



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0035679  
(43) 공개일자 2022년03월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 8/126 (2016.01) H01M 4/88 (2006.01)  
H01M 4/90 (2006.01) H01M 8/1213 (2016.01)  
H01M 8/1226 (2016.01) H01M 8/124 (2016.01)  
H01M 8/1253 (2016.01)

(52) CPC특허분류

H01M 8/126 (2013.01)  
H01M 4/8889 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0117714

(22) 출원일자 2020년09월14일

심사청구일자 2020년09월14일

(71) 출원인

창원대학교 산학협력단

경상남도 창원시 의창구 창원대학교 20(퇴촌동)

(72) 발명자

임형태

경상남도 창원시 성산구 원이대로 495, 218동  
1708호(반림동, 트리비아아파트)

김영제

경상남도 창원시 마산합포구 월영마을로 29, 208  
동 1001호(월영동, 월영2차동아아파트)

니아즈, 아티프 칸

경상남도 창원시 의창구 용지로285번길 40(  
사림동)

(74) 대리인

김정수

전체 청구항 수 : 총 7 항

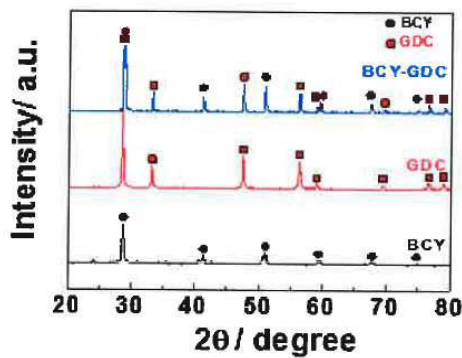
(54) 발명의 명칭 내구성이 향상된 혼합이온 전도체 전해질 포함 고체산화물 연료전지 및 그 제조방법

(57) 요약

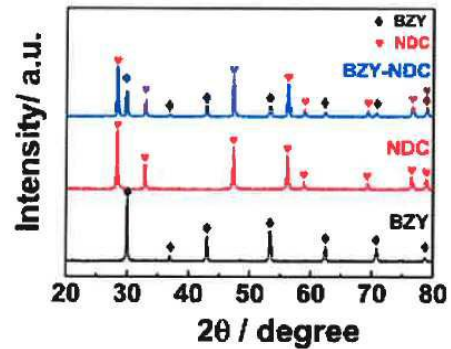
본 발명은 음극 지지층; 음극 기능층; 이트리아(yttria)가 도핑된 바륨 세레이트(barium cerates, BCY) 및 가돌리늄(Gd)이 도핑된 세리아(gadolinium-doped ceria, GDC)를 포함하는 BCY-GDC 전해질층; 이트리아가 도핑된 바륨지르코네이트(barium zirconate, BZY) 및 네오디뮴(Nd)이 도핑된 세리아(neodymium-doped ceria, NDC)를 포함

(뒷면에 계속)

대표도 - 도5



(a)



(b)

하는 BZY-NDC 전해질층; 및 양극 기능층;이 순차적으로 적층된, 내구성이 향상된 혼합이온 전도체 전해질 포함 고체산화물 연료전지 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지는, 음극 측에 접한 BCY-GDC층 및 양극 측에 접한 BZY-NDC층을 포함하는 이중층(bilayer) 구조의 혼합이온 전도체 전해질층을 구비함으로써, 혼합이온 전도체 전해질의 장점(연료회색 및 고온열화 방지)을 그대로 유지할 뿐만 아니라, 역전압 운전 조건에서도 전극과 전해질 간의 박리가 일어나지 않는 고내구성 혼합이온 전도체 전해질 연료전지를 구현할 수 있다.

