층(Cathode Functional Layer)과 LSCF를 사용하여 만든 양극집전층(Cathode Current Collector)을 소결된 샘플 위에 코팅하여 1000℃에서 동시에 열처리하여 만든다. 이렇게 만들어진 샘플에서 노출된 기준전극은 Pt mesh와 wire를 이용하여 연결한 뒤 수소와 산소와의 접촉을 방지하기 위해 Barium aluminosilicate를 사용하여 밀봉한다.

[0083] **<실험예 1> SEM 분석**

[0084] 상기 본원 실시예에서 제작한 셀에 대해 SEM을 이용하여 전해질의 두께 및 전해질 내의 기준전극 삽입 위치를 확인하였다. 도 2의 우측 사진은 BCY15 전해질과 NiO+BCY15 음극기능층(AFL)으로 이루어진 셀을 주사전자현미경(SEM)을 통해 관찰한 사진이다. BCY 전해질층은 무시해도 될 정도의 매우 적은 기공을 가지고 있다. 이렇게 치밀한 전해질을 연료전지로 사용하는데 무리가 없을 것으로 판단된다. BCY15 전해질층의 총 두께는 약 40마이크로미터이다. 삽입된 기준전극인 Ref#1과 Ref#2는 각각 셀 표면과 음극/전해질 계면으로부터 13.5 마이크로미터 떨어진 곳에 삽입되어 있다.

[0085] **<실험예 2> 전압변화 측정**

[0086] 상기 본원 실시예에서 만들어진 연료전지 샘플의 특성평가를 위해 다음과 같이 특별히 제작한 지그를 이용하여 특성평가를 실시하였다. 먼저 600℃에서 약 2시간 가량 연료극의 NiO를 질소와 수소가스가 혼합된 환원분위기에 노출시켜 Ni으로 환원하였다. 그 뒤 400℃에서 개방회로상태로 각각의 전압을 수소분위기에서 측정하였다. 이는 삽입된 기준전극이 음극 혹은 양극과 단락이 되었는지 안되었는지 알 수 있는 방법이다. 전압 측정을 완료한 후 600℃에서 연료극에는 수소가스, 공기극에는 일반 공기를 각각 300cc/min과 400cc/min을 주입하여 각각의 전압을 개방회로 상태부터 폐회로 상태까지 측정하였다.

[0087] 전해질 내부에 삽입된 기준전극은 전자, 수소이온, 산소이온 등 다양한 종들의 포텐셜들 가운데 전자의 포텐셜만 선택적으로 측정할 수 있다. 실험방법에서 설명한 것과 같이 기준전극의 노출된 부분은 산소와의 반응이 일어나지 않게 Barium aluminosilicate를 이용하여 산소와의 접촉을 차단하였다. 그러므로 전해질 내부의 ϕ 는 삽입한 기준전극을 사용하여 측정할 수 있다.

[0088] 도 4(a)에서는 400℃일 때 개방회로 상태에서 양극과 음극, Ref#1과 음극, Ref#2와 음극 사이에서 측정된 전압을 각각 시간에 대한 함수로 나타내었다. 전압은 10% 수소에서 100% 수소로 연료를 변경할 때부터 측정하였다. 이 때 측정된 각 전압은 30분 가량 지켜본 결과 OCV는 1.1V가량의 일정한 전압을 유지하였다. 그리고 Ref#1과 음극, Ref#2와 음극 사이의 각 전압은 1.05V와 0.53V로 측정되었다. 이 결과는 삽입된 기준전극들은 음극과의 단락이 없다는 것을 의미한다.

[0089] 도 4(b)에서는 600℃일 때 개방회로 상태에서 양극과 음극, Ref#1과 음극, Ref#2와 음극 사이에서 측정된 전압을 각각 시간에 대한 함수로 나타내었다. 셀의 총 전압은 1.03V, Ref#1과 음극 사이의 전압은 0.97V로 측정되었다. 이 측정값은 400℃에서 측정된 값과 큰 차이를 보이지 않는다. 반면, Ref#2와 음극 사이의 전압은

0.2V(20mV)로 400℃보다 매우 낮게 측정되었다. 셀의 총 전압을 양극과 Ref#1, Ref#1와 Ref#2, Ref#2와 음극 사이의 전압으로 나누어 측정한 결과 각각 0.06, 0.95, 0.02V로 측정되었다. 이 값의 합은 셀의 총 전압 값과 같으며, 이것은 삽입된 기준 전극과 전해질간의 계면에서 존재하는 저항은 무시할 수 있을 정도로 매우 작다는 것을 의미한다.

