(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0032597
(43) 공개일자 2014년03월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H01M 8/12* (2006.01) *H01M 8/02* (2006.01)
*H01B 1/08* (2006.01) *C04B 35/64* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0098970
(22) 출원일자 2012년09월06일
심사청구일자 2012년09월06일

(71) 출원인
**한국에너지기술연구원**
대전광역시 유성구 가정로 152(장동)
**고려대학교 산학협력단**
서울시 성북구 안암로 145 (안암동)
(72) 발명자
**임탁형**
대전 유성구 어은로 57, 105동 901호 (어은동, 한빛아파트)
**송락현**
서울 강남구 남부순환로 3032, 209동 307호 (대치동, 미도아파트)
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**노경규**

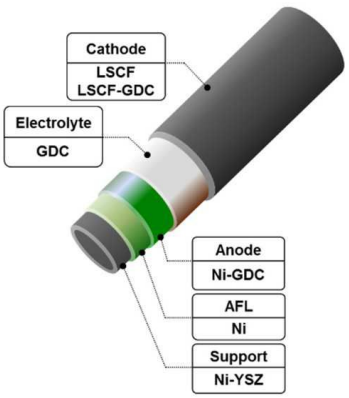
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀, 그의 제조방법 및 그를 포함하는 원통형 고체산화물 연료전지**

## (57) 요 약

본 발명은 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀, 그의 제조방법 및 그를 포함하는 원통형 고체산화물 연료전지 관한 것으로, 더욱 상세하게는 원통형 고체산화물 연료전지의 제조 공정의 최적화를 통해 제조단가를 낮추고, 중저온(450~700℃)에서 높은 전력밀도를 갖는 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀, 그의 제조방법 및 그를 포함하는 원통형 고체산화물을 제공한다.

*대 표 도* - 도5



(72) 발명자

**박석주**

대전 서구 만년남로 8, 102동 304호 (만년동, 상록수아파트)

**이승복**

대전 서구 둔산남로 127, 101동 502호 (둔산동, 목련아파트)

**이종원**

대전 유성구 어은로 57, 129동 406호 (어은동, 한빛아파트)

**신동열**

대전 유성구 가정로 152, (장동)

**이종흔**

서울 송파구 올림픽로4길 42, 7동 201호 (잠실동, 우성아파트)

**박승영**

경기 광명시 새터로102번길 17-1, A동 302호 (광명동, 금반석빌라)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|---|---|
| 과제고유번호 | 20093020030040 |
| 부처명 | 지식경제부 |
| 연구사업명 | 신재생에너지융합원천기술개발/원천기술개발사업 |
| 연구과제명 | 세그멘트형 SOFC 셀 및 서브 모듈 핵심 기술 개발 |
| 기 여 율 | 1/1 |
| 주관기관 | KIER |
| 연구기간 | 2009.04.01 ~ 2012.03.31 |

## *특허청구의 범위*

**청구항 1**

YSZ(yttria stabilized zirconia) 및 NiO을 포함하는 연료극 지지체;

상기 연료극 지지체의 한쪽 면 위에 형성된 NiO를 포함하는 NiO-기능층;

상기 NiO-기능층 위에 형성된 NiO 및 GDC(gadolinium-doped ceria)를 포함하는 NiO-GDC 음극층;

상기 NiO-GDC 음극층 위에 형성된 GDC(gadolinium-doped ceria)을 포함하는 고체전해질 층; 및

상기 고체전해질 층 표면에 형성된 LSCF-GDC를 포함하는 제1 공기극 층과 그 위에 형성된 LSCF를 포함하는 제2 공기극 층;을 포함하는 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 연료극 지지체를 형성하기 위한 조성물은 상기 YSZ(yttria stabilized zirconia), 상기 NiO, 기공형성제, 바인더 및 증류수를 포함하는 것을 특징으로 하는 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 연료극 지지체를 형성하기 위한 조성물에서 상기 YSZ(yttria stabilized zirconia) 및 NiO의 부피비는 50~70:30~50인 것을 특징으로 하는 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 연료극 지지체의 두께는 1.0 내지 1.4 mm인 것을 특징으로 하는 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀.

**청구항 5**

제1항에 있어서,

상기 NiO-기능층을 형성하기 위한 조성물은 상기 NiO, 계면활성제, 기공형성제 및 바인더를 포함하는 것을 특징으로 하는 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀.

**청구항 6**

제1항에 있어서,

상기 NiO-기능층은 담금코팅(dip-coating)으로 형성되는 것을 특징으로 하는 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 NiO-기능층의 두께는 13 내지 15 ㎛인 것을 특징으로 하는 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

상기 NiO-GDC 음극층을 형성하기 위한 조성물은 상기 NiO, 상기 GDC(gadolinium-doped ceria), 계면활성제, 기공형성제 및 바인더를 포함하는 것을 특징으로 하는 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀.

**청구항 9**

제1항에 있어서,

상기 NiO-GDC 음극층은 담금코팅(dip-coating)으로 형성되는 것을 특징으로 하는 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀.

**청구항 10**

제1항에 있어서,

상기 NiO-GDC 음극층의 두께는 11 내지 13 ㎛인 것을 특징으로 하는 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀.

**청구항 11**

제1항에 있어서,

상기 고체전해질 층을 형성하기 위한 조성물은 상기 GDC(gadolinium-doped ceria), 분산제, 계면활성제, 가소제 및 바인더를 포함하는 것을 특징으로 하는 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀.

**청구항 12**

제1항에 있어서,

상기 고체전해질 층은 탄산염 공침법으로 형성되는 것을 특징으로 하는 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀.

**청구항 13**

제12항에 있어서,

상기 탄산염 공침법은,

원료물질을 증류수에 녹여 수용액을 만드는 제1 단계;

상기 제1 단계에서 만들어진 수용액을 $(NH_4)_2CO_3$ 수용액에 reverse strike 방법을 이용하여 떨어뜨려 침전물 만드는 제2 단계;

상기 제2 단계에서 만들어진 침전물을 세척한 후 건조하는 제3 단계; 및

상기 제3 단계에서 건조된 물질을 분쇄하는 제4 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀.

**청구항 14**

제13항에 있어서,

상기 원료물질은 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 및 $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$으로 이루어진 것을 특징으로 하는 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀.

**청구항 15**

제1항에 있어서,

상기 고체전해질 층의 두께는 21 내지 22 ㎛인 것을 특징으로 하는 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀.

**청구항 16**

제1항에 있어서,

상기 제1 공기극 층을 형성하기 위한 조성물에는 LSCF-GDC 코팅액, 분산제, 가소제, 계면활성제 및 바인더가 포함되는 것을 특징으로 하는 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀.

**청구항 17**

제1항에 있어서,

상기 제2 공기극 층을 형성하기 위한 조성물에는 LSCF 코팅액, 분산제, 가소제, 계면활성제 및 바인더가 포함되는 것을 특징으로 하는 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀.

**청구항 18**

제1항에 있어서,

상기 제1 공기극 층 및 상기 제2 공기극 층은 담금코팅을 이용하여 형성되는 것을 특징으로 하는 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀.

**청구항 19**

제1항에 있어서,

상기 제1 공기극 층 및 상기 제2 공기극 층의 두께는 13 내지 23 ㎛인 것을 특징으로 하는 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀.

**청구항 20**

연료극 지지체, NiO-기능층, NiO-GDC 음극층, 고체전해질 층, 제1 공기극 층 및 제2 공기극 층을 순차적으로 적층하여 적층체를 형성하는 제1 단계; 및

상기 적층체를 소결하는 제2 단계;를 포함하는 고체산화물 연료전지용 유닛 셀 제조방법.

**청구항 21**

제20항의 제조방법으로 제조된 원통형 고체산화물 연료전지 유닛 셀을 채용한 원통형 고체산화물 연료전지.

# 명 세 서

## 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀, 그의 제조방법 및 그를 포함하는 원통형 고체산화물 연료전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 제조 공정의 최적화를 통해 경제성이 우수하고, 중저온(450~700℃)에서 높은 전력밀도를 갖는 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀, 그의 제조방법 및 그를 포함하는 원통형 고체산화물 연료전지에 관한 것이다.

## 배 경 기 술

[0002] 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cells: SOFCs)는 고체상의 세라믹을 전해질로 사용하여 600~1000℃의 고온에서 연료($H_2$, CO)와 공기(산소)의 전기화학반응에 의해 전기를 생산하는 연료전지로서, 현존하는 발전 기술 중 발전 효율이 가장 높고 경제성이 우수한 장점이 있다.

