

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 1월 23일 (23.01.2020) **WIPO | PCT**



(10) 국제공개번호
WO 2020/017796 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 8/1213 (2016.01) *H01M 8/1253* (2016.01)
H01M 4/88 (2006.01) *H01M 8/0236* (2016.01)
H01M 4/86 (2006.01) *H01M 8/2425* (2016.01)
H01M 4/90 (2006.01) *H01M 8/124* (2016.01)
H01M 8/1226 (2016.01)

TY COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 51140 경상남도 창원시 의창구 창원대학교로 20(퇴촌동), Gyeongsangnam-do (KR).

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/008198

(22) 국제출원일: 2019년 7월 4일 (04.07.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0082833 2018년 7월 17일 (17.07.2018) KR

(71) 출원인: 창원대학교 산학협력단 (**CHANGWON NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY UNIVERSI-**

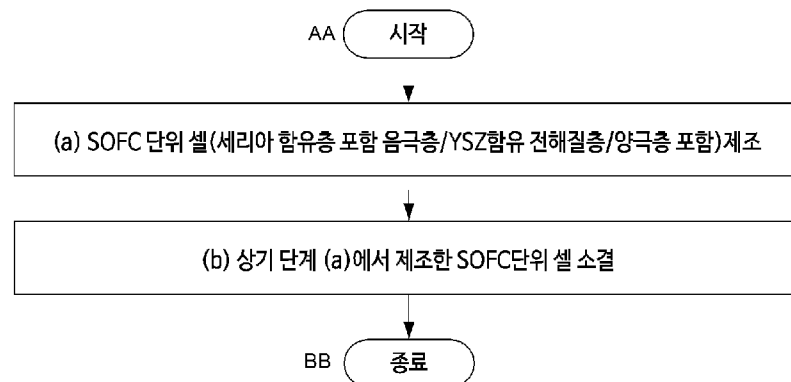
(72) 발명자: 임형태 (**LIM, Hyung Tae**); 51426 경상남도 창원시 성산구 원이대로 495, 218동 1708호, Gyeongsangnam-do (KR). 손민지 (**SON, Min Ji**); 57934 전라남도 순천시 비봉길 51-30, 202동 504호, Jeollanam-do (KR).

(74) 대리인: 김정수 (**KIM, Jung Su**); 05543 서울시 송파구 올림픽로 360, 5층(방이동), 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING SOLID OXIDE FUEL CELL FOR PREVENTING DEGRADATION UNDER NEGATIVE CELL VOLTAGE

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



(a) ... Prepare SOFC unit cell (including anode layer including ceria-containing layer/YSZ-containing electrolyte layer/cathode layer)

(b) ... Sinter SOFC unit cell prepared in above step (a)

AA ... Start

BB ... End

(57) Abstract: The present invention pertains to a method for manufacturing a solid oxide fuel cell in which degradation due to a negative cell voltage is prevented, the method comprising: a step for preparing a solid oxide fuel cell unit cell in which an anode layer having a ceria (CeO₂)-containing layer formed on one surface thereof, an electrolyte layer formed on the ceria-containing layer and containing yttria-stabilized zirconia (YSZ), and a cathode layer are sequentially stacked; and (b) a step for sintering the solid oxide fuel cell unit cell. According to the method for manufacturing a solid oxide fuel cell (SOFC) of the present invention, a solid oxide fuel cell having a gradient anode/electrolyte structure in which the concentration of cerium gradually decreases

MN, MW, MX, MY, 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 역 내 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))

from the anode/electrolyte layer interface to the center of the electrolyte layer can be produced through the sintering step in which cerium ions diffuse into the electrolyte layer from the ceria-containing layer provided in the anode. The solid oxide fuel cell has N-type conductivity locally only in an electrolyte section near the anode/electrolyte interface, and can thus effectively prevent anode/electrolyte separation in negative cell voltage situations. Furthermore, since only a portion of the inside of the electrolyte has N-type conductivity, leakage currents can also be prevented.

(57) 요약서: 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;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.

명세서

발명의 명칭: 역 전압 열화 현상이 방지된 고체산화물 연료전지의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 (i) 산업통상자원부 시행 국가연구개발사업(과제고유번호:20163030031850, 사업명:에너지기술개발사업, 연구과제명:분산 발전용 고 신뢰성 SOFC 스택 제조 기술 개발, 연구관리전문기관:에너지기술평가원, 주관기관:(주)미코, 연구기간:2017.10.01 ~ 2018.07.30) 및 (ii) 과학기술정보통신부 시행 국가연구개발사업(과제고유번호:2017M1A2A2045018, 사업명:기후변화대응기술개발사업, 연구과제명: SOFC 스택 디자인 최적화를 위한 in-situ 진단 기술 개발, 연구관리전문기관:한국연구재단, 주관기관:창원대학교 산학협력단, 연구기간:2018.05.01 ~ 2019.02.28)의 연구개발 지원 하에 창원대학교가 수행한 결과물로서,

- [2] 고체산화물 연료전지의 제조방법에 대한 것이며, 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.

