

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2017년 10월 26일 (26.10.2017) WIPO | PCT

WO 2017/183748 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 8/1253 (2016.01) H01M 8/04746 (2016.01)
H01M 8/1213 (2016.01) H01M 8/0252 (2016.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2016/004189

(22) 국제출원일: 2016년 4월 22일 (22.04.2016)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0048581 2016년 4월 21일 (21.04.2016) KR

(71) 출원인: 한국에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) [KR/KR]; 34129 대전시 유성구 가정로 152 (장동), Daejeon (KR).

(72) 발명자: 임택형 (LIM, Tak-hyoung); 34140 대전시 유성구 어은로 57, 116동 705호 (어은동, 한빛아파트), Daejeon (KR). 송락현 (SONG, Rak-hyun); 06285 서울시 강남구 영동대로 220, 6동 803호 (대치동, 쌍용아파트, Seoul (KR). 박석주 (PARK, Seok-joo); 35201 대전시 서

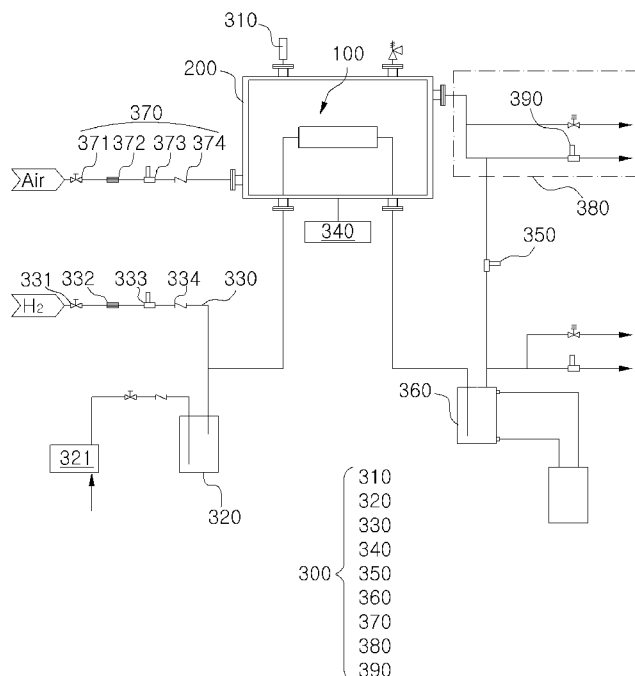
구 만년로 25, 109동 303호 (만년동, 강변아파트), Daejeon (KR). 이승복 (LEE, Seung-bok); 35249 대전시 서구 둔산남로 127, 101동 502호 (둔산동, 목련아파트), Daejeon (KR). 이종원 (LEE, Jong-won); 34140 대전시 유성구 어은로 57, 129동 406호 (어은동, 한빛아파트), Daejeon (KR). 유성빈 (YU, Seong-bin); 16850 경기도 용인시 수지구 성북2로 86, 107동 304호 (성북동, 엘지빌리지1차), Gyeonggi-do (KR). 이승호 (LEE, Seung-ho); 38178 경상북도 경주시 건천읍 작원1길 38-7, Gyeongsangbuk-do (KR).

(74) 대리인: 노경규 (NOH, Kyong-kyu); 06656 서울시 서초구 반포대로23길14 (서초동, 매강빌딩 4층) (에이치앤에이치국제특허법률사무소), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,

(54) Title: PRESSURIZED OPERATION SYSTEM USING TUBULAR SOFC

(54) 발명의 명칭: 원통형 SOFC를 이용한 가압운전 시스템



(57) Abstract: The present invention relates to a pressurized operation system using a tubular SOFC comprising: a tubular SOFC unit comprising a tubular support in which an electrolyte layer including ScSZ is formed; and a pressure chamber having the tubular SOFC unit embedded therein. As such, the system can be smoothly operated at a relatively low temperature, the stability of the entire system can be improved by inhibiting a high-temperature reaction, and further the tubular SOFC unit can easily be sealed as a unit cell of a fuel cell.

[다음 쪽 계속]



WO 2017/183748 A1

MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명은 ScSZ를 포함하는 전해질층이 형성된 원통형의 지지체를 포함하는 원통형 SOFC 유닛과, 원통형 SOFC 유닛이 내장되는 가압챔버를 포함하는 구조로부터, 비교적 낮은 온도에서도 원활한 가동이 가능하고, 고온 반응을 억제하여 시스템 전체의 안정성을 높일 수 있음은 물론, 연료전지의 단위 셀로서 원통형 SOFC 유닛의 밀봉이 용이하게 이루어질 수 있도록 하는 원통형 SOFC를 이용한 가압운전 시스템에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 원통형 SOFC를 이용한 가압운전 시스템 기술분야

- [1] 본 발명은 원통형 SOFC를 이용한 가압운전 시스템에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 가압 운전 방식의 SOFC 시스템에 적용 가능한 원통형 SOFC를 이용한 가압운전 시스템에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 본 출원인이 기출원한 특허출원 제10-2015-61463호의 "튜브셀 기반의 가압형 공전해 모듈"(이하 '선행기술')에서는 연료전지 셀을 튜브형 셀 구조로 하여 전해질로 YSZ를 사용하였다.

- [3] 그러나, YSZ는 고온에서 안정적으로 작동하지만 이온 전도도(ion conductivity)가 낮아 650°C 내외의 비교적 낮은 온도에서는 가동이 되지 않는 문제점이 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [4] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 개선하기 위하여 발명된 것으로, 비교적 낮은 온도에서도 원활한 가동이 가능한 원통형 SOFC를 이용한 가압운전 시스템을 제공하기 위한 것이다.
- [5] 그리고, 본 발명은 고온 반응을 억제하여 시스템 전체의 안정성을 높일 수 있도록 하는 원통형 SOFC를 이용한 가압운전 시스템을 제공하기 위한 것이다.
- [6] 또한, 본 발명은 연료전지의 단위 셀로서 원통형 SOFC유닛의 밀봉이 용이하게 이루어질 수 있도록 하는 원통형 SOFC를 이용한 가압운전 시스템을 제공하기 위한 것이다.

과제 해결 수단

- [7] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 ScSZ(Scandia-Stabilized Zirconia)를 포함하는 전해질층(electrolyte layer)이 형성된 원통형의 지지체를 포함하는 원통형 SOFC유닛(tubular SOFC unit); 및 상기 원통형 SOFC유닛이 내장되는 가압챔버를 포함하며, 상기 원통형 SOFC유닛의 출력은 상기 가압챔버 내의 압력 증가에 비례하여 증대되는 것을 특징으로 하는 원통형 SOFC를 이용한 가압운전 시스템을 제공할 수 있다.
- [8] 여기서, 상기 원통형 SOFC유닛은, 상기 지지체의 표면에 형성된 연료극층(anode layer)과, 상기 연료극층의 표면에 형성된 상기 전해질층과, 상기 전해질층의 표면에 형성된 GDC 버퍼층(Gadolinium-Doped Ceria buffer layer)과, 상기 GDC 버퍼층의 표면에 형성된 공기극층(cathode layer)을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [9] 이때, 상기 연료극층은 상기 지지체의 표면에 제1 두께로 형성되며, 상기

전해질층은 상기 연료극층의 표면에 상기 제1 두께보다 얇은 제2 두께로 형성되고, 상기 GDC 버퍼층은 상기 공기극층과 상기 전해질층 사이에 상기 제2 두께보다 얇은 제3 두께로 형성되며, 상기 공기극층은 상기 GDC 버퍼층의 표면에 상기 제1 두께보다 두꺼운 제4 두께로 형성되는 것을 특징으로 한다.