[0003] SOFCs는 전해질과 전극이 고체 상태이기 때문에 평판형이나 원통형 등 여러가지 형태의 유닛 셀(Unit cell)로 제조가 가능하고, 연료전지의 지지체(support)에 따라서 연료극 지지체식과 공기극 지지체식 및 전해질 지지체식으로 분류된다.

[0004] 평판형 SOFCs는 전력밀도와 생산성이 높고 전해질 박막화가 가능한 반면, 별도의 밀봉재를 이용한 기체 밀봉이 요구되는 단점이 있고, 고온에서 금속연결재를 사용하기 때문에 크롬 휘발로 인해 전극 효율이 저하되는 문제가 있으며, 열 사이클에 대한 저항성이 낮아 신뢰성이 부족하다는 단점이 있다. 더욱이 평판형 SOFCs는 대면적 셀의 제조가 어려울 뿐만 아니라 대용량 스택(stack)의 제작도 쉽지 않기 때문에, 이러한 문제를 해결하는 것이 실용화의 관건이 된다.

[0005] 원통형 SOFCs는 기체 밀봉이 필요 없거나 용이하며, 지지체의 기계적 강도가 우수하여 신뢰성이 검증되었다. 평판형 SOFCs에 비해 전류의 이동 경로가 길어 내부 저항이 높아 전력밀도가 낮은 단점이 있지만 열 사이클(thermal cycle)에 대한 안정성이 좋고 대면적화가 쉽기 때문에 현재까지 상용화에 가장 가까운 모델이라고 할 수 있다.

[0006] 중온(600~800℃) 및 저온(450~600℃)에서의 원통형 SOFCs의 작동은 셀을 안정적으로 동작할 수 있게 해주며 비용 효율이 높은 가스 밀봉재 및 연결재의 사용을 가능하게 해준다.

[0007] 본 발명자들은 상술한 원통형 SOFCs의 연료극 지지체의 제조 공정의 최적화를 통해 제조 단가를 낮추고, 높은 전력밀도를 얻기 위해 예의 연구를 거듭하였고, 그 결과 경제성이 우수하며, 중저온(450~700℃)에서 높은 전력밀도를 갖는 원통형 고체산화물 연료전지용 셀, 그의 제조방법 및 그를 포함하는 원통형 고체산화물 연료전지를 개발하기에 이르렀다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기 종래 기술의 문제점을 고려하여, 제조 공정의 최적화를 통해 경제성이 우수하고, 중저온(450~700℃)에서 높은 전력밀도를 갖는 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀, 그의 제조방법 및 그를 포함하는 원통형 고체산화물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로, YSZ(yttria stabilized zirconia) 및 NiO을 포함하는 연료극 지지체; 상기 연료극 지지체의 한쪽 면 위에 형성된 NiO를 포함하는 NiO-기능층; 상기 NiO-기능층 위에 형성된 NiO 및 GDC(gadolinium-doped ceria)를 포함하는 NiO-GDC 음극층; 상기 NiO-GDC 음극층 위에 형성된 GDC(gadolinium-doped ceria)을 포함하는 고체전해질 층; 및 상기 고체전해질 층 표면에 형성된 LSCF-GDC를 포함하는 제1 공기극 층과 그 위에 형성된 LSCF를 포함하는 제2 공기극 층;을 포함하는 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀을 제공한다.

[0010] 상기 연료극 지지체를 형성하기 위한 조성물은 상기 YSZ(yttria stabilized zirconia), 상기 NiO, 기공형성제, 바인더 및 증류수를 포함할 수 있다.

[0011] 상기 연료극 지지체 형성을 위한 조성물에서 상기 YSZ(yttria stabilized zirconia) 분말 및 NiO 분말의 부피비는 50~70:30~50인 것이 바람직하다.

[0012] 상기 연료극 지지체의 두께는 약 1.0 내지 1.4 ㎜ 것이 바람직하다.

[0013] 상기 NiO-기능층을 형성하기 위한 조성물은 상기 NiO, 계면활성제, 기공형성제 및 바인더를 더 포함할 수 있다.

[0014] 상기 NiO-기능층은 담금코팅(dip-coating)으로 형성되며, NiO-기능층의 두께는 13 내지 15 ㎛인 것이 바람직하다.

[0015] 상기 NiO-GDC 음극층을 형성하기 위한 조성물은 상기 NiO, 상기 GDC(gadolinium-doped ceria), 계면활성제, 기공형성제 및 바인더를 더 포함할 수 있다.

[0016] 상기 NiO-GDC 음극층은 담금코팅(dip-coating)으로 형성되며, NiO-GDC 음극층의 두께는 11 내지 13 ㎛인 것이 바람직하다.

[0017] 본 발명인 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀의 상기 고체전해질 층을 형성하기 위한 조성물은 상기 GDC(gadolinium-doped ceria), 분산제, 계면활성제, 가소제 및 바인더를 더 포함할 수 있다.

[0018] 상기 고체전해질 층은 탄산염 공침법으로 형성되는 것을 제공한다.

[0019] 상기 탄산염 공침법은, 원료물질을 증류수에 녹여 수용액을 만드는 제1 단계; 상기 제1 단계에서 만들어진 수용액을 $(NH_4)_2CO_3$ 수용액에 천천히 떨어뜨리는 reverse strike 방법을 이용하여 침전물 만드는 제2 단계; 상기 제2 단계에서 만들어진 침전물을 세척한 후 건조하는 제3 단계; 및 상기 제3 단계에서 건조된 물질을 분쇄하는 제4 단계;를 포함한다. 상기 원료물질은 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 및 $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$을 제공한다. 상기 고체전해질 층의 두께는 21 내지 22㎛인 것이 바람직하다.

[0020] 본 발명인 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀의 상기 제1 공기극 층에는 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$, GDC(gadolinium-doped ceria), 분산제, 가소제, 계면활성제 및 바인더가 포함될 수 있으며, 상기 제1 공기극 층 위에 형성되는 제2 공기극 층에는 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$, 분산제, 가소제, 계면활성제 및 바인더가 더 포함될 수 있다.

[0021] 본 발명인 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀의 상기 제1 및 제2 공기극 층은 담금코팅을 이용하여 형성될 수 있다. 본 발명인 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀은 연료극 지지체, NiO-기능층, NiO-GDC 음극층, 고체전해질 층, 제1 공기극 및 제2 공기극 층을 순차적으로 적층하여 적층체를 형성하는 제1 단계; 및 상기 적층체를 소결하는 제2 단계;를 포함하여 제조 될 수 있다.

[0022] 본 발명은 상기 제조된 원통형 고체산화물 연료전지 유닛 셀을 채용한 원통형 고체산화물 연료전지를 제공한다.

## 발명의 효과

[0023] 본 발명의 원통형 고체산화물 연료전지는 연료극 지지체에 Ni-YSZ (yttria stabilized zirconia)합성물을 사용하고 고체전해질 층에는 GDC(gadolinium-doped ceria)를 사용하였으며, 상기 연료극 지지체와 상기 고체전해질 층 사이에 발생하는 계면반응을 방지하기 위해 NiO-기능층과 NiO-GDC 음극층을 배치하여 중저온(450~700℃)에서 높은 전력밀도을 갖고 경제성이 우수한 연료전지를 구현할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 탄산염 공침법을 통하여 만들어진 탄산염 전구체의 X선 회절 패턴이다.

도 2는 합성된 탄산염 전구체의 입자의 SEM 이미지이다.

도 3은 분말을 소결한 pellet 시편을 아르키메데스 법으로 측정한 겉보기 밀도 그래프이다.

도 4는 원통형 고체산화물 연료전지용 셀의 이미지이다.

도 5는 원통형 고체산화물 연료전지용 셀의 전체 이미지이다.

도 6는 GDC 전해질 표면에 형성된 기공 이미지이다.

도 7은 셀의 단면을 보여주는 SEM 이미지이다.

도 8은 450-600℃에서 측정한 셀의 I-V 와 I-P 특성 그래프이다.

도 9은 open circuit 상태에서의 450-600℃의 복소임피던스를 측정한 그래프이다.

도 10는 도 8을 토대로 셀의 ohmic 저항(Rb), 전극저항(Re), 전체저항(Rt)을 계산하여 나타낸 그래프이다.

도 11은 전해질 층을 소결하여 450-600℃에서의 셀의 이미지이다.

도 12은 전해질 층을 소결하여 450-600℃에서의 셀 성능을 측정하였다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0025] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 상세한 설명은 생략할 수 있다.

[0026] 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적 의미로 한정되어 해석되지 아니하며, 본 발명의 기술적 사항에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.

[0027] 본 명세서에 기재된 실시 예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 바람직한 실시예이며, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것이 아니므로, 본 출원 시점에서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있다.

