

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2011년 12월 29일 (29.12.2011)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2011/162571 A2

- (51) 국제특허분류:
H01M 8/12 (2006.01) H01M 4/86 (2006.01)
H01M 8/02 (2006.01) B05D 1/12 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/004632
- (22) 국제출원일: 2011년 6월 24일 (24.06.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2010-0060657 2010년 6월 25일 (25.06.2010) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 충청남도 천안시 서북구 입장면 홍천리 35-3, 330-825 Chungcheongnam-do (KR).
- (72) 발명자: 김
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 김호성 (KIM, Ho Sung) [KR/KR]; 경기도 수원시 영통구 매탄 3동 위브하늘채 108-1604, 443-373 Gyeonggi-do (KR). 김영미 (KIM, Young Mi) [KR/KR]; 전라북도 정읍시 상평동 97-4 신흥장미아파트 103동 902호, 580-120 Jeollabuk-do (KR). 강주희 (KANG, Ju Hee) [KR/KR]; 광주

광역시 서구 쌍촌동 1000-22, 502-855 Gwangju (KR). 장덕례 (CHANG, Duck Rye) [KR/KR]; 광주광역시 광산구 월계동 라인 1차아파트 121동 305호, 506-771 Gwangju (KR). 이종호 (LEE, Jong Ho) [KR/KR]; 광주광역시 광산구 산월동 882-1 첨단 1차부영아파트 107동 1203호, 506-785 Gwangju (KR). 강창석 (KANG, Chang Seog) [KR/KR]; 광주광역시 북구 오룡동 1110-9, 500-480 Gwangju (KR). 정채환 (JEONG, Chae Hwan) [KR/KR]; 광주광역시 북구 오룡동 1110-9, 500-480 Gwangju (KR). 장재혁 (JANG, Jae Hyuk) [KR/KR]; 경기도 수원시 영통구 매탄 3동 314번지, 443-373 Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 무한 (MUHANN PATENT & LAW FIRM); 서울시 강남구 논현동 51-8 명림빌딩 2,5,6층, 135-814 Seoul (KR).

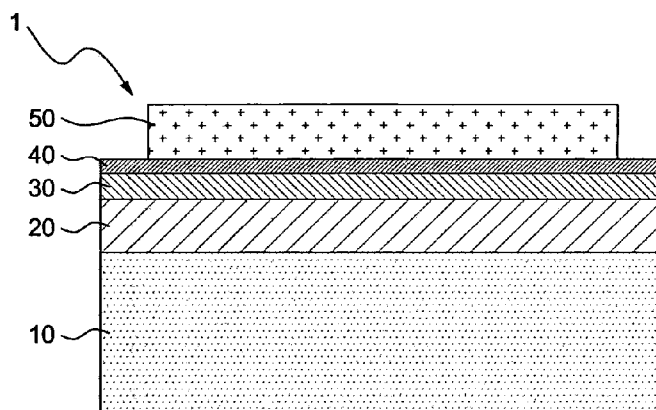
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING UNIT CELLS OF SOLID OXIDE FUEL CELL

(54) 발명의 명칭: 고체산화물 연료전지 단위셀의 제조방법

FIG. 1



(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing unit cells of a solid oxide fuel cell. According to the present invention, the method for manufacturing the unit cells of the solid oxide fuel cell comprises the steps of: manufacturing a Ni-CeScSZ anode layer; manufacturing a CeScSZ electrolyte layer; manufacturing a GDC buffer layer; and manufacturing an LSCF cathode layer. Thus, according to the present invention, negative resistance and polarization resistance of an electrolyte are reduced and high power is obtained even at middle and low temperatures.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2011/162571 A2



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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를
별도 공개함 (규칙 48.2(g))

본 발명은 고체산화물 연료전지 단위셀의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 의한 고체산화물 연료전지 단위셀의 제
조방법은 Ni-CeScSZ 연료극층을 제조하는 단계; CeScSZ 전해질층을 제조하는 단계; GDC 버퍼층을 제조하는 단계; 및
LSCF 공기극층을 제조하는 단계; 를 포함한다. 따라서, 본 발명에 의하면 전해질의 음 저항 및 분극저항이 감소하고, 중
저온에서도 고출력을 얻을 수 있는 장점이 있다.

【발명의 명칭】**고체산화물 연료전지 단위셀의 제조방법****【기술분야】**

본 발명은 고체산화물 연료전지 단위셀의 제조방법에 관한 것으로, 고밀도
5 박막 GDC 버퍼층(buffer layer)를 적용한 고출력 SOFC 단위셀 제조 기술에 관한 것이다.

【배경기술】

연료전지는 연료의 화학에너지가 전기에너지로 직접 변환되어 직류 전류를
생산할 수 있는 전지이다.

10 즉, 연료전지는 산화물 전해질을 통해 산화제(예를 들어, 산소)와, 기상 연료(예를 들어, 수소)를 전기 화학적으로 반응시킴으로써 직류 전기를 생산하는 에너지 전환 장치로써, 외부에서 연료와 공기를 공급하여 연속적으로 전기를 생산한다는 점에서 기존의 전지와 차이점이 있다.

연료전지의 종류로는 고온에서 작동하는 용융탄산염 연료전지(Molten
15 Carbonate Fuel Cell, MCFC), 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) 및 알칼리형 연료전지(Alkaline Fuel Cell, AFC), 고분자전해질 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC), 직접메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cells, DEMFC) 등이 있다.

여기서, 고체산화물 연료전지(이하, SOFC)는 연료극(anode)과
20 전해질(electrolyte) 및 공기극(cathode)으로 구성되는 단위전지(cell)의 다층 구조물(stack)로 형성된다.

상기 SOFC는 고체상의 세라믹 전해질을 사용하여 약 1000℃의 고온에서

연료(수소)의 산화 반응 및 산소(공기)의 환원 반응에 의한 전기화학반응에 의해 전기와 물을 생산하고, 따라서 연료전지 가운데 가장 발전효율이 높고, 고온의 배기가스를 이용한 열병합 발전이 용이하다는 장점이 있다.