배경기술

- [3] 미래 에너지와 공해문제로 인해 친환경 에너지 자원에 대한 관심이 높아지고 있다. 친환경 에너지 기술의 하나로써 수소와 산소의 화학반응에 의해 화학에너지를 전기에너지로 변환하여 비연소과정인 전기화학반응을 통해 이산화탄소 등의 공해를 배출 하지 않는 고체 산화물 연료전지가 신재생 에너지로서 주목 받고 있다.
- [4] 하지만, 연료전지의 기전력은 단위 셀 하나 당 최대 1V 정도로 원하는 출력을 얻기 위해서는 직렬로 여러 장의 셀을 스택킹(stack)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.
- [5] 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.

- [6] 여기서 산소이온 전도성이라는 점은 관점의 차이에 따라 다른 양상을 보이게 된다. 성능 관점에서 순수한 산소 이온 전도성은 높은 개방회로 전압과 이에 따른 높은 출력이 장점으로 작용된다. 그러나, 내구성 관점에서 순수한 산소 이온 전도성은 더 이상 장점으로 작용하지 않는다.
- [7] 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.
- [8] 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.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 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.

과제 해결 수단

- [10] 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.
- [11] 이러한 음극과 전해질 계면간의 박리현상의 원인은 역 전압에 의한 음극/전해질 계면에서의 높은 산소분압에 의한 것으로서 박리현상을 방지하기 위해서는 계면의 산소분압을 감소시키는 것이 관건이다.
- [12] 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.
- [13] 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.

- [14] 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 전자 전도성을 띄게 하는 경사형 음극/전해질(Gradient anode/electrolyte)를 적용한 셀의 제조방법을 제공한다.
- [15] 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, 역전압 열화 현상이 방지된 고체산화물 연료전지의 제조방법을 제공한다.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 상기 단계 (b)에서는 상기 단계 (a)에서 제조된 단위 셀을 소결하는 단계로서, 소결을 통해 세륨(cerium) 이온을 음극층에 구비된 세리아를 포함하는 층으로부터 전해질층 내부로 확산시켜 음극/전해질층 계면으로부터 전해질층 중심부 측으로 갈수록 세륨 농도가 감소하는 경사 구조(gradient structure)를 형성하게 된다.
- [20] 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 °C의 온도에서 1 내지 11 시간 동안 실시할 수 있다.
- [21] 그리고, 본 발명은 발명의 다른 측면에서, 상기 제조방법에 의해 제조된 고체산화물 연료전지 단위 셀을 제공한다.
- [22] 나아가, 본 발명은 발명의 또 다른 측면에서, 상기 단위 셀을 복수 개 포함하는 고체산화물 연료전지 스택을 제공한다.

발명의 효과

- [23] 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.
- [24] 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 필요 없이 역 전압에 대한 내구성이 확보되고 누설전류 또한 방지할 수 있는 고체산화물 연료전지를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [25] 도 1은 정상 셀 스택과 불량 셀이 포함된 셀 스택 각각에 대한 I-V(전류-전압) 그래프이다.
- [26] 도 2는 본 발명에 따른 역 전압 열화 현상이 방지된 고체산화물 연료전지의 제조방법의 각 단계를 나타낸 흐름도이다.
- [27] 도 3은 본원 실시예에 따른 경사형 음극/전해질(Gradient anode/electrolyte) 구조를 가지는 SOFC 셀 제조 과정의 각 단계를 나타낸 흐름도이다.
- [28] 도 4는 본원 실시예에 따라 제조되는 경사형 음극/전해질(Gradient anode/electrolyte) 구조를 가지는 SOFC 셀의 단면 모식도이다.
- [29] 도 5은 본원 실시예에 따라 제조된 SOFC 셀에 대한 EDS line 분석 결과이다.
- [30] 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.
- [31] 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.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [32] 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.

- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세히 설명하도록 한다.
- [36] <실시예>
- [37] 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.
- [38] (1) NiO와 YSZ로 이루어진 anode powder를 die-press 한 후 950°C에서 1시간 열처리하여 음극지지층(AS)을 제조하였다.
- [39] (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.
- [40] (3) 분쇄 후 부탄올 용매를 이용하여 슬러리로 제조하였으며 앞서 제조한 AS 층에 drop 코팅하여 950°C에서 1시간 열처리 하였다.
- [41] (4) 열처리된 AS/AFL substrate 에 YSZ 슬러리를 drop 코팅하여 1460°C에서 6시간 동안 소결하였다.
- [42] (5) LSM과 YSZ를 혼합한 양극기능층을 소결한 셀 위에 screen print 하고 1170°C에서 1시간 열처리 하였다.
- [43] (6) 양극 기능층 위에 LSM으로 이루어진 양극을 screen print 하고 1160°C에서 1시간 열처리 하였다.
- [44] <실험예>
- [45] 1. 소결 후 Ceria 확산 거리 분석
- [46] 상기 실시예에서 제조된 단위 셀에 대해 소결 중 세리아가 전해질 내부에 얼마나 확산 하였는지 분석하기 위해 EDS 분석을 실시하였다.
- [47] 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.

[48] **2. 역 전압 내구성 테스트**

[49] 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.

[50] 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.

[51] 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)).

[52] 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.

[53] 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.

[54] 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.

