(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0008762
(43) 공개일자 2020년01월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/1213 (2016.01) *H01M 4/86* (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01) *H01M 4/90* (2006.01)
H01M 8/0236 (2016.01) *H01M 8/1226* (2016.01)
H01M 8/124 (2016.01) *H01M 8/1253* (2016.01)
H01M 8/2425 (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 8/1213 (2013.01)
H01M 4/8621 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0082833
(22) 출원일자 2018년07월17일
심사청구일자 2018년07월17일

(71) 출원인
창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)
(72) 발명자
임형태
경상남도 창원시 성산구 원이대로 495, 218동 1708호(반림동, 트리비앙아파트)
손민지
전라남도 순천시 비봉길 51-30, 202동 504호(조례동, 조례시영아파트)
(74) 대리인
김정수

전체 청구항 수 : 총 10 항

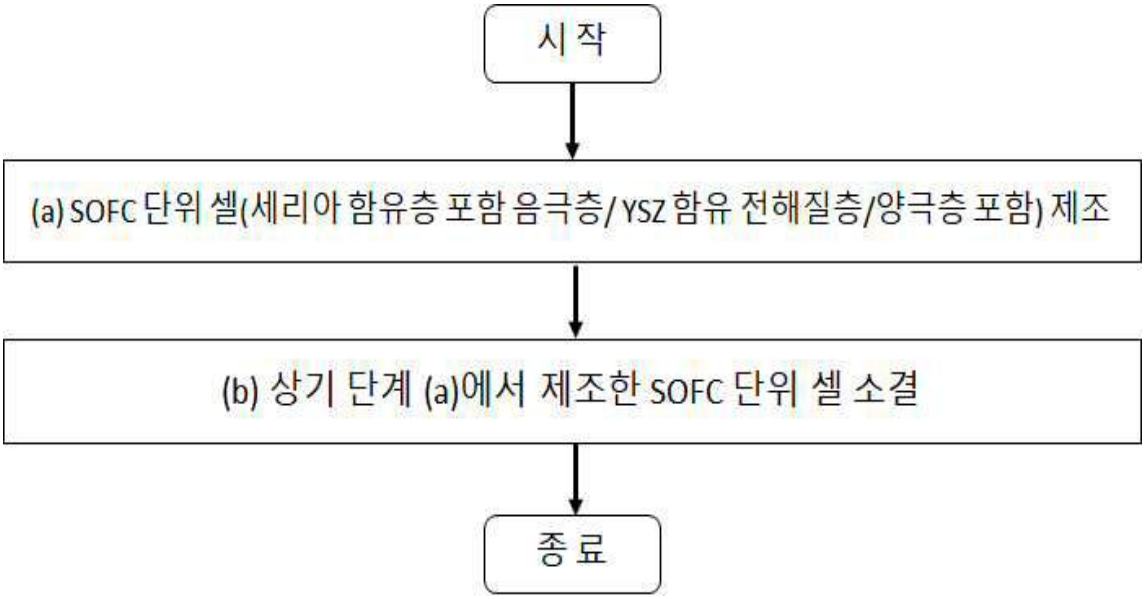
(54) 발명의 명칭 **역 전압 열화 현상이 방지된 고체산화물 연료전지의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 세리아(CeO_2)를 포함하는 층이 일면에 형성된 음극(anode)층; 상기 세리아를 포함하는 층 위에 형성되며, YSZ(Yttria-stabilized zirconia)를 포함하는 전해질(electrolyte)층; 및 양극(cathode)층의 순서대로 적층된 고체산화물 연료전지 단위 셀을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 고체산화물 연료전지 단위 셀을 소결하는 단계;

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도2



를 포함하는, 역 전압 열화 현상이 방지된 고체산화물 연료전지의 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지(SOFC)의 제조방법에 의하면, 소결 공정을 통해 세륨(cerium) 이온을 음극측에 구비된 세리아를 포함하는 층으로부터 전해질층 내부로 확산시켜 음극/전해질층 계면으로부터 전해질층 중심부 측으로 갈수록 세륨 농도가 감소하는 경사형 음극/전해질(Gradient anode/electrolyte) 구조의 고체산화물 연료전지를 제조할 수 있으며, 상기 고체산화물 연료전지는 음극/전해질 계면에 가까운 전해질 구간만 국부적으로 전자 전도성(N-type)을 가지고 있어 역 전압 상황에서 음극/전해질 박리를 효과적으로 방지할 수 있고, 전해질 내부 중 일부만이 전자 전도성을 지니므로 누설 전류 또한 방지할 수 있다.