(52) CPC특허분류

**H01M 4/9025** (2013.01)

**H01M 8/1213** (2013.01)

**H01M 8/1226** (2013.01)

**H01M 8/1253** (2013.01)

**H01M 2008/1293** (2013.01)

**H01M 2300/0094** (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                               |
|-------------|-------------------------------|
| 과제고유번호      | 1415168245                    |
| 과제번호        | 20163030031850                |
| 부처명         | 산업통상자원부                       |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국산업기술평가관리원                   |
| 연구사업명       | 에너지기술개발사업                     |
| 연구과제명       | 분산 발전용 고 신뢰성 SOFC 스택 제조 기술 개발 |
| 기 여 율       | 40/100                        |
| 과제수행기관명     | (주)미코                         |
| 연구기간        | 2020.06.01 ~ 2020.09.30       |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                                      |
|-------------|--------------------------------------|
| 과제고유번호      | 1711105947                           |
| 과제번호        | 2017M1A2A2045018                     |
| 부처명         | 과학기술정보통신부                            |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                               |
| 연구사업명       | 기후변화대응기술개발사업                         |
| 연구과제명       | SOFC 스택 디자인 최적화를 위한 in-situ 진단 기술 개발 |
| 기 여 율       | 30/100                               |
| 과제수행기관명     | 창원대학교 산학협력단                          |
| 연구기간        | 2020.01.01 ~ 2020.12.31              |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                                                   |
|-------------|---------------------------------------------------|
| 과제고유번호      | 1415168303                                        |
| 과제번호        | 20173010140890                                    |
| 부처명         | 산업통상자원부                                           |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국산업기술평가관리원                                       |
| 연구사업명       | 에너지기술개발사업                                         |
| 연구과제명       | 풍력에너지 잉여전력 활용을 위한 500kW급 하이브리드 수소변환 및 발전시스템 기술 개발 |
| 기 여 율       | 30/100                                            |
| 과제수행기관명     | (주)지필로스                                           |
| 연구기간        | 2020.03.01 ~ 2020.11.30                           |

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

음극 지지층;

음극 기능층;

이트리아(yttria)가 도핑된 바륨 세레이트(barium cerates, BCY) 및 가돌리늄(Gd)이 도핑된 세리아(gadolinium-doped ceria, GDC)를 포함하는 BCY-GDC 전해질층;

이트리아가 도핑된 바륨지르코네이트(barium zirconate, BZY) 및 네오디뮴(Nd)이 도핑된 세리아(neodymium-doped ceria, NDC)를 포함하는 BZY-NDC 전해질층; 및

양극 기능층;이 순차적으로 적층된 고체산화물 연료전지.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 음극 지지층은,

산화니켈(NiO) 및 이트륨(Y)과 이터븀(Yb)이 도핑된  $\text{BaCeO}_3\text{-BaZrO}_3$  고체혼합물(BZCYb)을 포함하는 혼합물로 형성시킨 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 음극 기능층은,

산화니켈(NiO) 및 BCY-GDC를 포함하는 혼합물로 형성시킨 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지.

#### 청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 양극 기능층은,

란탄-스트론튬-코발트-철 산화물(LSCF) 및 NDC를 포함하는 혼합물로 형성시킨 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지.

#### 청구항 5

(a) 음극 지지층을 형성시키는 단계;

(b) 상기 음극 지지층의 상면에 음극 기능층을 형성시키는 단계;

(c) 상기 음극 기능층의 상면에, 이트리아(yttria)가 도핑된 바륨 세레이트(barium cerates, BCY) 및 가돌리늄(Gd)이 도핑된 세리아(gadolinium-doped ceria, GDC)를 포함하는 혼합물을 이용하여 BCY-GDC 전해질층을 형성시키는 단계;

(d) 상기 BCY-GDC 전해질층의 상면에, 이트리아가 도핑된 바륨지르코네이트(barium zirconate, BZY) 및 네오디뮴(Nd)이 도핑된 세리아(neodymium-doped ceria, NDC)를 포함하는 혼합물을 이용하여 BZY-NDC 전해질층을 형성시켜 적층체를 제조하는 단계;

(e) 상기 적층체를 소결하는 단계; 및

(f) 상기 단계 (e)에서 소결한 적층체의 BZY-NDC 전해질층의 상면에 양극 기능층을 형성시키는 단계;를 포함하는 고체산화물 연료전지 제조방법.

## 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 단계 (e)에서 1450 내지 1550 °C의 온도에서 1 내지 10 시간 동안 소결하는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지 제조방법.

## 청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 고체산화물 연료전지 단위 셀을 복수 개 포함하는 고체산화물 연료전지 스택.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 고체산화물 연료전지 및 그 제조방법에 대한 것으로서, 보다 상세하게는, 역전압(negative cell voltage) 운전 조건 하에서도 전극과 전해질 간의 계면 박리가 일어나지 않는 내구성이 우수한 혼합이온 전도체 전해질 포함 고체산화물 연료전지 및 그 제조방법에 대한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 제3세대인 고체산화물 연료전지(SOFC)는 연료의 다양성 및 고효율과 같은 장 점을 가지고 있다. 최근 고온 고체산화물 연료전지의 가장 큰 문제점인 고온 열화를 방지할 수 있는 저온형 고체산화물 연료전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 저온형 고체산화물 연료전지 전해질은 크게 이온 전도체인 세리아계 전해질 [ $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-d}$  (GDC) 또는  $Nd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-d}$  (NDC)]과 프로톤(수소이온) 전도체인 페로프스카이트 산화물계 전해질[perovskite oxide,  $BaCe_{0.85}Y_{0.15}O_{3-d}$  (BCY) 또는  $BaZr_{0.85}Y_{0.15}O_{3-d}$  (BZY)]로 나눌 수 있다. GDC와 NDC는 저온에서 우수한 전도도를 나타내는 반면, 세리아의 환원 문제로 인한 누설 전류 발생, 개방회로 전압(OCV) 저하, 화학적 안정성 문제로 실제 스택 적용에 어려움을 겪고 있다. 프로톤 전도체의 경우, BCY는 수증기와 이산화탄소 분위기에서 화학적으로 불안정하며 BZY는 화학적 안정성이 우수한 반면 소결성이 떨어져 결정립계 저항 증가와 같은 문제를 가지고 있다.

