



Examined Patent Publication(B1)

## **Bibliographic Data**

<b>Int.Cl.</b>	H01M 8/12   C04B 35/64   H01M 8/02
<b>Published Date</b>	20130912
<b>Registration No.</b>	1013075600000
<b>Registration Date</b>	20130905
<b>Application No.</b>	1020110117652
<b>Application Date</b>	20111111
<b>Unexamined Publication No.</b>	1020130052286
<b>Unexamined Publication Date</b>	20130522
<b>Requested Date of Examination</b>	20111111
<b>Agent.</b>	CHUNG HYUN PATENT&LAW FIRM
<b>Inventor</b>	Son, Ji-Won   Lee, Hae-Weon   Lee, JongHo   OhEunOak   Kim, ByungKook   LeeYuri   ParkSun-Young   DasariHariPrasad
<b>Applicant</b>	KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
<b>Rightholder</b>	KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

## **발명의 명칭**

스핀 코팅 공정과 저온 소결에 의한 중저온형 고체 산화물 연료전지 구조 및 그 제조 공정

## **Title of Invention**

Fabrication and structure of low- and intermediate-temperature-operating solid oxide fuel cell by spin coating and low-temperature sintering

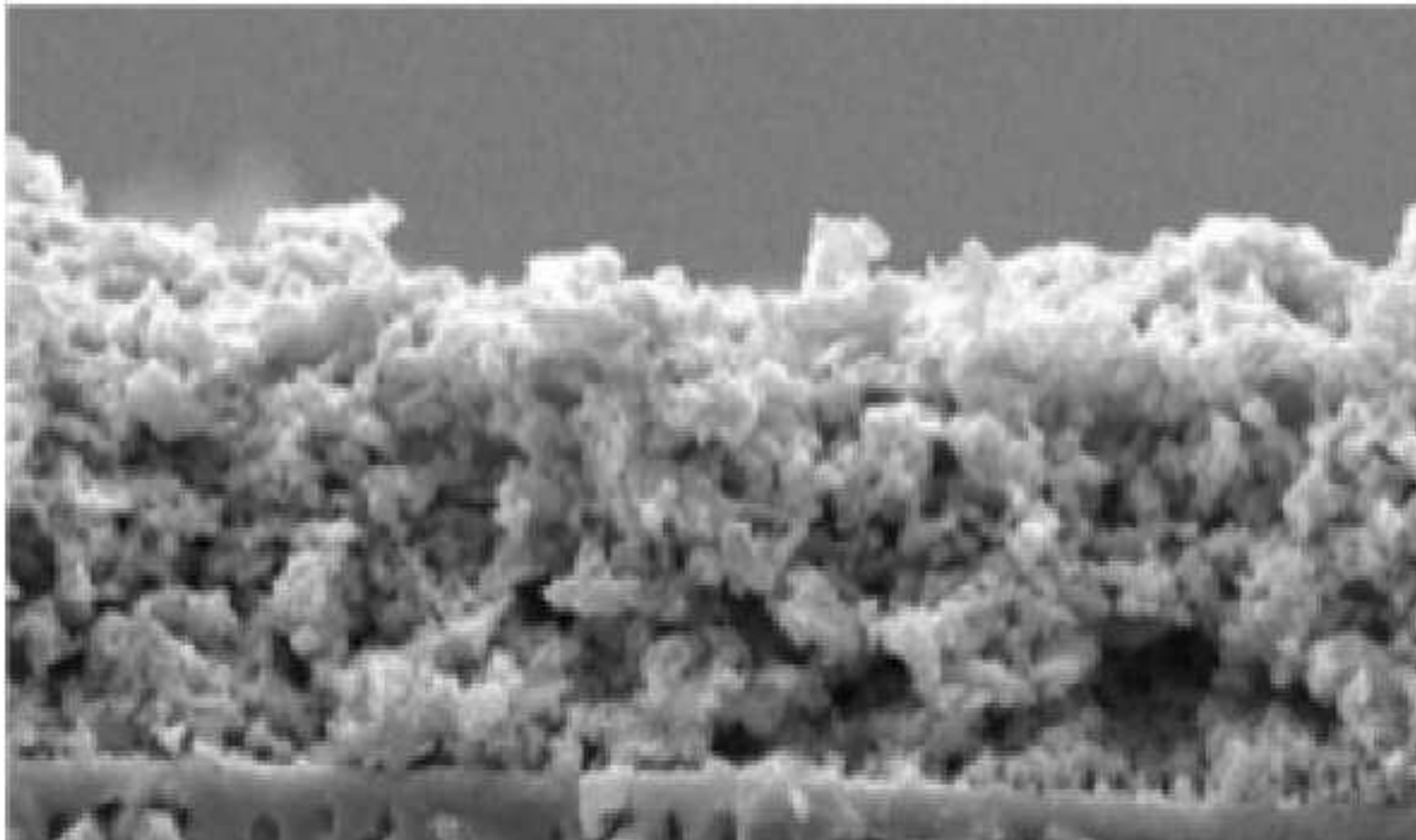
## **요약**

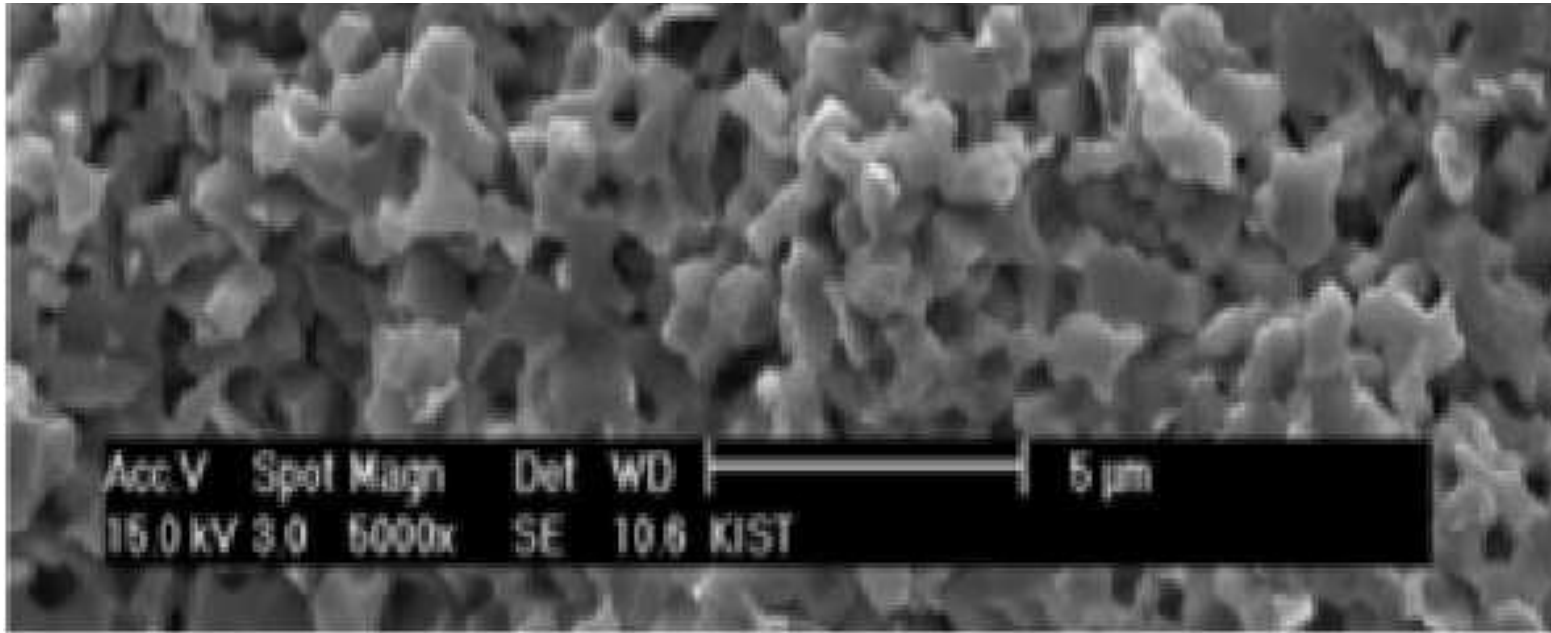
## **Abstract**

본 발명은 용액공정에 기반한 스프인 코팅 공정에 의한 구성요소 형성과 이의 저온 소결을 이용한 중저온 온도영역에서 작동하는 고체 산화물 연료 전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)의 구조 및 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에서는 저온 공정으로 고가의 장비나 출발 물질을 필요로 하지 않고, 기판 형태 및 크기에 따른 제약을 받지 않으며, 기판의 인장응력에 기인하는 결함 및 전극과 전해질 사이의 계면 반응을 억제할 수 있고 계면강도가 강화된 고체 산화물 연료 전지를 제조할 수 있으므로, SOFC의 수율 향상, 대면적화 및 실용화에 크게 이바지할 것으로 기대된다.

The present invention relates to the structure of the solid oxide fuel cell (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) operating in the middle low temperature temperature domain using the element formation by the spin coating process of being based on the solution process and its low-temperature sintering and a manufacturing method thereof. In the present invention, the expensive equipment or the starting material is not needed to the low-temperature process and it is not restricted with the substrate type and size and the interfacial reaction of the interval transmitted with the electrode and the deformity caused by the tensile stress of the substrate can be suppressed and the solid oxide fuel cell in which the interfacial strength is strengthened can be manufactured. Therefore it contribute to the yield improvement of SOFC, and the enlargement and put to practical use.

## 대표도면(Representative drawing)





## 청구의 범위

### 청구 1항:

연료극 지지체, 상기 연료극 지지체 상에 형성된 YSZ 박막 전해질층, 상기 YSZ 박막 전해질 상에 형성된 GDC 확산장벽층, 상기 GDC 확산장벽층 상에 형성된 GDC/LSCF 복합층, 및 상기 GDC/LSCF 복합층 상에 형성된 LSCF 공기극을 포함하는 고체 산화물 연료전지로서;

상기 YSZ 박막 전해질층, 상기 GDC 확산장벽층, 상기 GDC/LSCF 복합층, 상기 LSCF 공기극 중 최소한 어느 하나는 스피ن 공정에 의해서 형성된 것이고;

상기 YSZ 박막 전해질층 내부에 포함된 YSZ 결정립의 최대 크기는 상기 YSZ 박막 전해질층의 두께보다 작고, 상기 GDC 확산장벽층 내부에 포함된 GDC 결정립의 최대 크기는 상기 GDC 확산장벽층의 두께보다 작으며;

상기 연료극 지지체의 최대 환원 기공경은 상기 YSZ 박막 전해질층 및 상기 GDC 확산장벽층의 두께의 합보다 작은 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지.

## Scope of Claims

### Claim 1:

The solid oxide fuel cell in which the maximum size of the YSZ grain in which at least any one is formed by the spin process and which is included as the solid oxide fuel cell among :

the YSZ thin film electrolyte layer, the GDC diffusion barrier layer, the GDC / LSCF multiple layer, the LSCF air electrode inside :

YSZ thin film electrolyte layer is smaller than the thickness of the YSZ thin film electrolyte layer ; and the maximum size of the GDC grain included inside the GDC diffusion barrier layer is smaller than the thickness of the GDC diffusion barrier layer and the maximum ring member pore size of :

anode supporter is smaller than the sum total of the thickness of the YSZ thin film electrolyte layer and GDC diffusion barrier layer which comprise the anode supporter, the YSZ thin film electrolyte layer, formed on the anode supporter the GDC diffusion barrier layer formed on the YSZ thin film electrolyte, and the GDC / LSCF multiple layer formed on the GDC diffusion barrier layer, and the LSCF air electrode formed on the GDC / LSCF multiple layer.

**청구 2항:**

제1항에 있어서, 상기 YSZ 박막 전해질층은 이트륨 염, 지르코늄 염, YSZ 나노분말을 포함하는 용액을 스핀 코팅하고 소결처리하여 형성되고;

상기 GDC 확산장벽층은 가돌리늄 염, 세륨 염, GDC 나노분말을 포함하는 용액을 스핀 코팅하고 소결처리하여 형성되며;

상기 GDC 확산장벽층의 평균 소결온도는 상기 YSZ 박막 전해질층의 평균 소결온도보다 낮은 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지.

**청구 3항:**

제1항에 있어서, 상기 GDC/LSCF 복합층은 (i) 란타늄 염, 스트론튬 염, 코발트 염, 철 염, GDC 나노분말을 포함하는 제1 복합층 용액 또는 (ii) 가돌리늄 염, 세륨 염, LSCF 나노분말을 포함하는 제2 복합층 용액을 스핀 코팅하고 소결처리하여 형성되는 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지.

**청구 4항:**

제1항에 있어서, 상기 LSCF 공기극은 란타늄 염, 스트론튬 염, 코발트 염, 철 염, LSCF 나노분말을 포함하는 용액을 스핀 코팅하고 소결처리하여 형성되고;

상기 LSCF 공기극의 평균 소결온도는 상기 GDC 확산장벽층의 평균 소결온도보다 낮은 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지.