(52) CPC특허분류
H01M 4/8642 (2013.01)
H01M 4/8889 (2013.01)
H01M 4/9033 (2013.01)
H01M 8/0236 (2013.01)
H01M 8/1226 (2013.01)
H01M 8/1253 (2013.01)
H01M 8/2425 (2013.01)
H01M 2008/1293 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20163030031850
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 에너지기술평가원
연구사업명 에너지기술개발사업
연구과제명 분산 발전용 고 신뢰성 SOFC 스택 제조 기술 개발
기 여 율 1/2
주관기관 (주)미코
연구기간 2017.10.01 ~ 2018.07.30
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2017M1A2A2045018
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발사업
연구과제명 SOFC 스택 디자인 최적화를 위한 in-situ 진단 기술 개발
기 여 율 1/2
주관기관 창원대학교 산학협력단
연구기간 2018.05.01 ~ 2019.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 세리아(CeO_2)를 포함하는 층이 일면에 형성된 음극(anode)층; 상기 세리아를 포함하는 층 위에 형성되며, YSZ(Yttria-stabilized zirconia)를 포함하는 전해질(electrolyte)층; 및 양극(cathode)층의 순서대로 적층된 고체산화물 연료전지 단위 셀을 제조하는 단계; 및

(b) 상기 고체산화물 연료전지 단위 셀을 소결하는 단계;를 포함하는, 역 전압 열화 현상이 방지된 고체산화물 연료전지의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 음극층은,

음극 지지층(Anode Support, AS); 및

상기 음극 지지층 상에 형성되며 세리아를 포함하는 음극 기능층(Anode Functional Layer, AFL)을 포함하는 것을 특징으로 하는, 역 전압 열화 현상이 방지된 고체산화물 연료전지의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 음극 지지층 및 음극 기능층은 니켈(Ni)계 소재로 이루어진 것을 특징으로 하는, 역 전압 열화 현상이 방지된 고체산화물 연료전지의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 음극 지지층은 니켈 및 YSZ를 포함하고,

상기 음극 기능층은 니켈, YSZ 및 세리아를 포함하는 것을 특징으로 하는, 역 전압 열화 현상이 방지된 고체산화물 연료전지의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 양극층은,

상기 전해질층 상에 형성된 양극 기능층(Cathode Functional Layer, CFL); 및

상기 양극 기능층 상에 형성된 양극 집전층(Current Collector, CC)을 포함하는 것을 특징으로 하는, 역 전압 열화 현상이 방지된 고체산화물 연료전지의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 양극 기능층은 LSM(Sr-doped $LaMnO_3$) 및 YSZ를 포함하고,

상기 양극 집전층은 LSM을 포함하는 것을 특징으로 하는, 역 전압 열화 현상이 방지된 고체산화물 연료전지의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계 (b)에서 소결에 의해 세륨(cerium) 이온을 음극측에 구비된 세리아를 포함하는 층으로부터 전해질층 내부로 확산시켜 음극 및 전해질층 간의 계면으로부터 전해질층 중심부 측으로 갈수록 세륨 농도가 감소하는 경사 구조(gradient structure)를 형성하는 것을 특징으로 하는, 역 전압 열화 현상이 방지된 고체산화물 연료전지의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 단계 (b)에서 1410 내지 1510 ℃의 온도에서 1 내지 11 시간 동안 소결하는 것을 특징으로 하는, 역 전압 열화 현상이 방지된 고체산화물 연료전지의 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 제조방법에 의해 제조된 고체산화물 연료전지 단위 셀.

청구항 10

제9항의 단위 셀을 복수 개 포함하는 고체산화물 연료전지 스택.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고체산화물 연료전지의 제조방법에 대한 것으로서, 보다 상세하게는, 역 전압(negative cell voltage) 하에서 SOFC 셀 스택의 열화 현상을 방지할 수 있는 구조를 가지는 전해질층을 포함한 고체산화물 연료전지의 제조방법에 대한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 미래 에너지와 공해문제로 인해 친환경 에너지 자원에 대한 관심이 높아지고 있다. 친환경 에너지 기술의 하나로서 수소와 산소의 화학반응에 의해 화학에너지를 전기에너지로 변환하여 비연소과정인 전기화학반응을 통해 이산화탄소 등의 공해를 배출 하지 않는 고체 산화물 연료전지가 신재생 에너지로서 주목 받고 있다.

[0003] 하지만, 연료전지의 기전력은 단위 셀 하나 당 최대 1V 정도로 원하는 출력을 얻기 위해서는 직렬로 여러 장의 셀을 스태킹(stacking)하는 단계가 필요하다. 이때, 스택 내에서 하나의 셀이 큰 성능 편차를 보인다면 낮은 성능을 보이는 셀이 임계 전류 값 이상에서 역 전압(negative cell voltage)으로 작동하여 급격한 열화로 물리적 파괴가 일어나 스택 전체의 작동이 멈추게 된다(도 1). 이와 같은 현상은 실제로 직렬로 연결된 전기화학 장치에서 보편적으로 발생하는 현상으로 전지의 안정성과 상용화를 위해서는 셀 간 성능편차를 최소화해야한다.