[10] 그리고, 상기 제1 두께는, 8 내지 13 μm 인 것을 특징으로 한다.

[11] 그리고, 상기 제2 두께는, 4 내지 8 μm 인 것을 특징으로 한다.

[12] 그리고, 상기 제3 두께는, 1 내지 4 μm 인 것을 특징으로 한다.

[13] 또한, 상기 제4 두께는, 13 내지 18 μm 인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[14] 상기와 같은 구성의 본 발명에 따르면, 다음과 같은 효과를 도모할 수 있다.

[15] 우선, 본 발명은 ScSZ를 포함하는 전해질층이 형성된 원통형의 지지체를 포함하는 원통형 SOFC유닛과, 원통형 SOFC유닛이 내장되는 가압챔버를 포함하는 구조로부터, 비교적 낮은 온도인 650°C 내외에서도 작동이 가능하도록 함으로써, 효율을 높일 수 있을 것이다.

[16] 특히, 본 발명은 전해질층과 공기극층 사이에 GDC 버퍼층을 형성함으로써, 고온 반응을 억제하여 시스템 전체의 안정성을 높일 수 있게 된다.

[17] 따라서, 본 발명은 ScSZ를 사용하여 저온에서 가동 효율을 높일 수 있게 되므로, 기존의 SOFC에서 YSZ를 사용함으로 인한 고온 상태에서의 밀봉 문제 해결이 가능하게 되므로, 연료전지의 단위 셀로서 원통형 SOFC유닛의 밀봉이 용이하게 이루어질 수 있게 될 것이다.

도면의 간단한 설명

[18] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 원통형 SOFC를 이용한 가압운전 시스템의 전체적인 구조를 나타낸 개념도

[19] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 원통형 SOFC를 이용한 가압운전 시스템의 주요부인 원통형 SOFC유닛의 외관 및 층상 구조를 나타낸 개념도

[20] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 원통형 SOFC를 이용한 가압운전 시스템의 압력에 따른 OCV값의 변화를 나타낸 그래프

[21] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 원통형 SOFC를 이용한 가압운전 시스템의 주요부인 원통형 SOFC유닛 중 전해질층의 전류-전압 곡선 측정 결과를 기존의 YSZ셀과 비교한 그래프

[22] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 원통형 SOFC를 이용한 가압운전 시스템의 시간에 따른 압력 증가 변화를 나타낸 그래프

[23] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 원통형 SOFC를 이용한 가압운전 시스템의 주요부인 원통형 SOFC유닛 내부와 가압챔버 내부의 압력차 거동을 시간 변화에 따라 나타낸 그래프

[24] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 원통형 SOFC를 이용한 가압운전 시스템의 압력 변화에 따른 전류-전압 곡선의 거동에 따른 성능 증가 상태를 나타낸

그래프

- [25] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 원통형 SOFC를 이용한 가압운전 시스템의 주요부인 원통형 SOFC유닛의 연결 구조를 모식적으로 나타낸 개념도

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [26] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되는 실시예를 참조하면 명확해질 것이다.
- [27] 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예로 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이다.
- [28] 본 명세서에서 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다.
- [29] 그리고 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [30] 따라서, 몇몇 실시예에서, 잘 알려진 구성 요소, 잘 알려진 동작 및 잘 알려진 기술들은 본 발명이 모호하게 해석되는 것을 피하기 위하여 구체적으로 설명되지 않는다.
- [31] 또한, 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭하고, 본 명세서에서 사용된(언급된) 용어들은 실시예를 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [32] 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함하며, '포함(또는, 구비)한다'로 언급된 구성 요소 및 동작은 하나 이상의 다른 구성요소 및 동작의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [33] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다.
- [34] 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 정의되어 있지 않은 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [35] 이하, 첨부된 도면을 참고로 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명한다.
- [36] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 원통형 SOFC를 이용한 가압운전 시스템의 전체적인 구조를 나타낸 개념도이며, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 원통형 SOFC를 이용한 가압운전 시스템의 주요부인 원통형 SOFC유닛(100)의 외관 및 층상 구조를 나타낸 개념도이고, 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 원통형 SOFC를 이용한 가압운전 시스템의 압력에 따른 OCV(Open Circuit Voltage)값의 변화를 나타낸 그래프이다.
- [37] 본 발명은 도 1 및 도 2와 같이, ScSZ(Scandia-Stabilized Zirconia)를 포함하는 전해질층(130)(electrolyte layer)이 형성된 원통형의 지지체(110)를 포함하는 원통형 SOFC유닛(100)(tubular SOFC unit)와, 원통형 SOFC유닛(100)이 내장되는 가압챔버(200)를 포함하는 구조임을 파악할 수 있다.

- [38] 이러한 원통형 SOFC유닛(100)의 출력은 도 3을 참조하면, 가압챔버(200) 내의 압력 증가에 비례하여 증대되는 것을 알 수 있다.
- [39] 따라서, 본 발명은 비교적 낮은 온도인 650°C 내외에서도 작동이 가능하도록 함으로써, 효율을 높일 수 있을 것이다.
- [40] 특히, 본 발명은 전해질층과 공기극층 사이에 GDC 버퍼층을 형성함으로써, 고온 반응을 억제하여 시스템 전체의 안정성을 높일 수 있게 된다.
- [41] 따라서, 본 발명은 연료전지의 단위 셀로서 원통형 SOFC유닛의 밀봉이 용이하게 이루어질 수 있게 될 것이다.
- [42] 본 발명은 상기와 같은 실시예의 적용이 가능하며, 다음과 같은 다양한 실시예의 적용 또한 가능함은 물론이다.
- [43] 본 발명은 도 1과 같이 가압챔버(200)와 연결되며 원통형 SOFC유닛(100)을 가압하는 가압 유닛(300)을 더 포함할 수 있다.
- [44] 다시말해, 원통형 SOFC유닛(100)의 출력은 가압 유닛(300)에 의한 가압챔버(200) 내의 압력 증가에 비례하여 증대되는 것이다.
- [45] 이러한 가압 유닛(300)은, 가압챔버(200)의 일측에 구비되어 가압챔버(200) 내부의 급격한 압력 상승시 가압챔버(200)의 내부 압력을 일시 강하시키는 파열판(310)(rupture disk)을 포함할 수 있다.
- [46] 그리고, 가압 유닛(300)은, 수소, 질소, 이산화탄소로 이루어진 연료가스와 혼합하여 가압챔버(200) 내로 보내져야 할, HPLC(321)(High Performance Liquid Chromatography)로부터 공급받은 물을 기화시키는 기화기(320)(vaporizer)를 포함할 수 있다.
- [47] 그리고, 가압 유닛(300)은, 수소를 기화기(320)로부터 배출되는 기화된 물과 혼합되게 하는 혼합 유로를 형성하는 혼합배관(330)을 포함할 수 있다.
- [48] 전술한 혼합배관(330)에는 수소 공급원(H₂)으로부터 순차적으로 밸브(331), 필터(332), 반응기체 MFC(333)(Mass Flow Controller), 체크밸브(334)가 배치될 수 있다.
- [49] 여기서, 반응기체 MFC(333)는 유체의 흐름을 조절하는 장치로, 수소의 흐름을 조절하는 역할을 수행하게 된다.
- [50] 그리고, 가압 유닛(300)은, 가압챔버(200)의 일측에 구비되어 가압챔버(200) 내부를 가열시키는 히터(340)를 포함할 수 있다.
- [51] 그리고, 가압 유닛(300)은, 가압챔버(200)와 연결되어 가압챔버(200)와 원통형 SOFC유닛(100) 내부의 압력차를 전기적인 신호로 컨트롤러(이하 미도시)에 전송하는 차압 전송기(350)를 포함할 수 있다.
- [52] 그리고, 가압 유닛(300)은, 가압챔버(200) 및 차압 전송기(350)와 연결되어 가압챔버(200)와 원통형 SOFC유닛(100) 각각의 내부 부피를 동일하게 만드는 버퍼챔버(360)(buffer chamber)를 포함할 수 있다.
- [53] 그리고, 가압 유닛(300)은, 반응용 에어가 가압챔버(200)로 공급되게 가압챔버(200)의 일측과 연결시키는 에어 공급관부(370)를 포함할 수 있다.