**청구 5항:**

제1항에 있어서, 상기 YSZ 박막 전해질층은 이트륨 염, 지르코늄 염, YSZ 나노분말을 포함하는 용액을 스핀 코팅하고 소결처리하여 형성되고;

상기 GDC 확산장벽층은 가돌리늄 염, 세륨 염, GDC 나노분말을 포함하는 용액을 스핀 코팅하고 소결처리하여 형성되며;

상기 LSCF 공기극은 란타늄 염, 스트론튬 염, 코발트 염, 철 염, LSCF 나노분말을

**Claim 2:**

As for claim 1, the solid oxide fuel cell in which the average sintering temperature of :

GDC diffusion barrier layer is lower than that of the average sintering temperature of the YSZ thin film electrolyte layer while it spin-coats the solution and it undergoes a sintering process and the solution is formed wherein the YSZ thin film electrolyte layer includes :

GDC diffusion barrier layer is the gadolinium salt, the cerous salt, and the GDC nanopowder the solution is spin-coated and it undergoes a sintering process and the solution is formed that include the yttrium salt, the zirconium salt, and the YSZ nanopowder.

**Claim 3:**

As for claim 1, the solid oxide fuel cell spin-coating the second multiple layer solution and undergoes a sintering process and is formed wherein the GDC / LSCF multiple layer includes the first composite layer solution or (ii) gadolinium salt, the cerous salt, and the LSCF nanopowder that include (i) lanthanum salt, the strontium salt, the cobalt salt, the iron salt, the GDC nanopowder.

**Claim 4:**

The solid oxide fuel cell which spin-coats the solution and which undergoes a sintering process and which is formed and in which the average sintering temperature of :

LSCF air electrode is lower than that of the average sintering temperature of the GDC diffusion barrier layer of claim 1, wherein the LSCF air electrode comprise the lanthanum salt, the strontium salt, the cobalt salt, the iron salt, the LSCF nanopowder.

**Claim 5:**

As for claim 1, the solid oxide fuel cell in which :

first GDC sintering temperature is lower than the first YSZ sintering temperature while it spin-coats the solution and it undergoes a sintering process and the solution is formed and it lowers the temperature to the second YSZ sintering temperature after the sintering treatment of :

YSZ thin film electrolyte layer increases to the first YSZ sintering temperature

포함하는 용액을 스핀 코팅하고 소결처리하여 형성되고;

상기 YSZ 박막 전해질층의 소결처리는 제1 YSZ 소결온도까지 상승시키고 나서 제2 YSZ 소결온도로 온도를 낮추어 수행되고;

상기 GDC 확산장벽층의 소결처리는 제1 GDC 소결온도까지 상승시키고 나서 제2 GDC 소결온도로 온도를 낮추어 수행되며;

상기 제1 GDC 소결온도는 상기 제1 YSZ 소결온도보다는 낮고;

상기 LSCF 공기극의 평균 소결온도는 상기 제1 GDC 소결온도보다 낮은 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지.

#### 청구 6항:

제5항에 있어서, 상기 제1 YSZ 소결온도 및 상기 제2 YSZ 소결온도는 각각 1050-1150 °C 및 950-1050 °C 범위에 있고;

상기 제1 GDC 소결온도 및 제2 GDC 소결온도는 각각 1000-1100 °C 및 950-1050 °C 범위에 있으며;

상기 LSCF 공기극의 소결온도는 900-1000 °C 범위에 있는 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지.

#### 청구 7항:

제6항에 있어서, 상기 LSCF 공기극은 그 상부에 용액 침투층을 포함하고;

상기 용액 침투층은 (i) 란타늄 염, 스트론튬 염, 코발트 염을 포함하는 용액, (ii) 사마륨 염, 스트론튬 염, 코발트 염을 포함하는 용액, (iii) 이들의 혼합 용액 중에서 선택된 침투 용액을 상기 LSCF 공기극에 스핀 코팅하고 소결처리하여 형성되는 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지.

#### 청구 8항:

제2항에 있어서, 상기 YSZ 나노분말, 상기 GDC 나노분말은 BET 측정 결과에 따른 입자크기는 각각 10-30 nm, 10-20 nm이고; BET 측정 결과에 따른 표면적은 각각 140-180 m<sup>2</sup>/g, 80-120m<sup>2</sup>/g이며; 각 층의 최종적인 부피를 기준으로 상기 나

re and it is performed and it lowers the temperature to the second GDC sintering temperature after the sintering treatment of :

GDC diffusion barrier layer increases to the first GDC sintering temperature and it is performed and the average sintering temperature of :

LSCF air electrode is lower than the first GDC sintering temperature wherein the YSZ thin film electrolyte layer spin-coats the solution including the yttrium salt, the zirconium salt, and the YSZ nanopowder, and :

GDC diffusion barrier layer it undergoes a sintering process and it is formed spin-coats the solution including the gadolinium salt, the cerous salt, and the GDC nanopowder and undergoes a sintering process and includes it is formed, and the LSCF air electrode is the lanthanum salt, the strontium salt, the cobalt salt, the iron salt, the LSCF nanopowder.

#### Claim 6:

As for claim 5, the solid oxide fuel cell in which the respectively the first YSZ sintering temperature and the second YSZ sintering temperature are in 1050-1150 °C and 950-1050 °C range and the respectively :

first GDC sintering temperature and the second GDC sintering temperature are in 1000-1100 °C and 950-1050 °C range and the sintering temperature of :

LSCF air electrode is in 900-1000 °C range.

#### Claim 7:

As for claim 6, the solid oxide fuel cell spin-coating the permeant solution selected from the solution, and (iii) their mixture on the LSCF air electrode and undergoes a sintering process and is formed wherein the LSCF air electrode includes the solution, (ii) samarium salt, the strontium salt, the cobalt salt that includes :

solution prepreg layer is (i) lanthanum salt, the strontium salt, and the cobalt salt the solution prepreg layer is included in the upper portion.

#### Claim 8:

As for claim 2, the solid oxide fuel cell in which the volume content of the nanopowder is 2-8 volume %, 2-8 volume % based on the YSZ nanopowder, and the volume in which the respectively the particle size according to the BET measurement result is 10-30 nm, 10-20 nm and the respectively the sur

노분말의 부피 함량은 각각 2-8 부피%, 2-8 부피%인 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지.

#### 청구 9항:

- (a) 연료극 지지체 상부에 YSZ 박막 전해질층을 형성시키는 단계,  
 (b) 상기 YSZ 박막 전해질 상에 GDC 확산장벽층을 형성시키는 단계,  
 (c) 상기 GDC 확산장벽층 상에 GDC/LSCF 복합층을 형성시키는 단계,  
 (d) 상기 GDC/LSCF 복합층 상에 LSCF 공기극을 형성시키는 단계를 포함하는 고체 산화물 연료전지의 제조방법으로서;

상기 (a) 단계는 이트륨 염, 지르코늄 염, YSZ 나노분말을 포함하는 용액을 스핀 코팅하고 소결처리함으로써 수행되고;

상기 (b) 단계는 가돌리늄 염, 세륨 염, GDC 나노분말을 포함하는 용액을 스핀 코팅하고 소결처리함으로써 수행되며;

상기 GDC 확산장벽층의 평균 소결온도는 상기 YSZ 박막 전해질층의 평균 소결온도보다 낮은 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지 제조방법.

#### 청구 10항:

제9항에 있어서, 상기 YSZ 박막 전해질층 및 상기 GDC 확산장벽층은 상기 YSZ 박막 전해질층의 두께가 100 nm 이상이고 상기 GDC 확산장벽층의 두께가 100 nm 이상이며 상기 YSZ 박막 전해질층 및 상기 GDC 확산장벽층의 두께의 합은 500-1000 nm이 되도록 형성되고;

상기 YSZ 박막 전해질층 내부에 포함된 YSZ 결정립 크기가 10-95 nm이고, 상기 GDC 확산장벽층 내부에 포함된 GDC 결정립 크기가 10-95 nm인 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지 제조방법.

#### 청구 11항:

제9항에 있어서, 상기 (c) 단계는 (i) 란타늄 염, 스트론튬 염, 코발트 염, 철 염, GDC 나노분말을 포함하는 제1 복합층 용액 및 (ii) 가돌리늄 염, 세륨 염, LSCF 나노분말을 포함하는 제2 복합층 용액 중에서 선택된 복합층 용액을 상기 GDC 확산장벽

face area according to the BET measurement result is 140-180 m<sup>2</sup> / g, 80-120 m<sup>2</sup> / g and the GDC nanopowder is the final of each layer.

#### Claim 9:

(a) The process for solid oxide fuel cell manufacture in which the average sintering temperature of :

GDC diffusion barrier layer is lower than that of the average sintering temperature of the YSZ thin film electrolyte layer while being performed by it spin-coats the solution including it is performed, and (b) step is the gadolinium salt, the cerous salt, and the GDC nanopowder by spin-coating the solution including the producing method of solid oxide fuel cell, and (a) step is the yttrium salt, the zirconium salt, and the YSZ nanopowder including the step of forming the YSZ thin film electrolyte layer at the upper part of the anode supporter, the step of forming the GDC diffusion barrier layer on

(b) YSZ thin film electrolyte, the step of forming the GDC / LSCF multiple layer on

(c) GDC diffusion barrier layer, and the step of forming the LSCF air electrode on

(d) GDC / LSCF multiple layer and undergoing a sintering process and undergoing a sintering process.

#### Claim 10:

As for claim 9, the process for solid oxide fuel cell manufacture in which the YSZ thin film electrolyte layer and the YSZ grain size which the GDC diffusion barrier layer is formed so that the thickness of the YSZ thin film electrolyte layer is 100 nm or greater and the thickness of the GDC diffusion barrier layer is 100 nm or greater and in the sum total of the thickness of the YSZ thin film electrolyte layer and GDC diffusion barrier layer, 500-1000 nm are included inside :

YSZ thin film electrolyte layer are 10-95 nm ; and the GDC grain size included inside the GDC diffusion barrier layer is 10-95 nm.

#### Claim 11:

As for claim 9, the process for solid oxide fuel cell manufacture which is performed by spin-coating the multiple layer solution selected from the second multiple layer solution on the GDC diffusion barrier layer and undergoing a sintering process wherein (c) step includes the first composite layer solution

층 상에 스프인 코팅하고 소결처리함으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지 제조방법.

#### 청구 12항:

제11항에 있어서, 상기 (d) 단계는 란타늄 염, 스트론튬 염, 코발트 염, 철 염, LSCF 나노분말을 포함하는 용액을 스프인 코팅하고 소결처리함으로써 수행되고;

상기 LSCF 공기극의 평균 소결온도는 상기 GDC 확산장벽층의 평균 소결온도보다 낮은 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지 제조방법.

#### 청구 13항:

제12항에 있어서, 상기 (a) 단계에서 상기 YSZ 박막 전해질층의 소결처리는 제1 YSZ 소결온도까지 상승시키고 나서 제2 YSZ 소결온도로 온도를 낮추어 수행되고;

상기 (b) 단계에서 상기 GDC 확산장벽층의 소결처리는 제1 GDC 소결온도까지 상승시키고 나서 제2 GDC 소결온도로 온도를 낮추어 수행되며;

상기 제1 GDC 소결온도는 상기 제1 YSZ 소결온도보다는 낮고;

상기 LSCF 공기극의 평균 소결온도는 상기 제1 GDC 소결온도보다 낮은 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지 제조방법.

#### 청구 14항:

제13항에 있어서, 상기 제1 YSZ 소결온도 및 상기 제2 YSZ 소결온도는 각각 1050-1150 °C 및 950-1050 °C 범위에 있고;

상기 제1 GDC 소결온도 및 제2 GDC 소결온도는 각각 1000-1100 °C 및 950-1050 °C 범위에 있으며;

상기 LSCF 공기극의 소결온도는 900-1000 °C 범위에 있는 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지 제조방법.

#### 청구 15항:

and (ii) gadolinium salt, the cerous salt, and the LSCF nanopowder that include (i) lanthanum salt, the strontium salt, the cobalt salt, the iron salt, the GDC nanopowder.

#### Claim 12:

The process for solid oxide fuel cell manufacture in which it is performed by spin-coating the solution and undergoing a sintering process and the average sintering temperature of :

LSCF air electrode is lower than that of the average sintering temperature of the GDC diffusion barrier layer of claim 11, wherein (d) step comprise the lanthanum salt, the strontium salt, the cobalt salt, the iron salt, the LSCF nanopowder.