[0004] 현재 고체산화물 연료전지의 전해질로 가장 널리 사용되는 물질은 8mol% 이트리아(yttria)가 도핑된 지르코니아(YSZ) 이다. YSZ는 이트리아의 첨가로 인해 발생된 산소빈자리에 의해 산소 이온 전도성이 지배적인 물질로 전자 전도성을 거의 보이지 않으며 산화/환원 분위기에 관계없이 화학적으로 안정하다는 장점을 가진다.

[0005] 여기서 산소이온 전도성이라는 점은 관점의 차이에 따라 다른 양상을 보이게 된다. 성능 관점에서 순수한 산소이온 전도성은 높은 개방회로 전압과 이에 따른 높은 출력이 장점으로 작용된다. 그러나, 내구성 관점에서 순수한 산소 이온 전도성은 더 이상 장점으로 작용하지 않는다.

[0006] 위에 언급한 역 전압에서의 작동은 고체 전해질 내부에 비정상적으로 높은 산소화학 포텐셜을 형성하여 전극과 전해질 계면의 박리를 일으킬 수 있다. 즉, 연료전지 스택 운전을 계속 진행하기 위해서는 역 전압에서도 열화 없이 작동 할 수 있는 기술이 필요하다.

[0007] 이와 관련해, 한국 등록특허 제10-1180182호(내박리성이 우수한 고체산화물 연료전지)에서는 삼중층 전해질을 이용하여 연료극에 가까운 전해질 층에만 세리아(ceria) 성분을 포함시켜 전자 전도성을 부여함으로써 누설 전류를 방지하고 역 전압에 대한 열화를 억제하였다. 하지만, 이러한 다층 전해질 구조는 제조 공정을 복잡하게 하고, 두꺼운 전해질로 인해 저항이 상승할 수 있으며, 층과 층 사이의 계면 저항이 발생할 수 있는 등 여러 단점을 내포하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국 공개특허 제10-2015-0128715호 (공개일: 2015. 11. 18)

(특허문헌 0002) : 한국 등록특허 제10-1180182호 (등록일: 2010. 08. 30)

(특허문헌 0003) 국제공개특허 WO 2010-078356 (공개일: 2010. 07. 08)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 종래기술이 가지는 전해질층 제조 공정의 복잡성 및 저항 증가 등의 문제를 발생시키지 않으면서도 역 전압 상황에서 음극층 및 전해질층 간의 박리를 효과적으로 방지할 수 있는 고체산화물 연료전지 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 기존 YSZ(Yttria-stabilized zirconia)를 포함하는 전해질을 사용한 셀의 역 전압에 의한 열화를 연구한 논문에 의하면, YSZ 전해질을 사용한 셀은 시간 당 전압의 감소뿐 아니라 작동 후, 개방회로전압 및 출력밀도의 감소를 보였으며, 사후분석 결과, 음극과 전해질 계면에 박리가 관찰되는 것을 알 수 있다.

[0011] 이러한 음극과 전해질 계면간의 박리현상의 원인은 역 전압에 의한 음극/전해질 계면에서의 높은 산소분압에 의한 것으로서 박리현상을 방지하기 위해서는 계면의 산소분압을 감소시키는 것이 관건이다.

[0012] 전자 전도성을 보이는 세리아(ceria)와 같은 도펀트(dopant)가 첨가된 YSZ를 전해질로 사용할 경우 도펀트에 의한 전자 전도성으로 역 전압 작동 시 발생하는 음극/전해질 계면의 높은 산소분압이 감소해 박리를 일으키지 않는다. 하지만, 단층 YSZ 전해질 모든 영역에 세리아를 첨가할 경우, 누설 전류가 발생할 수 있다.

[0013] 반면, 앞서 배경기술에서 설명하였듯이 다층 구조 전해질을 구성하면 누설 전류는 방지할 수 있지만, 제조공정의 복잡화와 전해질 두께 상승, 계면 저항과 같은 문제가 발생할 수 있다.

[0014] 따라서, 본 발명은 전해질 내부에 직접적으로 세리아(ceria)를 첨가하지 않는 방법으로서, 셀 제조 과정 중 전자전도성을 지닌 세리아(ceria)를 함유하는 음극층을 일면에 형성시키고, 상기 셀을 소결해 고온 확산을 통해 세륨(cerium) 이온이 YSZ(Yttria-stabilized zirconia)를 포함하는 전해질층 내부에 용해되어 국부적으로 전자전도성을 띄게 하는 경사형 음극/전해질(Gradient anode/electrolyte)를 적용한 셀의 제조방법을 제공한다.