[0028] 층, 막, 기판 등의 부분이 다른 구성요소 “위에” 있다고 할 때, 이는 다른 구성요소 “바로 위에” 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 구성요소가 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 구성요소 “바로 위에” 있다고 할 때에는 중간에 다른 구성요소가 없는 것을 뜻한다.

[0029] 고체산화물 연료전지(Solid oxide fuel cells, SOFCs)는 수소 및 탄화수소가 가지고 있는 연료의 화학에너지를 전기에너지로 직접적으로 변화시켜주는 장치로써 에너지 변환효율이 매우 높고 오염물질의 배출이 적으며 연료의 유연성이 높다. SOFCs는 그 모양에 따라 크게 평판형(planar type)과 원통형(tubular type)으로 나누어진다. 원통형 SOFCs는 기체 밀봉이 필요 없거나 용이하며, 지지체의 기계적 강도가 우수하며 열 사이클(thermal cycle)에 대한 안정성이 좋고 대면적화가 쉽다. 그러나 원통형 SOFCs는 전류의 이동 경로가 길어 내부 저항이 높아 전력밀도가 낮은 문제가 있다.

[0030] 본 발명에서는 원통형 고체산화물 연료전지의 제조 공정의 최적화를 통해 우수한 경제성과 더불어 중저온(450~700℃)에서 높은 전력밀도를 갖는 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀, 그의 제조방법 및 그를 포함하는 원통형 고체산화물을 제공한다.

[0031] 본 발명은 YSZ(yttria stabilized zirconia) 및 NiO을 포함하는 연료극 지지체; 상기 연료극 지지체의 한쪽 면 위에 형성된 NiO를 포함하는 NiO-기능층; 상기 NiO-기능층 위에 형성된 NiO 및 GDC(gadolinium-doped ceria)를 포함하는 NiO-GDC 음극층; 상기 NiO-GDC 음극층 위에 형성된 GDC(gadolinium-doped ceria)을 포함하는 고체전해질 층; 및 상기 고체전해질 층 표면에 형성된 LSCF-GDC를 포함하는 제1 공기극 층과 그 위에 형성된 LSCF를 포함하는 제2 공기극 층;을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0032] 먼저 연료극 지지체는 관 형상으로 연료전지 전체를 지지한다. 그리고 연료전지에 유입된 수소와 일산화탄소의 산화반응이 일어난다.

[0033] 상기 연료극 지지체를 형성하기 위한 YSZ(yttria stabilized zirconia) 및 NiO의 부피비는 50~70:30~50인 것이 바람직하다.

[0034] Ni은 높은 전자 전도성을 갖는 동시에 수소와 탄화수소계 연료의 흡착이 일어나 높은 전극 촉매 활성을 발휘할 수 있다. 또 백금 등에 비하여 값이 저렴한 점에서도 전극용 재료로 장점을 갖는다. YSZ(Yttria-stabilized zirconia)는 산화지르코늄(지르코니아)에 산화이트륨(이트리아)을 첨가하여 상온에서도 안정하도록 만든 세라믹 재료이다. 또 높은 온도에서도 이온 전도성이 좋다는 장점을 갖는다.

[0035] 상기 연료극 지지체를 형성하기 위한 조성물에는 기공형성제, 바인더 및 증류수를 더 포함할 수 있다. 여기서, 기공형성제로는 활성탄, 카본 블랙 및 폴리(메틸 메타크릴레이트)(Poly(methyl methacrylate), 이하 PMMA라 함) 등을 사용하여 다공성의 원통 형태로 연료극 지지체를 제조할 수 있다. 여기서, 바인더는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 알려진 것을 제한없이 사용할 수 있으며 예를 들어, 상기 바인더로는 메틸 셀룰로오스

(Methyl cellulose), 하이드록시프로필 메틸 셀룰로오스(Hydroxypropyl methyl cellulose) 등을 사용할 수 있다. 상기 바인더는 분말화된 합성물을 결합시키는 역할을 함과 동시에 상기 기공형성제와 함께 기공을 형성하는 역할을 한다. 여기서, 증류수는 적절량으로 사용되어야 연료극 지지체를 용이하게 압출할 수 있다. 다만, 이에 한정되진 않는다.

[0036] 상기 NiO-기능층은 상기 연료극 지지체 위에 담금코팅(dip-coating)을 이용하여 형성될 수 있으며, NiO-기능층을 형성하기 위한 조성물에는 분산제, 계면활성제, 기공형성제 및 바인더를 더 포함할 수 있다.

[0037] 먼저, NiO-기능층을 코팅할 코팅액을 제조하기 위해 코팅 물질인 NiO 분말과 상기 기공형성제를 넣고 혼합하여 20 내지 30시간 동안 볼밀을 하는 것이 바람직하다. 여기서 기공형성제는 활성탄, 카본 블랙 및 PMMA 등을 사용할 수 있다. 다만, 이에 한정되진 않는다. 이 후 상기 가소제 및 바인더를 첨가한 후 다시 20 내지 30시간 동안 볼밀을 하여 NiO 코팅액을 제조하는 것이 바람직하다. 상기 연료극 지지체를 NiO 코팅액에 10 내지 15초간 담갔다가 천천히 들어 올려 상온에서 건조시킨다. 이때, 침강속도와 인장속도는 각각 100 내지 120 mm/min과 10 내지 15mm/min인 것이 바람직하다.

[0038] 상기 가소제 및 바인더는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 알려진 것을 제한없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 상기 가소제는 Di-n-butyl phthalate 등이 있으며, 상기 바인더는 polyvinly butyral, 메틸 셀룰로오스(Methyl cellulose) 및 하이드록시프로필 메틸 셀룰로오스(Hydroxypropyl methyl cellulose) 등이 사용될 수 있다. 다만, 이에 한정되진 않는다. 이 후 건조되어 형성된 NiO-기능층을 다루기 쉬운 기계적 강도를 얻기 위해 1000 내지 1200℃에서 2 내지 4시간 동안 열처리 하는 것이 바람직하다. 상기 NiO-기능층의 두께는 13 내지 15 ㎛인 것이 바람직하다.

[0039] 상기 NiO-GDC 음극층은 상기 NiO-기능층 위에 담금코팅(dip-coating)을 이용하여 형성될 수 있으며, NiO-GDC 음극층을 형성하기 위한 조성물에는 분산제, 계면활성제, 기공형성제 및 바인더를 더 포함할 수 있다. 먼저 NiO-GDC 음극층을 코팅할 코팅액을 제조하기 위해 코팅 물질인 NiO 분말과 GDC(gadolinium-doped ceria, $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$) 분말을 1:1의 무게비로 첨가하는 것이 바람직하다. 상기 NiO-GDC 음극층에는 가소제 및 바인더를 더 포함할 수 있다. 상기 가소제 및 바인더는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 알려진 것을 제한없이 사용할 수 있다. 여기서 제조된 코팅액을 상기 NiO-GDC 음극층 위에 코팅한 후 NiO-GDC 음극층을 다루기 쉬운 기계적 강도를 얻기 위해 1000 내지 1200℃에서 2 내지 4시간 동안 열처리 하는 것이 바람직하다. 상기 NiO-GDC 음극층의 두께는 11 내지 13 ㎛인 것이 바람직하다.

[0040] 상기 고체전해질 층은 상기 NiO-GDC 음극층 위에 형성된다. 여기서 고체전해질은 수용액이나 용융염과 같은 액체 전해질에 비하여 이온 전도율이 낮으므로 저항 분극으로 인한 전압 강하가 낮기 때문에 가급적이면 얇게 형성되는 것이 바람직하다. 그러나 미소 간극이나 기공, 또는 흠집이 발생하기 쉽기 때문에 고체산화물 연료전지용 유닛 셀에 채용되는 전해질은 균질성, 치밀성, 내열성, 기계적 강도 및 안정성 등이 요구되고, 이러한 고체전해질의 재료로는 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 및 $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$이 사용될 수 있다.

[0041] 상기 고체전해질 층은 탄산염 공침법으로 형성될 수 있으며, 고체전해질 층을 형성하기 위한 조성물에는 분산제, 계면활성제, 가소제 및 바인더를 더 포함할 수 있다.

[0042] 상기 탄산염 공침법은, 원료물질을 증류수에 녹여 수용액을 만드는 제1 단계;상기 제1 단계에서 만들어진 수용액을 $(NH_4)_2CO_3$ 수용액에 천천히 떨어뜨리는 reverse strike 방법을 이용하여 침전물 만드는 제2 단계; 상기 제2 단계에서 만들어진 침전물을 세척한 후 건조하는 제3 단계; 및 상기 제3 단계에서 건조된 물질을 분쇄하여 분말 형태의 수득물을 얻는 제4 단계를 포함할 수 있다. 상기 원료물질은 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 및 $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$을 이루어질 수 있다.