#### Claim 13:

As for claim 12, the process for solid oxide fuel cell manufacture in which :

first GDC sintering temperature is lower than the first YSZ sintering temperature while it lowers the temperature to the second YSZ sintering temperature after the sintering treatment of the YSZ thin film electrolyte layer increases in (a) step to the first YSZ sintering temperature and being performed and it lowers the temperature to the second GDC sintering temperature after the sintering treatment of the GDC diffusion barrier layer increases in :

(b) step to the first GDC sintering temperature and being performed and the average sintering temperature of :

LSCF air electrode is lower than the first GDC sintering temperature.

#### Claim 14:

As for claim 13, the process for solid oxide fuel cell manufacture in which the respectively the first YSZ sintering temperature and the second YSZ sintering temperature are in 1050-1150 °C and 950-1050 °C range and the respectively :

first GDC sintering temperature and the second GDC sintering temperature are in 1000-1100 °C and 950-1050 °C range and the sintering temperature of :

LSCF air electrode is in 900-1000 °C range.

#### Claim 15:

제9항에 있어서, 상기 고체 산화물 연료전지 제조방법은 (e) 상기 LSCF 공기극 상부에 용액 침투층을 형성시키는 단계를 추가로 포함하고;

상기 (e) 단계는 (i) 란타넘 염, 스트론튬 염, 코발트 염을 포함하는 용액, (ii) 사마륨 염, 스트론튬 염, 코발트 염을 포함하는 용액, (iii) 이들의 혼합 용액 중에서 선택된 침투 용액을 상기 LSCF 공기극에 스프인 코팅하고 소결처리함으로써 수행되며;

상기 소결처리는 900 °C 미만에서 수행되는 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지 제조방법.

#### 청구 16항:

제9항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 YSZ 나노분말, 상기 GDC 나노분말, LSCF 나노분말은 BET 측정 결과에 따른 입자크기는 각각 10-30 nm, 10-20 nm, 50-100 nm이고; BET 측정 결과에 따른 표면적은 각각 140-180 m<sup>2</sup>/g, 80-120 m<sup>2</sup>/g, 10-30 m<sup>2</sup>/g이며; 각 층의 최종적인 부피를 기준으로 상기 나노분말의 부피 함량은 각각 2-8 부피%, 2-8 부피%, 92-98 부피%인 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지 제조방법.

#### 청구 17항:

제3항에 있어서, 상기 LSCF 나노분말은 BET 측정 결과에 따른 입자크기는 50-100 nm이고; BET 측정 결과에 따른 표면적은 10-30 m<sup>2</sup>/g이며; 각 층의 최종적인 부피를 기준으로 상기 나노분말의 부피 함량은 92-98 부피%인 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지.

### 기술분야

본 발명은 용액공정에 기반한 스프인 코팅 공정에 의한 구성요소 형성과 이의 저온 소결을 이용한 중저온 온도영역에서 작동하는 고체 산화물 연료 전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)의 구조 및 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경기술

SOFC는 750 °C 이상의 높은 작동온도로 말미암아 고가의 분리판 소재를 사용하여야 하고 밀봉재 소재의 선정 범위도 매우 제한적이다. 따라서 이러한 높은 작동온도

As for claim 9, the process for solid oxide fuel cell manufacture in which :

sintering treatment is performed in 900 °C under while being performed by spin-coating the solution including the solution, (ii) samarium salt, the strontium salt, the cobalt salt, and the permeant solution selected between (iii) their mixture on the LSCF air electrode and undergoing a sintering process wherein the process for solid oxide fuel cell manufacture includes :

(e) step is (i) lanthanum salt, the strontium salt, and the cobalt salt the step is further that form the solution prepreg layer at the upper part of (e) LSCF air electrode.

#### Claim 16:

As for any one of claim 9 through 15, the process for solid oxide fuel cell manufacture in which the volume content of the nanopowder is 2-8 volume %, 2-8 volume %, 92-98 volume % based on the YSZ nanopowder, the GDC nanopowder, and the volume in which the respectively the particle size according to the BET measurement result is 10-30 nm, 10-20 nm, 50-100 nm and the respectively the surface area according to the BET measurement result is 140-180 m<sup>2</sup> / g, 80-120 m<sup>2</sup> / g, 10-30 m<sup>2</sup> / g and the LSCF nanopowder is the final of each layer.

#### Claim 17:

As for claim 3, the solid oxide fuel cell in which the volume content of the nanopowder is 92-98 volume % based on the volume in which the particle size according to the BET measurement result is 50-100 nm and the surface area according to the BET measurement result is 10-30 m<sup>2</sup> / g and the LSCF nanopowder is the final of each layer.

### Technical Field

The present invention relates to the structure of the solid oxide fuel cell (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) operating in the middle low temperature temperature domain using the element formation by the spin coating process of being based on the solution process and its low-temperature sintering and a manufacturing method thereof.

### Background Art

SOFC comes from the high operating temperature more than 750 °C and it does using the expensive separator material and the selection range of the



는 SOFC의 내구성을 위협하고 경제성을 저하시키는 직접적인 원인으로 작용하고 있다. SOFC의 내구성과 경제성을 향상시키기 위하여 분리판 소재를 스테인레스강을 사용하고 밀봉재도 유리 이외의 다양한 소재를 적용할 수 있는 600-700 °C 범위에서 작동하는 중온형 고체 산화물 연료전지를 개발하는 것이 중요하다.

그러나, 작동온도를 낮추면 기존 이트리아 안정화 지르코니아(yttria-stabilized zirconia, YSZ) 전해질의 전도도는 물론 일반적으로 사용해 온 lanthanum strontium manganite(LSM)계 공기극의 전극 활성 저하로 저항이 급격하게 증가하기 때문에 단전지의 성능 저하를 피할 수 없다.

우선 전해질 측면에서는, 이런 성능 저하를 해결하는 하나의 방법은 가돌리니아 도핑된 세리아(gadolinia-doped ceria, GDC)와 같이 중온 영역에서도 이온 전도성이 YSZ 보다 우수한 대체 전해질을 적용하는 것이고 다른 하나의 방법은 저항의 감소를 위하여 기존 YSZ 전해질층의 두께를 줄이는 것이다.

하지만 대체 전해질로서 적용하는 GDC는 산소분압이 낮은 환원 분위기에서 전자전도성을 띠기 때문에 연료극의 환원분위기에 노출되면 누설전류가 발생하여 단전지의 개회로 전압(Open Circuit Voltage, OCV)이 낮아져 단전지의 성능이 저하된다. 또 다른 란탄 갈레이트 계, 예를 들어 (La,Sr)(Ga,Mg)O<sub>3-x</sub>(LSGM) 전해질의 경우 고온 구조적 안정성이 취약하고 연료극 및 공기극 물질과의 화학적 정합성에서도 매우 좁은 허용범위를 가지고 있기 때문에 고체 산화물 연료전지의 전해질로서 매우 제한적인 응용이 가능할 것으로 예상된다. 따라서, 현재까지 적용되고 있는 전해질 재료 중에서 제조공정온도와 작동온도에서 구조적 및 화학적 안정성이 가장 우수한 소재는 YSZ이기 때문에 이미 단전지의 대면적화가 가능한 것으로 확인된 YSZ 전해질의 두께를 줄이는 것이 선호되고 있다.

YSZ 전해질의 두께를 줄이기 위하여 다양한 방법이 시도되었고 일부 진공증착법에 의하여 전해질의 기밀성을 확보할 수 있었지만 보다 경제적인 슬러리 또는 용액공정을 적용한 경우 YSZ 전해질층의 두께가 특정 범위 이하로 낮아지면 기밀성이 현저히 저하되고 결국 단전지의 OCV가 감소하는 경향을 보여준다. 이를 극복하기 위하여 전해질 두께를 증가시키는 경우 기존의 스크린 인쇄법에 의한 후막 전해질층과

sealing material material is very restrictive. Therefore, the high operating temperature threatens the durability of SOFC and it acts on the direct reason decreasing the economical efficiency. It is important to develop the middle temperature type solid oxide fuel cell which uses the stainless steel and operates the separator material in 600-700 °C range in which the sealing material can apply the material variety except the glass in order to improve the durability and economical efficiency of SOFC.

But if the operating temperature is lowered, because the resistance is drastically increased to the electrode activity degradation of the lanthanum strontium manganite (LSM) group air electrode which generally it has been using as well as the conductivity of the existing yttria stabilized zirconia (yttria-stabilized zirconia, YSZ) electrolyte the performance degradation of the end cell cannot be avoided.

In the side which first is transmitted, the ion conductivity applies the electrolyte excellent than YSZ like the ceria (gadolinia-doped ceria, GDC) in which one method for solving such performance degradation is doped in the gadolinia in the area of middle temperature and the other method reduces the thickness of the existing YSZ electrolyte layer for the reduction of the resistance.

However, if it is exposed to the reducing atmosphere of the fuel anode because it has the electron conductivity in the ring member divide position in which as to the GDC, applied as the electrolyte the oxygen partial pressure is low, the leakage current is generated and the voltage (Open Circuit Voltage, OCV) is decreased to the opening of a meeting of the end cell and the performance of the end cell is lowered in the world. The high temperature structural stability is expected to be slight in case of another lanthanum gallate group, for example, (La,Sr) (Ga,Mg) O<sub>3-x</sub> (LSGM) electrolyte and because it has with the tolerance range which is very narrow the application which is very restrictive is expected to be available in the chemical compatibility between the fuel anode and the air electrode material as the electrolyte of the solid oxide fuel cell. Therefore, the thickness is preferred to reduce the thickness of the YSZ electrolyte which the enlargement of the end cell is already possible because the material in which the structural chemical stability nature is most excellent among the applied and transmitted material in the manufacturing process temperature and operating temperature is YSZ and is confirmed.

In case of in order to reduce the thickness of the YSZ electrolyte the various method being attempted and the airtightness of the electrolyte being secured with the part vacuum deposition method but more applying the economic slurry or the solution process the tendency the airtightness is remarkably lowered if the thickness of the YSZ electrolyte layer is decreased less than the specific range and in conclusion, that OCV of the end cell reduces is displ

거의 동일한 범위의 두께에 도달하여야 기밀성을 확보할 수 있어 전해질 두께의 저감을 통한 저항의 감소를 얻어내는 애초의 목적을 달성할 수 없다.

공기극 측면에서는, 작동온도 저하에 따른 공기극의 분극저항을 상승을 막기 위해 공기극 소재도 기존의 LSM에서 코발트가 함유된 고성능 소재인  $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-d}$ (LSC),  $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-d}$ (LSCF),  $Sm_{1-x}Sr_xCo_1O_{3-d}$ (SSC) 등의 혼합전도성 산화물을 적용하고 있다. 그 중에서도 비교적 고온에서 화학적 안정성을 확인한 LSCF 공기극이 중온형으로 가장 적합한 것으로 보고되고 있다. 그러나 YSZ 전해질에 LSCF 공기극을 형성하면 제조공정 중에 발생하는 계면반응을 통해  $SrZrO_3$ 나  $La_2ZrO_7$ 과 같은 절연성 산화물의 형성으로 계면저항이 현저히 증가하여 단전지의 성능을 현격히 감소시킨다.

공기극 형성 과정에서의 계면 반응을 억제하기 위하여 GDC 확산장벽층을 YSZ 전해질층과 LSCF 공기극층 사이에 삽입하는 방법이 주로 사용되고 있지만, 이미 반전지 소성을 거쳐 추가적인 소성수축이 없는 YSZ 전해질층 상부에 GDC 확산장벽층을 결합없이 경제적으로 형성하는 것이 중요한 기술적 도전으로 등장하고 있다. 물론 진공증착법에 의하여 비교적 이상적인 GDC 확산장벽층을 형성할 수 있지만 고가의 장비 구축이 필요하기 때문에 단전지의 대면적화가 가능한지에 대한 많은 의문을 남기고 있는 실정이다. 현재 일반적인 스크린 인쇄법을 적용한 GDC 확산장벽층은 대부분 YSZ 전해질 층까지 소결하여 형성된 반전지 기판에 의한 제한소결에 의하여 공정결함이 발생하고 잔류 기공률이 높은 문제점을 가지고 있으며, 기밀성 확보를 위해서는 그 두께를 상당히 증가시켜야 하기 때문에 또 다른 내부 저항의 상승요인이 되고 있다.

특히, 기존의 스크린 인쇄법에 의한 GDC 확산장벽층 형성공정은 1300 °C 가까운 상당히 높은 소성온도를 요구하기 때문에 결정구조가 동일한 YSZ와의 고용체 형성으로 인하여 계면 저항을 상승시키는 문제가 부각되고 있다. GDC 확산장벽층의 기밀성을 확보하면서도 YSZ와의 고용체 형성을 억제하기 위해서는 반전지 기판의 구속상태에서도 요구되는 미세구조를 만족할 수 있는 GDC 확산장벽층의 형성온도를 1200 °C 이하로 낮추는 것이 필요하다.

ayed. The object of the first getting the reduction of the resistance through the reduction of the thickness reaching the thickness of the same range as the thick film electrolyte layer by the existing screen printing method increasing the thickness which is transmitted it overcomes this can secure the airtightness and is transmitted cannot be achieved.