일반적으로, 상기 SOFC의 전해질은 이트리아가 안정화된 지르코니아(8YSZ)가 주로 사용되었고, 연료극은 주로 니켈옥사이드(NiO)와 이트리아가 안정화된 지르코니아(8YSZ)가 혼합된 서메트(NiO/8YSZ)가 사용되었으며, 또한 공기극은 일반적으로 LSM계(예를 들어, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$)에 YSZ 분말을 혼합하여 사용된다.

그러나, 고온 운전에 따른 SOFC의 내구성 및 비용 문제가 발생하여 상기 SOFC의 조기 상용화가 지체되고 있다. 최근 이러한 문제점을 해결하기 위해 기존의 고온($900\sim 1000^\circ\text{C}$)에서 중저온($600\sim 800^\circ\text{C}$) 수준으로 낮추어 운전하는 연구가 수행되고 있다.

다만, SOFC의 운전 온도를 상대적으로 낮추면, 전해질의 옴 저항 및 전극의 분극 저항이 증가하게 되어 연료전지의 출력 성능 저하의 원인이 된다.

이에 따라, 운전 온도의 감소에 따른 전압 강하를 억제하기 위해서는 전해질의 두께를 보다 줄여 박막화하거나, 보다 우수한 이온전도성 전해질 소재의 사용하는 것이 요구된다.

즉, 상기 YSZ보다 이온전도성이 우수한 전해질(예를 들어, 고이온 전도성 $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ 전해질)을 채택하고, 이에 적합한 연료극 반응층(Ni-CeScSZ)과 공기극(LSCF) 소재를 채택하여 고출력의 단위셀을 실현하려는 노력이 이루어지고 있다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

본 발명의 목적은, 이온전도성이 우수한 CeScSZ 전해질의 특성을 최대한 발현되도록 하는 고밀도의 GDC 버퍼층을 제조하는 기술을 제안하는 것에 있다.

또한, GDC 버퍼층에 의해 CeScSZ 전해질 및 LSCF 공기극의 반응을 억제하는 고밀도의 GDC 버퍼층을 제조하는 기술을 제안하는 것에 있다.

5 【과제의 해결 수단】

상술한 본 발명의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실시예에 의한 고체산화물 연료전지 단위셀의 제조방법은, Ni-CeScSZ 연료극층을 제조하는 단계; 상기 연료극 반응층에 적층되는 CeScSZ 전해질층을 제조하는 단계; 상기 전해질층에 적층되는 GDC 버퍼층을 제조하는 단계; 및 상기 GDC 버퍼층에 적층되는 LSCF 공기극층을 제조하는 단계; 를 포함한다.

【발명의 효과】

본 발명에 의하면, 전해질의 음 저항 및 분극저항이 감소하는 장점이 있다.

또한, CeScSZ 전해질 및 LSCF 공기극 사이에서 발생하는 이상반응을 효율적으로 제어하여, 중저온에서도 고출력을 얻을 수 있는 장점이 있다.

또한, SOFC 단위셀의 제조 공정이 감소하여 제조 비용이 절감되는 장점이 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 실시예에 의한 SOFC 단위셀의 구조를 나타내는 도면이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 의한 SOFC 단위셀의 제조 과정을 나타내는 순서도이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 의한 단위셀의 SEM 단면도이다.

도 4은 도 2에서 GDC 버퍼층을 확대한 확대도이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 의한 단위셀의 전류-전압의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 6는 본 발명의 실시예에 의한 단위셀의 임피던스를 나타내는 그래프이다.

도 7은 본 발명의 제1 비교예에 의한 SOFC 단위셀의 SEM 단면도이다.

5 도 8은 도 6에서 GDC 버퍼층을 확대한 확대도이다.

도 9는 본 발명의 제1 비교예에 의한 단위셀의 전류-전압의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 10는 본 발명의 제1 비교예에 의한 단위셀의 임피던스를 나타내는 그래프이다.

10 도 11은 본 발명의 제2 비교예에 의한 SOFC 단위셀의 SEM 단면도이다.

도 12은 도 11의 GDC 전해질층을 확대한 확대도이다.

도 13은 본 발명의 제2 비교예에 의한 단위셀의 전류-전압의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 14는 본 발명의 제2 비교예에 의한 단위셀의 임피던스를 나타내는 그래프이다.

【발명의 실시를 위한 형태】

이하에서는 도면을 참조하여 본 발명의 구체적인 실시예를 상세하게 설명한다. 다만, 본 발명의 사상이 그와 같은 실시예에 제한되지 않고, 본 발명의 사상을 실시예를 이루는 구성요소의 부가, 변경 및 삭제 등에 의해서 다르게 제안될 수 있을 것이나, 이 또한 본 발명의 사상에 포함되는 것이다.

도 1은 본 발명의 실시예에 의한 SOFC 단위셀의 구조를 나타내는 도면이고, 도 2는 본 발명의 실시예에 의한 SOFC 단위셀의 제조 과정을 나타내는 순서도이다.

도 1 내지 도 4를 참조하면, 본 실시예에 의한 SOFC 단위셀(1)에는, 연료극 지지체(Anode diffusion layer)(10)과, 연료극 반응층(Anode active layer)(20)과, 전해질층(Electrolyte)(30)과, GDC 버퍼층(GDC buffer layer)(40)과, 공기극층(Cathode layer)(50)이 포함된다.