산업상 이용가능성

[55] 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지(SOFC)의 제조방법에 의하면, 소결 공정을 통해 세륨(cerium) 이온을 단층으로 이루어진 전해질층 내부로 확산시켜

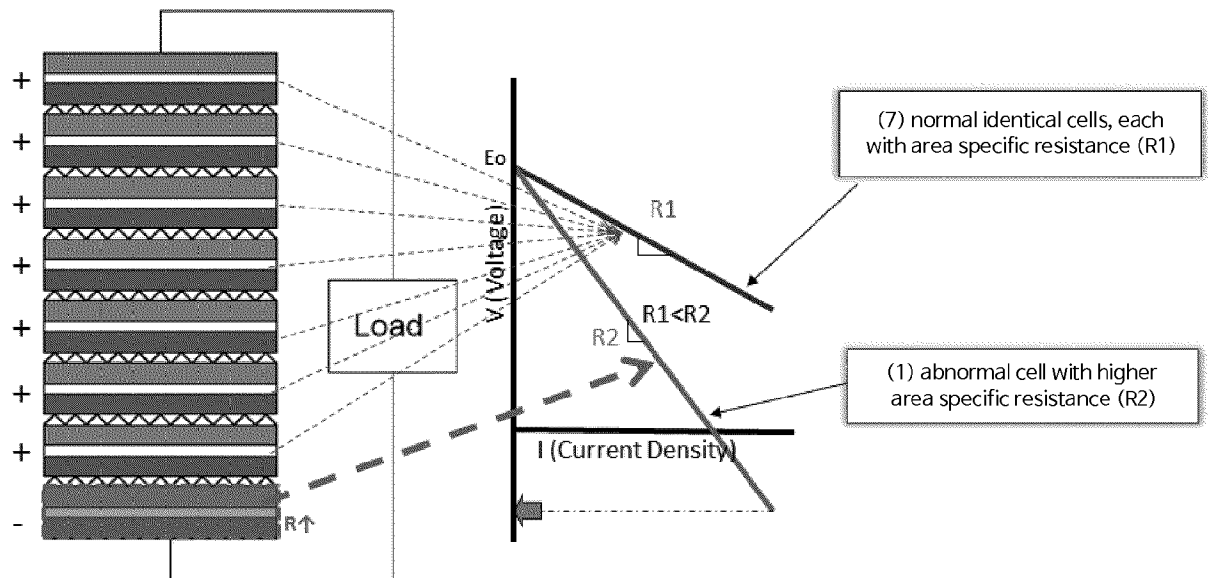
전해질층 내부에 국부적으로 전자 전도성 부여함으로써 종래기술과 같이 복잡한 제조공정을 요하는 다층 전해질 구조를 형성할 필요 없이 역 전압에 대한 내구성이 확보되고 누설전류 또한 방지할 수 있는 고체산화물 연료전지를 제조할 수 있다.

청구범위

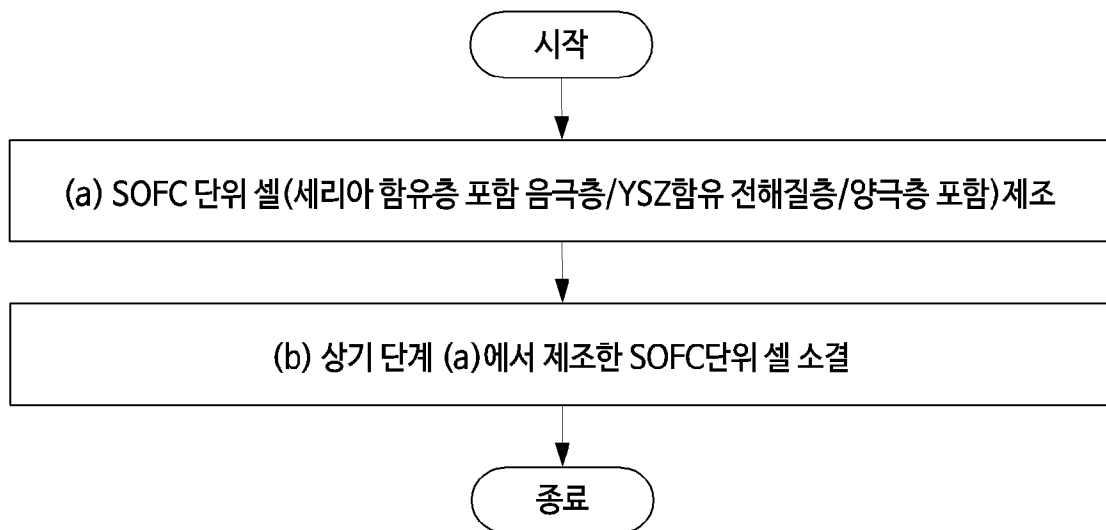
- [청구항 1] (a) 세리아(CeO_2)를 포함하는 층이 일면에 형성된 음극(anode)층; 상기 세리아를 포함하는 층 위에 형성되며, YSZ(Yttria-stabilized zirconia)를 포함하는 전해질(electrolyte)층; 및 양극(cathode)층의 순서대로 적층된 고체산화물 연료전지 단위 셀을 제조하는 단계; 및
(b) 상기 고체산화물 연료전지 단위 셀을 소결하는 단계;를 포함하는, 역 전압 열화 현상이 방지된 고체산화물 연료전지의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 음극층은,
음극 지지층(Anode 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 음극층에 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 °C의 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.