[0015] 구체적으로, 전술한 기술적 과제를 달성하기 위해, 본 발명은 (a) 세리아(CeO_2)를 포함하는 층이 일면에 형성된 음극(anode)층; 상기 세리아를 포함하는 층 위에 형성되며, YSZ(Yttria-stabilized zirconia)를 포함하는 전해질(electrolyte)층; 및 양극(cathode)층의 순서대로 적층된 고체산화물 연료전지 단위 셀을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 고체산화물 연료전지 단위 셀을 소결하는 단계;를 포함하는, 역 전압 열화 현상이 방지된 고체산화물 연료전지의 제조방법을 제공한다.

[0016] 상기 단계 (a)에서 단위 셀 적층체를 제조함에 있어서, 상기 음극층은, 음극 지지층(Anode Support, AS) 및 상기 세리아를 포함하는 층으로서 음극 지지층 상에 형성되는 음극 기능층(Anode Functional Layer, AFL)을 포함해 이루어질 수 있다.

[0017] 이때, 상기 음극 지지층 및 음극 기능층은 니켈(Ni)계 소재로 이루어질 수 있으며, 나아가, 상기 음극 지지층은 니켈 및 YSZ를 포함하고, 상기 음극 기능층은 니켈, YSZ 및 세리아를 포함할 수 있다.

[0018] 또한, 상기 양극층은, 상기 전해질층 상에 형성된 양극 기능층(Cathode Functional Layer, CFL) 및 상기 양극 기능층 상에 형성된 양극 집전층(Current Collector, CC)을 포함할 수 있으며, 일례로, 상기 양극 기능층은 LSM(Sr-doped $LaMnO_3$) 및 YSZ를 포함하고, 상기 양극 집전층은 LSM을 포함할 수 있다.

[0019] 상기 단계 (b)에서는 상기 단계 (a)에서 제조된 단위 셀을 소결하는 단계로서, 소결을 통해 세륨(cerium) 이온

을 음극측에 구비된 세리아를 포함하는 층으로부터 전해질층 내부로 확산시켜 음극/전해질층 계면으로부터 전해질층 중심부 측으로 갈수록 세륨 농도가 감소하는 경사 구조(gradient structure)를 형성하게 된다.

[0020] 이때, 상기 단계 (b)에서의 소결조건은 음극층 및 전해질층 계면으로부터 전해질층 방향으로 소정의 두께(단, 전해질층 전체 두께보다는 작아야 함)만큼의 경사 구조를 형성시킬 수 있다면 소결온도 및 시간은 특별히 제한되지는 않으며, 일례로, 1410 내지 1510 ℃의 온도에서 1 내지 11 시간 동안 실시할 수 있다.

[0021] 그리고, 본 발명은 발명의 다른 측면에서, 상기 제조방법에 의해 제조된 고체산화물 연료전지 단위 셀을 제공한다.

[0022] 나아가, 본 발명은 발명의 또 다른 측면에서, 상기 단위 셀을 복수 개 포함하는 고체산화물 연료전지 스택을 제공한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지(SOFC)의 제조방법에 의하면, 소결 공정을 통해 세륨(cerium) 이온을 음극측에 구비된 세리아를 포함하는 층으로부터 전해질층 내부로 확산시켜 음극/전해질층 계면으로부터 전해질층 중심부 측으로 갈수록 세륨 농도가 감소하는 경사형 음극/전해질(Gradient anode/electrolyte) 구조의 고체산화물 연료전지를 제조할 수 있으며, 상기 고체산화물 연료전지는 음극/전해질 계면에 가까운 전해질 구간만 국부적으로 전자 전도성(N-type)을 가지고 있어 역 전압 상황에서 음극/전해질 박리를 효과적으로 방지할 수 있고, 전해질 내부 중 일부만이 전자 전도성을 지니므로 누설 전류 또한 방지할 수 있다.

[0024] 즉, 소결 공정을 통해 세륨(cerium) 이온을 단층으로 이루어진 전해질층 내부로 확산시켜 전해질층 내부에 국부적으로 전자 전도성 부여함으로써 종래기술과 같이 복잡한 제조공정을 요하는 다층 전해질 구조를 형성할 필요없이 역 전압에 대한 내구성이 확보되고 누설전류 또한 방지할 수 있는 고체산화물 연료전지를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 정상 셀 스택과 불량 셀이 포함된 셀 스택 각각에 대한 I-V(전류-전압) 그래프이다.

도 2는 본 발명에 따른 역 전압 열화 현상이 방지된 고체산화물 연료전지의 제조방법의 각 단계를 나타낸 흐름도이다.

도 3은 본원 실시예에 따른 경사형 음극/전해질(Gradient anode/electrolyte) 구조를 가지는 SOFC 셀 제조 과정의 각 단계를 나타낸 흐름도이다.