[0043] 상기 고체전해질 층은 상기 NiO-기능층 또는 NiO-GDC 음극층과 달리 치밀한 층을 얻기 위하여 기공형성제를 첨가하지 않는 것이 바람직하다. 상기 탄산염 공침법에서 제조된 분말 형태의 수득물은 전술한 담금코팅을 이용하여 상기 NiO-GDC 음극층 위에 코팅한 후 다루기 쉬운 기계적 강도를 얻기 위해 약 300 내지 500℃에서 건조하는 것이 바람직하다. 이 후, 2 내지 3 시간 동안 열처리를 반복하여 적정 두께를 갖는 GDC(gadolinium-doped ceria) 고체전해질 층을 형성하는 것이 바람직하다. 상기 고체전해질 층의 두께는 21 내지 22 ㎛인 것이 바람직하다.

[0044] 뿐만 아니라, 상기 고체전해질 층은 LSGM (strontium- and magnesium-doped lanthanium gallate)을 포함할 수 있다. 상기 고체전해질 층의 두께는 21 내지 22 ㎛로 얇게 하는 것이 바람직하며 이는 유닛 셀의 동작온도를

700 내지 850℃까지 낮출 수 있도록 도와준다. 또한 상기 GDC(gadolinium-doped ceria)와 LSGM(strontium- and magnesium-doped lanthanium gallate)은 이온전도도가 높기 때문에 유닛 셀의 동작온도를 600℃이하로 더 낮출 수 있다.

[0045] 그리고, 고체전해질 층위에 제1 및 제2 공기극 층이 형성된다. 상기 제1 및 제2 공기극 층은 페로브스카이트 형 산화물이 사용된다. 특히 촉매능과 전자전도성이 모두 높은 란탄스트론튬 망가나이드 $(La_{0.84}Sr_{0.16})MnO_3$이 일반적으로 사용될 수 있다. 산소는 $LaMnO_3$의 촉매 작용에 의하여 산소이온으로 전환된다. 천이금속을 포함하는 페로브스카이트형 산화물은 이온전도성과 함께 전자전도성을 가지므로 제1 및 제2 공기극 층의 재료로 적합하다. 그러나 상기 언급된 물질 이외에 적합한 다른 어떠한 물질이 제1 및 제2 공기극 층에 사용될 수 있다. 상기 제1 및 제2 공기극 층은 담금코팅법을 이용하여 형성될 수 있다. 여기서 담금코팅법은 상기 제1 및 제2 공기극 층을 형성함에 있어서, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 알려진 방법이며, 제한없이 사용할 수 있다. 다만 이에 한정되는 것은 아니다.

[0046] 예를 들어, 상기 제1 공기극 층은 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ 분말과 $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ 분말을 질량비 50:50으로 코팅 용매에 첨가하여 혼합한 후 LSCF-GDC 코팅액을 제조하고 분산제인 SN-dispersant, 가소제인 Di-butyl phthalate, 계면활성제인 Triton X-100 및 바인더인 poly vinyl butyral를 첨가하여 제조될 수 있다.

[0047] 또한 상기 제2 공기극 층은 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$분말을 코팅 용매에 첨가한 후 위와 동일한 유기물을 첨가하여 제조될 수 있다. 여기서 상기 코팅 용매는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 알려진 것을 제한없이 사용될 수 있으며 상기 유기물은 본 발명에서 분산제, 가소제, 계면활성제 및 바인더를 통칭하는 단어를 의미한다.

[0048] 상기 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀은 연료극 지지체, NiO-기능층, NiO-GDC 음극층, 고체전해질 층, 제1 공기극 층 및 제2 공기극 층을 순차적으로 적층하여 적층체를 형성하고 상기 적층체를 소결하여 제조될 수 있다.

[0049] 본 발명에 따른 연료전지는 상술한 것과 같이 연료극 지지체와 고체전해질 사이에 전해질 계면반응 방지층을 배치하여 유닛 셀의 제조 시 고온 소결공정 과정에서 연료극 지지체와 전해질 층 사이의 계면에서 일어나는 상호확산으로 인해 발생된 고저항을 갖는 이차상을 억제하여 전력밀도를 낮추는 문제를 해소하였다. 한편, 상기 실시예에서는 단면이 원형인 원통형 연료전지를 설명하고 있으나, 여기서 원통형이란 관형인 어떠한 형태, 즉 사각기둥, 삼각기둥, 육각기둥 또는 평관형 등의 모양으로 변형되어 실시될 수 있다.

[0050] 본 발명은 상기 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀을 채용한 원통형 고체산화물 연료전지 또한 포함할 수 있다.

[0051] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명한 것이다.

[0052] **실시예1: 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀 제작.**

[0053] 1) Ni-YSZ 연료극 지지체 제작

[0054] 8YSZ(8 mol% yttria-stabilized zirconia)분말과 NiO(J. T. Baker Co., USA)분말을 부피비 NiO:8YSZ=40:60로 믹싱하여 혼합 분말을 만들었다. 혼합된 분말과 기공형성제로 사용할 활성탄을 넣어 14일 동안 볼밀을 하였으며 이를 건조한다. 바인더와 25wt%의 증류수와 섞어 균일하게 혼합된 paste를 만들었다. 이 paste를 extrusion을 이용하여 튜브를 만든 후 120℃에서 12시간 건조한다. 이렇게 만들어진 그린바디(green body)를 1100℃에서 가소결하여 Ni-YSZ 지지체를 만들었다.

[0055] 2) NiO-기능층 및 NiO-GDC 음극층 제작

[0056] NiO를 포함하는 NiO-기능층은 다공성 Ni-YSZ 연료극 지지체 위에 담금코팅(dip-coating)을 이용하여 코팅하였다. NiO 코팅슬러리는 다음 절차에 의해 만들었다. 코팅 물질인 NiO 분말과 기공형성제인 활성탄을 toluene과 2-propanal의 혼합 용매에 첨가하였다. sorbitan trioleate와 Triton X-100를 분산제와 계면활성제

로 각각 첨가한 후에 24시간 동안 볼밀을 했다. 이 용액에 Di-n-butyl phthalate는 가소제로 polyvinly butyral은 바인더(binder)로 슬러리에 첨가한 후에 다시 24시간 동안 볼밀을 하였다.

[0057] Ni-YSZ 원통형 지지체를 NiO 코팅액에 10초간 담갔다가 천천히 들어 올려 상온에서 건조시킨다. 침강속도와 인장속도는 각각 110mm/min과 10.6mm/min이다. 건조 후 형성된 NiO 필름은 다루기 쉬운 기계적 강도를 얻기 위해 1100℃에서 3시간 열처리를 한다. Ni 및 GDC를 포함하는 NiO-GDC 음극층은 Ni-GDC 코팅액에 담금코팅을 하여 얻었다. NiO와 $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$를 코팅물질로 사용하였고 NiO와 GDC분말은 50:50의 무게비로 첨가하였다. NiO-GDC 음극층을 코팅한 후에 역시 1100℃에서 3 시간 열처리 하였다.

[0058] 3) 고체전해질 층 제작

[0059] GDC 고체전해질 층에 사용된 GDC 분말은 탄산염 공침법을 이용하여 합성한 분말을 사용하였다. NiO 코팅액과 Ni-GDC 코팅액과는 달리 치밀한 층을 얻기 위하여 기공형성제를 첨가하지 않았다. 담금코팅, 건조, 400℃에서 2시간의 열처리를 2회 반복하여 GDC층을 형성하였다. 제작된 셀을 1300-1400℃에서 5시간 소결하였다. 소결된 전해질 층 위에 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$(LSCF, Fuelcellmaterials, USA)-$Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$(GDC, Anan Kasei Co., Japan) 복합체층과 LSCF층을 순차적으로 담금코팅을 이용하여 형성하였다. 일정 시간 동안 건조를 하였으며 1150℃에서 3 시간 열처리하여 첨가된 유기물을 모두 burn-out하였다. 완성된 셀의 구조는 Ni-YSZ/NiO/Ni-GDC/GDC/LSCF-GDC/LSCF와 같다.

[0060] **실험예1: 고체전해질 분말 합성 후 겉보기 밀도 측정.**

[0061] 상기 실시예1과 같은 방법으로 고체전해질 분말을 합성하여 시편을 제작하고, 제작된 시편을 1050-1400℃에서 5시간 소결한 후에 아르키메데스 방법을 이용하여 그 겉보기 밀도를 측정하였다.