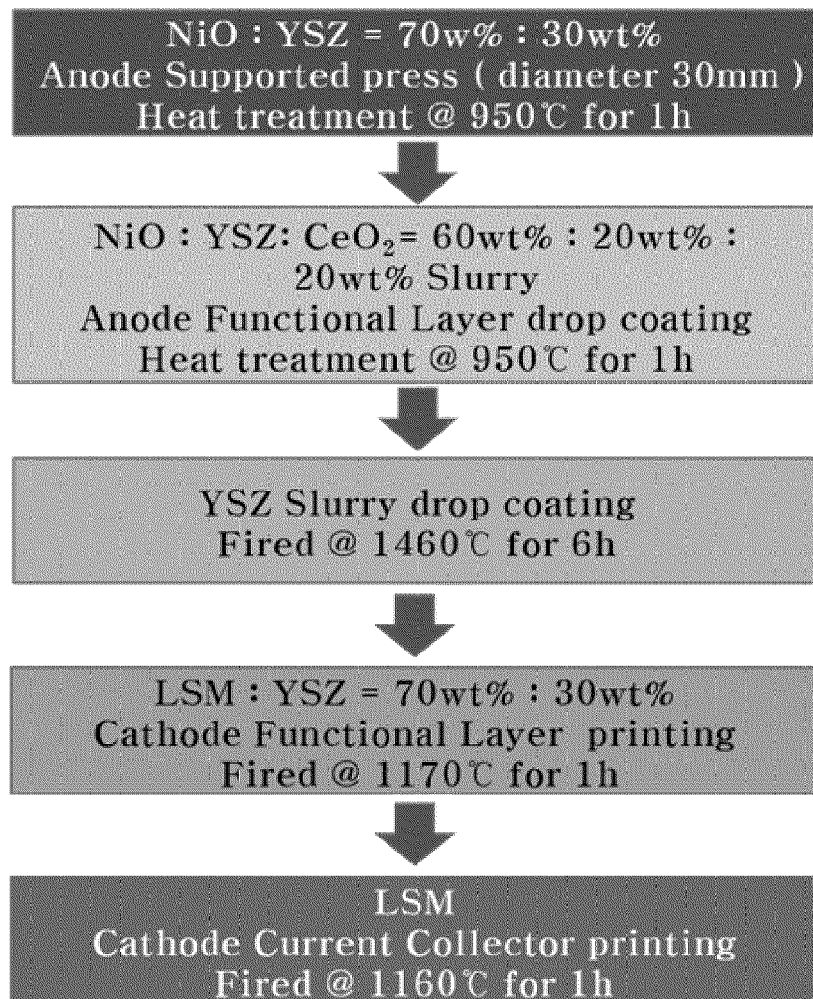
[도1]



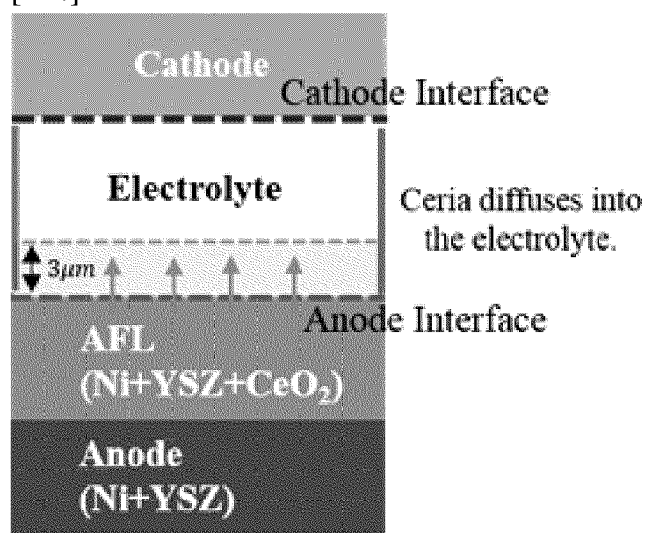
[도2]