도 4는 본원 실시예에 따라 제조되는 경사형 음극/전해질(Gradient anode/electrolyte) 구조를 가지는 SOFC 셀의 단면 모식도이다.

도 5은 본원 실시예에 따라 제조된 SOFC 셀에 대한 EDS line 분석 결과이다.

도 6(a)는 종래의 YSZ 전해질층 포함 SOFC 셀에 대해 정전류(CC) 인가시 시간에 따른 전압 변화를 보여주는 그래프이며, 도 6(b)는 해당 정전류 테스트 I-V 측정 결과를 보여주는 그래프이며, 도 6(c)는 해당 정전류 테스트 후의 셀 단면 미세구조를 보여주는 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

도 7(a)는 본원 실시예에서 제조된 SOFC 셀에 대해 정전류(CC) 인가시 시간에 따른 전압 변화를 보여주는 그래프이며, 도 7(b)는 해당 정전류 테스트 I-V 측정 결과를 보여주는 그래프이며, 도 7(c)는 해당 정전류 테스트 후의 셀 단면 미세구조를 보여주는 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 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.

[0027] 본 발명의 개념에 따른 실시예는 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시예를 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.

[0028] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도

가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 설시된 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.

[0029] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세히 설명하도록 한다.

[0030] **<실시예>**

[0031] 도 3에 도시한 바와 같이 아래 (1) 내지 (6)의 단계를 순차적으로 실시해 도 4에 도시된 단면 모식도를 가지는 경사형 음극/전해질(Gradient anode/electrolyte) 구조의 SOFC 단위 셀을 제조하였다.

[0032] (1) NiO와 YSZ로 이루어진 anode powder를 die-press 한 후 900℃에서 1시간 열처리하여 음극지지층(AS)을 제조하였다.

[0033] (2) 음극 기능층 (AFL) 제조를 위해서 NiO, YSZ, ceria를 각각 60 wt% : 20 wt% : 20 wt% 비율로 혼합하였으며 입자 미세화를 위해 유성볼밀을 이용하여 추가 분쇄 공정을 실시하였다.

[0034] (3) 분쇄 후 부탄올 용매를 이용하여 슬러리로 제조하였으며 앞서 제조한 AS 층에 drop 코팅하여 900℃에서 1시간 열처리 하였다.

[0035] (4) 열처리된 AS/AFL substrate 에 YSZ 슬러리를 drop 코팅하여 1460℃에서 6시간 동안 소결하였다.

[0036] (5) LSM과 YSZ를 혼합한 양극기능층을 소결한 셀 위에 screen print 하고 1170℃에서 1시간 열처리 하였다.

[0037] (6) 양극 기능층 위에 LSM으로 이루어진 양극을 screen print 하고 1160℃에서 1시간 열처리 하였다.

[0038] **<실험예>**

[0039] **1. 소결 후 Ceria 확산 거리 분석**

[0040] 상기 실시예에서 제조된 단위 셀에 대해 소결 중 세리아가 전해질 내부에 얼마나 확산 하였는지 분석하기 위해 EDS 분석을 실시하였다.

[0041] EDS 분석결과를 도시한 도 5에서 볼 수 있듯이, 15 마이크론 두께의 전해질에 세륨이 약 3 마이크론 정도 확산했음을 알 수 있었다. 이를 통해 YSZ 전해질 내부에 국부적으로 전자전도성을 가지는 영역이 존재함을 알 수 있다.

[0042] **2. 역 전압 내구성 테스트**

[0043] 역 전압 작동 하에서의 내구성을 확인하기 위해 고전압 (0.6V ~ 0.7V), 저전압 (0.2V ~ 0.4V), 역 전압 (-0.3V ~ -0.4V) 순으로 정전류 테스트를 진행하여 역 전압 상황에서의 전압 강하 현상이 나타나는지 알아보고, 정전류 테스트 전/후 출력밀도 측정을 실시하였다. 이를 통해 기존 YSZ 전해질 셀과의 전압강하, 성능비교를 진행하였다.

[0044] YSZ 전해질 셀의 역 전압 테스트 결과 논문에 보고 된 바와 같이 고전압과 저전압에서 보이지 않던 전압 강하 현상이 나타났으며(도 6(a)), 역 전압 테스트 후 출력 감소 현상 또한 관찰된다(도 6(b)). 테스트 후 SEM 분석을 통한 이미지(도 6(c))에서도 볼 수 있듯이 음극과 전해질 계면간의 박리가 관찰되었다.