[0004] 최근 이와 같은 단점을 상호 보완할 수 있는 산소이온 전도성 전해질과 프로톤 전도성 전해질을 결합한 혼합이온 전도체(co-ionic conductor) 전해질이 주목받고 있다. 두 가지 타입의 전해질을 복합체로 구성함으로써 세리아계의 화학적 안정성은 증대시키고 높은 OCV를 확보할 수 있을 뿐 아니라, 페로프스카이트 산화물계의 난소결성 문제를 해결할 수 있다. 또한, 산소이온과 수소이온을 모두 전달할 수 있기 때문에 연료전지 부산물 수증기가 연료극과 공기극 양쪽 모두에 형성되어 연료극에서의 연료 희석 문제를 해결할 수 있다(도 1).

[0005] 한편, 연료전지의 기전력은 단위 셀 하나 당 최대 1V 이기 때문에 원하는 출력을 얻기 위해서는 직렬로 여러 장의 셀을 스택킹(stack)하는 단계가 필요하다. 스택 내에서 하나의 셀이 큰 성능 편차를 보인다면 낮은 성능을 보이는 셀이 임계 전류 값 이상에서 역전압(negative cell voltage)으로 작동하여 산소분압이 증가하게 됨으로써 전극/전해질 박리로 이어져 스택 전체의 작동이 멈추게 된다(도 2). 따라서, 단위 셀을 개발할 때 이와 같은 작동 조건 및 환경을 충분히 고려해야 스택 적용 시 단위 셀의 내구성을 확보할 수 있다.

[0006] 앞서 언급한 혼합이온 전도체 전해질(BCY-GDC, BZY-NDC 등)의 경우, 역전압 작동 조건에서 셀 전압 강하가 크게 일어나는 불안정한 거동을 보이는 것으로 보고된 바 있다.

[0007] 따라서, 역전압 작동에 대비해 혼합이온 전도체 전해질 연료전지의 내구성을 확보하기 위해서는 새로운 전해질 디자인이 요구된다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 국제공개특허 WO 2010-078356 (공개일: 2005.03.17)

(특허문헌 0002) 한국 공개특허 제10-2015-0081928호 (공개일: 2015.07.15)

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0009] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 역전압 운전 조건에서 음극/전해질 간의 박리 양극/전해질 간의 박리 모두를 효과적으로 방지할 수 있는 새로운 구조의 혼합이온 전도체 전해질층 포함 저온형 고체산화물 연료전지 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0010] 고체산화물 연료전지가 역전압 운전 조건에서 안정적으로 성능을 유지하기 위해서는 전해질 내부의 산소/수소 분압의 역제가 필요하고 이를 위해서는 전극과 인접한 전해질 영역에서 높은 전자전도성이 요구된다.

[0011] 특히, 혼합이온 전도체 전해질의 경우에는 수소이온과 산소이온 모두 이동하므로 양극과 인접한 전해질 영역과 음극과 인접한 전해질 영역 모두 높은 전자 전도성이 요구되는데, 종래의 혼합이온 전도체 전해질 포함 SOFC 셀은 특정 조성의 혼합이온 전도체(BCY-GDC, BZY-NDC 등)만으로 이루어진 단일층을 전해질로 포함함에 따라 역전압 운전 조건에서 양극 또는 음극과 전해질 간의 박리가 발생해 SOFC 셀 스택의 내구성에 악영향을 미칠 수 있다.

[0012] 즉, BCY-GDC 단일층 전해질 포함 SOFC 셀의 경우, 음극과 인접한 전해질 영역에서는 높은 N-type 전자 및 이온 혼합 전도성이 존재하지만 양극과 인접한 전해질 영역의 전자 전도성이 부족하여(순수 이온 전도성에 의해) 양극/전해질 계면의 박리가 일어날 수 있다. 반면에, BZY-NDC 단일층 전해질 포함 SOFC 셀의 경우에는 양극과 인접한 전해질 영역에서는 높은 P-type 전자 및 이온 혼합 전도성이 존재하지만 음극과 인접한 전해질 영역의 전자 전도성이 부족하여 음극/전해질 계면의 박리가 일어날 수 있다.