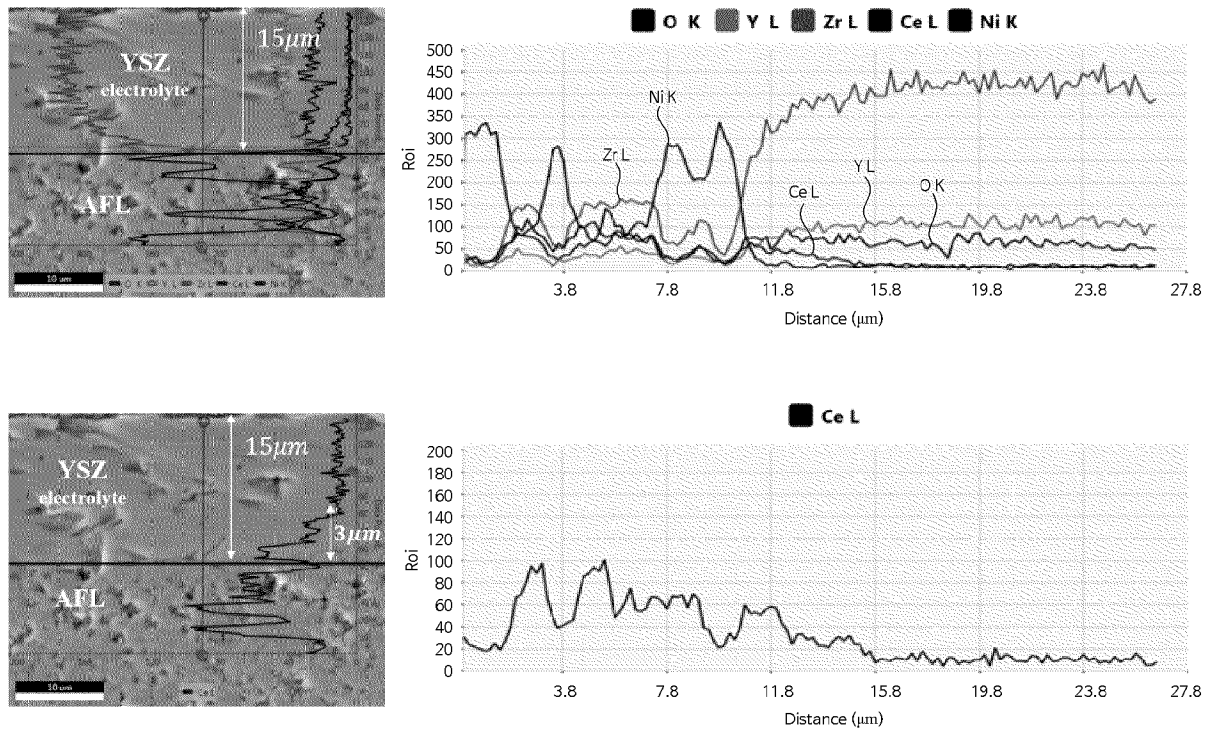
[도3]



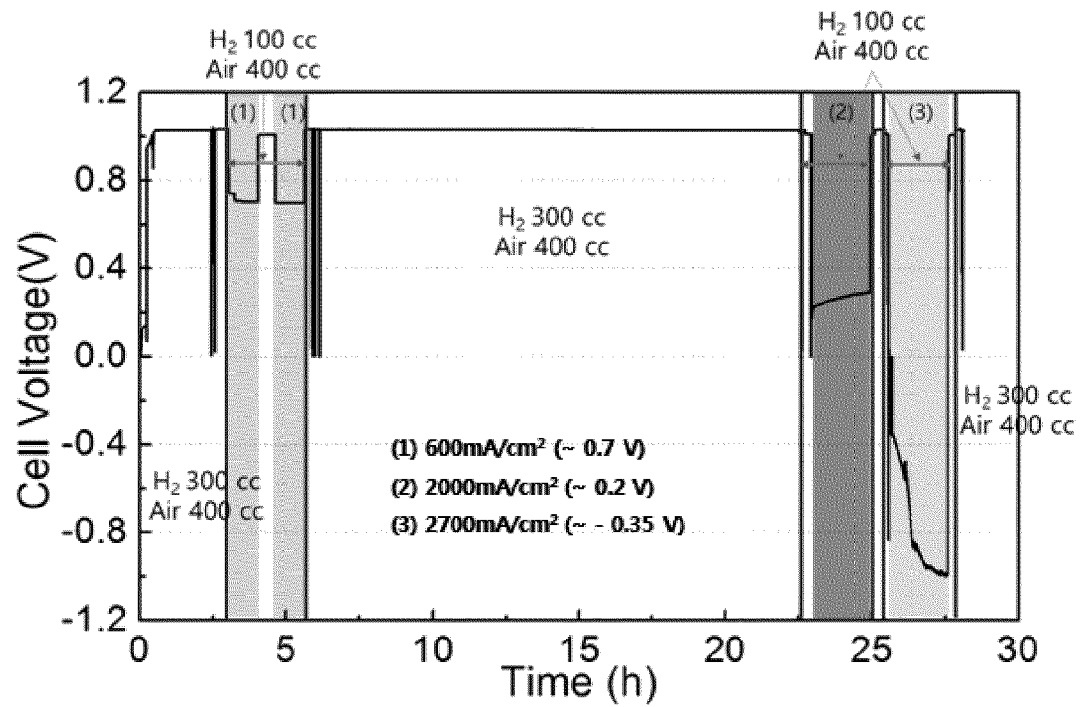
[도4]