5 상기 연료극 지지체(10)는 니켈옥사이드(NiO)와 이트리아가 안정화된 지르코니아(8YSZ)가 혼합된 서메트(NiO/8YSZ)가 사용될 수 있다. 상기 연료극 지지체(10)은 테이프캐스팅(Tape casting) 방식으로 제조된다. 상기 테이프캐스팅 방식은 매우 미세한 세라믹스 분말을 수계 또는 비수계 용매와 결합제, 가소제, 분산제, 소포제, 계면활성제 등을 적정비로 혼합하여, 세라믹스 슬러리를 제조한
10 후 움직이는 운반 필름위에 소정 두께로 목적하는 바에 따라서 성형하는 방법이다. 상기 연료극 지지체(10)는 약 0.5~1.5mm의 두께로 적층될 수 있다.

 상기 연료극 반응층(20)은 고이온 전도성 CeScSZ 전해질에 적합한 Ni-CeScSZ(예를 들어, NiO/1Ce10ScSZ)을 포함한다. 상기 연료극 반응층(20)은 테이프캐스팅 방식으로 제조된다. 상기 연료극 반응층(20)은 상기 연료극
15 지지체(10) 위에 적층된다. 일례로, 상기 연료극 반응층(20)은 약 5~50 μ m로 적층될 수 있다.

 상기 연료극 지지체(10) 및 상기 연료극 반응층(20)을 연료극층이라고 칭할 수 있다.

 상기 전해질층(30)은 이온 전도성이 우수한 CeScSZ 전해질(예를 들어, 20 1Ce10ScSZ)을 포함한다. 상기 전해질층(30)은 테이프캐스팅 방식으로 제조된다. 상기 전해질층(30)은 상기 연료극 반응층(20)위에 적층된다. 일례로, 상기 박막 전해질층(20)은 약 2~20 μ m의 두께로 적층될 수 있다.

상기 연료극 지지체(10) 위에 상기 연료극 반응층(20) 및 상기 전해질층(30)이 적층되어 형성되는 것을 연료극 지지체형 전해질(anode-supported electrolyte) 조립체라고 할 수 있다.

상기 GDC 버퍼층(40)은 GDC(Gadolinium doped ceria, 예를 들어, 10Gd90Ce)를 포함한다. 상기 GDC 버퍼층(40)은 고이온전도성 전해질(CeScSZ)과 고전도성 공기극(LSCF) 소재의 반응성을 억제하기 위해 테이프캐스팅 방식에 의해 고밀도 박막으로 제조될 수 있다. 상기 GDC 버퍼층(40)은 상기 연료극 지지체형 전해질층 위에 동시소성으로 제조될 수 있다.

상기 GDC 버퍼층(40)은 반응성 및 전기화학적 분극저항을 억제하기 위해 고밀도 박막으로 형성되며, 상기 전해질층(30) 및 상기 공기극층(50)에 잘 접촉한다. 또한, 상기 GDC 버퍼층(40)은 상기 연료극 지지체(10), 연료극 반응체(20), 및 상기 전해질층(30)과 동시소성될 수 있다.

상기 공기극(50)은, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}$ 로 구성되는 란탄 스트론튬 코발트 철 복합산화물(Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite, 이하, 'LSCF'라 한다) 및 GDC를 포함한다. 상기 공기극(50)은 상기 GDC 버퍼층(40)위에 스크린 프린팅 방법에 의해 도포된다. 이례로, 상기 공기극(50)은 상기 GDC 버퍼층(40)위에 약 20~50 μm 로 도포될 수 있다.

이하에서, 상기 단위셀(1)의 제조공정을 상세히 설명한다.

먼저, 상기 연료극 지지체(10)의 슬러리를 조성하기 위해, NiO 및 1CeScSZ의 비율을 60:40으로 유지하고, 가공제, 바인더 및 분산제 등의 첨가제를 포함하여 슬러리(잉크)를 만든다.(S10)

그리고, 상기 슬러리를 테이프캐스팅 방법에 의해 약 40 μm 두께의 연료극

시트를 제조(S11)하고, 상기 연료극 시트를 약 40~60장으로 적층하여 약 1.0~1.5mm 두께의 연료극 지지체(10)를 만든다.(S30)

그 다음에, 상기 연료극 반응층(20)은 테이프캐스팅에 의해 20 μ m 두께의 필름으로 제작되어 상기 연료극 지지체(10) 위에 적층될 수 있다. 일례로, 상기 연료극 반응층(20)은 20 μ m 두께의 필름 1장으로 제작될 수 있다.

그 다음에, 상기 전해질층(30)을 상기 연료극 반응층(20) 위에 적층한다.(S40) 상기 전해질층(30)은 표면적 20~40m²/g의 CeScSZ 분말을 사용하여, 테이프캐스팅 방법에 의해 약 10 μ m의 두께로 제조될 수 있다. 일례로, 상기 전해질층(30)은 테이프 캐스팅에 의하여 제작된 10 μ m의 두께의 필름 1장일 수 있다.

그리고, 상기 GDC 버퍼층(40)을 상기 전해질층(30) 위에 적층한다.(S50)

상세히, 상기 GDC 버퍼층(40)은, CeScSZ와 LSCF의 반응으로 인한 상기 단위셀(1)의 성능저하를 방지하는 역할을 한다. 상기 GDC 버퍼층(40)을 제조하기 위해, 우선 GDC(10Gd90Ce, Gadolinium doped ceria) 분말과 바인더, 분산제, 용매 등의 첨가제의 비율을 40:60으로 유지하여 슬러리를 제조한다.

그리고, 상기 슬러리를 테이프캐스팅 방법에 의해 약 3~5 μ m 수준의 박막으로 제조하고, 이를 상기 전해질층(30) 위에 적층하는 것이다.