[0062] **실험예2: 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀 성능 측정.**

[0063] 셀 성능을 측정하기 전에 만들어진 셀을 쿼츠(quartz)관 안에서 10sccm의 H2를 흘려 주면서 600℃에서 3시간 동안 환원시켰다. NiO를 Ni로 완전히 환원시킨 후에, Ni선이 연결된 nickel felt를 셀의 안쪽에 paste를 이용하여 고정하여 음극집전체로 사용하였고, Ag선은 양극에 감아 양극의 집전체로 사용하였다. 물을 이용하여 가습화된 H2를 만들어 셀의 안쪽에 250cc/min로 흘려주고 공기를 셀의 바깥쪽에 1.5L/min로 흘려주면서 셀 성능을 측정하였다.

[0064] **실험예3: 원통형 고체산화물 연료전지용 유닛 셀의 Ni-YSZ 분말 및 셀의 특성분석.**

[0065] Ni-YSZ 분말의 상과 결정화도는 X선 회절분석(Rigaku, DMAX-II A, Cu Kα)을 이용하여 분석하였다. 주사현미경(SEM) (FE-SEM, Hitachi S-4800)을 사용하여 분말과 셀의 구조를 관찰하였으며, I-V특성은 DC전자부하기를 사용하여 측정하였다. 셀의 복소임피던스 분석은 주파수 영역 10-2-106Hz에서 고주파수분석기(Solartron-1260, Solartron Instruments, UK)와 인터페이스를 사용하였다.

[0066] 실시예 1에 따른 고체전해질 층의 원료물질 X선 회절 패턴을 분석해보니 도 1과 같았다. 도 1(b)와 도 1(c)를 통해 700℃ 와 900℃에서 2시간 동안 하소한 후에는 fluorite상을 갖는 결정화 된 GDC 분말이 생기는 것을 볼 수 있다. Scherrer 공식을 이용하여 계산된 700℃와 900℃에서 하소한 GDC 분말의 crystallite크기는 31.0±1.2 nm와 52.8±1.5nm이다. 이것은 하소 온도가 높아질수록 입자의 조대화가 이루어졌음을 의미한다.

[0067] 도 2는 실시예 1에 따른 합성된 고체전해질 층의 원료물질 입자의 SEM 이미지이다. 도 2(a)는 합성된 원료물질 입자는 매우 작은 1차 입자 (크기: 95±14nm)로 구성된 2차 입자이다. 도 2(b)는 SEM을 통한 분석에서 700℃에서 열처리 한 분말의 1차입자의 크기는 66±12nm로 감소되었는데, 이는 원료물질이 열처리과정에서 산화물로 분해된 것으로 보인다. 도 2(c)는 더 높은 900℃로 하소할 경우에는 입자크기가 88±16nm로 증가하는데 이는 앞서 X선 회절 분석과도 동일한 결과이다.

[0068] 도 3은 실험 예 1에 따른 하소한 분말을 1050-1400℃에서 5시간 동안 소결한 pellet 시편을 아르키메데스 법으로 측정한 겉보기 밀도 그래프이다. 900℃에서 하소한 분말을 이용할 경우 겉보기 밀도는 소결온도가 1200℃가

될 때까지는 증가하다가 그 이상에서는 약간의 차이를 보이고는 있지만 거의 포화된다. 반면에 700℃로 하소온도를 낮출 경우 치밀화는 크게 증가한다. 소결온도가 1050℃일때 GDC pellet의 밀도는 6.9g/$cm^3$이고, 소결온도가 1200℃로 증가할 때는 7.18g/$cm^3$이다. 본 연구에서 합성한 GDC분말은 GDC의 이론밀도가 7.214g/$cm^3$임을8) 고려해 볼 때 소결온도가 1050℃에서 상대밀도가 95%임을 알 수 있다.

[0069] 세라믹의 치밀화는 초기 분말의 상태와 그린바디의 치밀화 정도에 크게 영향을 받는다. 지금까지 고순도의 GDC 미분말을 합성하기 위해 고상반응법, combustion process, 졸-겔 방법, hydrothermal process, 탄산염 공침법 등의 화학적 방법들이 제시되어 왔다. 특히 탄산염 공침법은 낮은 소결온도에서 완전히 치밀화를 시킬 수 있는 방법으로 알려져 있다. 예를 들어, Li등은 1100℃의 소결온도에서 $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$를 완전히 치밀화했음을 보고 했다. 본 연구에서는 더 낮은 소결온도에서 $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$가 치밀화 되었는데, 이는 탄산염 공침법을 통해서 만든 분말이 높은 반응성을 가지고 있기 때문으로 생각된다.

[0070] NiO-YSZ 지지체/NiO/NiO-GDC 위에 GDC층을 담금코팅을 한 후에 1300-1400℃에서 5시간 소결하였다. 700℃에서 하소한 분말을 이용할 경우 GDC층은 크게 갈라지거나 음극층과 떨어졌다. 반면에 900℃에서 하소한 분말을 사용하였을 때는 impermeable한 GDC층을 얻을 수 있었다. Laminate 구조의 서로 다른 두 개 층이 치밀화될 때 마지막에 수축된 양과 치밀화 과정에서 수축률이 크게 차이가 나게 되면 두 층은 서로 갈라지거나 떨어지게 된다. 하소온도와는 상관없이 1300-1400℃에서 소결한 GDC pellet 시편의 밀도는 비슷함을 고려해 볼 때(도 3), 700℃에서 하소한 분말을 이용하여 제작한 셀에서 발견된 크랙(crack)과 층들 사이가 들 뜨는 것은 치밀화 과정 중에 생기는 수축된 양의 차이로 인한 것으로 판단된다. 따라서 900℃에서 하소한 분말을 사용하여 원통형 SOFC 셀을 구성하였다.

[0071] 도 4는 실시예 1에 따른 원통형 고체산화물 연료전지용 셀의 이미지이다. 도 4(a)사진과 같이 NiO-YSZ 튜브(길이: ~8cm, 외경: 7.5mm, 내경: 4.9mm)를 지지체로 사용하였고, NiO-GDC 층은 음극으로 사용하였다. YSZ와 $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$는 1200℃ 이상의 온도에서 Y, Zr, Gd, Ce 의 상호 확산에 의하여 고저항의 이차상인 $Ce_{0.37}Zr_{0.38}Gd_{0.18}Y_{0.70}O_{1.87}$가 형성되는 것으로 알려져 있다. 그래서 NiO-기능층을 연료극 지지체와 NiO-GDC 음극층 사이에 끼워 넣어 소결 공정에서 생기는 이차상의 형성을 막고 지지체와 NiO-GDC 음극층의 결합력을 좋게 하였다. 도 4(b)사진은 NiO-기능층과 NiO-GDC 음극층을 코팅한 후에 GDC층은 담금코팅을 한 후 400℃에서 열처리 하였다. 도 4(c)사진과 같이 NiO-YSZ/NiO/NiO-GDC/GDC 튜브는 1400℃에서 소결 후에 약 25%의 수축이 일어났다. 삼중점(triple phase boundary)을 증가시키기 위해 LSCF-GDC와 LSCF의 이중층을 GDC 위에 코팅하여 셀을 완성하였다. 완성된 셀을 600℃에서 $H_2$ 분위기에서 환원하여 세라믹인 NiO 성분을 금속인 Ni로 변환하였다. 측정을 위한 전체 셀의 모습은 도5에 나타나있다. 실제 활성화 면적은 1350℃에서 소결한 셀은 3.95$cm^2$이고, 1400℃에서 소결한 셀은 3.77$cm^2$이다. 셀의 두께는 1.20mm로 비슷하다.

[0072] 도 6은 실시예 1에 따른 GDC 전해질 표면에 형성된 기공 이미지이다. 도 6(a)에서 GDC 전해질 표면을 관찰하였을 때 1350℃에서 소결한 시편의 경우 많은 기공들이 보였다. 도 6(b)에서는 소결온도가 1400℃로 증가되어짐에 따라 표면에 존재했던 기공들은 대부분 제거되었다.

[0073] 실시예 1에 따른 셀의 단면을 보여주는 SEM 이미지를 도 7에 도시하였다. 도 7(b) 및 도 7(d)에서 GDC 전해질층의 고배율의 사진을 통해 1350℃에서 소결한 시편의 치밀화 정도가 1400℃에서 소결한 시편보다 낮음을 확인할 수 있다. 도 3에서 볼 수 있듯이 소결온도가 1350℃에서 1400℃로 증가함에 따른 전해질의 추가적인 치밀화는 크지 않은 것으로 보아, 1350℃에서 소결한 셀의 표면에 기공이 많은 이유는 전해질과 지지체의 공소결 과정 중에 지지체가 충분히 수축하지 않아 두 층의 소성수축 차이가 발생하기 때문으로 이해된다. LSCF-GDC와 LSCF층 사이의 계면을 제외하고는 모든 계면의 구분이 가능하다. 층들의 두께를 살펴보면 1350℃에서 소결한 셀에서 양극부터 Ni 층까지 차례대로 약 23, 21, 11, 13 ㎛의 두께를 가지며, 1400℃에서 소결한 셀에서는 21, 22, 13, 15 ㎛의 두께를 가지는 것으로 측정되었으며 이는 도 7(a)와 도 7(c)를 통해 알 수 있다.