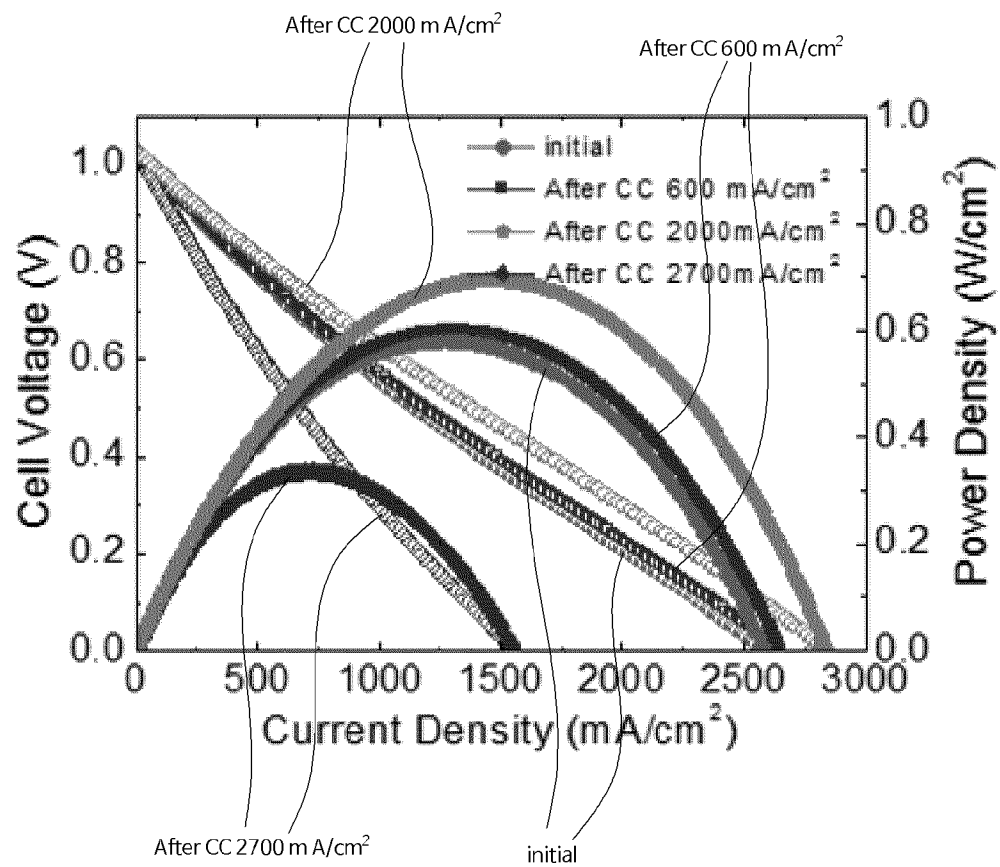
[도5]



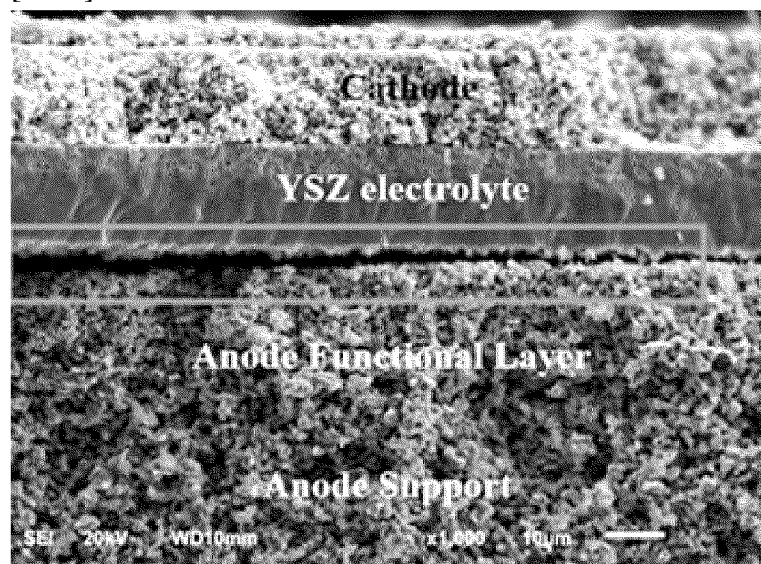
[도6a]



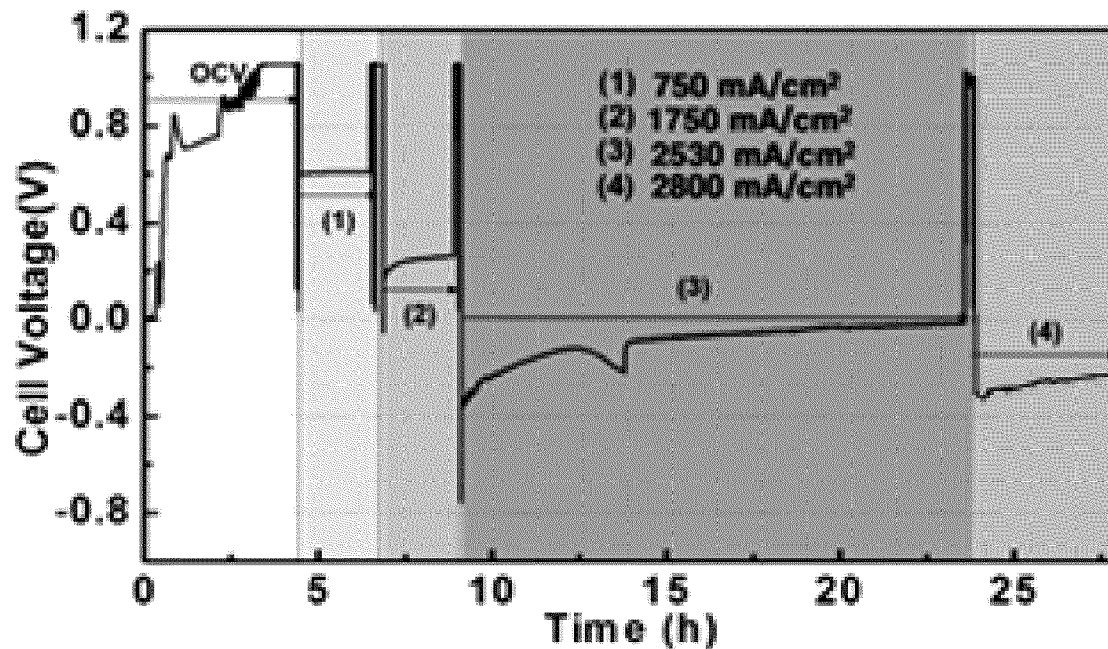
[도6b]