- [54] 에어 공급관부(370)에는 에어 공급원(Air)으로부터 순차적으로 밸브(371), 필터(372), 반응기체 MFC(373), 체크밸브(374)가 배치될 수 있다.
- [55] 그리고, 가압 유닛(300)은, 반응 완료된 에어 및 연료가스가 배출되게 가압챔버(200)의 타측과 연결시키는 배출관부(380)를 포함할 수 있다.
- [56] 또한, 가압 유닛(300)은, 배출관부(380)에 구비되어 차압 전송기(350)와 연결되고, 전기적인 신호를 받아 배출되는 반응 완료된 에어 및 연료가스의 흐름을 제어하며 압력차를 수렴시키는 EPC(390)(electronic pressure controller)를 포함할 수도 있다.
- [57] 한편, 본 발명의 원통형 SOFC유닛(100)의 구조에 관하여 도 2를 참조하여 더욱 상세하게 살펴보면, 다음과 같다.
- [58] 원통형 SOFC유닛(100)은, 지지체(110)의 표면에 형성된 연료극층(120)(anode layer)과, 연료극층(120)의 표면에 형성된 전해질층(130)과, 전해질층(130)의 표면에 형성된 GDC 버퍼층(140)(Gadolinium-Doped Ceria buffer layer)과, GDC 버퍼층(140)의 표면에 형성된 공기극층(150)(cathode layer)을 포함하는 것을 알 수 있다.
- [59] 여기서, 원통형 SOFC유닛(100)은 수소와 연료가습화를 위한 물 5%를 주입하게 되므로, 본 출원인이 기출원한 선행기술(특허출원 제10-2015-61463호)의 공전해 셀과 달리 이산화탄소와 질소는 불필요하다.
- [60] 또한, 선행기술(특허출원 제10-2015-61463호)에서 수행된 공전해 실험은 본 발명에 따른 원통형 SOFC유닛(100)을 이용한 가압운전 시스템에서 실시될 SOFC 실험의 역반응이므로, 원통형 SOFC유닛(100)의 층상 구조는 도 2와 같이 이루어져야 하는 것이다.
- [61] 지지체(110)가 원통형인 것은 가압 운전에도 우수한 내구성을 유지할 수 있는 최적의 구조이기 때문이다.
- [62] 지지체(110)를 구성하는 NiO-YSZ는 니켈(NiO)/이트리아 안정된 지르코니아(Yttria Stabilized Zirconia; YSZ)의 서멧(cermet)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [63] 공기극층(150)(cathode layer)은 전술한 바와 같은 ScSZ(Scandia-Stabilized Zirconia)를 사용하는 것이 바람직하다.
- [64] 배경기술에서도 설명했듯이, 본 출원인이 기출원한 선행기술(특허출원 제10-2015-61463호)에서는 YSZ 계열의 물질을 사용하였으나, YSZ는 고온에서 안정적으로 작동을 하지만 이온 전도도(ion conductivity)가 낮아 온도를 낮추기 위해서는 적합하지 않은 문제점이 있었다.
- [65] 따라서 이러한 YSZ의 문제점을 개선하기 위하여 작동온도를 낮출 수 있으며 이온 전도도가 높은 ScSZ를 사용한 것이다.
- [66] 또한 전해질층(130)(electrolyte layer)과 공기극층(150) 사이에 GDC 버퍼층(140)을 추가적으로 형성함으로써, 고온에서의 반응을 억제시켜 SOFC 시스템의 전체적인 안정성을 높일 수 있다.

- [67] 따라서, GDC 버퍼층(140)은 650°C내외의 비교적 낮은 온도에서도 기존의 SOFC 시스템과 동일한 성능을 가질 수 있어 더욱 효율적임은 물론, 낮은 작동온도에서도 가동이 가능하기 때문에 원통형 SOFC유닛(100)의 밀봉작업이 용이하게 되는 것이다.
- [68] 한편, 연료극층(120)은 지지체(110)의 표면에 제1 두께(d1)로 형성되며, 전해질층(130)은 연료극층(120)의 표면에 제1 두께(d1)보다 얇은 제2 두께(d2)로 형성되고, GDC 버퍼층(140)은 공기극층(150)과 전해질층(130) 사이에 제2 두께(d2)보다 얇은 제3 두께(d3)로 형성되며, 공기극층(150)은 GDC 버퍼층(140)의 표면에 제1 두께(d1)보다 두꺼운 제4 두께(d4)로 형성될 수 있다.
- [69] 여기서, 제1 두께(d1)는, 8 내지 13 μm (바람직하게는 11.7 μm)에서 적절한 두께로 형성될 수 있으며, 제2 두께(d2)는, 4 내지 8 μm (바람직하게는 6.15 μm)에서 적절한 두께로 형성될 수 있고, 제3 두께(d3)는, 1 내지 4 μm (바람직하게는 3.67 μm)에서 적절한 두께로 형성될 수 있으며, 제4 두께(d4)는, 13 내지 18 μm (바람직하게는 16.8 μm)에서 적절한 두께로 형성될 수 있다.
- [70] 전술한 각 두께(d1~d4) 범위의 의미는 다음과 같다.
- [71] 즉, 전술한 각 두께(d1~d4) 범위의 하한은 원통형 SOFC유닛(100)이 콤팩트화 구현이 가능하며, 최소한의 두께로 가동 가능한 두께값이지만, 이 하한보다 더 작은 값이라면, 원통형 SOFC유닛(100)의 가동 효율이 저하되는 문제가 있을 것이다.
- [72] 또한, 전술한 각 두께(d1~d4) 범위의 상한은 원통형 SOFC유닛(100)이 최대 출력의 발휘가 가능하며, 최대한의 두께로 가동 가능한 두께값이지만, 이 상한보다 더 큰 값이라면, 원통형 SOFC유닛(100)의 부피가 반응 효율이 떨어지며, 불필요한 원자재의 낭비가 발생하게 될 것이다.
- [73] 아울러, 본 발명은 가압 SOFC 시스템의 운전 또는 원통형 SOFC유닛(100)의 운전을 목적으로 제작되었으며, 전술한 각 두께(d1~d4)는 8bar의 압력 환경하에서 제작된 셀이 충분히 그 형상과 기능을 유지 가능한 두께이다.
- [74] 다음으로, 본 발명의 주요부인 원통형 SOFC유닛(100)의 제작 과정에 관하여 다음과 같이 간략히 설명할 것이다.
- [75] 지지체(110)부터 본 발명에 따른 원통형 SOFC유닛(100)을 제작할 때, 원통형 SOFC유닛(100)은 산화된 상태로 제작되어 녹색과 같은 색을 띠게 된다.
- [76] 이러한 지지체(110)는 전술한 바와 같이 NiO-YSZ로 구성되어 있으며 이 NiO를 Ni로 환원을 시켜주어야 고온에서 촉매 작용을 하면서 정상적인 기능을 수행하게 된다.
- [77] 따라서, 정상적인 SOFC 작동을 위하여서는 회색을 띠는 환원 상태로 만들어야 한다.
- [78] 통상적으로 in-situ방법을 통하여 로(furnace) 내부에서 승온 중 수소를 흘려주어 진행을 하지만, 본 발명에 따른 시스템은 가압에 중점을 둔 것이므로, 히터(340)가 in-situ로 진행하기에는 용량의 한계가 있기 때문에, 필수적으로