[0074] 실험예 2에 따른 450-600℃에서 측정한 셀의 I-V 와 I-P 특성 그래프의 결과를 도 8에 도시하였다. 1350℃에서 소결한 셀의 경우 450℃에서 1.0V의 Open circuit voltage(OCV)를 보이다가 측정온도가 600℃로 증가하면 0.87V로 약간 감소한다. 이 값은 600℃에서 나타나는 이론값인 1.1V보다는 낮은 값이다. 최대 전력밀도는 450, 500, 550, 600℃에서 72, 134, 233, 350mW/$cm^2$이다. 1400℃에서 소결한 셀의 경우 OCV는 측정온도가 450℃에서 600℃로 증가하였을 때 0.94V에서 0.84V로 낮아진다. 최대전력밀도는 450, 500, 550, 600?C에서 각각 141,

288, 445, 594mW/$cm^2$이다. 일반적으로 GDC 전해질을 사용하였을 때 나타나는 OCV의 감소는 매우 낮은 O2 분압에서 전해질의 전기전도도 증가에 의한 것으로 보인다.

[0075] 도 9는 실험예 2에 따른 open circuit 상태에서의 450-600℃의 복소임피던스를 측정한 그래프이다. 임피던스 그래프부터 셀의 ohmic 저항(Rb), 전극저항(Re), 전체저항(Rt)을 계산하여 도10에 나타내었다.

[0076] 도 10은 도 9를 토대로 실험예 3에 따른 셀의 ohmic 저항(Rb), 전극저항(Re), 전체저항(Rt)을 계산하여 나타낸 그래프이다. 도 10(a)를 보면 알 수 있듯이 1350℃에서 소결하여 준비한 셀의 Rb값은 작동온도가 450℃ 에서 600?C 로 증가함에 따라 1.72에서 0.87Ω$cm^2$로 감소하였다. 반면에 도 10(a)에서 Re값은 온도에 따른 전극 반응의 활성화로 인하여 5.34에서 0.09Ω$cm^2$로 크게 감소하였다. 반면 도 10(b)는 400℃에서 소결한 셀의 경우는 Rb과 Re값이 1350℃에서 소결한 셀보다 낮았으며, 동작온도에 따른 Rb와 Re값의 전체적인 경향은 비슷하였다. 따라서 두 셀 모두 전체 저항은 450℃에서는 전극저항에 의해, 600℃에서는 ohmic 저항에 의해 의존함을 알 수 있다.

[0077] 1350℃에서 소결한 셀의 Re값이 1400℃에서 소결한 셀에 비하여 1.6 ~ 2.2배 크다. 일반적으로 SOFCs의 600℃의 낮은 측정온도에서 전극 저항의 대부분은 양극의 분극 저항에 의해 결정된다. LSCF층과 LSCF-GDC층의 경계가 불분명하여 두 셀에서 LSCF-GDC층의 두께를 정확히 구별할 수는 없지만, 반복실험을 통해 재현성 있는 두께의 셀을 제작하였으므로 양극의 두께와 구성에는 큰 차이가 없는 것으로 판단된다. 이를 통해 Re값은 LSCF-GDC와 GDC 사이의 계면의 상태에 따라 결정될 것으로 보인다. 도 10(a)에서 보이는 1400℃에서 소결한 셀보다 도 6(a)를 보면 알 수 있듯이 1350℃에 소결한 셀의 높은 Re값은 1350℃에서 소결한 셀의 GDC 전해질 표면에 존재하는 많은 수의 표면결함에 의하여 상대적으로 전해질층 위에 양극층이 균일하게 잘 코팅 되지 못하여 결과적으로 삼중점의 길이를 감소시켰기 때문으로 보인다.

[0078] 도 9 에서 보여주듯이 600?C에서의 전체 저항에서 전극 저항이 차지하는 부분이 매우 작은 것으로 보아, 600?C에서 셀의 전력밀도를 높이기 위해서는 높은 이온전도도를 가지는 전해질을 사용해야 하며, 작동온도를 500?C이하로 더 낮추기 위해서는 500?C의 저온에서 낮은 저항을 갖는 전극 물질을 사용해야만 한다.

[0079] 여기에 YSZ보다 높은 이온전도도를 가지는 scandia-stabilized zirconia(ScSZ, Sc203-stabilzied ZrO2)을 전해질로 사용할 경우 작동온도를 더 낮출 있으며, 최대 전력밀도는 700?C에서 690mW/cm2로 보고되었다.

[0080] 본 발명에서 제작한 셀의 최대전력밀도는 600?C에서 594mW/cm2였다. 이 값은 만약 Ni-YSZ를 지지체로 사용한 SOFCs의 동작온도를 600?C까지 낮출 경우에 얻을 수 있는 최대 전력밀도 값 중에는 가장 높은 값이다. 550?C에서 제작한 셀의 최대 전력밀도는 445mW/cm2로, 이 값은 Ni-GDC를 음극 및 지지체로 사용하고 셀의 지름이 0.8-1.8mm인 micro-원통형 셀에서 보고된 최대 전력밀도(350?1,310 mW/cm2)과도 비교할만한 수준이다. 원통형 SOFCs의 셀의 전력밀도가 튜브의 지름에 반비례한 것을 고려해 볼 때, 6mm의 지름을 갖는 본 연구의 셀이 가지는 전력밀도는 충분히 높은 수준이다. 다루기 쉬운 크기를 갖는 Ni-YSZ 연료극 지지체를 사용한 본 발명의 셀은 연료극 지지체의 탁월한 기계적 강도, 셀의 안정적인 작동, 가격 경쟁력이 있는 Ni-YSZ 물질의 사용 등의 장점으로 보아 중저온의 온도에서 상용화에 장점을 가진다.

[0081] 도 11는 실험예 3에 따른 고체전해질 층을 소결하여 450-600℃에서의 셀의 이미지이다. 일반적으로 SOFCs의 GDC 고체전해질 층의 소결에는 1400℃의 고온을 필요로 한다. 더 낮은 소결 공정의 가능성을 알아보기 위하여 1300℃에서 고체전해질 층을 소결하여 450-600℃에서의 셀 성능을 측정하였다(도 11과 도 12 참조). 셀의 두께와 구성은 1350℃와 1400℃에서 소결하여 제작한 셀과 비슷하다. 활성화 면적은 3.93$cm^2$였으며, 셀의 NiO-기능층부터 NiO-GDC 음극층, GDC 고체전해질 층, LSCF-GDC/LSCF의 양극층의 두께는 차례대로 13, 11, 21, and 13㎛였다(도 11(b) 참조). 앞에서 제작한 셀에 비하여 양극층의 두께가 약간 얇아진 것을 제외하고는 거의 동일한 두께의 층들이 만들어졌다. 전해질 표면에 형성된 표면결함(도 11(a) 참조)과 전해질 내부의 기공(도 11(b) 참조)들은 전해질 층과 Ni-YSZ 지지체 사이에 수축 정도의 차이로 인해 발생한 것을 보인다. 셀의 OCV는 600℃에서 0.83V였으며, 최대전력밀도는 179mW/$cm^2$였다(도 12 참조). 이것은 1300℃로 셀의 소결온도를 낮출 수 있는 가능성을 제시해 준다.