[0013] 이에, 본 발명은 혼합이온 전도체 전해질층이 이중층(bilayer) 구조로 이루어지되, 상기 이중층 중에서 양극 측에 접하는 전해질층은 양극에 가까운 전해질 영역에 높은 전자전도성을 가지는 혼합이온 전도체로 이루어지고, 음극 측에 접하는 전해질층은 음극에 가까운 전해질 영역에서 높은 전자전도성을 가지는 혼합이온 전도체로 이루어짐으로써, 역전압 운전 조건 하에서도 양극/전해질 계면 및 음극/전해질 계면 모두에서 박리를 방지할 수 있는 저온형 혼합이온 전도체 고체산화물 연료전지를 제공하고자 한다.

[0014] 구체적으로, 전술한 기술적 과제를 달성하기 위해, 본 발명은 음극 지지층; 음극 기능층; 이트리아(yttria)가 도핑된 바륨 세레이트(barium cerates, BCY) 및 가돌리늄(Gd)이 도핑된 세리아(gadolinium-doped ceria, GDC)를 포함하는 BCY-GDC 전해질층; 이트리아가 도핑된 바륨지르코네이트(barium zirconate, BZY) 및 네오디뮴(Nd)이 도핑된 세리아(neodymium-doped ceria, NDC)를 포함하는 BZY-NDC 전해질층; 및 양극 기능층;이 순차적으로 적층된 고체산화물 연료전지를 제공한다.

[0015] 상기 BCY-GDC 전해질층 및 BZY-NDC 전해질층으로 구성되는 이중층(bilayer) 구조의 전해질층 중에서, 음극 쪽에 인접한 BCY-GDC 전해질층은 낮은 산소분압에 의해 세리아가 환원함으로써 N-type의 전자 전도성이 증가하고, 양극 쪽에 인접한 BZY-NDC 전해질층은 높은 산소 분압에 의해 산소 공공이 일부 산소로 채워짐으로써 P-type 전도성이 증가하게 된다. 결과적으로, 양극과 음극 계면에 인접한 전해질 영역에서 모두 전자 전도성을 확보할 수 있게 되고, 중간 영역은 전자 전도성이 매우 낮기 때문에 누설 전류는 방지할 수 있게 된다. 이러한 이중층 구조로 역전압 운전에서도 박리가 일어나지 않는 고내구성 혼합이온 전도체 전해질 연료전지를 구현할 수 있다.

[0016] 한편, 상기 음극 지지층은, 산화니켈(NiO) 및 이트륨(Y)과 이터븀(Yb)이 도핑된  $\text{BaCeO}_3\text{-BaZrO}_3$  고체혼합물(BZCYYb)을 포함하는 혼합물로 이루어질 수 있다.

[0017] 또한, 상기 음극 기능층은, 산화니켈(NiO) 및 BCY-GDC를 포함하는 혼합물로 이루어질 수 있다.

[0018] 음극 지지층 및 음극 기능층의 산화니켈(NiO)은 연료전지 작동 시에는 수소에 의해 니켈(Ni)로 환원된다.

[0019] 또한, 상기 양극 기능층은, 란탄-스트론튬-코발트-철 산화물(LSCF) 및 NDC를 포함하는 혼합물로 이루어질 수 있다.

[0020] 그리고, 본 발명은 발명의 다른 측면에서, 상기 고체산화물 연료전지의 제조방법으로서, (a) 음극 지지층을 형

성시키는 단계; (b) 상기 음극 지지층의 상면에 음극 기능층을 형성시키는 단계; (c) 상기 음극 기능층의 상면에, 이트리아(yttria)가 도핑된 바륨 세레이트(barium cerates, BCY) 및 가돌리늄(Gd)이 도핑된 세리아(gadolinium-doped ceria, GDC)를 포함하는 혼합물을 이용하여 BCY-GDC 전해질층을 형성시키는 단계; (d) 상기 BCY-GDC 전해질층의 상면에, 이트리아가 도핑된 바륨지르코네이트(barium zirconate, BZY) 및 네오디뮴(Nd)이 도핑된 세리아(neodymium-doped ceria, NDC)를 포함하는 혼합물을 이용하여 BZY-NDC 전해질층을 형성시켜 적층체를 제조하는 단계; (e) 상기 적층체를 1450 내지 1550 °C의 온도에서 1 내지 10 시간 동안 소결하는 단계; 및 (f) 상기 단계 (e)에서 소결한 적층체의 BZY-NDC 전해질층의 상면에 양극 기능층을 형성시키는 단계;를 포함하는 고체산화물 연료전지 제조방법을 제공한다.

[0021] 나아가, 본 발명은 발명의 또 다른 측면에서, 상기 고체산화물 연료전지로 이루어진 단위 셀을 복수 개 포함하는 고체산화물 연료전지 스택을 제공한다.