지지체(110)를 환원처리해야 하는 것이다.

- [79] 이후, 지지체(110)를 포함한 각 층(120~150)이 형성된 원통형 SOFC유닛(100)의 내부 집전을 실시한 후, 밀봉 작업을 수행하고, 누설 검사를 실시한 다음 외부 집전을 실시하면 원통형 SOFC유닛(100)이 가압챔버(200) 내에 설치될 준비가 완료된다.
- [80] 이렇게 제작된 원통형 SOFC유닛(100)이 내장된 가압챔버(200)에 가압 유닛(300)을 연결하고, 가동시 도 3과 같이 1 내지 8bar로 가압할 때 OCV(Open Cicuit Voltage)값이 증대됨을 알 수 있었다.
- [81] 즉, OCV(Open Cicuit Voltage)값은 고체산화물 연료전기에 수소와 산소를 공급할 경우, 전체 전지 반응에 의하여 양쪽 전극간의 전기화학 전위차인 네른스트 포텐셜(Nernst Potential)로부터 얻어지는 값이다.
- [82] 따라서, 압력이 증가함에 따라 OCV(Open Cicuit Voltage)값이 증가하는 것으로부터 원통형 SOFC유닛(100)의 출력, 즉 효율은 가압챔버(100) 내의 압력 증가에 비례하여 증대되는 것으로 해석될 수 있는 것이다.
- [83] 한편, 본 발명은 도 4와 같이 기존의 SOFC에서 전해질층으로 사용된 YSZ에 비하여, 전해질층(130)에 적용된 ScSZ의 전류-전압 곡선과 같은 거동을 보임을 파악할 수 있다.
- [84] 참고로, 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 원통형 SOFC를 이용한 가압운전 시스템의 주요부인 원통형 SOFC유닛 중 전해질층의 전류-전압 곡선 측정 결과를 기존의 YSZ셀과 비교한 그래프이다.
- [85] 여기서, X축 성분은 전류이며, Y축 성분은 전압이다.
- [86] 이때, 각 곡선을 이루는 성분으로 ■ 및 □는 YSZ 관련, ○ 및 ●는 ScSZ 관련된 성분이다.
- [87] 따라서, 본 발명은 도 4와 같이 기존의 YSZ셀과 비교하여 이온 전도도가 높기 때문에 성능이 더욱 향상됨을 파악할 수 있다.
- [88] 한편, 본 발명은 도 3과 관련하여, 도 5 및 도 6과 같은 조건에서 실험을 실시하였다.
- [89] 참고로, 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 원통형 SOFC를 이용한 가압운전 시스템의 시간에 따른 압력 증가 변화를 나타낸 그래프이며, 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 원통형 SOFC를 이용한 가압운전 시스템의 주요부인 원통형 SOFC유닛 내부와 가압챔버 내부의 압력차 거동을 시간 변화에 따라 나타낸 그래프이다.
- [90] 즉, 본 발명은 1 bar에서 최종 목표값인 8bar에 이르기까지 시간에 따라 도 5와 같이 압력을 늘렸으며, 이러한 압력 증가에 따라 도 6과 같이 압력이 순차적으로 1 bar에서 8bar에 도달할 때마다 원통형 SOFC유닛(100)의 내부와 가압챔버(200) 내부의 압력차(도 6의 Y축 성분인 DPT) 거동이 특정값에 수렴하는 것을 확인할 수 있다.
- [91] 따라서, 본 발명은 최종적으로 전체적인 시스템의 성능이 도 7과 같이 압력

변화에 따라 증대되는 것을 확인할 수 있었다.

[92] 참고로, 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 원통형 SOFC를 이용한 가압운전 시스템의 압력 변화에 따른 전류-전압 곡선의 거동에 따른 성능 증가 상태를 나타낸 그래프이다.

[93] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 원통형 SOFC를 이용한 가압운전 시스템은 압력이 증가함에 따라 반응기체 화학종의 농도도 증가하게 되어 반응속도 또한 증가하게 되므로, 전체적인 성능이 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

[94] 한편, 이와 같은 성능 향상을 위한 원통형 SOFC유닛(100)은 도 8과 같이 원통형 SOFC유닛(100)의 내부와 외부가 밀봉이 되어야 하는 것인데, 내부 집전선인 은 와이어(160)는 원통형 SOFC유닛(100)의 양단부와 연결되면서 외주면에 세라믹 튜브(161)로 밀봉되며, 각각의 은 와이어(160) 말단에는 외부의 구리 커넥터(170)와 피드스루(180, feedthrough)에 의하여 상호 연결될 수 있다.

[95] 참고로, 점선 표시된 부분은 원통형 SOFC유닛(100)을 밀봉하고 가압챔버(200) 내부에 연결 장착하기 위한 각종 밀봉 부재들을 나타낸 것이다.

[96] 이상과 같이 본 발명은 비교적 낮은 온도에서도 원활한 가동이 가능하고, 고온 반응을 억제하여 시스템 전체의 안정성을 높일 수 있음은 물론, 연료전지의 단위 셀로서 원통형 SOFC유닛의 밀봉이 용이하게 이루어질 수 있도록 하는 원통형 SOFC를 이용한 가압운전 시스템을 제공하는 것을 기본적인 기술적 사상으로 하고 있음을 알 수 있다.