In the air electrode side, in order to prevent the rising the polarization resistance of the air electrode according to the operating temperature degradation, the air electrode material applies the mixed conductive oxide including the  $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-d}$ (LSC), which is the high effectiveness material in which cobalt is contained in the existing LSM the  $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-d}$ (LSCF), the  $Sm_{1-x}Sr_xCo_1O_{3-d}$ (SSC) etc. Among them, in the relative high temperature, it is reported that the LSCF air electrode confirming the chemical stability nature is most suitable to the middle temperature type. But if the LSCF air electrode is formed on the YSZ electrolyte, the interface resistance is remarkably increased to the formation of the insulating oxide like the  $SrZrO_3$  or the  $La_2ZrO_7$  through the interfacial reaction generated among the manufacturing process and the performance of the end cell is markedly reduced.

The method for inserting the GDC diffusion barrier layer between the YSZ electrolyte layer and LSCF cathode layer in order to suppress the interfacial reaction at the air electrode forming process is mainly applied. However the method appears as the technical challenge important to already economically form the GDC diffusion barrier layer after the half cell plasticity at the upper part of the YSZ electrolyte layer without the additional firing shrinkage without the deformity. Of course, the GDC diffusion barrier layer which is relatively ideal can be formed with the vacuum deposition method but because the expensive equipment build-up is necessary the interrogation of being many that the enlargement of the end cell is possible is left. The processing deformation is generated with the limit sintering by the half cell substrate sintering to the layer in which the GDC diffusion barrier layer applying the current general screen printing method is mostly transmitted with YSZ and is formed and it has the problem that the residual pore rate is high and because it is for the ensuring airtightness and the thickness has to be considerably increased it becomes the rising factor of another internal resistance.

Especially, the problem of increasing the interface resistance due to the solid solution formation with YSZ in which the crystalline structure is identical because the GDC diffusion barrier layer formation process by the existing screen printing method demands the firing temperature which reaches almost 1300 °C and is considerably high is embossed. It is necessary to lower the formation temperature of the GDC diffusion barrier layer which can be satisfied the fine structure required in the constraint condition of the half cell substrate in order to suppress the solid solution formation with YSZ even when s

securing the airtightness of the GDC diffusion barrier layer with 1200 °C this narrow.

## 발명의 내용

### 해결하고자 하는 과제

따라서, 본 발명의 목적은 고가의 장비나 출발 물질을 필요로 하지 않는 용액공정법을 이용하여 스피ن 공정을 통해 연료극 지지체 상에 기밀성을 가지는 박막 YSZ 전해질을 형성하고, GDC 확산장벽층을 1200 °C 이하의 저온에서 결함없이 형성하며, 그 상부에 GDC의 형성온도보다 더 낮은 온도에서 LSCF 공기극을 형성하는 고체 산화물 연료 전지의 저온 제조공정을 제공하는 것이다.

### 과제해결 수단

상기와 같은 본 발명의 목적은, 우선 YSZ 전해질에서는 전해질의 구조적 안정성을 확보하기 위해 전해질의 저온 소결에 의하여 결정립 크기를 줄이고 연료극 결정립 크기보다 큰 두께를 가지는 전해질을 제조하되, 기판의 구속력 하에서 진행되는 전해질의 제한소결 과정에서 발생하는 구조적 결함을 억제하기 위해 YSZ 용액에 내부 구속력을 가지는 YSZ 분산입자를 첨가하여 기판 구속력의 절대적인 영향을 억제하여 달성 가능하다.

GDC 확산장벽층 또한 기판의 구속력을 억제하기 위해 GDC 나노분말입자가 분산된 GDC 용액을 사용하여 절대적인 기판의 구속력에 대응할 수 있는 국부적 내부 응력장을 형성하여 치밀화를 획득하고 미세구조의 이방성을 억제함으로써 기밀성에 가장 큰 영향을 미치는 이방성 기공의 형성을 방지할 수 있다. 또한 YSZ 층의 소성온도보다 낮은 온도에서 소성함으로써 YSZ층의 입성장을 근본적으로 억제하고 GDC의 결정립을 최소화할 수 있다.

공기극은 형성과정에서 YSZ와 GDC의 추가적인 입성장이 발생하지 않아야 하므로 GDC의 형성온도보다 낮은 온도에서 형성하되 충분한 계면 결합력을 가져야 하므로 LSCF/GDC 중간층을 형성하고 용액공정을 적용하여 저온 소결을 하여 상기 목적을 달성할 수 있다.

## Summary of Invention

### Problem to be solved

Therefore, the thin film YSZ electrolyte having the airtightness is formed using the solution process method in which the object of the present invention does not need the expensive equipment or the starting material through the spin process on the anode supporter and the GDC diffusion barrier layer is formed less than 1200 °C without the deformity at low temperature and the low temperature manufacturing process of the solid oxide fuel cell forming the LSCF air electrode on the upper portion on the temperature which is lower than the formation temperature of GDC is provided.

### Means to solve the problem

In first, the YSZ electrolyte, the purpose of the present invention as described above manufactures the electrolyte which reduces the grain size with the low-temperature sintering of the electrolyte in order to secure the structural stability of the electrolyte and , has the thickness which is greater than the fuel anode grain size. In order to suppress the structural defect generated in the limit sintered process of the progressed electrolyte under the binding power of the substrate, it adds the YSZ disperse particle having the inside binding power in the YSZ solution and it inhibits the absolute influence of the substrate binding power and it enables to achieved.

By in order to suppress the GDC diffusion barrier layer, moreover, the binding power of the substrate the local internal stress field corresponding to the binding power of the absolute substrate using the GDC solution in which the GDC nanopowder particle is dispersed being formed and the densification being obtained and holding the anisotropy of the fine structure back the formation of the anisotropy pore which is most large in the airtightness affecting can be prevented. Moreover, by being plasticized in the temperature lower than the firing temperature of the YSZ layer the grain growth of the YSZ layer the fundamentally can be suppressed and the grain of GDC can be minimized.

In the air electrode is the forming process, since since the additional grain growth of GDC and YSZ should not be generated it forms at the temperature lower than the formation temperature of GDC and it has to have enough interface coherence the LSCF / GDC intermediate layer is

구체적으로 본 발명의 일 측면에 따르면, 연료극 지지체, 상기 연료극 지지체 상에 형성된 YSZ 박막 전해질층, 상기 YSZ 박막 전해질 상에 형성된 GDC 확산장벽층, 상기 GDC 확산장벽층 상에 형성된 GDC/LSCF 복합층, 및 상기 GDC/LSCF 복합층 상에 형성된 LSCF 공기극을 포함하는 고체 산화물 연료전지로서; 상기 YSZ 박막 전해질층, 상기 GDC 확산장벽층, 상기 GDC/LSCF 복합층, 상기 LSCF 공기극 중 최소한 어느 하나는 스펀 공정에 의해서 형성된 것이고; 상기 YSZ 박막 전해질층 내부에 포함된 YSZ 결정립의 최대 크기는 상기 YSZ 박막 전해질층의 두께보다 작고, 상기 GDC 확산장벽층 내부에 포함된 GDC 결정립의 최대 크기는 상기 GDC 확산장벽층의 두께보다 작으며; 상기 연료극 지지체의 최대 환원 기공경은 상기 YSZ 박막 전해질층 및 상기 GDC 확산장벽층의 두께의 합보다 작은 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지가 개시된다.

본 발명의 다른 측면에 따르면, (a) 연료극 지지체 상부에 YSZ 박막 전해질층을 형성시키는 단계, (b) 상기 YSZ 박막 전해질 상에 GDC 확산장벽층을 형성시키는 단계, (c) 상기 GDC 확산장벽층 상에 GDC/LSCF 복합층을 형성시키는 단계, (d) 상기 GDC/LSCF 복합층 상에 LSCF 공기극을 형성시키는 단계를 포함하는 고체 산화물 연료전지의 제조방법으로서; 상기 (a) 단계는 이트륨 염, 지르코늄 염, YSZ 나노분말을 포함하는 용액을 스펀 코팅하고 소결처리함으로써 수행되고; 상기 (b) 단계는 가돌리늄 염, 세륨 염, GDC 나노분말을 포함하는 용액을 스펀 코팅하고 소결처리함으로써 수행되며; 상기 GDC 확산장벽층의 평균 소결온도는 상기 YSZ 박막 전해질층의 평균 소결온도보다 낮은 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지 제조방법이 개시된다.

### 발명의 효과

본 발명에 따라 경제적인 용액공정을 이용하여 반응 기체가 투과하지 않는 박막의 YSZ 전해질과, YSZ 전해질과 LSCF 공기극의 반응을 억제할 수 있는 치밀한 구조를 가지는 GDC 확산장벽층과, GDC와 충분한 계면 결합력을 가지고 형성과정에서 YSZ와 GDC의 구조적 안정성을 저해하지 않는 LSCF의 형성 방법이 제공되어 이를 이용한 중-저온영역에서 고성능을 발휘하는 고체 산화물 연료전지가 제공되었다.

formed and the solution process is applied and the low-temperature sintering is and the purpose can be accomplished.

Specifically, according to one aspect of the present invention, disclosed is the solid oxide fuel cell in which at least any one is formed by the spin process among the YSZ thin film electrolyte layer, the GDC diffusion barrier layer, the GDC / LSCF multiple layer, the LSCF air electrode and the maximum size of the YSZ grain included inside the YSZ thin film electrolyte layer is smaller than the thickness of the YSZ thin film electrolyte layer as the solid oxide fuel cell and the maximum size of the GDC grain included inside the GDC diffusion barrier layer is smaller than the thickness of the GDC diffusion barrier layer and the maximum ring member pore size of the anode supporter is smaller than the sum total of the thickness of the YSZ thin film electrolyte layer and GDC diffusion barrier layer including the YSZ thin film electrolyte layer, formed on the anode supporter, and the anode supporter the GDC diffusion barrier layer formed on the YSZ thin film electrolyte, and the GDC / LSCF multiple layer formed on the GDC diffusion barrier layer and the LSCF air electrode formed on the GDC / LSCF multiple layer.

According to another aspect of the present invention, while being performed by by the solution including the producing method of solid oxide fuel cell, and (a) step is the yttrium salt, the zirconium salt, and the YSZ nanopowder including the step of forming the YSZ thin film electrolyte layer at the upper part of (a) anode supporter, the step of forming the GDC diffusion barrier layer on (b) YSZ thin film electrolyte, the step of forming the GDC / LSCF multiple layer on (c) GDC diffusion barrier layer, and the step of forming the LSCF air electrode on (d) GDC / LSCF multiple layer being spin-coated and undergoing a sintering process the solution including it is performed, and (b) step is the gadolinium salt, the cerous salt, and the GDC nanopowder being spin-coated and undergoing a sintering process the process for solid oxide fuel cell manufacture in which the average sintering temperature of the GDC diffusion barrier layer is lower than that of the average sintering temperature of the YSZ thin film electrolyte layer is disclosed.

### Effects of the Invention

According to the invention, the YSZ electrolyte, of the thin film which the reactive gas did not penetrate using the economic solution process and the solid oxide fuel cell which expressed the high effectiveness in the cool zone while the formation method of LSCF which did not hinder the structural stability of GDC and YSZ in the forming process having with the GDC diffusion barrier layer having the structure of being elaborate of suppressing the reaction of the LSCF air electrode and YSZ electrolyte and having GDC

본 발명에서는 저온 공정으로 고가의 장비나 출발 물질을 필요로 하지 않고, 기판 형태 및 크기에 따른 제약을 받지 않으며, 기판의 인장응력에 기인하는 결함 및 전극과 전해질 사이의 계면 반응을 억제할 수 있고 계면강도가 강화된 고체 산화물 연료 전지를 제조할 수 있으므로, SOFC의 수율 향상, 대면적화 및 실용화에 크게 이바지 할 것으로 기대된다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명의 일 측면에 따르면, 연료극 지지체, 상기 연료극 지지체 상에 형성된 YSZ 박막 전해질층, 상기 YSZ 박막 전해질 상에 형성된 GDC 확산장벽층, 상기 GDC 확산장벽층 상에 형성된 GDC/LSCF 복합층, 및 상기 GDC/LSCF 복합층 상에 형성된 LSCF 공기극을 포함하는 고체 산화물 연료전지로서; 상기 YSZ 박막 전해질층, 상기 GDC 확산장벽층, 상기 GDC/LSCF 복합층, 상기 LSCF 공기극 중 최소한 어느 하나는 그 전구체 용액을 그 하부층에 스프인 코팅하고 소결하는 스프인 공정에 의해서 형성된 고체 산화물 연료전지가 제공된다.