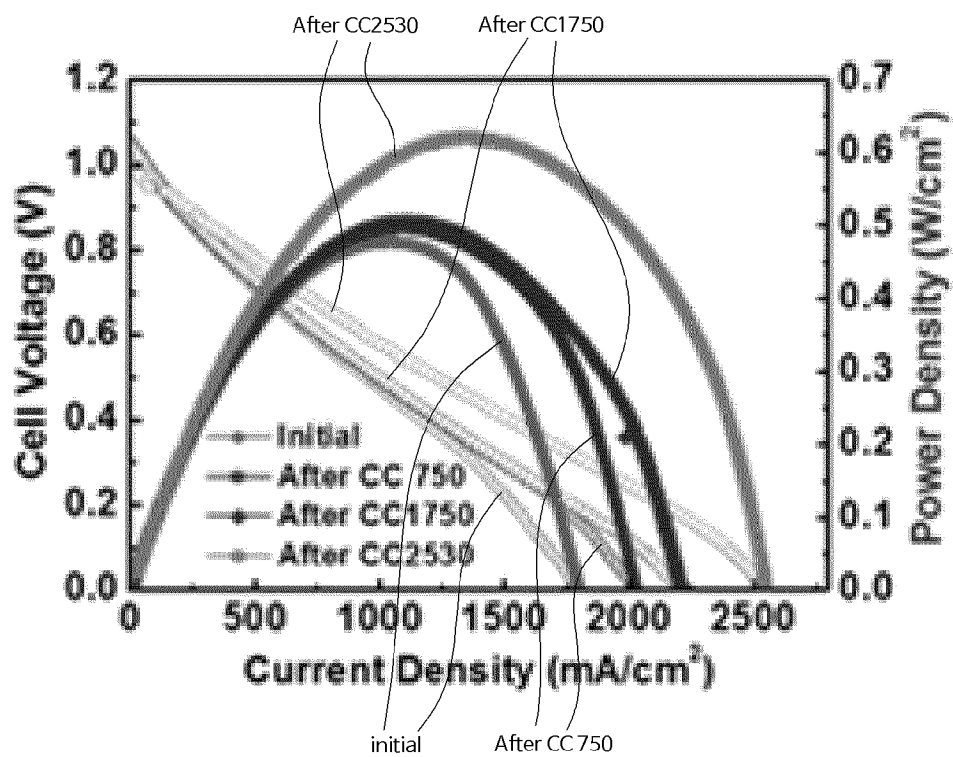
[도6c]



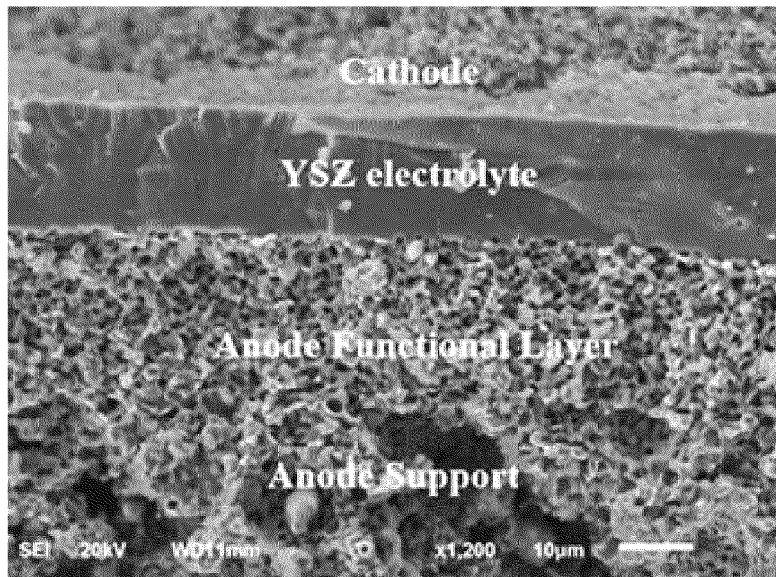
[도7a]



[도7b]



[도7c]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/008198

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 8/1213(2016.01)i, H01M 4/88(2006.01)i, H01M 4/86(2006.01)i, H01M 4/90(2006.01)i, H01M 8/1226(2016.01)i, H01M 8/1253(2016.01)i, H01M 8/0236(2016.01)i, H01M 8/2425(2016.01)i, H01M 8/124(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 8/1213; H01M 4/86; H01M 4/88; H01M 4/90; H01M 8/02; H01M 8/12; H01M 8/1226; H01M 8/1253; H01M 8/0236; H01M 8/2425; H01M 8/124

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: ceria (CeO₂), anode, electrolyte, Yttria-stabilized zirconia(YSZ), sinter, anode support layer, anode functional layer, cathode functional layer, cathode collector layer, fuel cell