[0090] 이렇게 측정된 전압 값을 이용하여 전해질 내부의 전압 변화를 도식적으로 나타내면 도 4(c)와 같으며, 여기서 대부분의 전압 강하는 Ref#1와 Ref#2 사이에서 일어나는 것을 확실하게 알 수 있다. 여기서 우리는 두 가지 가정을 이용하였다. 먼저, 첫째, 국부적 평형 가정을 BCY15 전해질에 적용한다, 즉, 전해질 내부의 전자에 의한 전류는 존재한다. 그러나, 그 크기는 무시해도 될 정도로 매우 작다. 둘째, 측정된 전압은 정상상태에서 측정이 이루어져다, 즉, 전자에 의한 전류는 BCY15 전해질 내부 어디서나 같다.

[0091] 한편, 개방회로 조건뿐만 아니라 전류밀도가 $137\text{mA}/\text{cm}^2$ 가 흐르는 폐회로 조건에서도 각각의 전압을 측정하여 그 결과는 도 4(d)에 나타냈는데, 이에 따르면 셀의 총 전압은 0.74V로 측정되었으며, Ref#1과 음극, Ref#2과 음극 사이의 전압은 각각 0.67V, 0.01V로 측정되었다. 폐회로 조건인 경우에도 도 4(b)에서 보여지는 개방회로상태에서의 전해질 내부 ϕ 의 변화와 비슷한 경향을 보여주고 있다.

[0092] <실험예 3> BCY 전해질층 내부 화학포텐셜 계산

[0093] BCY전해질 내부에 삽입된 기준 전극을 이용하여 측정된 $\nabla\phi$ 의 값을 사용하면 BCY전해질 내부의 $\nabla\mu_{H_2}$ 와 $\nabla\mu_{O_2}$ 를 간단하게 알 수 있다. 먼저, $\mu_{H_2}(P_{H_2})$ 와 $\mu_{O_2}(P_{O_2})$ 를 결정하기 전에 음극과 양극에서의 수소분압 $P_{H_2}(P_{H_2}^A, P_{H_2}^C)$ 와 산소분압 $P_{O_2}(P_{O_2}^A, P_{O_2}^C)$ 를 결정해야 한다. 본 실험에서는 음극에는 건조한 수소, 양극에는 대기 분위기의 산소를 사용하였다. 즉, $P_{H_2}^A=1\text{atm}$, $P_{O_2}^C=0.21\text{atm}$ 이다. $P_{H_2}^C$ 와 $P_{O_2}^A$ 는 각각 상기 식(11)과 (12)을 사용하여 계산이 가능하다. 상기 식(11)과 (12)은 셀 내부에서 수증기의 농도 구배가 없을 때 가능하다. OCV는 600℃에서 약 1.03V로 측정되었으며, 이 온도에서 누설전류가 없다고 가정한다. 즉, t_i 는 1이다. 이를 바탕으로 $P_{H_2}^C$ 와 $P_{O_2}^A$ 는 각각 1.28×10^{-12} 와 $3.45 \times 10^{-25}\text{atm}$ 으로 계산된다.