[0082] 본 발명에서 탄산염 공침법을 이용하여 1200℃에서도 상대밀도 97%를 갖는 GDC 분말을 합성하였다. 그러나 1200℃ 이상에서 발생하는 NiO-YSZ 연료극 지지체의 추가적인 수축으로 인하여 NiO-YSZ와 GDC의 수축된 양의 차이가 발생하여 1300℃와 1350℃에서 소결한 셀의 전해질에 표면결함과 기공들이 발생하였다. NiO-YSZ 연료극 지지체의 Ni 분말의 크기, YSZ 분말 크키, 첨가제, NiO-YSZ 그린바디의 가소결 온도 등의 조절을 통하여 수축량을 맞

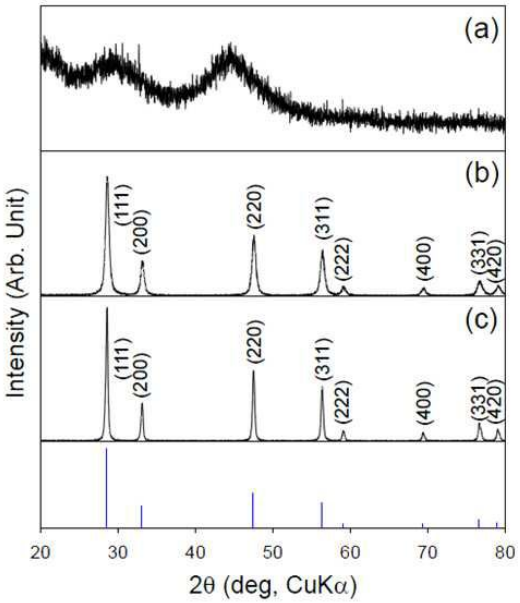
출 수 있을 것으로 생각된다. 700℃ 하소한 분말의 경우 1050℃에서 95% 이상의 상대밀도를 갖는 것으로 보아 NiO-YSZ 연료극 지지체의 수축 정도가 잘 조절된다면 공소결 온도를 1050℃까지 크게 낮출 수 있을 것으로 본다. 1200℃ 이상에서 발생하는 NiO-YSZ의 YSZ와 GDC의 반응을 막기 위해 넣었던 NiO-기능층도 제거하여 셀 구조를 단순화 시킬 수 있을 것이다.

[0083] 이상과 같이, 본 명세서와 도면에는 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 개시하였으며, 비록 특정 용어들이 사용되었으나, 이는 단지 본 발명의 기술 내용을 쉽게 설명하고 발명의 이해를 돕기 위한 일반적인 의미에서 사용된 것이지, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

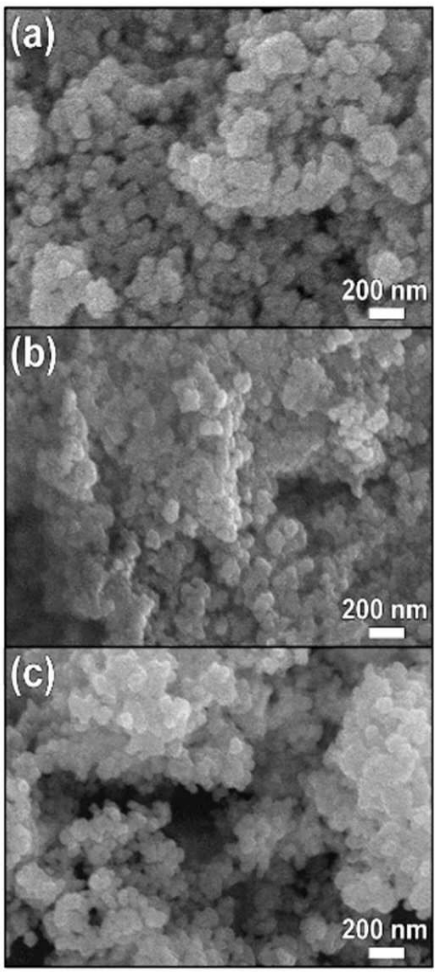
[0084] 여기에 개시된 실시예 외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

## 도면

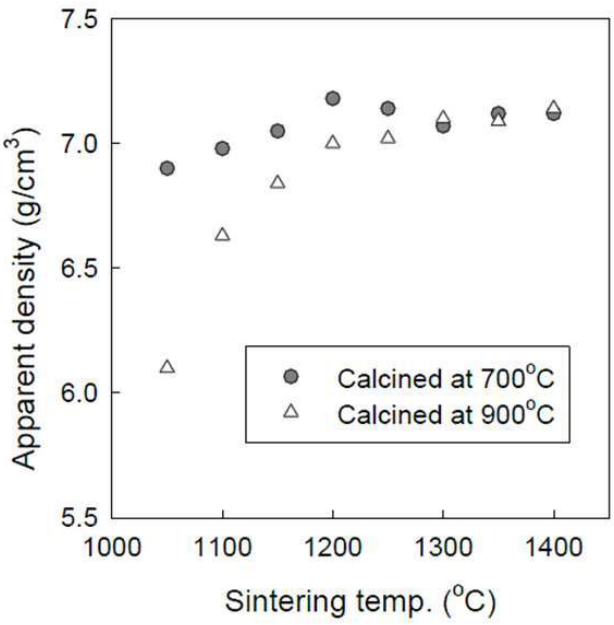
### 도면1



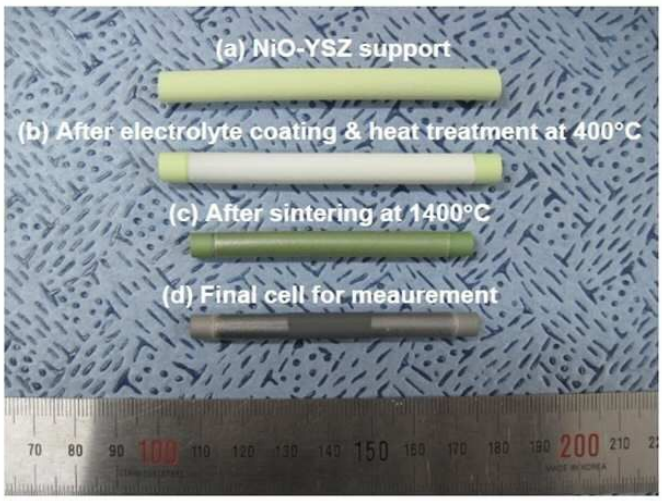
도면2


(a)
200 nm
(b)
200 nm
(c)
200 nm

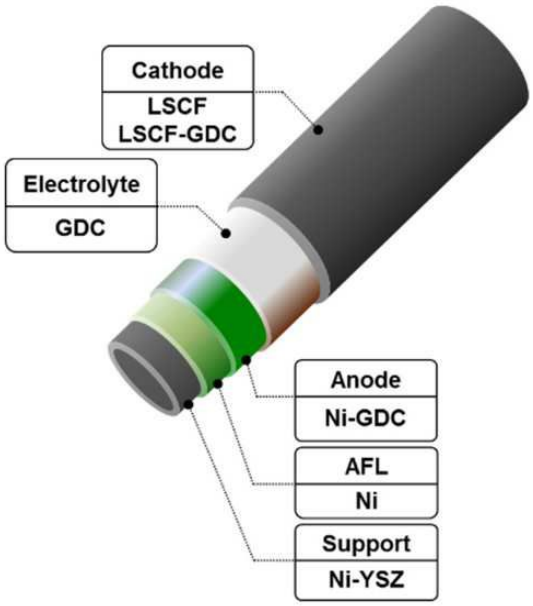
도면3


7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
Apparent density (g/cm3)
1000
1100
1200
1300
1400
Sintering temp. (°C)
Calcined at 700°C
Calcined at 900°C

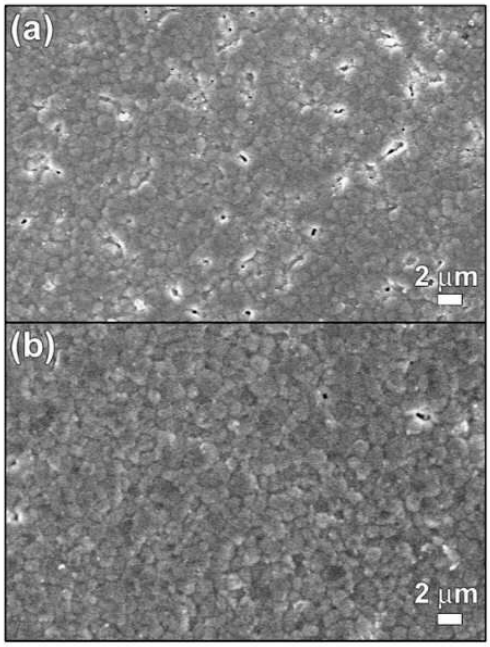
도면4


(a) NiO-YSZ support
(b) After electrolyte coating & heat treatment at 400°C
(c) After sintering at 1400°C
(d) Final cell for meaurement