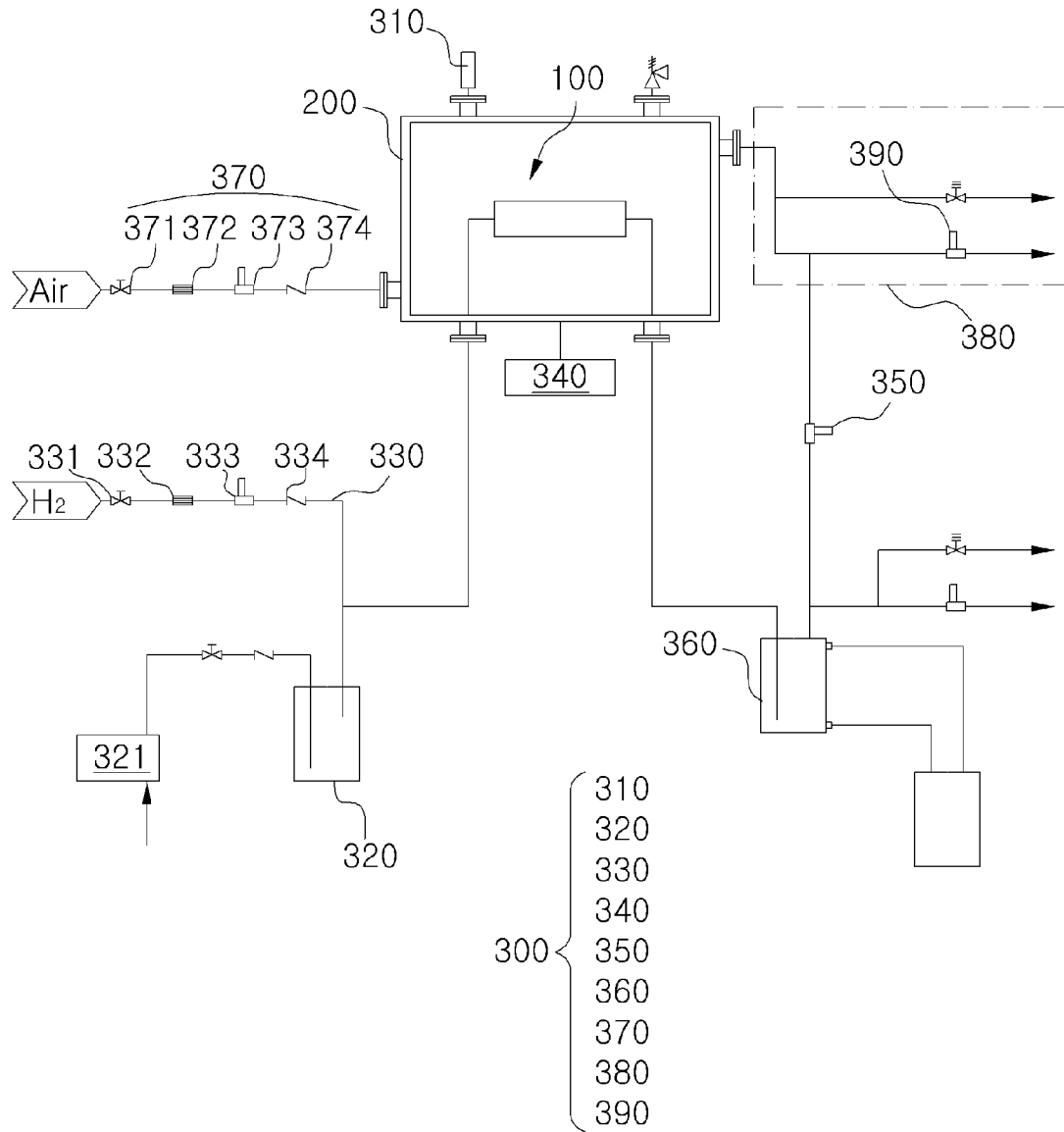
산업상 이용가능성

[97] 그리고, 본 발명의 기본적인 기술적 사상의 범주 내에서 당해 업계 통상의 지식을 가진 자에게 있어서는 다른 많은 변형 및 응용 또한 가능함은 물론이다.

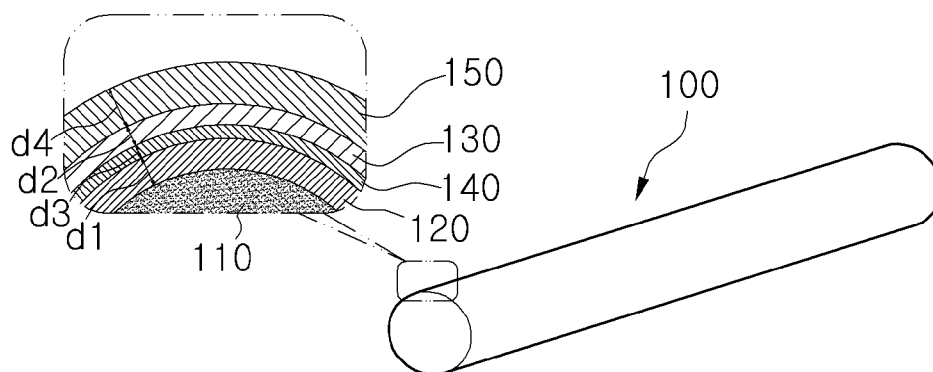
청구범위

- [청구항 1] ScSZ(Scandia-Stabilized Zirconia)를 포함하는 전해질층(electrolyte layer)이 형성된 원통형의 지지체를 포함하는 원통형 SOFC유닛(tubular SOFC unit); 및
상기 원통형 SOFC유닛이 내장되는 가압챔버를 포함하며,
상기 원통형 SOFC유닛의 출력은 상기 가압챔버 내의 압력 증가에 비례하여 증대되는 것을 특징으로 하는 원통형 SOFC를 이용한 가압운전 시스템.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 원통형 SOFC유닛은,
상기 지지체의 표면에 형성된 연료극층(anode layer)과,
상기 연료극층의 표면에 형성된 상기 전해질층과,
상기 전해질층의 표면에 형성된 GDC 버퍼층(Gadolinium-Doped Ceria buffer layer)과,
상기 GDC 버퍼층의 표면에 형성된 공기극층(cathode layer)을 포함하는 것을 특징으로 하는 원통형 SOFC를 이용한 가압운전 시스템.
- [청구항 3] 청구항 2에 있어서,
상기 연료극층은 상기 지지체의 표면에 제1 두께로 형성되며, 상기 전해질층은 상기 연료극층의 표면에 상기 제1 두께보다 얇은 제2 두께로 형성되고, 상기 GDC 버퍼층은 상기 공기극층과 상기 전해질층 사이에 상기 제2 두께보다 얇은 제3 두께로 형성되며, 상기 공기극층은 상기 GDC 버퍼층의 표면에 상기 제1 두께보다 두꺼운 제4 두께로 형성되는 것을 특징으로 하는 원통형 SOFC를 이용한 가압운전 시스템.
- [청구항 4] 청구항 3에 있어서,
상기 제1 두께는, 8 내지 13 μm 인 것을 특징으로 하는 원통형 SOFC를 이용한 가압운전 시스템.
- [청구항 5] 청구항 3에 있어서,
상기 제2 두께는, 4 내지 8 μm 인 것을 특징으로 하는 원통형 SOFC를 이용한 가압운전 시스템.
- [청구항 6] 청구항 3에 있어서,
상기 제3 두께는, 1 내지 4 μm 인 것을 특징으로 하는 원통형 SOFC를 이용한 가압운전 시스템.
- [청구항 7] 청구항 3에 있어서,
상기 제4 두께는, 13 내지 18 μm 인 것을 특징으로 하는 원통형 SOFC를 이용한 가압운전 시스템.