### 발명의 효과

[0022] 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지는, 음극 측에 접한 BCY-GDC층 및 양극 측에 접한 BZY-NDC층을 포함하는 이중층(bilayer) 구조의 혼합이온 전도체 전해질층을 구비함으로써, 혼합이온 전도체 전해질의 장점(연료회색 및 고온열화 방지)을 그대로 유지할 뿐만 아니라, 역전압 운전 조건에서도 양극/전해질 계면과 음극/전해질 계면에 서 박리가 일어나지 않는 고내구성 혼합이온 전도체 전해질 연료전지를 구현할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 종래 기술에 따른 단일층으로 이루어진 혼합이온 전도체 전해질을 가지는 SOFC 셀의 단면 모식도이다.

도 2는 정상 셀 스택과 불량 셀이 포함된 셀 스택 각각에 대한 I-V(전류-전압) 그래프이다.

도 3는 본 발명에 따른 각 층이 서로 다른 조성의 혼합이온 전도체 전해질로 이루어진 이중층(bilayer) 구조의 혼합이온 전도체 전해질을 포함하는 SOFC 셀의 단면 모식도이다.

도 4는 본원 실시예에서 혼합이온 전도체 전해질을 포함하는 고체산화물 연료전지를 제조하는 과정의 각 단계를 나타낸 흐름도이다.

도 5(a) 및 도 5(b)는 본원 실시예에서 제조된 SOFC 셀의 혼합이온 전도체 전해질 이중층 중 BCY-GDC 전해질층 및 BZY-NDC 전해질층 각각에 대한 XRD 분석 결과이다.

도 6은 본원 실시예에서 제조된 SOFC 셀의 혼합이온 전도체 전해질 이중층 단면에 대한 SEM/EDS 분석 결과이다.

도 7(a)는 본원 실시예에서 제조된 SOFC 셀의 전압을 개방회로 상태에서 측정할 결과이고, 도 7(b)는 본원 실시예에서 제조된 SOFC 셀에 대한 (+) 전압 정전류 테스트 결과이며, 도 7(c)는 본원 실시예에서 제조된 SOFC 셀에 대한 (-) 전압 정전류 테스트 결과이다.

도 8(a)는 전해질로서 BCY-GDC 단일층을 포함하는 SOFC 셀에 대한 정전류 테스트 결과이고, 도 8(b)는 전해질로서 BZY-NDC 단일층을 포함하는 SOFC 셀에 대한 정전류 테스트 결과이다.

도 9는 본원 실시예에서 제조된 SOFC 셀을 포함하는 스택을 ~ 90시간 구동시킨 후의 셀 단면 미세구조를 보여주는 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 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.

[0025] 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 실시예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0026] 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.

[0027] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세히 설명하도록 한다.

## [0028] <실시예>

[0029] 도 4에 도시한 바와 같이 아래 (1) 내지 (6)의 단계를 순차적으로 실시해 도 3에 도시된 단면 모식도를 가지는 혼합이온 전도체(co-ionic conductor) 전해질 SOFC 단위 셀을 제조하였다.

[0030] (1) 65 wt% NiO와 35 wt% BZCYYb ( $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ )로 구성된 혼합 파우더를 die-press 한 후 900℃에서 1시간 열처리하여 음극지지층 (AS)을 제조하였다.

[0031] (2) 음극 기능층 (AFL) 제조를 위해서 NiO와 BCY(65 wt%)-GDC(35 wt%)를 각각 60 wt% : 40 wt% 비율로 혼합하였으며 입자 미세화를 위해 유성볼밀을 이용하여 추가 분쇄 공정을 실시하였다.

[0032] (3) 분쇄 후 부탄올 용매를 이용하여 슬러리로 제조하였으며 앞서 제조한 AS 층에 drop 코팅하여 950℃에서 1시간 열처리하였다.

[0033] (4) 열처리된 AS/AFL substrate에 BCY(65 wt%)-GDC(35 wt%) 슬러리를 drop 코팅하여 1000℃에서 1시간 동안 열처리하였다.

[0034] (5) 열처리된 BCY-GDC 층 위에 BZY(25 wt%)-NDC(75 wt%) 슬러리를 drop 코팅하여 1550℃에서 4시간 동안 소결하였다.

[0035] (6) LSCF ( $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ )와 NDC를 각각 60 wt% : 40 wt% 비율로 혼합한 양극 기능층 (CFL)을 코팅한 후 950℃에서 2시간 동안 열처리하였다.