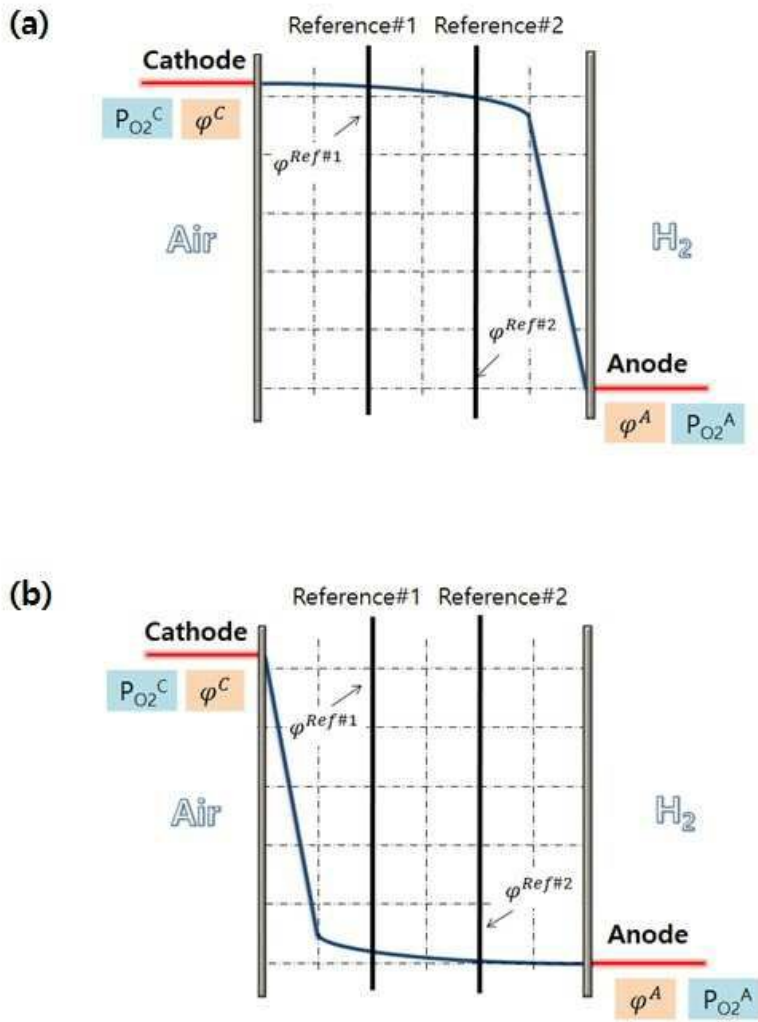
[0094] 이를 바탕으로, 상기 식(13) 및 (14)로부터 각 기준 전극에 대응하는 수소의 부분압은 각각 0.59와 $6.32 \times 10^{-12}\text{atm}$ 으로 계산된다. 도 5에서 BCY 전해질층 내부의 P_{H_2} 의 변화를 도식적으로 나타내었다.

[0095] 삽입된 기준 전극(Ref#2)와 음극 사이의 전해질 영역에서는 0.59 ~ 1 atm의 높은 수소분압을 나타낸다. 반면, 삽입된 기준 전극(Ref#1)와 양극 사이의 전해질 영역에서는 $1.28 \times 10^{-12} \sim 6.32 \times 10^{-12}\text{atm}$ 으로 매우 낮은 수소분압을 나타낸다.