상기 GDC 버퍼층(40)을 상기 CeScSZ 전해질층(30) 위에 적층하고, 동시에 약 20분간 70℃의 온도에서 400kgf/cm²의 힘으로 라미네이션(lamination)을 실시한다.(S60)

그리고, 상기 연료극 지지체형 전해질 및 GDC 버퍼층의 조립체에 대하여 하소(calcine) 및 동시소성을 진행한다.(S70)

상세히, 상기 연료극 지지체형 전해질은, 슬러리의 솔벤트 및 바인더 제거,

그리고 기공제 카본의 제거를 위해 1000℃까지 승온시키고, 약 3시간을 유지시킨 후 상온을 유지한다. 상기 연료극 지지체형 전해질은, 1000℃ 이하에서는 휘어짐은 없지만 소결이 안되어 파괴되기 쉽고, 1000℃ 이상에서는 휘어지는 정도가 매우 심하게 된다. 따라서, 상기 연료극 지지체형 전해질은 1000℃ 근처에서 하소를
5 수행하는 것이 바람직하다.

상기와 같이, 테이프캐스팅 및 동시소성으로 제조된 연료극 지지체형 전해질과 상기 GDC 버퍼층(40)의 조립체에 대하여 약 38 g/cm²의 힘으로 눌러주면서 약 1300~1500℃에서 동시소성한다.

그 다음에, LSCF와 GDC의 비율을 60:40으로 유지하는 상기 공기극(50)을
10 상기 연료극 지지체형 전해질 및 상기 GDC 버퍼층(40)의 조립체에 스크린 프린팅 방법에 의해서 약 30~60μm 두께로 도포한다.(S80)

그리고, 하소 및 소결(약 1100℃)을 실시하여 상기 단위셀(1)의 제작을 완료한다.(S90)

본 실시예에 의해 제작된 SOFC 단위셀(1)은 CeScSZ 전해질과 LSCF 공기극
15 사이에서 발생하는 이상반응을 효율적으로 제어함으로써 중저온에서도 고출력을 얻을 수 있는 장점이 있다. 상세히, CeScSZ 전해질은 약 800℃에서 0.1S/cm을 얻을 수 있으므로, 약 10~20μm의 후막에서도 높은 이온전도 특성을 구현할 수 있다. 그리고, 높은 전기화학적 활성과 전도성을 가진 LSCF 공기극과의 반응성을 효율적으로 제어함으로 고출력 특성을 구현할 수 있다.

20 또한, 연료극과 전해질층, 그리고 버퍼층에 대하여 각각 테이프캐스팅 및 조립체의 동시소성에 의해 일괄 제조되므로 낮은 생산비용으로 단위셀을 양산할 수 있다. 즉, 테이프캐스팅법을 이용하여 연료극, 박막 전해질, GDC 버퍼층을 동시에

제조할 수 있기 때문에 단위셀을 제조하는데 필요한 공정을 종래의 4~5단계에서 2단계로 줄어들어 생산 비용이 절감되는 장점이 있다.

도 3는 본 발명의 실시예에 의한 단위셀의 SEM 단면도이고, 도 4은 도 2에서 GDC 버퍼층을 확대한 확대도이고, 도 5는 본 발명의 실시예에 의한 단위셀의 전류-전압의 관계를 나타내는 그래프이고, 도 6는 본 발명의 실시예에 의한 단위셀의 임피던스를 나타내는 그래프이다.

도 3 및 도 4을 참조하면, 상술한 과정에 의해 제조된 상기 단위셀(1)에 의하면, 상기 연료극 지지체(10)와, 상기 연료극 반응층(20)과, 상기 전해질층(30)과, 상기 GDC 버퍼층(40)가 적층을 통하여 동시소성되고, 상기 공기극층(50)이 최종적으로 코팅되었음을 확인할 수 있다. 또한, 상기 GDC 버퍼층(40)이 상기 전해질층(30) 및 상기 공기극층(50) 사이에 매우 치밀하고, 박막의 형태로 균일한 미세구조를 형성하는 것을 확인할 수 있다.

상기 GDC 버퍼층(40)은 약 $1\sim 2\mu\text{m}$ 의 고밀도 박막층을 형성하며, 상기 CeScSZ 전해질층(30)도 약 $5\sim 7\mu\text{m}$ 수준으로 고밀도 박막층을 형성하는 것을 확인할 수 있다.

도 5의 그래프는, 상기 과정에 의해 제조된 SOFC 단위셀(1)에 대하여 800°C 에서 3% H_2O 를 포함한 수소를 상기 연료극 반응층(20)으로 200ml/min의 속도로 흐르게 하고, 공기를 상기 공기극층(50)으로 300ml/min의 속도로 흐르게 하여 2시간 환원 후의 electrical loader를 이용하여 제조된 전극의 전류-전압(I-V) 커브를 측정한 결과이다.

그리고, 도 6의 그래프는 상기 과정에 의해 제조된 SOFC 단위셀(1)에 대하여 800°C 에서 3% H_2O 를 포함한 수소를 상기 연료극 반응층(20)으로 200ml/min의 속도로 흐르게 하고, 공기를 상기 공기극층(50)으로 300ml/min의 속도로 흐르게

하여 2시간 환원 후의 상기 전해질층(30)의 음 저항 및 전극의 분극저항을 측정하기 위해 임피던스 실험(5mV, 100kHz~0.01Hz)를 실시한 결과이다.

도 7은 본 발명의 제1 비교예에 의한 SOFC 단위셀의 SEM 단면도이고, 도 8은 도 6에서 GDC 버퍼층을 확대한 확대도이고, 도 9은 본 발명의 제1 비교예에 의한 단위셀의 전류-전압의 관계를 나타내는 그래프이고, 도 10는 본 발명의 제1 비교예에 의한 단위셀의 임피던스를 나타내는 그래프이다.

도 7 및 도 8을 참조하면, 본 발명의 제1 비교예는 GDC 버퍼층 및 공기극층이 스크린 프린트 방식으로 제조된다는 점에서 상기 실시예와 차이점이 있고, 다른 점은 상기 실시예와 동일하다.

또한, 도 7 및 도 8을 통하여, 상기 제1 비교예의 경우 스크린 프린팅에 의한 GDC 버퍼층은 셀의 단면에서 충분히 확인되지 않고, 전해질층 및 공기극의 계면에 접착성의 불량함을 확인할 수 있다.