## [0036] <실험예>

### [0037] 1. 혼합이온 전도체(co-ionic conductor) 전해질의 상(phase)/미세구조/원소 분석

[0038] 상기 실시예에서 제조된 단위 셀에 대해 XRD 분석을 실시한 결과, 도 5에 도시한 바와 같이 이중층 전해질을 이루는 두 전해질(BCY-GDC 및 BZY-NDC) 모두 이차상(secondary phase) 없이 복합체가 형성되었음이 확인되었다.

[0039] 도 6은 이중층 전해질 단면의 SEM/EDS 분석 결과로서, 양극(cathode) 계면에서부터 약 10 $\mu\text{m}$ 까지 높은 Zr 농도가 관찰되었고(BZY-NDC 영역), 그 이후 영역에서는 Zr 농도가 급감하는 것을 볼 수 있다(BCY-GDC 영역).

### [0040] 2. 역전압 내구성 테스트

[0041] 상기 실시예에서 제조된 이중층 구조 전해질 기반 연료전지 개방회로 전압은 1.0 ~ 1.1 V의 정상적인 값을 나타냈다(도 7(a)).

[0042] 역전압 작동 하에서의 내구성을 확인하기 위해 (+) 전압 (~ 0.2 V, 227 mA/cm<sup>2</sup>) 테스트를 3 ~ 4 시간 진행한 후 (도 7(b)), (-) 전압 테스트를 -0.05 V, (227 mA/cm<sup>2</sup>), -0.05 V, (227 mA/cm<sup>2</sup>), -0.05 V, (227 mA/cm<sup>2</sup>) 순으로 단계적으로 진행하였다(도 7(c)). BCY-GDC 단일층 셀 테스트 결과(도 8(a))와 BZY-NDC 단일층 셀(도 8(b)) 테스트 결과와는 달리 본원 실시예에서 제조한 이중층 전해질 셀은 역전압 조건에서도 안정한 전압값을 유지하는 것을 확인할 수 있다.

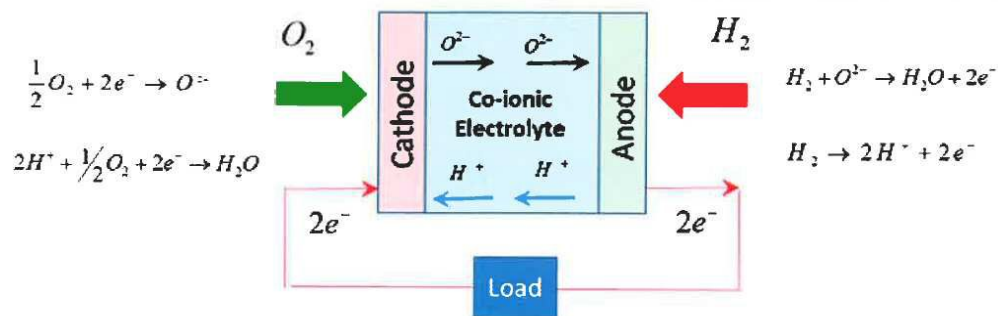
[0043] 또한, 사후 분석결과 양극/전해질 계면과 음극/전해질 계면 모두 어떠한 물리적 손상(박리)도 관찰되지 않았다(도 9).

[0044] 상기한 결과들을 종합해보면, 이중층 구조의 혼합이온 전도체 전해질은 혼합이온 전도체 기반 연료전지의 전극 박리 방지에 매우 효과적인 셀 디자인임을 알 수 있다.

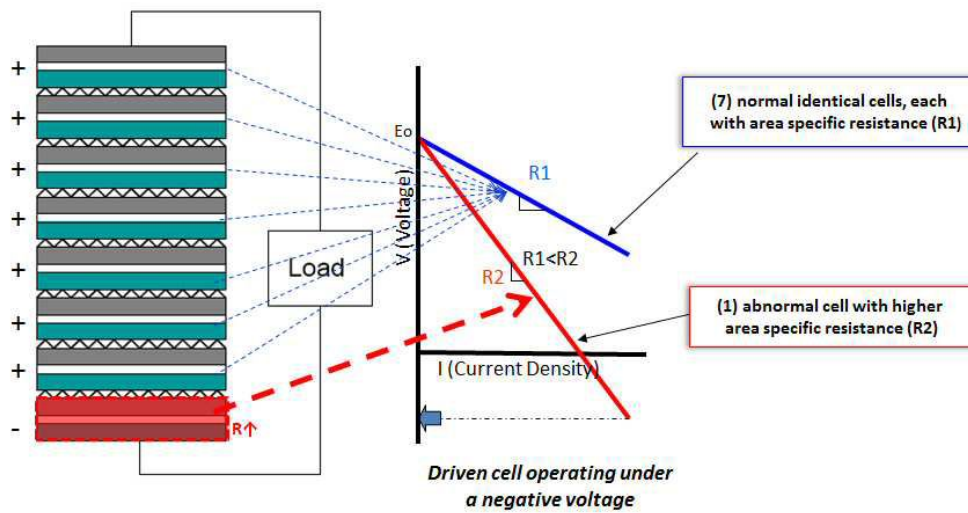
[0045] 이상, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예에는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