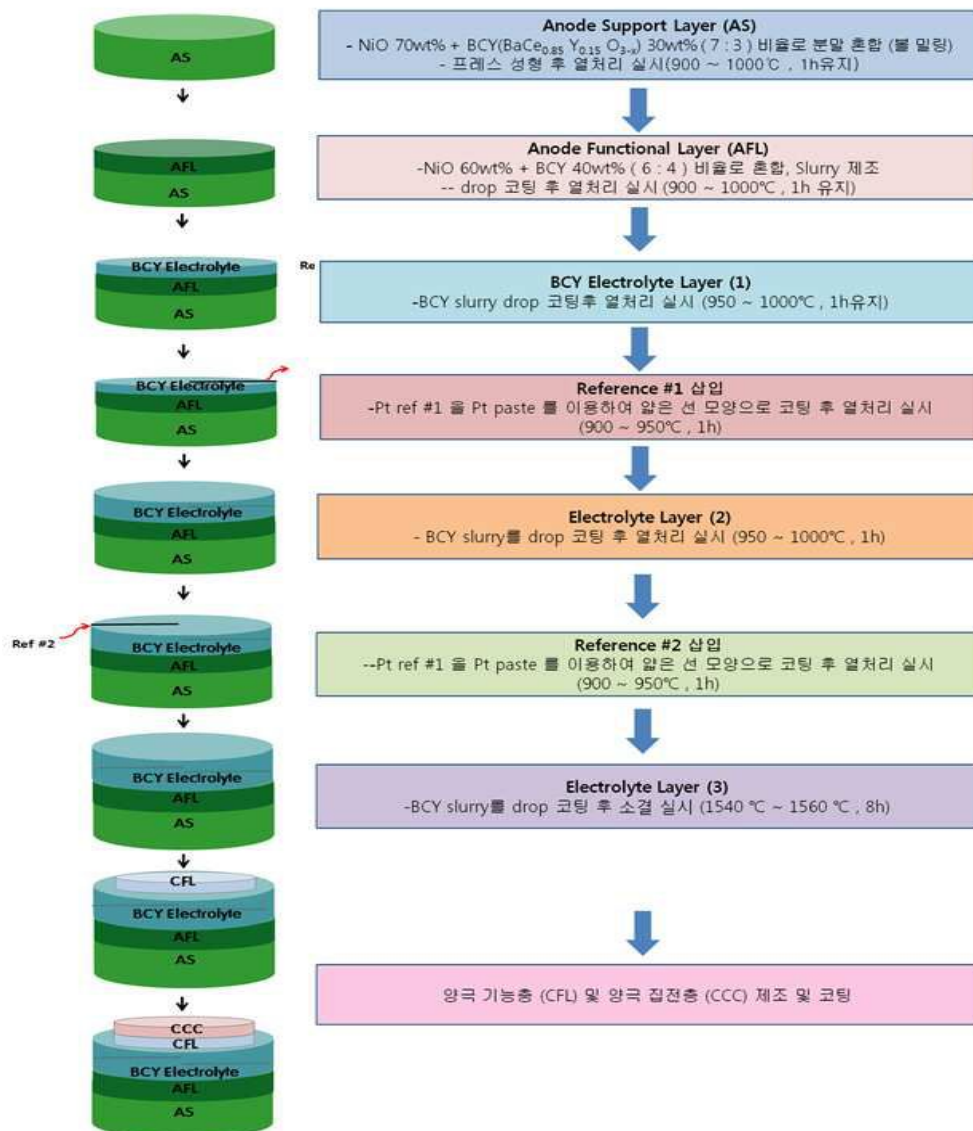
[0096] 삽입된 기준 전극과 음극 사이의 $\Delta\mu_{O_2}$ 또한 $\Delta\mu_{H_2}$ 와 마찬가지로 일반적인 방정식인 상기 식(15) 및 (16)을 통해 계산할 수 있으며, 그 결과 각 기준 전극에 대응하는 산소의 부분압은 각각 9.99×10^{-25} 와 $8.64 \times 10^{-3}\text{atm}$ 으로 계산된다. 도 6에서 BCY 전해질층 내부의 P_{O_2} 의 변화를 도식적으로 나타내었다. 이러한 결과들은 P_{H_2} 뿐만 아니라 P_{O_2} 도 전해질의 중간 영역에서 중요한 변화가 나타나고, 음극과 양극에 가까운 부분에서는 변화가 매우 작은 것을 나타낸다. BCY는 P_{H_2} 와 P_{O_2} 가 증가함에 따라 높은 전기 전도성을 나타내는 것을 보여준다. P_{H_2} (또는 $\Delta\phi$)의 매우 작은 변화가 생기는 음극에 가까운 전해질 영역에서는 환원분위기가 형성되어 있으며, n-type 전도성이 나타나게 되고, P_{O_2} (또는 $\Delta\phi$)의 매우 작은 변화가 생기는 양극에 가까운 전해질 영역에서는 산화분위기가 형성되어 있으며, p-type 전도성이 나타난다.