[0045] 반면에, 본원 실시예에서 제조된 경사형 음극/전해질(Gradient anode/electrolyte)를 적용한 셀은 고전압, 저전압 뿐 아니라 역 전압 상황에서도 전압이 유지됨을 알 수 있다(도 7(a)). 성능 또한 기존 YSZ셀과 크게 다르지 않으며(도 7(b)), 사후 분석결과 음극과 전해질 계면간의 어떠한 물리적 손상도 일어나지 않음을 알 수 있었다(도 7(c)).

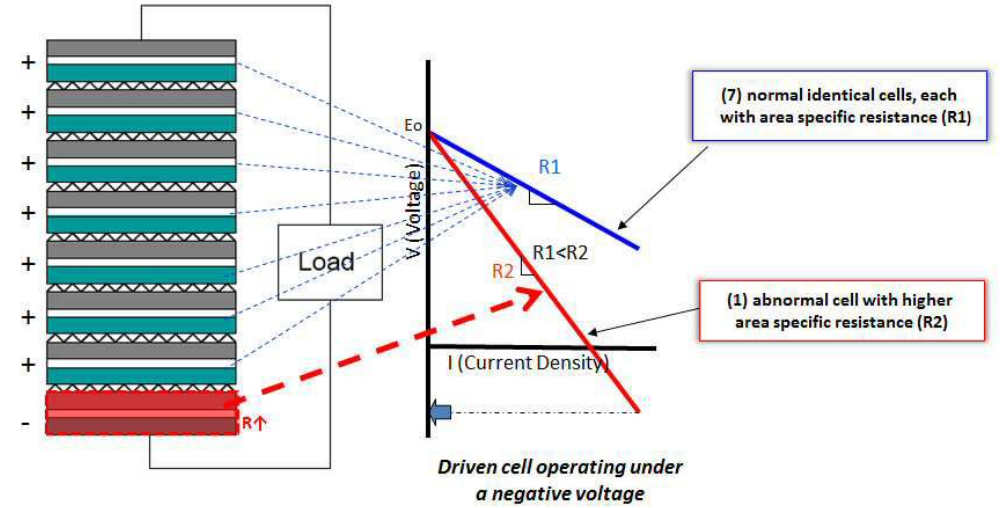
[0046] 앞서 상세히 설명한 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지(SOFC)의 제조방법에 의하면, 고온 소결 공정을 통해 세륨(cerium) 이온을 음극측에 구비된 세리아를 포함하는 층으로부터 전해질층 내부로 확산시켜 음극/전해질층 계면으로부터 전해질층 중심부 측으로 갈수록 세륨 농도가 감소하는 경사형 음극/전해질(Gradient anode/electrolyte) 구조의 고체산화물 연료전지를 제조할 수 있으며, 상기 고체산화물 연료전지는 음극/전해질 계면에 가까운 전해질 구간만 국부적으로 전자 전도성(N-type)을 가지고 있어 역 전압 상황에서 음극/전해질 박리를 효과적으로 방지할 수 있고, 전해질 내부 중 일부만이 전자 전도성을 지니므로 누설 전류 또한 방지할 수 있다.

[0047] 즉, 소결 공정을 통해 세륨(cerium) 이온을 단층으로 이루어진 전해질층 내부로 확산시켜 전해질층 내부에 국부적으로 전자 전도성을 부여함으로써 종래기술과 같이 복잡한 제조공정을 요하는 다층 전해질 구조를 형성할 필요 없이 역 전압에 대한 내구성이 확보되고 누설전류 또한 방지할 수 있는 고체산화물 연료전지를 제조할 수 있다.

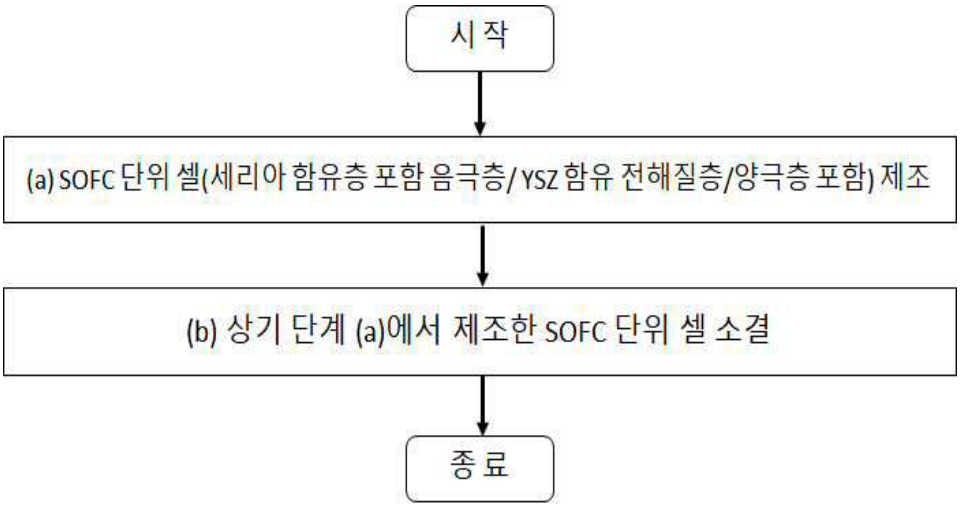
[0048] 이상, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예 에는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