여기서, 고체 산화물 연료전지의 정상적인 작동을 위해서는 상기 YSZ 박막 전해질층 내부에 포함된 YSZ 결정립의 최대 크기는 상기 YSZ 박막 전해질층의 두께보다 작고, 상기 GDC 확산장벽층 내부에 포함된 GDC 결정립의 최대 크기는 상기 GDC 확산장벽층의 두께보다 작아야 한다. 즉, 상기 YSZ 박막 전해질층 내부에 포함된 YSZ 결정립의 최대 크기는 위에서 언급한 바와 같이 YSZ 박막 전해질층의 두께보다 작도록 스프인 공정의 모든 조건을 맞추는 것이 필요하고, 마찬가지로 상기 GDC 확산장벽층 내부에 포함된 GDC 결정립의 최대 크기 역시 위에서 언급한 바와 같이 GDC 확산장벽층의 두께보다 작도록 스프인 공정의 모든 조건을 맞추는 것이 필요하다.

뿐만 아니라, 상기 연료극 지지체의 최대 환원 기공경이 상기 YSZ 박막 전해질층 및 상기 GDC 확산장벽층의 두께의 합보다 작도록 공정조건을 조절하여 스프인공정을 수행해야 하며, 여기서 연료극 지지체의 환원 기공경은 통상적으로 연료극 기능성층의 결정립 크기에 상응하며, 통상의 기술자라면 본 발명의 개시 내용 및 당업계 상식에 기초하여 용이하게 그 수치 값을 측정하거나 결정할 수 있다는 점은 명백하다.

and enough interface coherence was provided and it used the same was provided.

In the present invention, the expensive equipment or the starting material is not needed to the low-temperature process and it is not restricted with the substrate type and size and the interfacial reaction of the interval transmitted with the electrode and the deformity caused by the tensile stress of the substrate can be suppressed and the solid oxide fuel cell in which the interfacial strength is strengthened can be manufactured. Therefore it contribute to the yield improvement of SOFC, and the enlargement and put to practical use.

## Description of Embodiments

According to one aspect of the present invention, the solid oxide fuel cell formed by the spin process of at least any one spin-coating the precursor solution as the solid oxide fuel cell including anode supporter, the YSZ thin film electrolyte layer formed on the anode supporter, the GDC diffusion barrier layer formed on the YSZ thin film electrolyte, and the GDC / LSCF multiple layer formed on the GDC diffusion barrier layer and the LSCF air electrode formed on the GDC / LSCF multiple layer in the sub-layer among the YSZ thin film electrolyte layer, GDC diffusion barrier layer, GDC / LSCF multiple layer, LSCF air electrode and sintering is provided.

Here, for the normal operation of the solid oxide fuel cell, the maximum size of the YSZ grain included inside the YSZ thin film electrolyte layer is smaller than the thickness of the YSZ thin film electrolyte layer and the maximum size of the GDC grain included inside the GDC diffusion barrier layer has to be smaller than the thickness of the GDC diffusion barrier layer. That is, necessary that the maximum size of the YSZ grain included inside the YSZ thin film electrolyte layer fits all conditions of the spin process in order to as mentioned in the above be smaller than the thickness of the YSZ thin film electrolyte layer and it is necessary that the maximum size of the GDC grain which similarly is included inside the GDC diffusion barrier layer fits all conditions of the spin process in order to as mentioned in the above be smaller than the thickness of the GDC diffusion barrier layer.

Besides, in order to be smaller than the sum total of the thickness of the YSZ thin film electrolyte layer and GDC diffusion barrier layer the maximum ring member pore size of the anode supporter controls the processing condition and the spin process has to be performed and here generally the ring member pore size of the anode supporter corresponds to the grain size of the fuel anode functional layer and the point it easily measures the numeric value based on disclosure and relevant industry common sense of the present i

특히, 상기 YSZ 박막 전해질층의 두께는 100 nm 이상이고, 상기 GDC 확산장벽층의 두께도 100 nm 이상인 경우가 바람직하며, 이 경우에도 YSZ 결정립 및 GDC 결정립의 최대 크기가 각 층의 두께보다 작도록 공정조건을 조절하여 스핀 공정을 수행하여야 한다. 이때, 상기 YSZ 박막 전해질층의 두께가 100 nm 미만인 경우와 상기 GDC 확산장벽층의 두께가 100 nm 미만인 경우에는 각각 YSZ 박막 전해질층과 상기 GDC 확산장벽층에 급격하게 이방성 미세구조적 결함이 발생하여 층간 기밀성이 붕괴될 수 있음을 확인하였다.

또한, 상기 YSZ 박막 전해질층 및 상기 GDC 확산장벽층의 두께의 합은 500-1000 nm인 것이 바람직하며, 상기 YSZ 박막 전해질층 및 상기 GDC 확산장벽층의 두께의 합이 500 nm 미만인 경우에는 NiO 환원에 따른 기공 형성과 연료극 수축으로 인한 응력장이 발생하여 각각의 층의 구조적 안정성이 급격히 무너지고, 1000 nm를 초과하는 경우에는 저항 감소를 통해 중온 영역에서 전지 작동 성능이 급격히 저하될 수 있음을 확인하였다.

뿐만 아니라, 상기 YSZ 박막 전해질층 내부에 포함된 YSZ 결정립 크기는 10-95 nm이고, 상기 GDC 확산장벽층 내부에 포함된 GDC 결정립 크기는 10-95 nm인 것이 바람직하며, 상기 YSZ 박막 전해질층 내부에 포함된 YSZ 결정립 크기가 95 nm를 초과하거나 상기 GDC 확산장벽층 내부에 포함된 GDC 결정립 크기가 95 nm를 초과하는 경우에 각각 YSZ 박막 전해질층과 상기 GDC 확산장벽층에 급격하게 이방성 미세구조적 결함이 발생하여 층간 기밀성이 붕괴될 수 있음을 확인하였다.

또 다른 구현예에 따르면, 상기 YSZ 박막 전해질층은 이트륨 염, 지르코늄 염, YSZ 나노분말을 포함하는 용액을 스핀 코팅하고 소결처리하여 형성되고; 상기 GDC 확산장벽층은 가돌리늄 염, 세륨 염, GDC 나노분말을 포함하는 용액을 스핀 코팅하고 소결처리하여 형성되며; 상기 GDC 확산장벽층의 평균 소결온도는 상기 YSZ 박막 전해질층의 평균 소결온도보다 낮은 것이 바람직하다.

일 구현예에 따르면, 상기 GDC/LSCF 복합층은 (i) 란타늄 염, 스트론튬 염, 코발트 염, 철 염, GDC 나노분말을 포함하는 제1 복합층 용액 또는 (ii) 가돌리늄 염, 세륨 염, LSCF 나노분말을 포함하는 제2 복합층 용액을 스핀 코팅하고 소결처리하여 형

vention if it is the normal technical engineer or that it can determine is clear.

Especially, the thickness of the YSZ thin film electrolyte layer is 100 nm or greater and the maximum size of the GDC grain and YSZ grain controls the processing condition in order to be smaller than the thickness of each layer and, in this case, the case of the thickness of the GDC diffusion barrier layer being 100 nm or greater has to perform the spin process to be desirable. Then, it confirmed that in case the thickness of the GDC diffusion barrier layer and the case in which the thickness of the YSZ thin film electrolyte layer was 100 nm under was 100 nm under it was rapid in the YSZ thin film electrolyte layer and GDC diffusion barrier layer the anisotropy micro architected deformity was generated and the inter-layer airtightness could be collapsed.

Moreover, in case the sum total of the thickness of the be desirable, the YSZ thin film electrolyte layer and GDC diffusion barrier layer the sum total of the thickness of the YSZ thin film electrolyte layer and GDC diffusion barrier layer were 500 nm under 500-1000 nm the strain field due to the pore forming according to the NiO ring member and fuel anode contraction were generated and the structural stability of each layer drastically collapsed and in case of exceeding 1000 nm it confirmed through the resistance degradation that the battery operation performance could be drastically lowered in the area of middle temperature.

Besides, the YSZ grain size included inside the YSZ thin film electrolyte layer was 10-95 nm and it confirmed in case that the GDC grain size included inside the GDC diffusion barrier layer to be desirable, the YSZ grain size included inside the YSZ thin film electrolyte layer exceeded 95 nm 10-95 nm or the GDC grain size included inside the GDC diffusion barrier layer exceeded 95 nm it was rapid in the YSZ thin film electrolyte layer and GDC diffusion barrier layer the anisotropy micro architected deformity was generated and the inter-layer airtightness could be collapsed.

The YSZ thin film electrolyte layer according to another implementation is the yttrium salt, and the GDC diffusion barrier layer the solution including the zirconium salt, and the YSZ nanopowder is spin-coated and it undergoes a sintering process and the solution is formed are the thing in which the average sintering temperature of the GDC diffusion barrier layer is lower than that of the average sintering temperature of the YSZ thin film electrolyte layer while it spin-coats the solution including the gadolinium salt, the cerous salt, and the GDC nanopowder and it undergoes a sintering process and the solution is formed is the be desirable.

According to one embodiment, the solid oxide fuel cell spin-coating the first composite layer solution in which the GDC / LSCF multiple layer includes (i) lanthanum salt, strontium salt, cobalt salt, iron salt, GDC nanopowder or t

성된 고체 산화물 연료전지가 제공된다. 이를 통하여 내부 응력장을 형성함과 동시에 용액과 나노분말에 의해 저온에서도 충분한 고상가교를 형성할 수 있는 정도의 구동력이 확보됨을 확인하였다.

다른 구현예에 따르면, 상기 LSCF 공기극은 란타늄 염, 스트론튬 염, 코발트 염, 철 염, LSCF 나노분말을 포함하는 용액을 스핀 코팅하고 소결처리하여 형성되고; 상기 LSCF 공기극의 평균 소결온도는 상기 GDC 확산장벽층의 평균 소결온도보다 낮은 것이 바람직하다.

또 다른 구현예에 따르면, 상기 YSZ 박막 전해질층은 이트륨 염, 지르코늄 염, YSZ 나노분말을 포함하는 용액을 스핀 코팅하고 소결처리하여 형성되고; 상기 GDC 확산장벽층은 가돌리늄 염, 세륨 염, GDC 나노분말을 포함하는 용액을 스핀 코팅하고 소결처리하여 형성되며; 상기 LSCF 공기극은 란타늄 염, 스트론튬 염, 코발트 염, 철 염, LSCF 나노분말을 포함하는 용액을 스핀 코팅하고 소결처리하여 형성되고; 상기 YSZ 박막 전해질층의 소결처리는 제1 YSZ 소결온도까지 상승시키고 나서 제2 YSZ 소결온도로 온도를 낮추어 수행되는 경우예; 상기 GDC 확산장벽층의 소결처리는 제1 GDC 소결온도까지 상승시키고 나서 제2 GDC 소결온도로 온도를 낮추어 수행되며; 상기 제1 GDC 소결온도는 상기 제1 YSZ 소결온도보다 낮고; 상기 LSCF 공기극의 평균 소결온도는 상기 제1 GDC 소결온도보다 낮은 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지가 제공된다.

일 구현예에 따르면, 상기 제1 YSZ 소결온도 및 상기 제2 YSZ 소결온도는 각각 1050-1150 °C 및 950-1050 °C 범위에 있고; 상기 제1 GDC 소결온도 및 제2 GDC 소결온도는 각각 1000-1100 °C 및 950-1050 °C 범위에 있으며; 상기 LSCF 공기극의 소결온도는 900-1000 °C 범위에 있는 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지가 제공된다.

다른 구현예에 따르면, 상기 LSCF 공기극은 그 상부에 용액 침투층을 포함하고; 상기 용액 침투층은 (i) 란타늄 염, 스트론튬 염, 코발트 염을 포함하는 용액, (ii) 사마륨 염, 스트론튬 염, 코발트 염을 포함하는 용액, (iii) 이들의 혼합 용액 중에서 선택된 침투 용액을 상기 LSCF 공기극에 스핀 코팅하고 소결처리하여 형성되며; 상기 소결처리는 900 °C 미만에서 수행되는 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지가 제공된다. LSCF 공기극 상부에 LSC 또는 SSC 용액을 스핀 코팅하고 소결처리하여

he second multiple layer solution including (ii) gadolinium salt, the cerous salt, and the LSCF nanopowder and undergoes a sintering process and is formed is provided. Through this, it confirmed that the driving force of the extent of forming enough solid cross linkage with the solution and nanopowder on the low temperature with forming the internal stress field was secured.

The LSCF air electrode according to the dissimilar implementation is the lanthanum salt, and the average sintering temperature of the LSCF air electrode the solution including the strontium salt, the cobalt salt, the iron salt, the LSCF nanopowder is spin-coated and it undergoes a sintering process and the solution is formed are the thing lower than the average sintering temperature of the GDC diffusion barrier layer is the be desirable.