도면

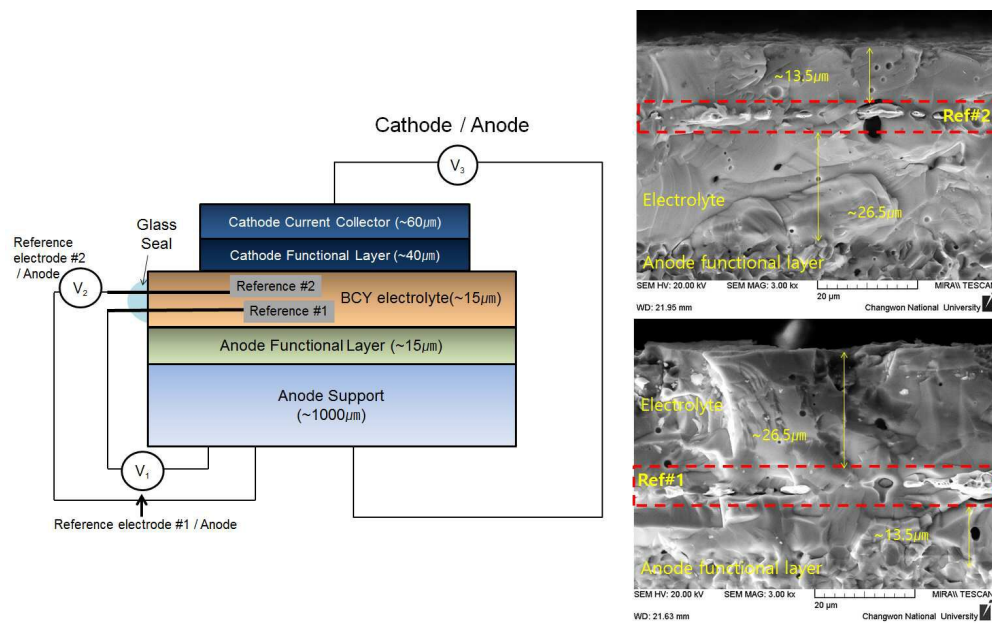
도면1



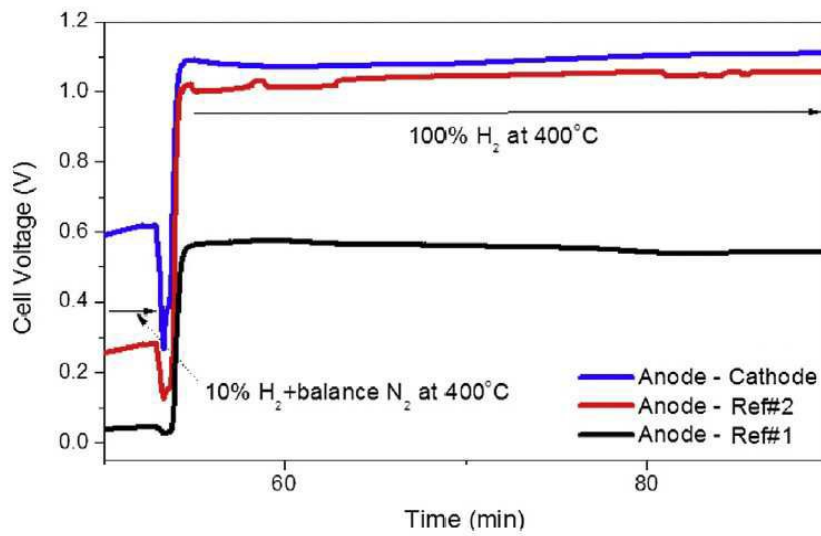
도면2



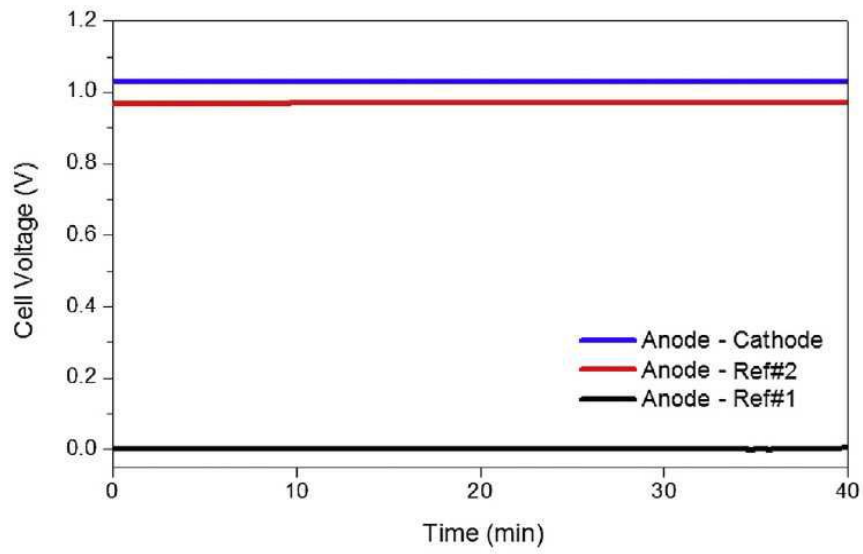
도면3