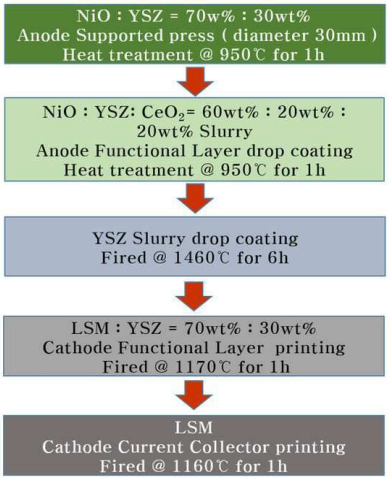
도면1



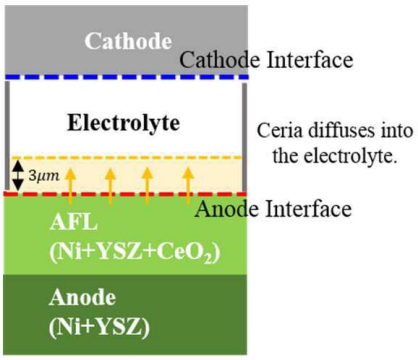
도면2



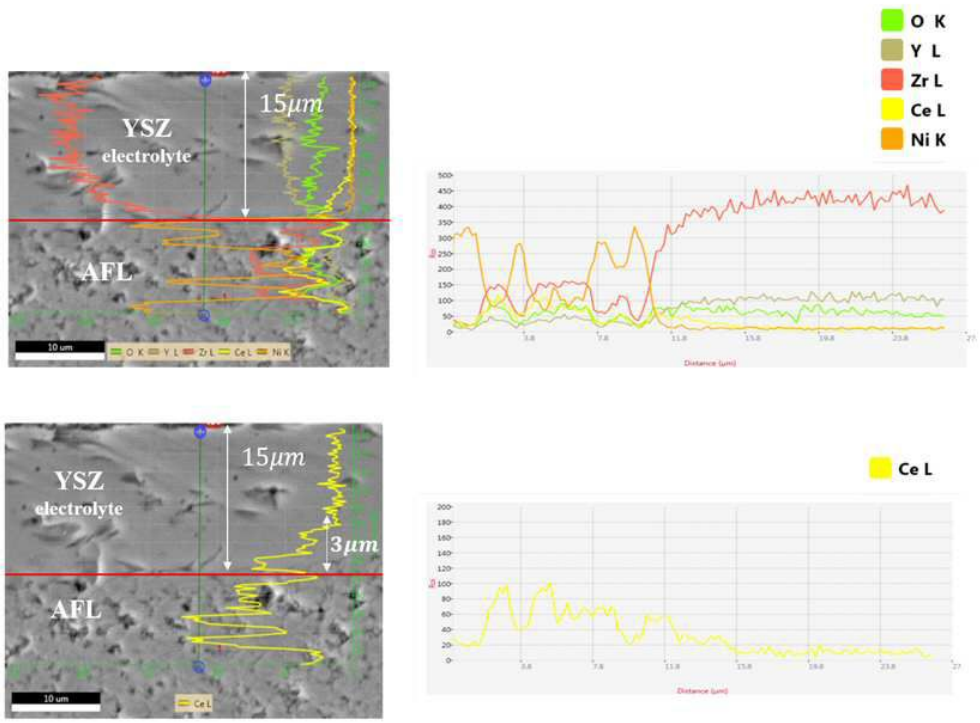
도면3


NiO : YSZ = 70w% : 30wt%
Anode Supported press (diameter 30mm)
Heat treatment @ 950℃ for 1h
NiO : YSZ: CeO2= 60wt% : 20wt% : 20wt% Slurry
Anode Functional Layer drop coating
Heat treatment @ 950℃ for 1h
YSZ Slurry drop coating
Fired @ 1460℃ for 6h
LSM : YSZ = 70wt% : 30wt%
Cathode Functional Layer printing
Fired @ 1170℃ for 1h
LSM
Cathode Current Collector printing
Fired @ 1160℃ for 1h