도 9 및 도 10의 그래프는, 상기 제1 비교예에 의해 제조된 SOFC 단위셀(1)에 대하여 800℃에서 3% H₂O를 포함한 수소를 상기 연료극 반응층(20)으로 200ml/min 의 속도로 흐르게 하고, 공기를 상기 공기극층(50)으로 300ml/min의 속도로 흐르게 하여 2시간 환원 후의 electrical loader를 이용하여 제조된 전극의 전류-전압(I-V) 커브를 측정한 결과 및 상기 전해질층(30)의 음 저항 및 전극의 분극저항을 측정하기 위해 임피던스 실험(5mV, 100kHz~0.01Hz)를 실시한 결과이다.

도 11은 본 발명의 제2 비교예에 의한 SOFC 단위셀의 SEM 단면도이고, 도 12은 도 11의 GDC 전해질층을 확대한 확대도이고, 도 13은 본 발명의 제2 비교예에 의한 단위셀의 전류-전압의 관계를 나타내는 그래프이고, 도 14는 본 발명의 제2 비교예에 의한 단위셀의 임피던스를 나타내는 그래프이다.

도 11 및 도 12를 참조하면, 본 발명의 제2 비교예는 전해질층에 CeScSZ 전해질 대신 YSZ 분말($10\text{m}^2/\text{g}$)을 사용하였으며, 공기극층에 LSCF/GDC 소재 대신 LSM-YSZ 소재를 사용하고, GDC 버퍼층이 사용되지 않는다는 점에서 상기 실시예와 차이점이 있고, 다른 점은 상기 실시예와 동일하다.

5 도 13 및 도 14의 그래프는, 상기 제2 비교예에 의해 제조된 SOFC 단위셀(1)에 대하여 800°C 에서 3% H_2O 를 포함한 수소를 상기 연료극 반응층(20)으로 $200\text{ml}/\text{min}$ 의 속도로 흐르게 하고, 공기를 상기 공기극층(50)으로 $300\text{ml}/\text{min}$ 의 속도로 흐르게 하여 2시간 환원 후의 electrical loader를 이용하여 제조된 전극의 전류-전압(I-V) 커브를 측정한 결과 및 상기 전해질층(30)의 음 저항 및 전극의
10 분극저항을 측정하기 위해 임피던스 실험(5mV , $100\text{kHz}\sim 0.01\text{Hz}$)를 실시한 결과이다.

상기 실시예와, 상기 제1 비교예 및 상기 제2 비교예의 성능을 비교하기 위해, 상기 실시예, 상기 제1 비교예 및 상기 제2 비교예에 대하여 실시한 전류-전압(I-V) 커브를 측정한 결과 및 임피던스 실험의 결과는 다음의 표1에 요약되어 있다.

15 【표 1】

항목	최대출력(W/cm^2)		분극저항($\text{m}\Omega/\text{cm}^2$)	
	800°C	700°C	800°C	700°C
실시예	1.20	0.62	0.15	0.3
제1 비교예	0.65	0.30	0.3	0.8
제2 비교예	0.70	0.25	0.6	1.5

상기 표1의 결과로부터, 본 발명의 실시예의 경우 전해질과 공기극 사이의

GDC 버퍼층의 고밀도 박막 특성의 형성으로 계면특성에 대한 분극저항이 매우 낮아, 상대적으로 매우 우수한 고출력 특성이 얻어진 것을 알 수 있다. 일례로, 상기 실시예의 경우, 700, 800℃의 경우 각각 0.62, 1.2W/cm² 가 얻어진 것을 알 수 있다.

이는 제1 비교예의 결과인 0.30, 0.65W/cm² 의 및 제2 비교예의 결과인 0.25,

5 0.7W/cm² 의 약 2배에 가까운 성능에 해당한다.

【청구 범위】

1. Ni-CeScSZ 연료극층을 제조하는 단계;
CeScSZ 전해질층을 제조하는 단계;
GDC 버퍼층을 제조하는 단계; 및
- 5 LSCF 공기극층을 제조하는 단계; 를 포함하는 고체산화물 연료전지 단위셀의 제조방법.
2. 제1항에 있어서,
상기 Ni-CeScSZ 연료극층, 상기 CeScSZ 전해질층, 상기 GDC 버퍼층은
테이프캐스팅 방법에 의해 제조되는 고체산화물 연료전지 단위셀의 제조방법.
- 10 3. 제1항에 있어서,
상기 Ni-CeScSZ 연료극층을 제조하는 단계는,
NiO 및 CeScSZ를 60:40의 비율로 포함하는 슬러리를 만드는 단계;
테이프캐스팅에 의해 연료극 시트를 제조하는 단계; 및
상기 연료극 시트를 적층하는 단계; 를 포함하는 고체 산화물 연료전지
15 단위셀의 제조방법.
4. 제1항에 있어서,
상기 GDC 버퍼층을 제조하는 단계는,
GDC분말 및 첨가제를 40:60의 비율로 포함하는 슬러리를 만드는 단계; 및
테이프캐스팅에 의해 1~10 μ m의 박막으로 제조하는 단계; 를 포함하는 고체
20 산화물 연료전지 단위셀의 제조방법.
5. 제1항에 있어서,
상기 Ni-CeScSZ 연료극층에 상기 CeScSZ 전해질층을 적층하는 단계;

상기 CeScSZ 전해질층에 상기 GDC 버퍼층을 적층하는 단계;

상기 Ni-CeScSZ 연료극층에 상기 CeScSZ 전해질층 및 상기 GDC 버퍼층을 적층한 후에 라미네이션을 실시하는 단계; 및

상기 Ni-CeScSZ 연료극층, 상기 CeScSZ 전해질층, 상기 GDC 버퍼층의

5 집합체에 대하여 하소 및 동시소성을 실시하는 단계가 더 포함되는 고체산화물 연료전지 단위셀의 제조방법.