According to another implementation, in case while the solution in which the YSZ thin film electrolyte layer includes yttrium salt, zirconium salt, and YSZ nanopowder is spin-coated and it undergoes a sintering process and the solution including it is formed, and the GDC diffusion barrier layer is the gadolinium salt, the cerous salt, and the GDC nanopowder is spin-coated and it undergoes a sintering process and the solution including it is formed, and the LSCF air electrode is the lanthanum salt, strontium salt, cobalt salt, iron salt, LSCF nanopowder is spin-coated and it undergoes a sintering process and the solution is formed and after the sintering treatment of the YSZ thin film electrolyte layer increases to the first YSZ sintering temperature the temperature is lowered to the second YSZ sintering temperature and it is performed after the sintering treatment of the GDC diffusion barrier layer increases to the first GDC sintering temperature the temperature being lowered to the second GDC sintering temperature and being performed the first GDC sintering temperature is lower than that of the first YSZ sintering temperature and the solid oxide fuel cell in which the average sintering temperature of the LSCF air electrode is lower than that of the first GDC sintering temperature is provided.

According to one embodiment, it is in 1050-1150 °C and 950-1050 °C range and the first YSZ sintering temperature and the second YSZ sintering temperature the first GDC sintering temperature and the second GDC sintering temperature the solid oxide fuel cell which is in 1000-1100 °C and 950-1050 °C range and in which the sintering temperature of the LSCF air electrode is in 900-1000 °C range is provided.

According to the dissimilar implementation, while the solution including the solution, (ii) samarium salt, strontium salt, cobalt salt in which the LSCF air electrode includes the solution prepreg layer is included in the upper portion, and the solution prepreg layer is (i) lanthanum salt, the strontium salt, and the cobalt salt, and the permeant solution selected between (iii) their mixture are spin-coated on the LSCF air electrode and it undergoes a sintering process and the solution are formed the solid oxide fuel cell in which the

형성된 LSC 또는 SSC 용액 침투층을 포함할 수 있으며, 이에 의해서 연료전지의 저온 작동성능이 크게 향상되고, 다만 그 소결온도가 900 °C 이상인 경우에는 LSCF 공기극 또는 그 하부층에 결정립이 성장하여 층간 기밀성이 급격히 저하됨을 확인하였다.

본 발명의 여러 구현예에 따른 고체 산화물 연료전지에 있어서, 상기 YSZ 나노분말, 상기 GDC 나노분말, LSCF 나노분말은 BET 측정 결과에 따른 입자크기는 각각 10-30 nm, 10-20 nm, 50-100 nm이고; BET 측정 결과에 따른 표면적은 각각 140-180 m<sup>2</sup>/g, 80-120 m<sup>2</sup>/g, 10-30 m<sup>2</sup>/g이며; 각 층의 최종적인 부피를 기준으로 상기 나노분말의 부피 함량은 각각 2-8 부피%, 2-8 부피%, 92-98 부피%인 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지가 제공된다. 여기서 상기 나노분말의 부피 함량은 염 용액에서 열처리 후 남게 되는 고형의 분말의 총 부피를 기준으로 나노분말의 부피 함량을 의미하며, 즉 위 YSZ와 GDC의 경우에는 최종 막의 고체상 부피 중 2-8 부피%가 나노분말에서 유래하고 나머지 92-98 부피%는 염 용액에서 유래하는 한편, LSCF의 경우에는 최종 막의 고체상 부피 중 92-98 부피%가 나노분말에서 유래하고 나머지 2-8 부피%는 염 용액에서 유래한다는 의미이다.

본 발명의 다른 측면에 따르면, (a) 연료극 지지체 상부에 YSZ 박막 전해질층을 형성시키는 단계, (b) 상기 YSZ 박막 전해질 상에 GDC 확산장벽층을 형성시키는 단계, (c) 상기 GDC 확산장벽층 상에 GDC/LSCF 복합층을 형성시키는 단계, (d) 상기 GDC/LSCF 복합층 상에 LSCF 공기극을 형성시키는 단계를 포함하는 고체 산화물 연료전지의 제조방법으로서; 상기 (a) 단계는 이트륨 염, 지르코늄 염, YSZ 나노분말을 포함하는 용액을 스핀 코팅하고 소결처리함으로써 수행되고; 상기 (b) 단계는 가돌리늄 염, 세륨 염, GDC 나노분말을 포함하는 용액을 스핀 코팅하고 소결처리함으로써 수행되며; 상기 GDC 확산장벽층의 평균 소결온도는 상기 YSZ 박막 전해질층의 평균 소결온도보다 낮은 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지 제조방법이 제공된다.

일 구현예에 따르면, 상기 YSZ 박막 전해질층 및 상기 GDC 확산장벽층은 상기 YSZ 박막 전해질층의 두께가 100 nm 이상이고 상기 GDC 확산장벽층의 두께가 100 nm 이상이며 상기 YSZ 박막 전해질층 및 상기 GDC 확산장벽층의 두께의 합은 500-1000 nm이 되도록 형성되고; 상기 YSZ 박막 전해질층 내부에 포함된 YSZ 결정

sintering treatment is performed in 900 °C under is provided. LSC or the SSC solution prepreg layer spin-coating LSC or the SSC solution at the upper part of the LSCF air electrode and underwent a sintering process and was formed could be included and the low temperature operation performance of the fuel cell was improved with this and but it confirmed that in case the sintering temperature was 900 °C or greater the grain grew in the LSCF air electrode or the sub-layer and the inter-layer airtightness was drastically lowered.

In the solid oxide fuel cell according to the some implementation of the present invention, it is 10-30 nm, 10-20 nm, 50-100 nm and it is 140-180 m<sup>2</sup> / g, 80-120 m<sup>2</sup> / g, 10-30 m<sup>2</sup> / g and the YSZ nanopowder, the GDC nanopowder, and the LSCF nanopowder the particle size according to the BET measurement result the surface area according to the BET measurement result the volume content of the nanopowder the solid oxide fuel cell which is 2-8 volume %, 2-8 volume %, 92-98 volume % is provided based on the volume which is the final of each layer. Here, in the volume content of the nanopowder is the salt solution, the volume content of the nanopowder is meant based on the total volume of the solid powder remaining after heat treatment and 2-8 volume % is derived from the nanopowder in other words, YSZ and GDC among the solid phase volume of the final membrane and rest 92-98 volume % is derived from the salt solution. It is the meaning that 92-98 volume % is derived from the nanopowder in LSCF among the solid phase volume of the final membrane and rest 2-8 volume % is derived from the salt solution.

According to another aspect of the present invention, while being performed by the solution including the producing method of solid oxide fuel cell, and (a) step is the yttrium salt, the zirconium salt, and the YSZ nanopowder including the step of forming the YSZ thin film electrolyte layer at the upper part of (a) anode supporter, the step of forming the GDC diffusion barrier layer on (b) YSZ thin film electrolyte, the step of forming the GDC / LSCF multiple layer on (c) GDC diffusion barrier layer, and the step of forming the LSCF air electrode on (d) GDC / LSCF multiple layer being spin-coated and undergoing a sintering process the solution including it is performed, and (b) step is the gadolinium salt, the cerous salt, and the GDC nanopowder being spin-coated and undergoing a sintering process the process for solid oxide fuel cell manufacture in which the average sintering temperature of the GDC diffusion barrier layer is lower than that of the average sintering temperature of the YSZ thin film electrolyte layer is provided.

According to one embodiment, the YSZ thin film electrolyte layer and GDC diffusion barrier layer are formed so that the thickness of the YSZ thin film electrolyte layer is 100 nm or greater and the thickness of the GDC diffusion barrier layer is 100 nm or greater and in the sum total of the thickness of the



립 크기가 10-95 nm이고, 상기 GDC 확산장벽층 내부에 포함된 GDC 결정립 크기가 10-95 nm인 것이 바람직하다.

다른 구현예에 따르면, 상기 (c) 단계는 (i) 란타늄 염, 스트론튬 염, 코발트 염, 철 염, GDC 나노분말을 포함하는 제1 복합층 용액 및 (ii) 가돌리늄 염, 세륨 염, LSCF 나노분말을 포함하는 제2 복합층 용액 중에서 선택된 복합층 용액을 상기 LSCF 공기극에 스프인 코팅하고 소결처리함으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지 제조방법이 제공된다.

또 다른 구현예에 따르면, 상기 (d) 단계는 란타늄 염, 스트론튬 염, 코발트 염, 철 염, LSCF 나노분말을 포함하는 용액을 스프인 코팅하고 소결처리함으로써 수행되고; 상기 LSCF 공기극의 평균 소결온도는 상기 GDC 확산장벽층의 평균 소결온도보다 낮은 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지 제조방법이 제공된다.

일 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계에서 상기 YSZ 박막 전해질층의 소결처리는 제1 YSZ 소결온도까지 상승시키고 나서 제2 YSZ 소결온도로 온도를 낮추어 수행되고; 상기 (b) 단계에서 상기 GDC 확산장벽층의 소결처리는 제1 GDC 소결온도까지 상승시키고 나서 제2 GDC 소결온도로 온도를 낮추어 수행되며; 상기 제1 GDC 소결온도는 상기 제1 YSZ 소결온도보다 낮은 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지 제조방법이 제공된다.

다른 구현예에 따르면, 상기 제1 YSZ 소결온도 및 상기 제2 YSZ 소결온도는 각각 1050-1150 °C 및 950-1050 °C 범위에 있고; 상기 제1 GDC 소결온도 및 제2 GDC 소결온도는 각각 1000-1100 °C 및 950-1050 °C 범위에 있으며; 상기 LSCF 공기극의 소결온도는 900-1000 °C 범위에 있는 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지 제조방법이 제공된다.

또 다른 구현예에 따르면, 상기 고체 산화물 연료전지 제조방법은 (e) 상기 LSCF 공기극 상부에 용액 침투층을 형성시키는 단계를 추가로 포함하고; 상기 (e) 단계는 (i) 란타늄 염, 스트론튬 염, 코발트 염을 포함하는 용액, (ii) 사마륨 염, 스트론튬 염, 코발트 염을 포함하는 용액, (iii) 이들의 혼합 용액 중에서 선택된 침투 용액을 상기 LSCF 공기극에 스프인 코팅하고 소결처리함으로써 수행되며; 상기 소결처리는

the YSZ thin film electrolyte layer and GDC diffusion barrier layer, 500-1000 nm are and the YSZ grain size included inside the YSZ thin film electrolyte layer is 10-95 nm and the GDC grain size included inside the GDC diffusion barrier layer is the be desirable 10-95 nm.

(c) step according to the dissimilar implementation the process for solid oxide fuel cell manufacture which is performed by spin-coating on the LSCF air electrode and undergoing a sintering process is provided the multiple layer solution selected from the second multiple layer solution including (i) lanthanum salt, the first composite layer solution including the strontium salt, the cobalt salt, the iron salt, the GDC nanopowder, and (ii) gadolinium salt, the cerous salt, and the LSCF nanopowder.

According to another implementation, by the solution in which (d) step includes the lanthanum salt, strontium salt, cobalt salt, iron salt, LSCF nanopowder being spin-coated and undergoing a sintering process it is performed and the process for solid oxide fuel cell manufacture in which the average sintering temperature of the LSCF air electrode is lower than that of the average sintering temperature of the GDC diffusion barrier layer is provided.

According to one embodiment, while after the sintering treatment of the YSZ thin film electrolyte layer increases in (a) step to the first YSZ sintering temperature the temperature being lowered to the second YSZ sintering temperature and being performed and after the sintering treatment of the GDC diffusion barrier layer increases in (b) step to the first GDC sintering temperature the temperature being lowered to the second GDC sintering temperature and being performed the first GDC sintering temperature is lower than that of the first YSZ sintering temperature and the process for solid oxide fuel cell manufacture in which the average sintering temperature of the LSCF air electrode is lower than that of the first GDC sintering temperature is provided.

According to the dissimilar implementation, it is in 1050-1150 °C and 950-1050 °C range and the first YSZ sintering temperature and the second YSZ sintering temperature the first GDC sintering temperature and the second GDC sintering temperature the process for solid oxide fuel cell manufacture which is in 1000-1100 °C and 950-1050 °C range and in which the sintering temperature of the LSCF air electrode is in 900-1000 °C range is provided.

According to another implementation, while being performed by the solution including the solution, (ii) samarium salt, strontium salt, cobalt salt in which the process for solid oxide fuel cell manufacture includes the step of forming the solution prepreg layer at the upper part of (e) LSCF air electrode is further, and (e) step is (i) lanthanum salt, the strontium salt, and the cobalt salt, and the permeant solution selected between (iii) their mixture being spin-coated on the LSCF air electrode and undergoing a sintering process

900 °C 미만에서 수행되는 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지 제조방법이 제공된다.