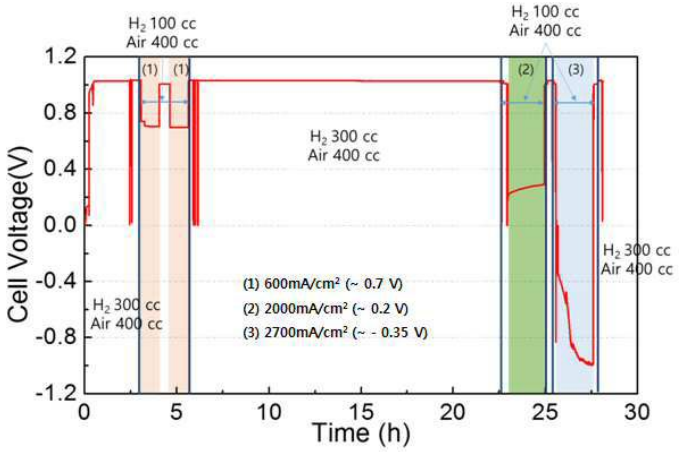
도면4


Cathode
Cathode Interface
Electrolyte
Ceria diffuses into the electrolyte.
3μm
Anode Interface
AFL
(Ni+YSZ+CeO2)
Anode
(Ni+YSZ)

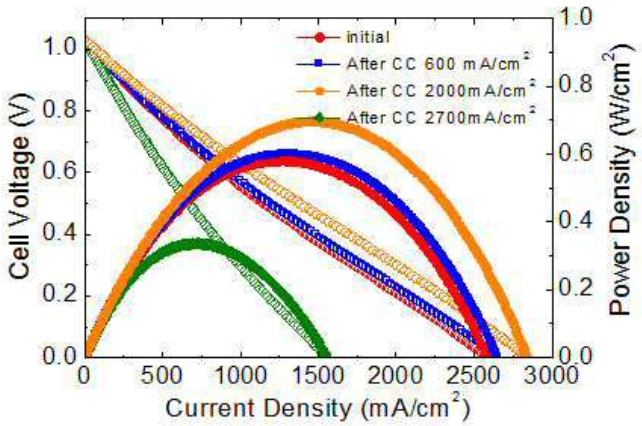
도면5


YSZ
electrolyte
15μm
AFL
10 um
O K
Y L
Zr L
Ce L
Ni K
YSZ
electrolyte
15μm
3μm
AFL
10 um
Ce L

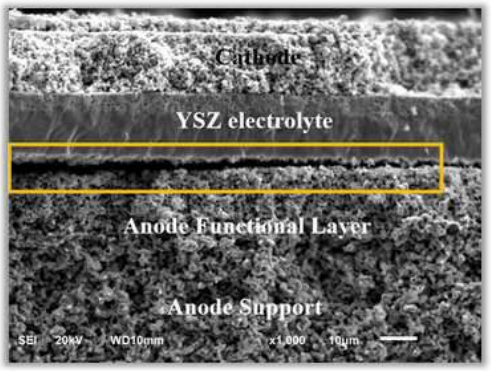
도면6a



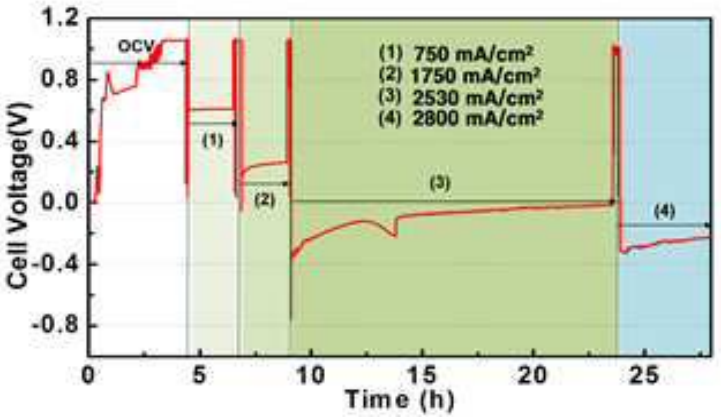
도면6b



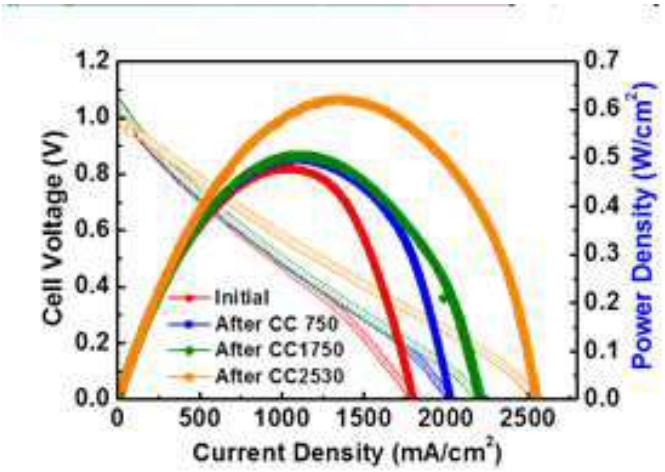
도면6c



도면7a



도면7b



도면7c