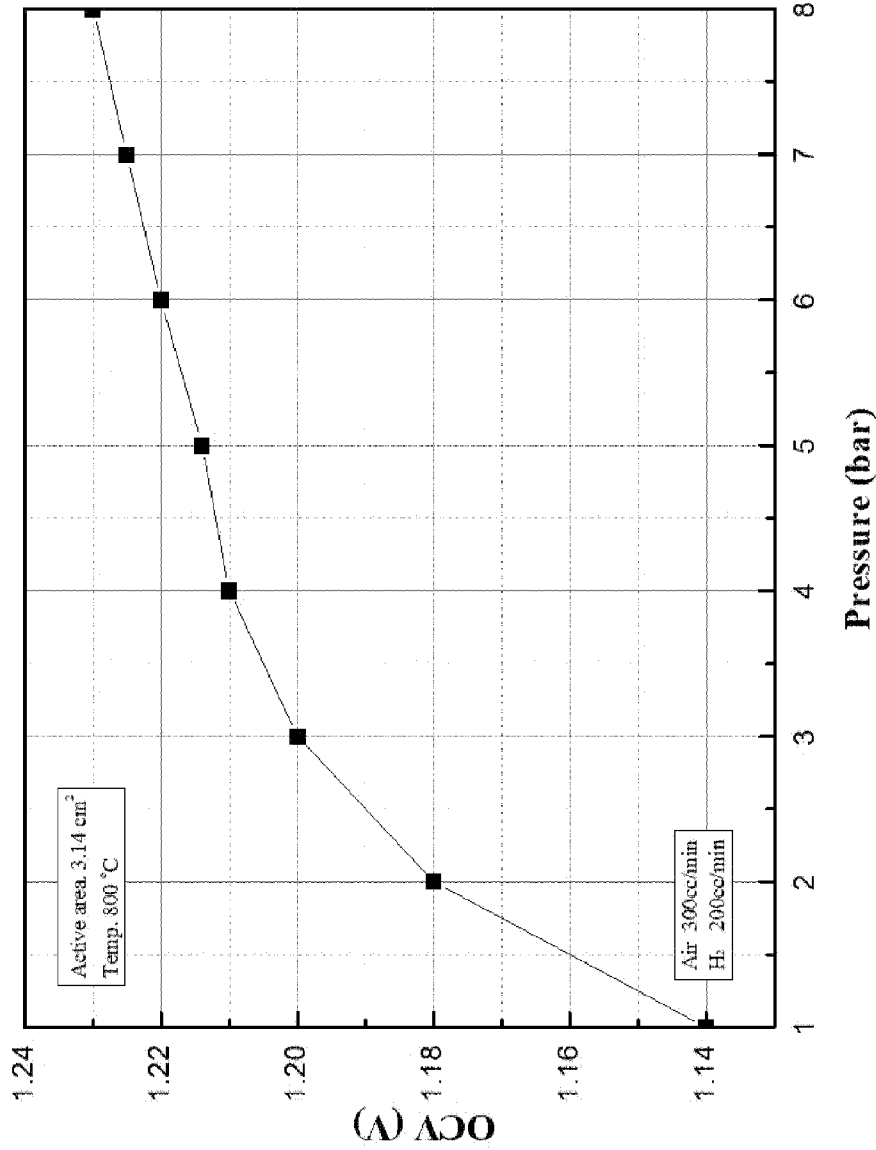
[도1]



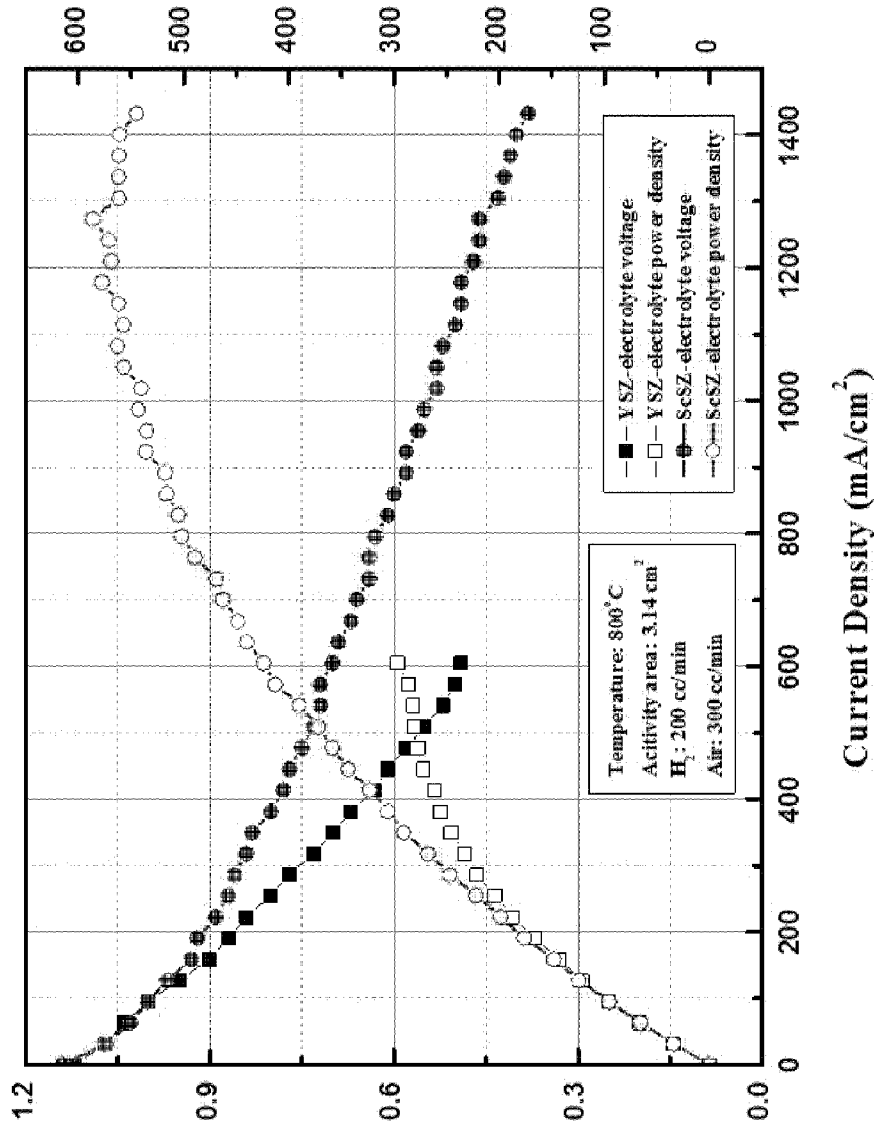
[도2]