본 발명의 여러 구현예에 따른 고체 산화물 연료전지 제조방법에 있어서, 상기 YSZ 나노분말, 상기 GDC 나노분말, LSCF 나노분말은 BET 측정 결과에 따른 입자크기는 각각 10-30 nm, 10-20 nm, 50-100 nm이고; BET 측정 결과에 따른 표면적은 각각 140-180 m<sup>2</sup>/g, 80-120 m<sup>2</sup>/g, 10-30 m<sup>2</sup>/g이며; 각 층의 최종적인 부피를 기준으로 상기 나노분말의 부피 함량은 각각 2-8 부피%, 2-8 부피%, 92-98 부피%인 것이 바람직하다.

이하에서, 본 발명에 관해 더욱 구체적인 설명을 제시하는 바이다. 먼저 중온형 고체 산화물 연료전지에 두께가 얇은 YSZ 전해질을 적용하기 위해서는 두 가지의 구조적 안정성 기준을 만족하여야 한다.

우선, 제조공정에서의 구조적 안정성을 위해서는 전해질층의 두께는 언제나 전해질의 결정립 크기보다 커야 한다. 결정립의 크기는 결국 입성장을 지배하는 소성온도의 일차적인 함수로서 동일한 소재에 대하여 소성온도가 증가하면 결정립의 크기가 증가하므로 구조적 안정성을 담보하는 전해질의 두께도 증가할 수밖에 없다. 따라서, 일차적인 구조적 안정성 기준을 만족시키기 위하여 소성온도를 낮추는 것이 가장 이상적이라고 할 수 있다. 즉, 저온소성을 통해 전해질의 입성장을 억제하여 결정립 크기를 줄이면 그에 상응하여 전해질의 두께를 줄일 수 있는 것이다. 이와 같은 측면에서, 기존의 분말공정에 비해서 소성온도를 크게 저감시킬 수 있는 용액공정법에 의하여 전해질층을 제조하는 것이 매우 유익하다.

전해질 두께와 결정립 크기의 상관관계에 의존하는 일차적인 안정성 기준과 함께 고체 산화물 연료전지가 작동 환경에 투입되면 연료극(통상적으로 NiO-YSZ 복합체)의 산화 니켈은 금속 니켈로 환원되면서 기공을 형성하게 된다. 이어서 금속 니켈은 소결과 입성장을 통해 재분포가 일어나고 산화 니켈 결정립 상부에 존재하던 전해질층은 기공에 노출되게 된다. 환원기공의 형성으로 기공에 노출된 전해질층은 결국 기공 주변에 존재하는 연료극 내의 YSZ 결정립에 의하여 기계적으로 지지되는 상태가 된다. 금속니켈의 소결과 입성장은 연료극의 부피수축을 유발하기 때문에 상기한 YSZ 전해질층은 전해질 면으로 압축응력 상태가 되고 기공에 노출된 YSZ 전해질층은 압축응력 하에서 위로 볼록해지는 탄성변형(buckling)을 하게 된다. 이때 기공 가장자리의 YSZ 전해질층과 연료극과의 계면은 상하로 인장응력 상태에 놓이기 때문에 YSZ 전해질과 연료극의 YSZ 결정립과의 결합력이 충분하지 않으면 기계적 손상이 일어날 수 있고 심하면 박리결함으로 발전할 수 있다. 이러한 결함발생을 억제

s the process for solid oxide fuel cell manufacture in which the sintering treatment is performed in 900 °C under is provided.

In the process for solid oxide fuel cell manufacture according to the some implementation of the present invention, the YSZ nanopowder, the GDC nanopowder, and the LSCF nanopowder are the particle size according to the BET measurement result is 10-30 nm, and the surface area according to the BET measurement result it is 10-20 nm, 50-100 nm are the volume content of the nanopowder based on the volume which the respectively is 140-180 m<sup>2</sup> / g, 80-120 m<sup>2</sup> / g, 10-30 m<sup>2</sup> / g and the final of each layer is 2-8 volume %, 2-8 volume %, and 92-98 volume % the be desirable.

Hereinafter, the detailed description is more presented about the invention. In advance, in order to apply the YSZ electrolyte in which the thickness is thin to the middle temperature type solid oxide fuel cell it has to be satisfied the structural stability standard of two kinds of.

First, for the structural stability at the manufacturing process, if it is greater than the grain size of the electrolyte then the thickness of the electrolyte layer always does. The thickness of the electrolyte which ensures the structural stability since the size of the grain is on the increase if the firing temperature increases as the first function of the firing temperature in which in conclusion, the size of the grain governs the grain growth about the same material cannot help increasing. Therefore, it can be most called the ideal to lower the firing temperature in order to satisfy the first structural stability standard. That is, if the grain growth of the electrolyte is suppressed through the low temperature cofired and the grain size is reduced, it corresponds to that and the thickness of the electrolyte can be reduced. In this kind of side, it is very profitable to manufacture the electrolyte layer with the solution process method reducing the firing temperature in comparison with the existing powder processing.

While the nickel oxide of the fuel anode (generally, the NiO-YSZ composite) is reduced to the metal nickel if the solid oxide fuel cell is put into in the operating environment with the first stability criterion depending on the correlation of the grain size and the transmitted thickness the pore is formed. Subsequently, the electrolyte layer in which the redistribution occurs through the sintering and the grain growth and the metal nickel exists at the upper part of the nickel oxide grain is exposed to the pore. It becomes the state mechanically supported by the YSZ grain within the fuel anode in which the electrolyte layer exposed to the pore by the formation of the group ball exists in the pore around. The YSZ electrolyte layer which the pressure stress state is to the direction in which the above-described YSZ electrolyte layer is transmitted because the sintering and the grain growth of the metal nickel induce the volume contraction of the fuel anode and is exposed to the pore d

할 수 있는 두 번째 안정성 기준은 바로 전해질의 두께가 환원에 의하여 발생하는 연료극 기공의 크기보다 커야 한다는 것이다.

결과적으로 전해질의 저온 소결에 의하여 결정립 크기를 줄이고 연료극 기공 크기보다 큰 두께를 가지는 전해질을 제조하는 것이 제조공정과 운전공정에서 전해질의 구조적 안정성을 확보하고 유지할 수 있는 가장 효과적인 방법이다. 그러나, 용액공정법을 사용할 때와 같이 소성공정을 거쳐야 완성되는 전해질 층을 이미 구조가 완성된 기판의 구속력 하에서 제조하는 것은 매우 어려운 과제이다. 이미 소결이 완료된 기판은 전해질층의 소성공정 동안 수축이 전혀 일어나지 않기 때문에 소성수축에 의하여 부피와 형상이 변하는 전해질층은 기판의 구속력에 의하여 인장응력장 하에 있게 된다. 취성을 가진 산화물인 전해질층은 이러한 인장응력장 하에서 기판표면에 평행한 방향의 소성수축이 극단적으로 제한되고 단지 수직방향으로의 소성수축만이 허용된다. 따라서, 기판 구속력 하에서 소성한 대부분의 박막에서처럼 기판에 수직 방향으로 기공과 결정립이 선택적으로 발달하는 경향을 보여준다. 이 과정을 도 1에 도식적으로 나타내었다. 고체 산화물 연료전지의 전해질은 연료극의 연료기체와 공기극의 공기의 혼합을 방지하는 역할을 수행해야 하기 때문에 기판에 수직으로 발달한 기공은 연료극과 공기극의 기체 혼합을 억제할 수 있는 기밀성을 저해하는 요인이 된다.

결국 기판의 구속력 하에서 진행되는 전해질의 제한소결 과정에서 발생하는 구조적 결함을 억제하는 것이 기밀성을 가진 전해질층을 형성하는 가장 중요한 요소이다. 기판 구속력의 핵심은 기판의 표면에 평행한 방향으로 전해질 층에 가해지는 인장응력장이며 이 응력장의 방향성이 소결 미세구조의 배향성을 결정한다. 따라서, 전해질층에 형성된 인장응력장의 영향을 억제하기 위해서는 전해질층 내의 응력분포를 변경시켜야 한다. 이를 위하여 내부적으로 등방성의 구속력을 부여하여 전해질층의 치밀화와 미세구조 발달에 절대적인 영향을 미치는 기판 구속력을 억제함으로써 미세구조가 선택적인 방향으로 발달하는 것을 억제하는 것이 필요하다.

oes the upwardly swollen elastic deformation (buckling) under the compressive stress. Then, because it is puts on the tensile stress state to top and bottom if the connectivity with the YSZ grain of the YSZ electrolyte and fuel anode are not sufficient the mechanical damage can occur and if it is serious the interface with the YSZ electrolyte layer of the pore edge and fuel anode can develop into the delamination defect. If it is greater than the size of the fuel anode pore generated with the ring member then the second stability criterion suppressing such defect occurrence immediately, the thickness of the electrolyte does.

Consequently, it is the effective method which it secures the structural stability of the electrolyte in the manufacturing process and operation process to manufacture the electrolyte reducing the grain size with the low-temperature sintering of the electrolyte and has the thickness which is greater than the fuel anode pore size and it can maintain. But it is a very difficult subject to manufacture the transmitted layer which is completed after the plastic process like the time using the solution process method under the binding power of the substrate in which the structure is already completed. Off-taste, it has the electrolyte layer in which the volume and shape are changed with the firing shrinkage because contraction as to the substrate, in which the sintering is completed does not occur for the plastic process of the electrolyte layer at all with the binding power of the substrate under the tensile stress field. The firing shrinkage of the parallel direction as to the electrolyte layer, which is the oxide having the brittle is limited under such tensile stress field in the substrate surface and it is only allowed only the firing shrinkage to the vertical direction. Therefore, the tendency that the pore and grain are selectively progressed as the perpendicular direction is shown like most of thin films which it is plasticized under the substrate binding power in the substrate. The e-process was schematically shown in fig. 1. Because the role that the electrolyte of the solid oxide fuel cell prevents the mixing of the air of the fuel gas of the fuel anode and air electrode has to be performed the factor hindering the airtightness suppressing the gas mixing of the air electrode and fuel anode becomes as to the pore, which in the substrate perpendicularly develops.

In conclusion, it is the element which forms the electrolyte layer in which has the airtightness to suppress the structural defect generated in the limit sintered process of the progressed electrolyte under the binding power of the substrate and is most important. It is the tensile stress field where the kernel of the substrate binding power is applied on the surface of the substrate to the parallel direction in the transmitted layer and the directionality of this strain field determines the orientation of the sintering fine structure. Therefore, the stress distribution within the electrolyte layer has to be changed in order to inhibit the influence of the tensile stress field formed in the electrolyte layer. For this, the fine structure is selective direction is necessary to suppress

내부 응력장의 형성은 전해질층을 구성하는 구성분말입자들 사이에 소결성이 낮거나 없는 분말입자를 분산시키면 기지상과 분산상 입자의 소결성 차에 의하여 내부응력을 발생시킬 수 있다. 이와 같은 원리를 도 2에 나타내었다. 일반적으로 내부응력의 크기는 분산입자의 크기와 함량에 의하여 지배되므로 기판 구속력의 절대적인 영향력을 억제할 정도의 국지적 내부 응력장을 형성할 수 있는 분산입자의 크기와 함량을 필요로 한다.

특히나 용액공정에서는 이와 같은 기판 구속력을 억제할 수 있는 국지적 내부 응력장의 형성은 매우 중요한 역할을 한다. 용액공정으로 형성된 박막의 열처리 과정에서 유기물을 제거한 다음 형성되는 전구체 분말은 극미세 입자로서 소결구동력이 매우 크지만 유기물의 함량이 매우 많기 때문에 열처리 과정에서의 부피수축이 크다. 부피수축이 크다는 것은 그만큼 전구체 분말의 충전밀도가 낮다는 것을 의미하며 이는 불균일한 응력이 가해지면 충전구조의 불균일성이 증가할 가능성이 크다는 것을 의미한다. 또한 높은 소결구동력은 짧은 시간에 좁은 온도범위에서 소결수축이 일어난다는 것이기 때문에 불균일 충전구조에 미세결함도 쉽게 성장하여 임계크기의 결함으로 성장할 가능성이 매우 크다는 것을 의미한다. 따라서, 용액공정을 통해 임계결함이 없는 상태의 전해질 막을 제조하기 위해서는 앞서 설명한 바와 같이 내부 구속력을 가지는 분산입자를 첨가하여 전구체 분말이 기판 구속력의 절대적인 영향을 억제하는 것이 필요하다. 전구체 분말에 분산된 분산상 입자는 대체로 동일한 조성이지만 크기가 전구체로부터 형성되는 극미세 입자 보다 커야 내부 응력장을 형성할 수 있다. 용액공정에서 합성되는 전구체 분말의 크기가 수 나노미터 범위임을 고려하면 분산입자의 크기는 수십 나노미터 정도만 되어도 충분히 국부적인 소규모 응력장을 형성하여 미세구조의 이방성 발달을 억제하고 전체적으로 등방성을 지향하는 방향으로 전환시킬 수 있다. 실제로 이러한 분산입자에 의한 등방성 응력장의 크기는 기판 구속에 의한 인장응력장에 비해 아주 작지만 함량을 증가시키면 국부적으로 형성되는 응력장의 총합은 기판구속에 의한 응력장의 절대적인 영향에 의한 이방성 미세구조의 발달을 억제하게 된다.

ress being progressed as the direction in which by the binding power of the isotropy being interior given and suppressing the absolute substrate binding power which affects which in the densification and fine structure development of the electrolyte layer.