6. 제5항에 있어서,

상기 동시소성은 1300~1500℃에서 실시되는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지 단위셀의 제조방법.

10 7. 제5항에 있어서,

상기 하소는 1000℃ 근처에서 수행되는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지 단위셀의 제조방법.

8. 제1항에 있어서,

상기 공기극층은 스크린 프린팅 방법에 의해 상기 GDC 전해질층 위에

15 도포되는 단계가 더 포함되는 고체 산화물 연료전지 단위셀의 제조방법.

FIG. 1

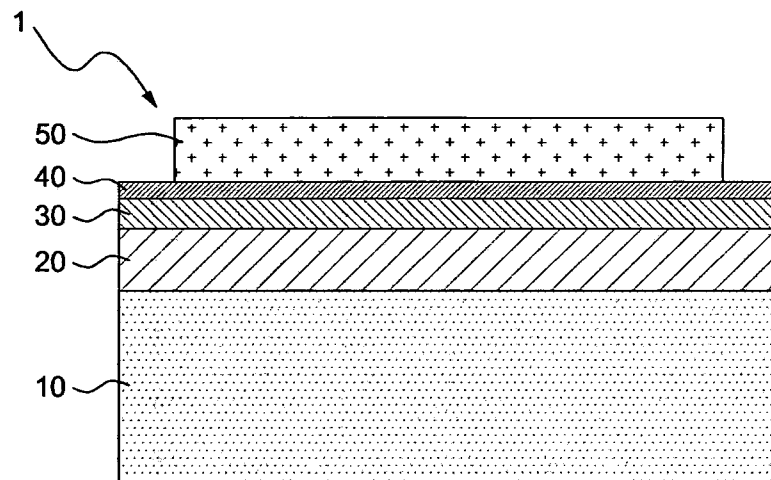


FIG. 2

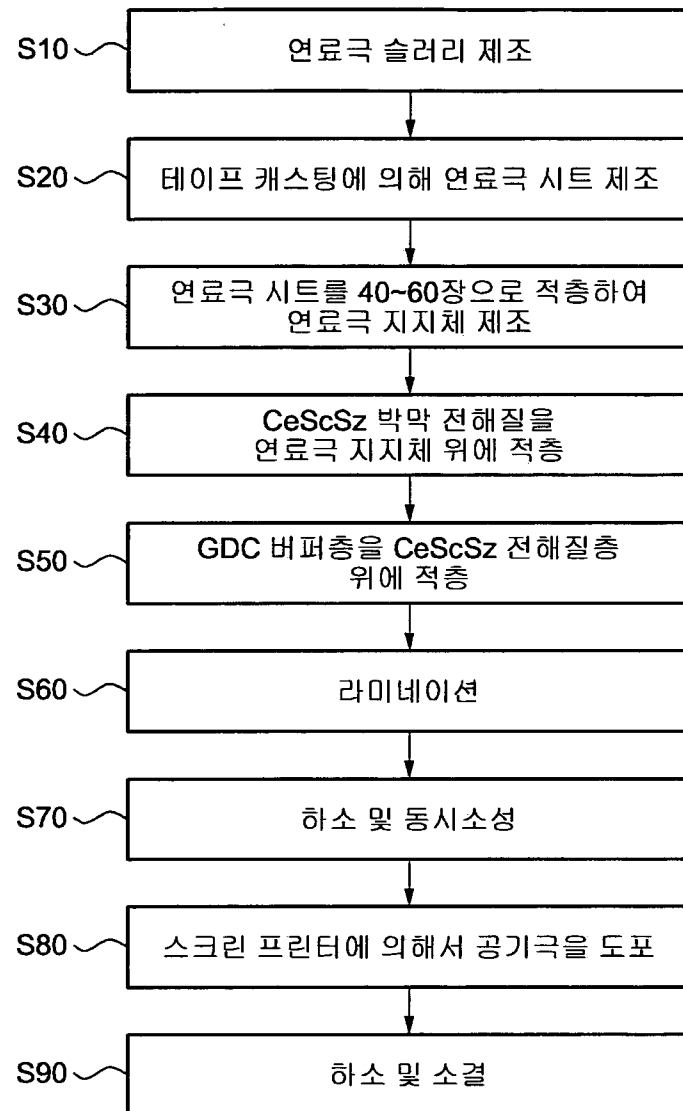


FIG. 3

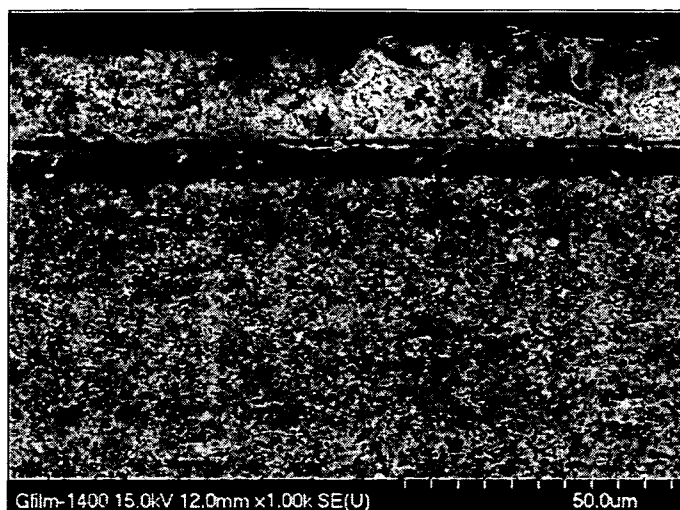


FIG. 4

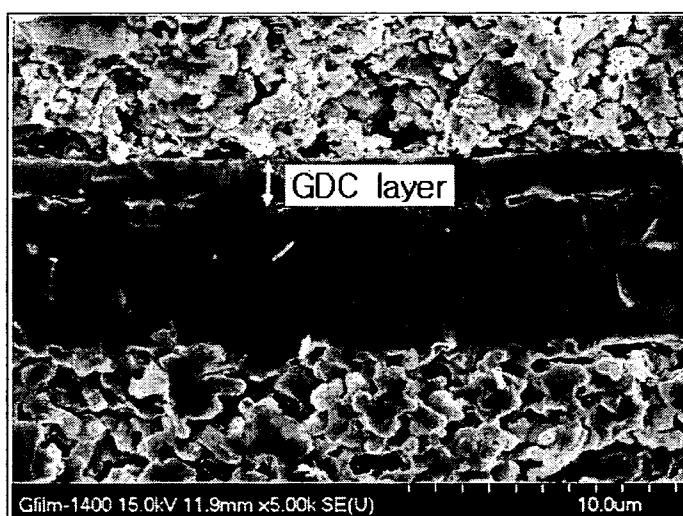


FIG. 5

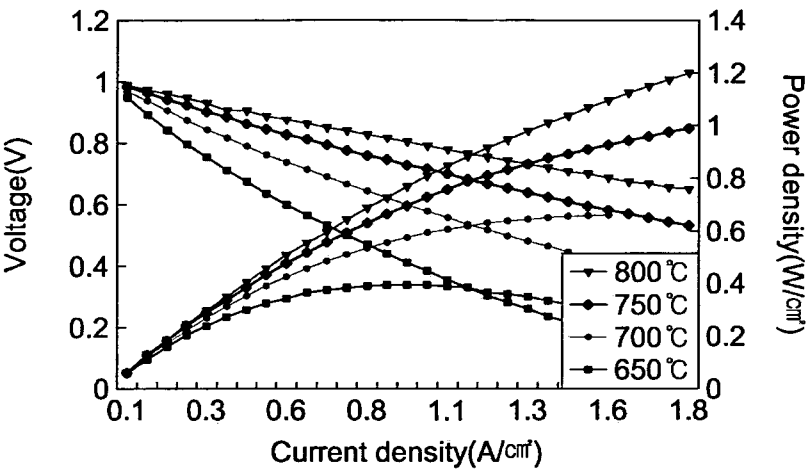


FIG. 6

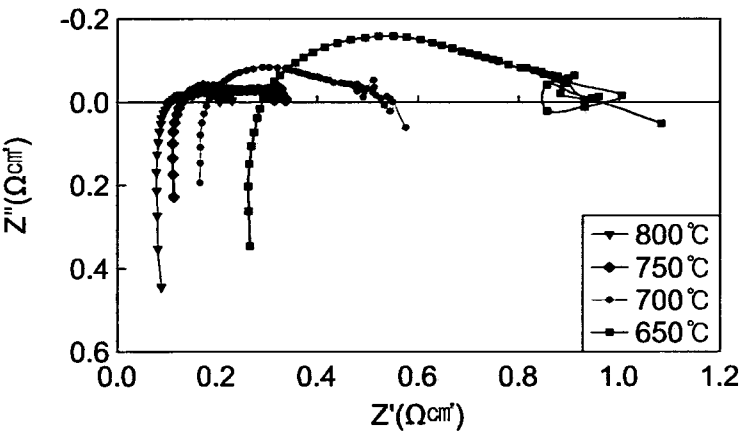


FIG. 7

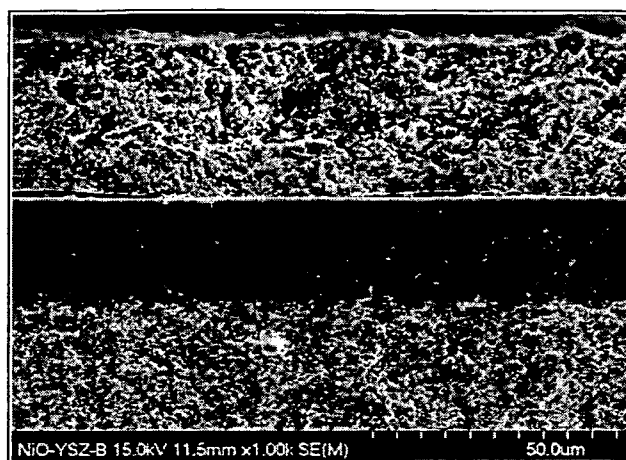