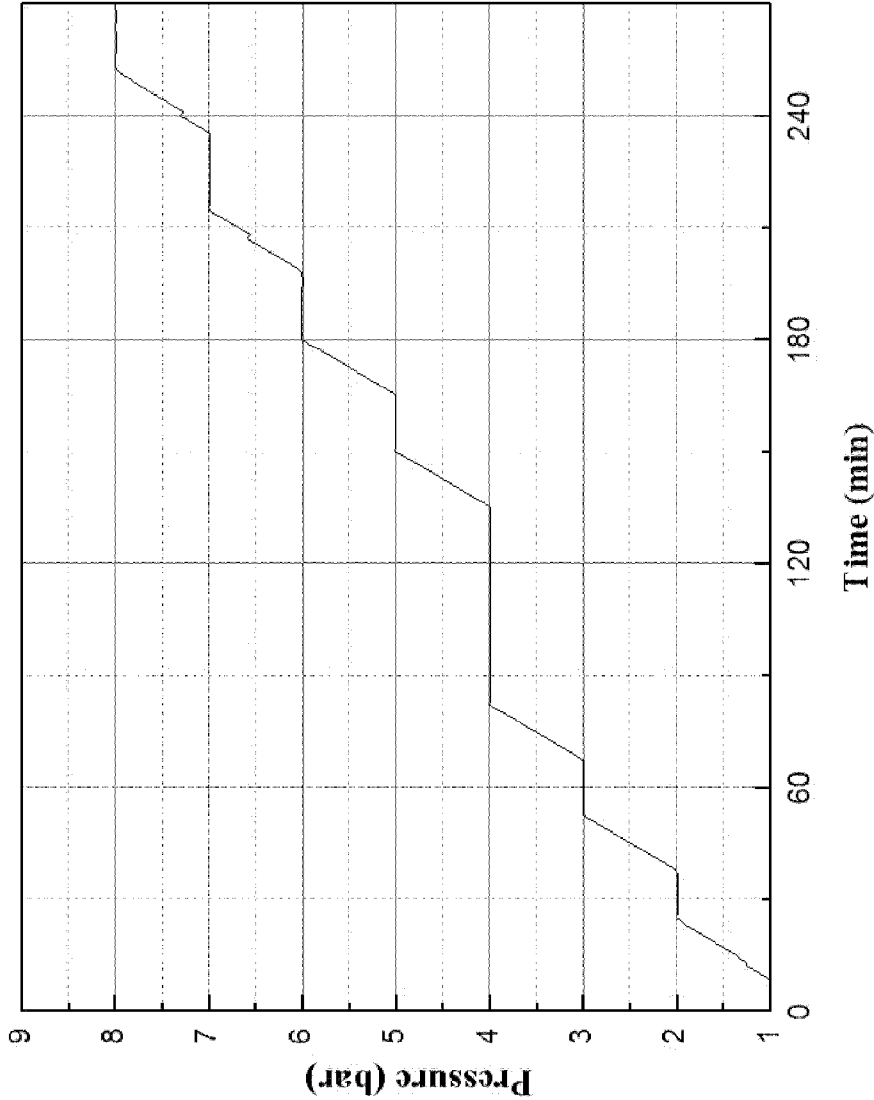
[도3]



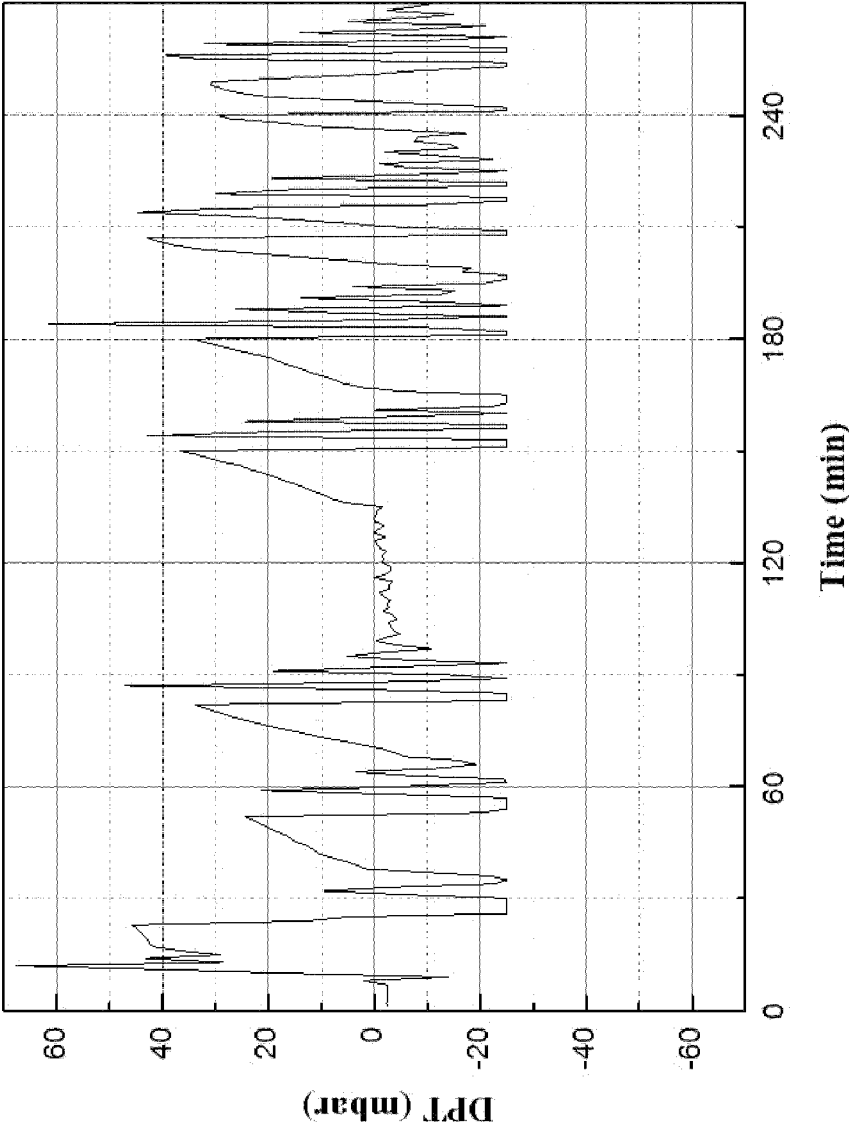
[도4]