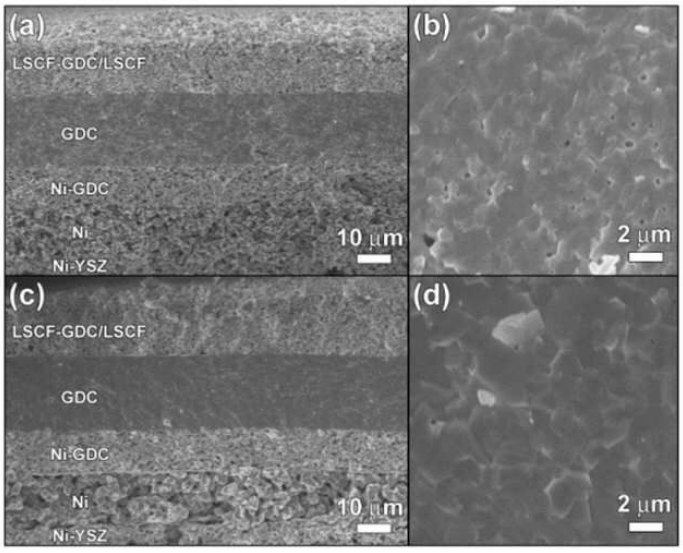
도면5


Cathode
LSCF
LSCF-GDC
Electrolyte
GDC
Anode
Ni-GDC
AFL
Ni
Support
Ni-YSZ

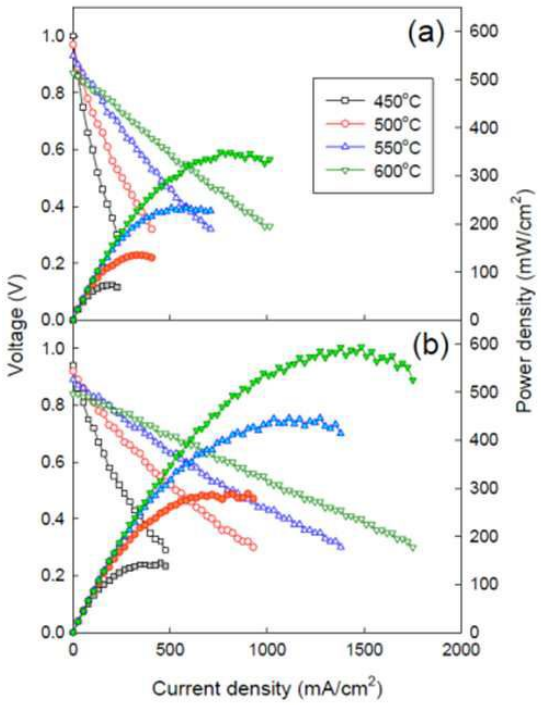
도면6


(a)
2 μm
(b)
2 μm

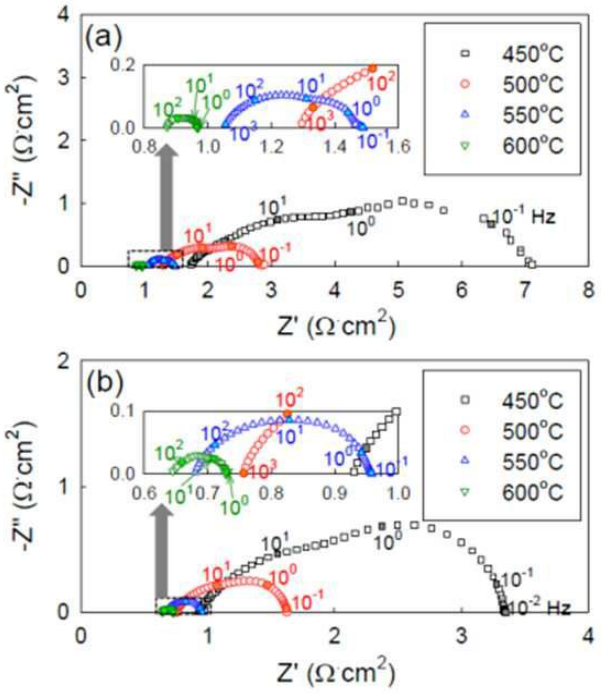
도면7


(a)
LSCF-GDC/LSCF
GDC
Ni-GDC
Ni
Ni-YSZ
10 μm
(b)
2 μm
(c)
LSCF-GDC/LSCF
GDC
Ni-GDC
Ni
Ni-YSZ
10 μm
(d)
2 μm

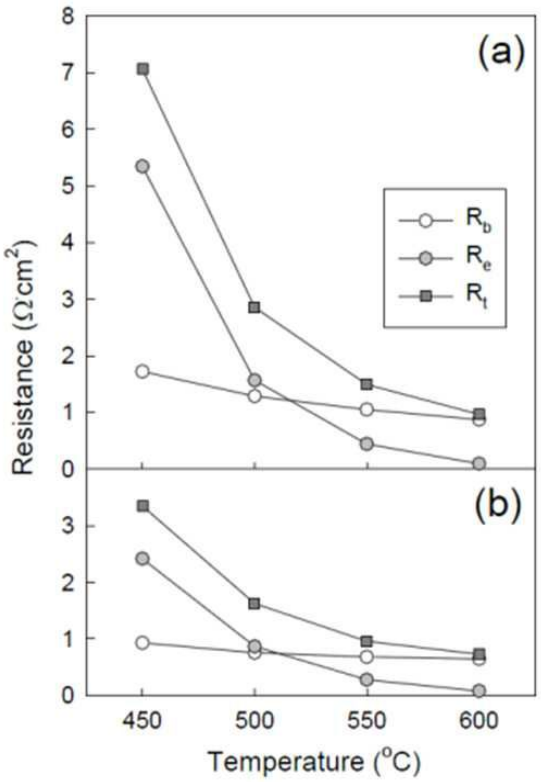
도면8


(a)
(b)
450°C
500°C
550°C
600°C
Voltage (V)
Power density (mW/cm²)
Current density (mA/cm²)

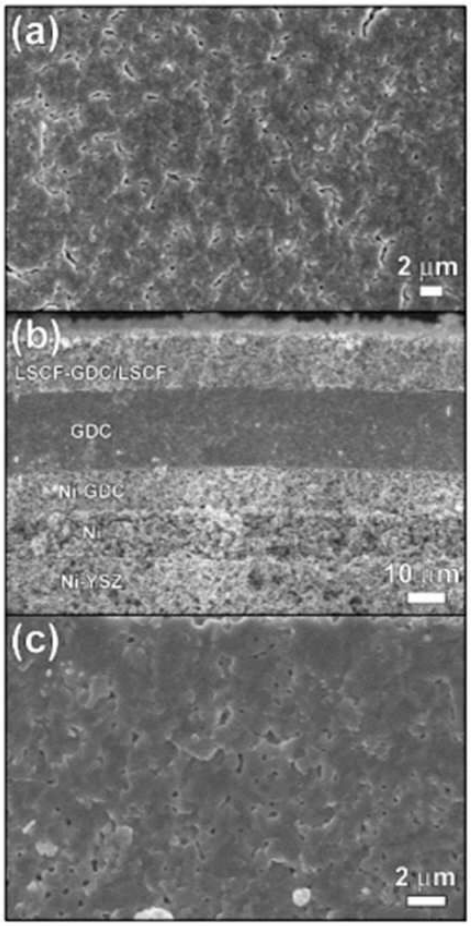
도면9


(a)
(b)
450°C
500°C
550°C
600°C
-Z'' (Ω·cm²)
Z' (Ω·cm²)
10⁻¹ Hz
10⁻² Hz

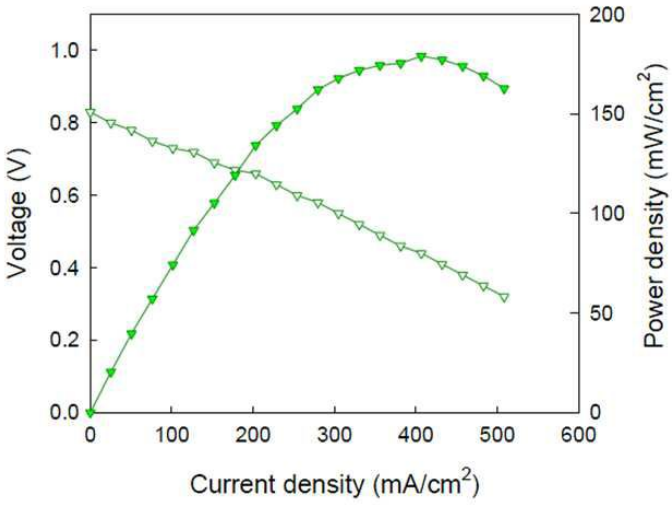
도면10


(a)
(b)
$R_b$
$R_e$
$R_t$
Resistance ($\Omega cm^2$)
Temperature ($^oC$)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
450
500
550
600

도면11


(a)
2 μm
(b)
LSCF-GDC/LSCF
GDC
Ni-GDC
Ni
Ni-YSZ
10 μm
(c)
2 μm

도면12


Voltage (V)
Power density (mW/cm²)
Current density (mA/cm²)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
0
50
100
150
200
0
100
200
300
400
500
600