FIG. 8

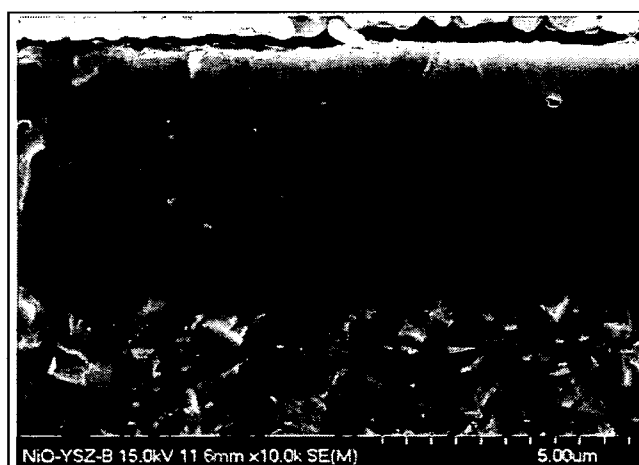


FIG. 9

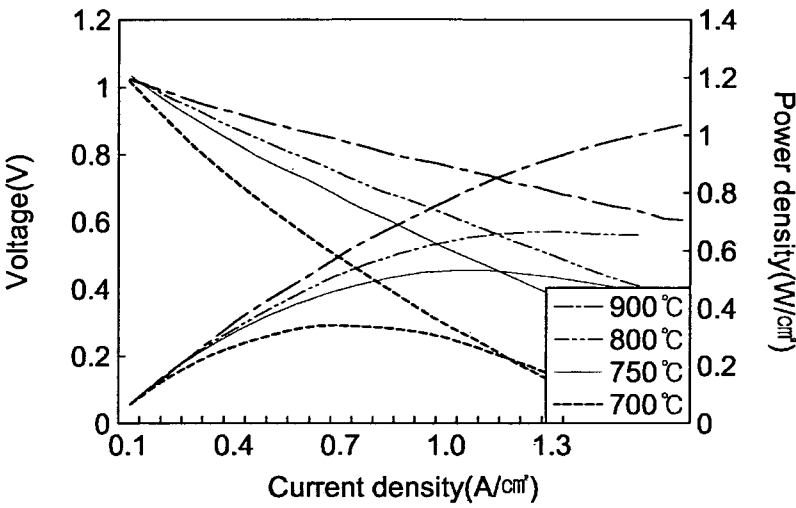


FIG. 10

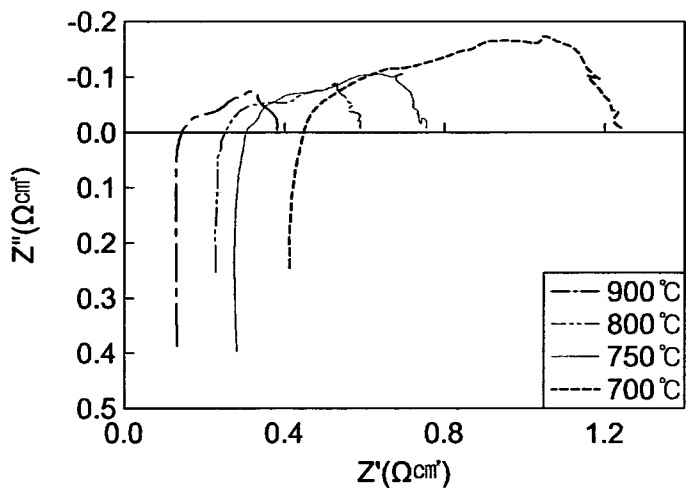


FIG. 11

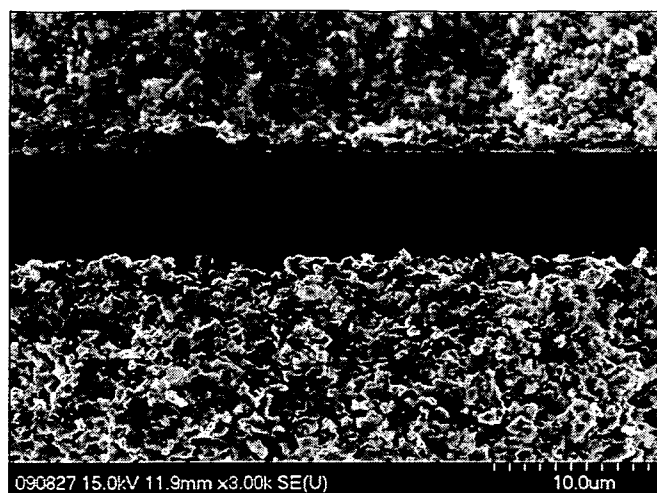


FIG. 12

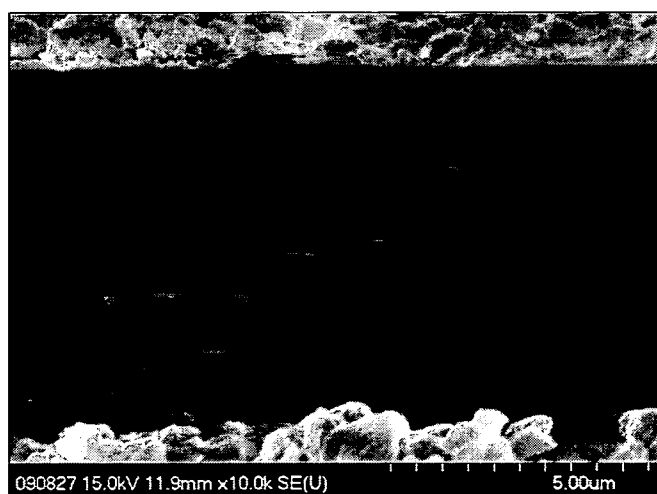


FIG. 13

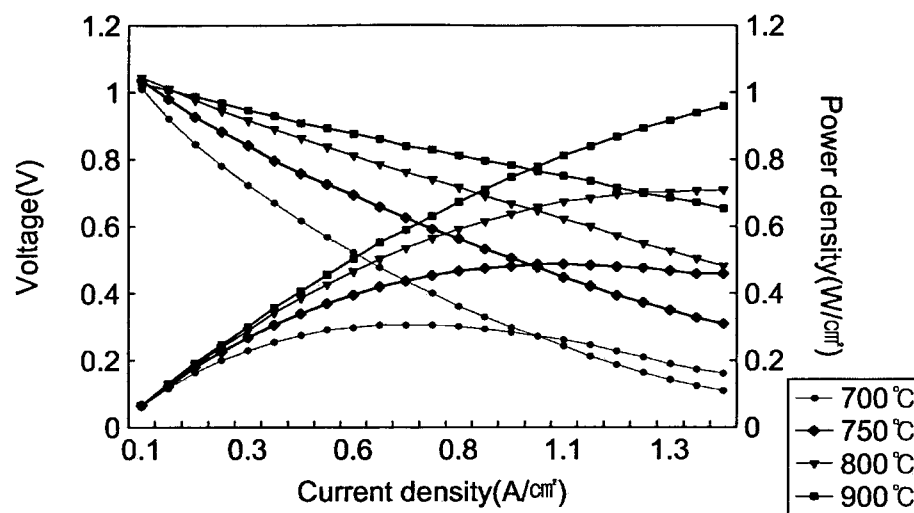


FIG. 14