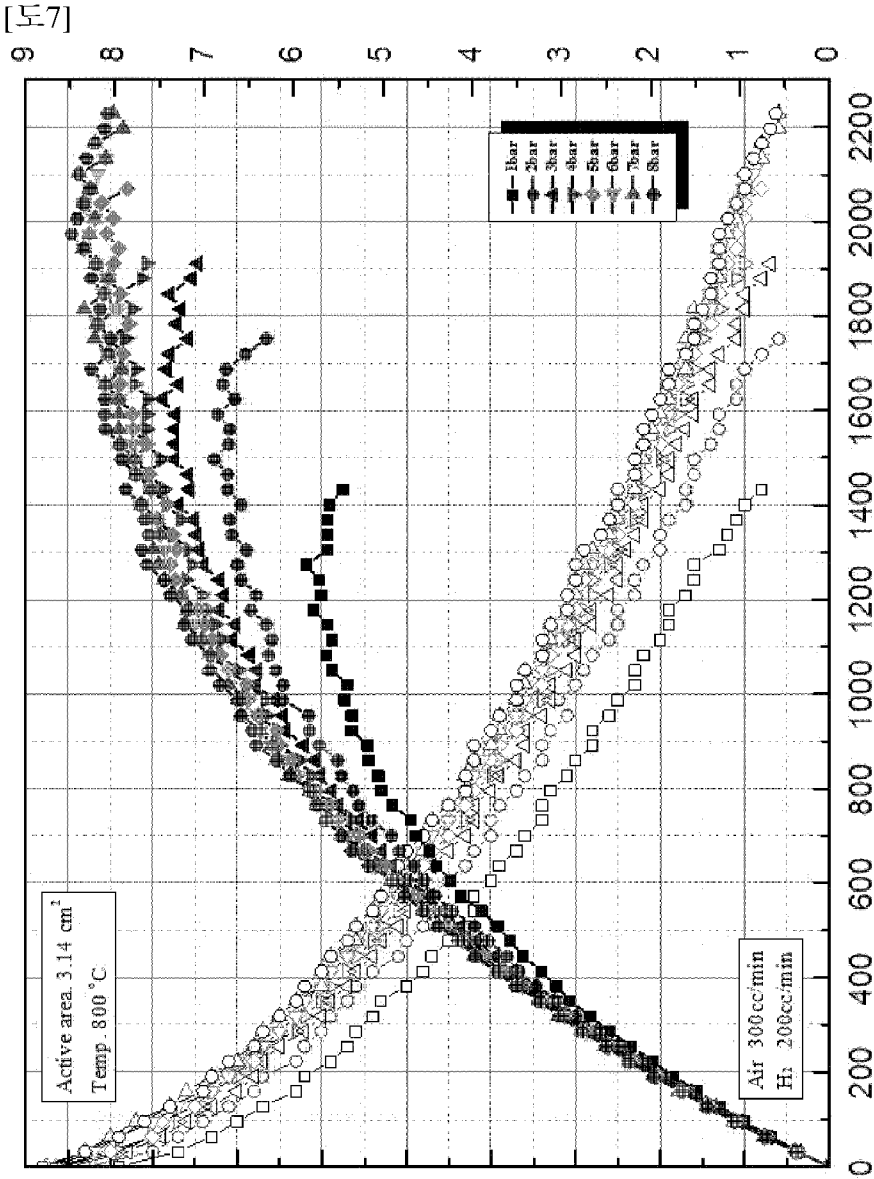


[도5]

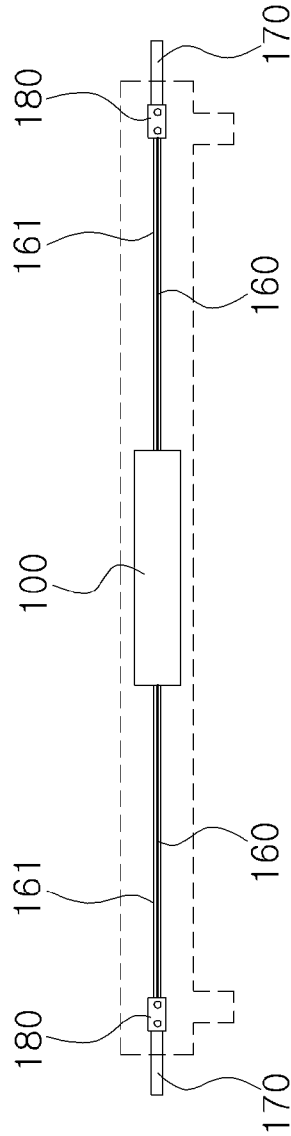


[도6]





[도8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/004189**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 8/1253(2016.01)i, H01M 8/1213(2016.01)i, H01M 8/04746(2016.01)i, H01M 8/0252(2016.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 8/1253; H01M 8/12; H01M 4/90; H01M 8/06; H01M 8/02; H01M 4/86; H01M 8/1213; H01M 8/04746; H01M 8/0252

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: tubular SOFC, ScSZ, electrolytic layer, pressing chamber, anode layer, GDC buffer layer, cathode layer, thickness

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-216529 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD. et al.) 08 November 2012 See paragraphs [0038], [0056], [0059], [0064]-[0067], [0073], [0074], [0083]; claims 1, 12; figures 1, 4.	1-7
Y	KR 10-2015-0106623 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 22 September 2015 See paragraphs [0003], [0004], [0089]; claim 12; figure 5.	1-7
A	JP 2009-181928 A (TOTO LTD.) 13 August 2009 See paragraphs [0019], [0024]; figure 1.	1-7
A	KR 10-2012-0000337 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 02 January 2012 See paragraphs [0021]-[0029]; claim 1; figure 1.	1-7
A	KR 10-2014-0032597 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH et al.) 17 March 2014 See paragraph [0007]; claim 1; figure 5.	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 JANUARY 2017 (23.01.2017)

Date of mailing of the international search report

23 JANUARY 2017 (23.01.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/004189

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2012-216529 A	08/11/2012	JP 5511875 B2	04/06/2014
KR 10-2015-0106623 A	22/09/2015	NONE	
JP 2009-181928 A	13/08/2009	NONE	
KR 10-2012-0000337 A	02/01/2012	JP 2013-532364 A	15/08/2013
		JP 5608813 B2	15/10/2014
		KR 10-1177621 B1	27/08/2012
		US 2013-0078551 A1	28/03/2013
		WO 2011-162571 A2	29/12/2011
		WO 2011-162571 A3	08/03/2012
KR 10-2014-0032597 A	17/03/2014	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 8/1253(2016.01)i, H01M 8/1213(2016.01)i, H01M 8/04746(2016.01)i, H01M 8/0252(2016.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 8/1253; H01M 8/12; H01M 4/90; H01M 8/06; H01M 8/02; H01M 4/86; H01M 8/1213; H01M 8/04746; H01M 8/0252

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 원통형 SOFC, ScSZ, 전해질층, 가압챔버, 연료극층, GDC 버퍼층, 공기극층, 두께

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2012-216529 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD. 등) 2012.11.08 단락 [0038], [0056], [0059], [0064]-[0067], [0073], [0074], [0083]; 청구항 1, 12; 도면 1, 4 참조.	1-7
Y	KR 10-2015-0106623 A (한국에너지기술연구원) 2015.09.22 단락 [0003], [0004], [0089]; 청구항 12; 도면 5 참조.	1-7
A	JP 2009-181928 A (TOTO LTD.) 2009.08.13 단락 [0019], [0024]; 도면 1 참조.	1-7
A	KR 10-2012-0000337 A (한국생산기술연구원) 2012.01.02 단락 [0021]-[0029]; 청구항 1; 도면 1 참조.	1-7
A	KR 10-2014-0032597 A (한국에너지기술연구원 등) 2014.03.17 단락 [0007]; 청구항 1; 도면 5 참조.	1-7

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 01월 23일 (23.01.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 01월 23일 (23.01.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

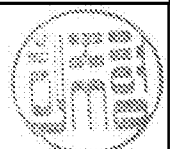
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-8150



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2012-216529 A	2012/11/08	JP 5511875 B2	2014/06/04
KR 10-2015-0106623 A	2015/09/22	없음	
JP 2009-181928 A	2009/08/13	없음	
KR 10-2012-0000337 A	2012/01/02	JP 2013-532364 A	2013/08/15
		JP 5608813 B2	2014/10/15
		KR 10-1177621 B1	2012/08/27
		US 2013-0078551 A1	2013/03/28
		WO 2011-162571 A2	2011/12/29
		WO 2011-162571 A3	2012/03/08
KR 10-2014-0032597 A	2014/03/17	없음	