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2012-0010507 A (SAMSUNG ELECTRO-MECHANICS CO., LTD.) 03 February 2012 See claims 1, 4, 6, 11, 15, 16, 18, 20; paragraphs [0026], [0079], [0083], [0084], [0108], [0112]; and figure 2.	1-10
Y	KR 10-2013-0047534 A (KOREA ELECTRIC POWER CORPORATION) 08 May 2013 See claims 1, 4, 8, 10; paragraphs [0037], [0042], [0043], [0050], [0051], [0053], [0054]; and figure 1.	1-10
Y	KR 10-0648144 B1 (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 24 November 2006 See claims 1-3, 5, 6, 16; paragraphs [0018], [0019], [0022]-[0027], [0031]-[0048]; and figure 2.	1-10
A	JP 08-213028 A (FUJIKURA LTD.) 20 August 1996 See claims 1, 2; paragraphs [0013], [0029], [0040], [0041], [0043], [0044]; and figures 4-6.	1-10
A	EP 0902493 A1 (SULZER HEXIS AG.) 17 March 1999 See the entire document.	1-10



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

08 OCTOBER 2019 (08.10.2019)

Date of mailing of the international search report

08 OCTOBER 2019 (08.10.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, 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/KR2019/008198

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0010507 A	03/02/2012	JP 2012-028299 A KR 10-1204140 B1 US 2012-0021339 A1	09/02/2012 22/11/2012 26/01/2012
KR 10-2013-0047534 A	08/05/2013	KR 10-1934006 B1	03/01/2019
KR 10-0648144 B1	24/11/2006	EP 1768208 A2 EP 1768208 A3 US 2007-0015045 A1	28/03/2007 28/05/2008 18/01/2007
JP 08-213028 A	20/08/1996	None	
EP 0902493 A1	17/03/1999	AT 198519 T AU 736147 B2 AU 8322098 A CN 1183620 C CN 1211088 A DK 0902493 T3 EP 0902493 B1 JP 11-111323 A JP 4371385 B2 KR 10-0499651 B1 KR 10-1999-0029690 A US 6232009 B1	15/01/2001 26/07/2001 25/03/1999 05/01/2005 17/03/1999 05/02/2001 03/01/2001 23/04/1999 25/11/2009 30/09/2005 26/04/1999 15/05/2001

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 8/1213(2016.01)i, H01M 4/88(2006.01)i, H01M 4/86(2006.01)i, H01M 4/90(2006.01)i, H01M 8/1226(2016.01)i, H01M 8/1253(2016.01)i, H01M 8/0236(2016.01)i, H01M 8/2425(2016.01)i, H01M 8/124(2016.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 8/1213; H01M 4/86; H01M 4/88; H01M 4/90; H01M 8/02; H01M 8/12; H01M 8/1226; H01M 8/1253; H01M 8/0236; H01M 8/2425; H01M 8/124

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: 세리아(ceria, CeO₂), 음극(anode), 전해질(electrolyte), 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria-stabilized zirconia, YSZ), 소결(sinter), 음극 지지층(anode support), 음극 기능층(anode functional layer), 양극 기능층(cathode functional layer), 양극 집전층(cathode collector), 연료전지(fuel cell)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2012-0010507 A (삼성전기주식회사) 2012.02.03 청구항 1, 4, 6, 11, 15, 16, 18, 20; 단락 [0026], [0079], [0083], [0084], [0108], [0112]; 및 도면 2 참조.	1-10
Y	KR 10-2013-0047534 A (한국전력공사) 2013.05.08 청구항 1, 4, 8, 10; 단락 [0037], [0042], [0043], [0050], [0051], [0053], [0054]; 및 도면 1 참조.	1-10
Y	KR 10-0648144 B1 (한국과학기술연구원) 2006.11.24 청구항 1-3, 5, 6, 16; 단락 [0018], [0019], [0022]-[0027], [0031]-[0048]; 및 도면 2 참조.	1-10
A	JP 08-213028 A (FUJIKURA LTD.) 1996.08.20 청구항 1, 2; 단락 [0013], [0029], [0040], [0041], [0043], [0044]; 및 도면 4-6 참조.	1-10
A	EP 0902493 A1 (SULZER HEXIS AG) 1999.03.17 전문 참조.	1-10

☐ 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
- “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
- “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “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 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
- 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
- “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
- “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2019년 10월 08일 (08.10.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 10월 08일 (08.10.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0010507 A	2012/02/03	JP 2012-028299 A KR 10-1204140 B1 US 2012-0021339 A1	2012/02/09 2012/11/22 2012/01/26
KR 10-2013-0047534 A	2013/05/08	KR 10-1934006 B1	2019/01/03
KR 10-0648144 B1	2006/11/24	EP 1768208 A2 EP 1768208 A3 US 2007-0015045 A1	2007/03/28 2008/05/28 2007/01/18
JP 08-213028 A	1996/08/20	없음	
EP 0902493 A1	1999/03/17	AT 198519 T AU 736147 B2 AU 8322098 A CN 1183620 C CN 1211088 A DK 0902493 T3 EP 0902493 B1 JP 11-111323 A JP 4371385 B2 KR 10-0499651 B1 KR 10-1999-0029690 A US 6232009 B1	2001/01/15 2001/07/26 1999/03/25 2005/01/05 1999/03/17 2001/02/05 2001/01/03 1999/04/23 2009/11/25 2005/09/30 1999/04/26 2001/05/15