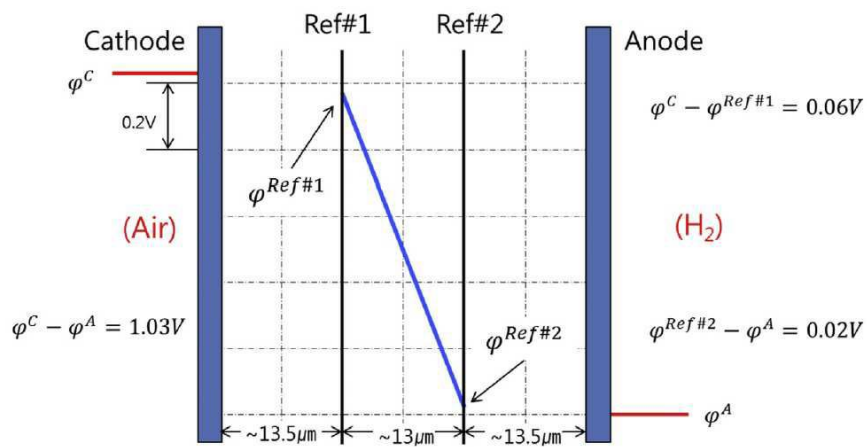
도면4a



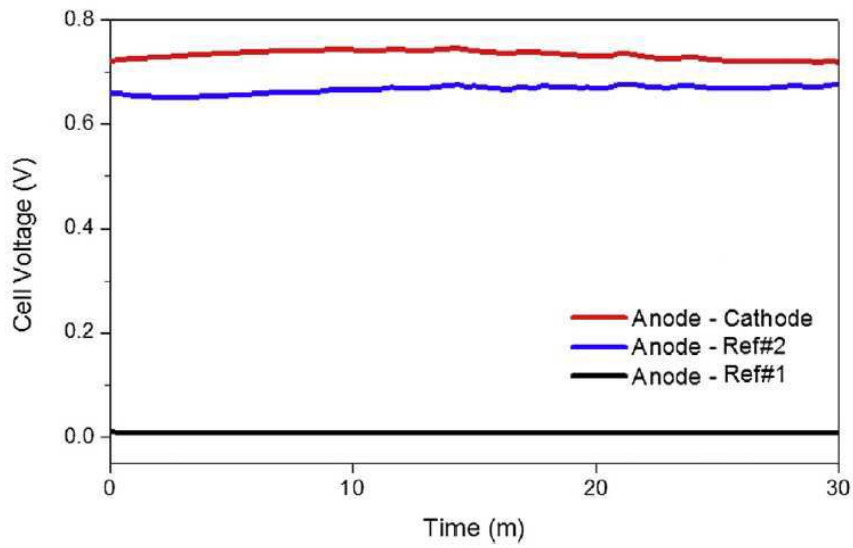
도면4b



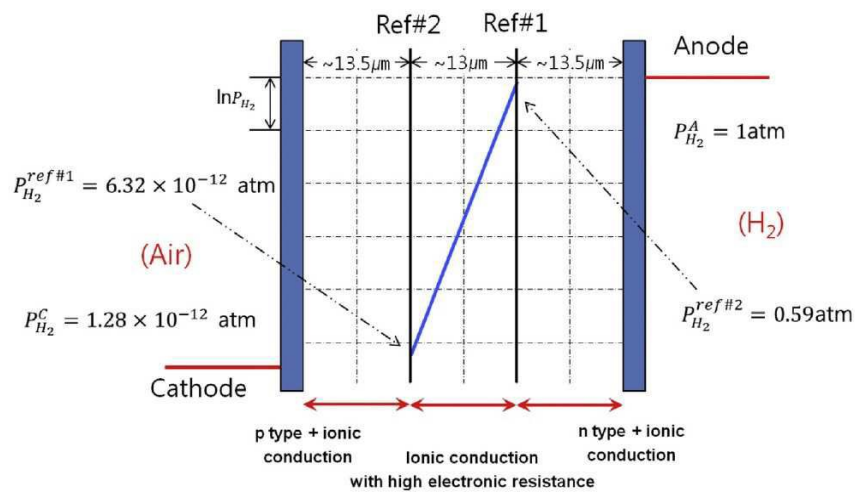
도면4c



도면4d



도면5



도면6