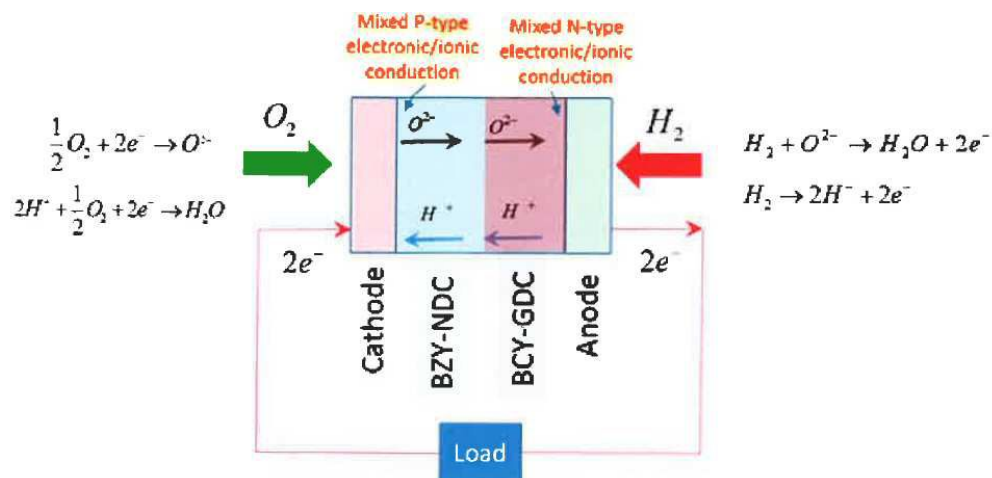
도면1



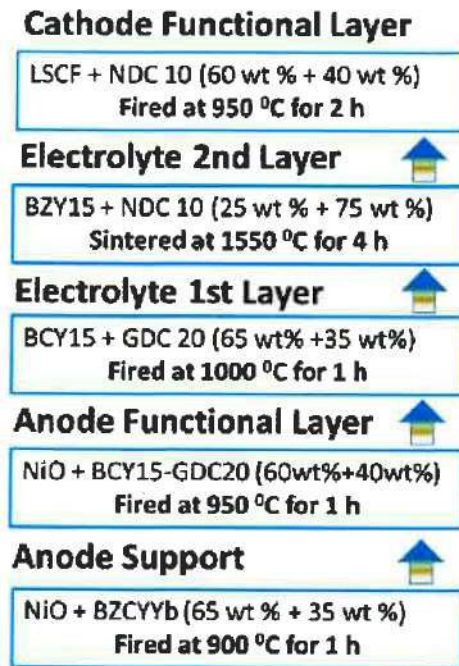
도면2



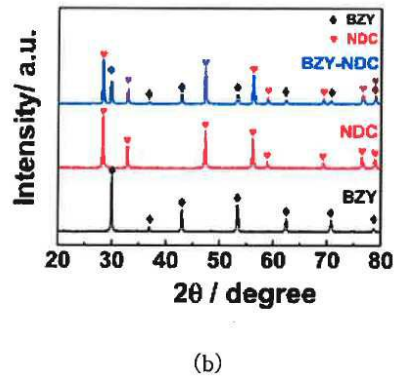
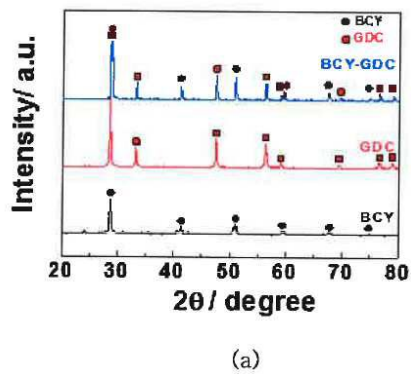
도면3



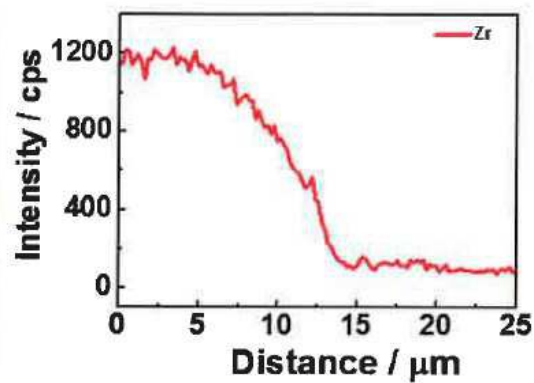
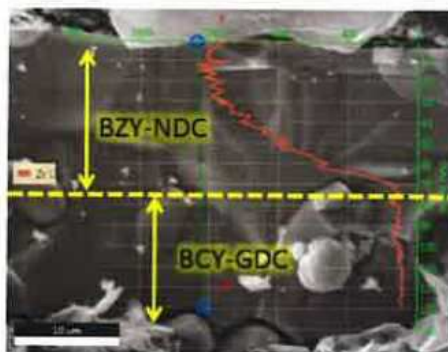
도면4



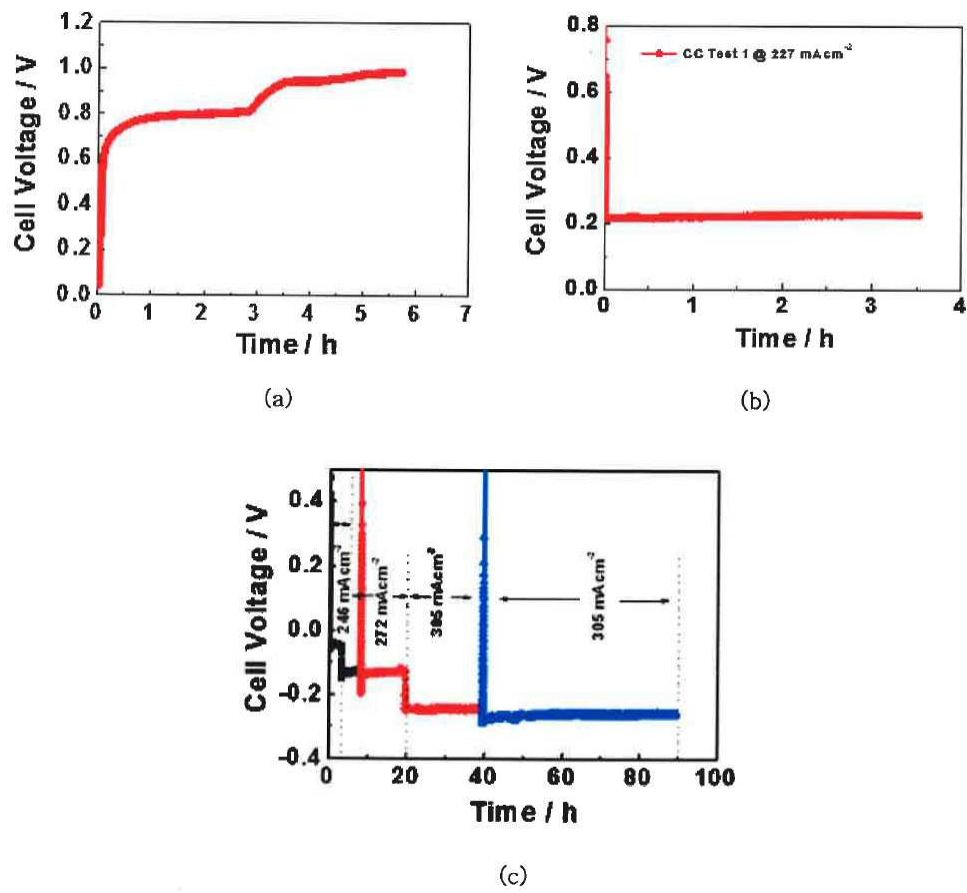
도면5



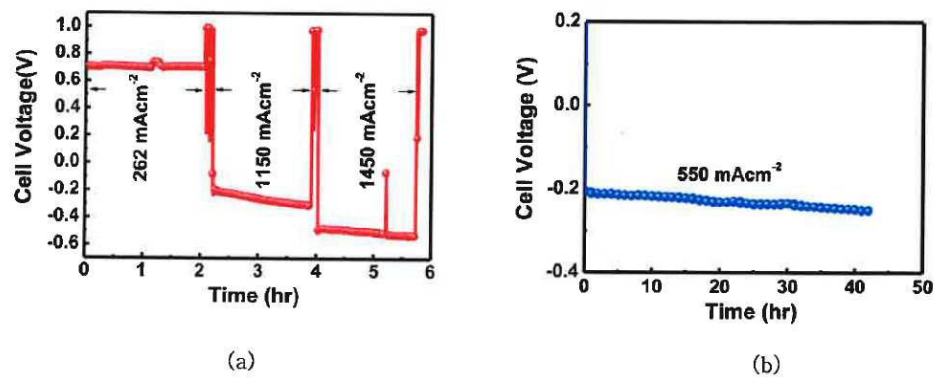
도면6



도면7



도면8



도면9