If the powder particle in which the sinterability is low between organization powder particles in which the formation of the internal stress field configure s the electrolyte layer or having no is dispersed the internal stress can be generated by the sinterability difference of the disperse particle and matrix phase. This kind of principles was shown in fig. 2. Generally, size and content of the disperse particle forming the local internal stress field of the extent which suppresses the absolute fluence of the substrate binding power since the size of the internal stress is controlled by size and content of the disperse particle are required.

Especially, in the solution process, the formation of the local internal stress field suppressing this kind of substrate binding power the critically important role. In the thermal budget of the thin film formed into the solution process, because the sinter drive power as to the precursor powder, which is formed after it removes the organic compound is very large as the ultrafine particle but there is much content of the organic compound the volume contraction at the thermal budget is large. It means that the non-uniformity of the filling structure is most likely to increase while meaning the that the charge density of the precursor powder is that much low thing that the volume shrinking rate is large if the tension in which this is uneven is applied. Moreover, it means that the possibility the particle defect easily grows in the dispersion filling structure because the sintering contraction occurs in the time to be short in the narrow temperature range and that the high sinter drive power grows to the deformity of the critical dimension is very large. Therefore, the disperse particle having the inside binding power is added and as described above, it to produce the transmitted film of state without the critical defect through the solution process is necessary that the precursor powder suppresses the absolute influence of the substrate binding power. The disperse particle dispersed in the precursor powder is the same composition but if size is large than the ultrafine particle formed from the precursor then size can form the internal stress field. It can convert into the direction which enough forms the local small scale strain field even if as to the size of the disperse particle, only about dozens of nanometer is if it considers that the size of the precursor powder synthesized in the solution process is the number nanometer range and holds the anisotropy development of the fine structure back and on the whole, aims at the isotropy. If it is small in comparison with the tensile stress field by the substrate binding but such size of the isotropic stress field by the disperse particle in fact increases the content the locally formed total of the strain field suppresses the development of the anisotropy

실제로 분산입자에 의한 국부적인 응력장은 전체적으로는 치밀화 속도를 감소시키지만 그 효과는 기판의 수직방향으로의 치밀화 속도를 크게 감소시키는 반면 기판의 평행방향으로는 거의 존재하지 않는 상태의 치밀화 속도를 오히려 의미있는 수준까지 증가시키는 효과를 가져온다. 또한 유기물 제거온도가 400 °C 이하의 저온에서 일어나면서 전구체 분말이 형성되는 점을 감안하면 분산상 입자에 의한 국부적 응력장은 전구체 분말입자가 기판의 구속력에 의하여 재배열하면서 이방성 충전구조를 가지는 것을 억제하여 전체적으로 전구체 분말입자의 충전구조를 균일하게 하는 작용을 한다. 다시 말하면, 저온에서 유기물 제거는 부피변화를 수반하기 때문에 기판 구속에 의한 응력장은 전구체 분말 입자의 재배열을 지배하게 되며 응력장의 이방성 때문에 전구체 분말 입자의 재배열도 이방성을 가지게 된다. 그러나, 분산상 입자에 의한 등방성의 내부 응력장은 상기한 기판에 의한 이방성 응력장을 상당히 등방성 경향을 띠는 응력장으로 변화시키며, 이를 통해 전구체 입자 재배열이 전해질 막 전체에 걸쳐 고르게 일어나고 결국 전구체 분말입자의 충전구조를 균일하게 하는 역할을 하는 것이다. 결국 소결성이 낮은 분산상 입자의 분산을 통해 전해질 박막 미세구조의 균일화를 촉진할 수 있고 이를 통해 이방성 소결에 의한 이방성 공정결함의 발생을 억제할 수 있다.

일단 YSZ 전해질 형성단계에서 나노분말 분산 용액을 사용하여 용액공정을 적용하면 전해질의 기본 특성인 기밀성을 위협하는 이방성 기공의 형성을 억제할 수 있다. 이방성 기공을 억제하면 결정립 크기를 제어하는 것이 전해질 막의 두께를 결정하는 변수가 된다. 결국 소결온도를 낮추면 결정립 크기의 감소를 통해 전해질 막의 두께를 최소화할 수 있기 때문이다. 현재 최적화된 YSZ 전해질 막의 소결온도는 1000-1100 °C 이며 결정립 크기는 약 10-95 nm 정도이기 때문에 전해질 막의 두께는 적어도 100 nm 이상이어야 한다. 이방성 미세구조적 결함을 완전히 억제할 수 있는 공정 조건에서는 결국 결정립 크기만이 최소 전해질 막 두께를 결정하는 변수이므로 후속공정에서의 추가적인 입성장이 일어나지 않는 열처리 온도의 조정이 필요하다.

fine structure by the absolute influence of the strain field by the substrate binding.

In fact, the effect that the local stress field by the disperse particle globally reduces the densification speed but the effect reduces the densification speed to the vertical direction of the substrate rather increases the densification speed of the state nearly nonexistent the parallel of the substrate to the level having is brought. Moreover, if the organic material removal temperature considers that the precursor powder is formed, while it occurs less than 400 °C at low temperature the local stress field by the disperse particle suppresses that the precursor powder particle has the anisotropy filling structure while it rearranges with the binding power of the substrate and on the whole, the filling structure of the precursor powder particle serves to be uniformly done. In other words, while the strain field by the substrate binding governs the re-ordering of the precursor powder particle because the organic material removal accompanies the volume change the re-ordering of the precursor powder particle therefore has the anisotropy at low temperature. But the internal stress field of the isotropy by the disperse particle diversifies the anisotropy strain field by the above-described substrate to the strain field which considerably has the isotropy tendency and it evenly serves to occur through the membrane integral in which through this, the precursor particle re-ordering is transmitted and in conclusion, the filling structure of the precursor powder particle serves to be uniformly done. In conclusion, the equalization of the thin film fine structure transmitted through the dispersion of the disperse particle in which the sinterability is low can be promoted and through this, the generation of the anisotropic process defect by the anisotropy sintering can be suppressed.

One end, in the formation step known with YSZ, the formation of the anisotropy pore which threatens the airtightness which is the basic features of the electrolyte if it applies the solution process using the nanopowder dispersion solution can be suppressed. It becomes the variable determining the thickness of the film which is transmitted to control the grain size if it suppresses the anisotropy pore. In conclusion, the thickness of the film transmitted by the reduction of the grain size be minimized if the sintering temperature is lowered. The thickness of the film in which the firing temperature of the film transmitted with current optimized YSZ is transmitted because 1000-1100 °C the grain size is about 10-95 nm has to be at least 100 nm or greater. In the processing condition which can completely suppress the anisotropy micro architected deformity, in conclusion, the control of the thermal annealing temperature in which the additional grain growth at the subsequent processes does not occur since it is the variable in which it determines at least transmitted film thickness only the grain size is needed.

비록 결정립 크기보다 큰 두께를 가지는 전해질 층을 형성하더라도 단전지가 운전단계에 투입되어 연료극의 환원이 일어나면 전해질층은 NiO의 환원에서 발생하는 기공크기와 연료극 수축에 의한 응력장의 영향을 받게 됨을 확인하였다. 환원 기공의 크기는 연료극 소결체의 결정립 크기와 거의 동일하기 때문에 연료극 기능성층의 결정립 크기가 500 nm 미만이므로 전해질층의 두께는 500 nm 이상이어야 함을 확인하였다. 실제로 YSZ 전해질 층의 두께를 약 500-1000 nm 범위에서 형성하면 개회로 전압이 1.1 V 이상으로 아주 우수한 전해질 기밀성을 확보할 수 있음을 확인하였다.

일단 기체의 혼합을 방지할 수 있는 기밀성 YSZ 전해질층의 형성이 완료되면 LSCF 공기극과의 화학반응을 막기 위한 GDC 확산장벽층의 형성이 필요하다. GDC 장벽층도 일단은 제일 요구조건이 공기극 형성공정에서 공기극 소재의 양이온의 확산을 막을 수 있는 정도의 치밀한 상태를 요구한다. GDC 확산장벽층의 형성공정도 YSZ 전해질층과 마찬가지로 기판의 구속력이 GDC 층의 소결을 지연시키는 요인으로 작용하며 이방성 미세구조의 발달이 기밀성 저해의 가장 큰 요인이다. 따라서, GDC 층도 YSZ 층과 마찬가지로 GDC 나노분말입자가 분산된 GDC 용액을 사용하여 절대적인 기판의 구속력에 대응할 수 있는 국부적 내부 응력장을 형성하여 치밀화와 미세구조의 이방성을 억제함으로써 기밀성에 가장 큰 영향을 미치는 이방성 기공의 형성을 방지할 수 있다. 또한 YSZ 층의 소성온도 보다는 낮은 온도에서 소성함으로써 YSZ층의 입성장을 근본적으로 억제하고 GDC의 결정립을 최소화할 수 있다. 실제로 GDC 층의 소성온도는 약 1000-1050 °C 범위에서 조절할 수 있으며, 결정립 크기는 약 50-60 nm 이하로 제어할 수 있다. 따라서, 필요에 따라서는 GDC 확산장벽층의 두께는 최소 50-100 nm까지도 줄일 수 있다. GDC의 소성온도가 1000-1050 °C 범위이기 때문에 YSZ와의 고용체 형성을 회피하면서도 그 두께를 비교적 자유롭게 조절하는 것이 가능하다.

YSZ 전해질층 위에 형성하는 확산장벽층 재료인 GDC는 YSZ와 결정구조가 동일하고 고온에서는 고용체를 형성할 수 있을 정도로 구조적 유사성이 크며, 실제로 GDC 장벽층을 YSZ 전해질층에 형성하면 GDC와 YSZ로 이루어지는 계면은 우수한 계면 정합성(interface coherency)을 가지면서 접합 결합력이 우수한 계면을 형성함을 확인하였다. 연속성 계면구조에 의한 강한 계면 결합력은 YSZ 전해질과 GDC 장벽층이 거의 일체화되어 거동하는 원동력이 되며 이 두층으로 구성된 전해질층을 이중

It confirmed although the layer which was transmitted to go to the thickness which was greater than the grain size was formed if the end cell was put into in the operating stage and the ring member of the fuel anode occurred, being affected of the strain field by the pore size in which the electrolyte layer was generated in the ring member of the NiO and fuel anode contraction. Because the nearly was identical with the grain size of the fuel anode sintered body since the grain size of the fuel anode functional layer was 500 nm under the size of the ring member pore confirmed that the thickness of the electrolyte layer had to be 500 nm or greater. In fact, if the thickness of the layer known with YSZ was formed at about 500-1000 nm range, the voltage confirmed with the opening of a meeting securing the transmitted airtightness which was quite excellent over 1.1 V.

One end, when the formation of the airtightness YSZ electrolyte layer preventing the mixing of the gas is completed, the formation of the GDC diffusion barrier layer for preventing the chemical reaction with the LSCF air electrode is. The GDC barrier one end requests the elaborate state of the extent in which best, the requirement specification can prevent the diffusion of the cation of the air electrode material in the air electrode formation process. While the binding power of the substrate the formation process of the GDC diffusion barrier layer works like the YSZ electrolyte layer on the factor delaying the sintering of the GDC layer the development of the anisotropy fine structure is the factor which is most big of the airtightness impediment. Therefore, by the GDC layer forming the local internal stress field corresponding to the binding power of the absolute substrate using the GDC solution in which the GDC nanopowder particle is dispersed like the YSZ layer and holding the anisotropy of the fine structure and densification back the formation of the anisotropy pore which is most large in the airtightness affecting can be prevented. Moreover, by being plasticized in the temperature lower than the firing temperature of the YSZ layer the grain growth of the YSZ layer the fundamentally can be suppressed and the grain of GDC can be minimized. In fact, about 1000-1050 °C range the firing temperature of the GDC layer can regulate and the grain size can control less than about 50-60 nm. Therefore, the thickness of the GDC diffusion barrier layer can reduce even the minimum 50-100 nm according to the need. It is possible relatively to freely control the thickness even when the solid solution formation with YSZ is avoided because the firing temperature of GDC is 1000-1050 °C range.

The structural similarity was large as much as YSZ and crystalline structure could be identical and GDC which was the diffusion barrier layer material for forming on the YSZ electrolyte layer can form the solid solution at the high temperature and it confirmed while it had the interface consistency (interface coherency) in which the interface consisting of GDC and YSZ was excellent if the GDC barrier was formed on the YSZ electrolyte layer in fact building up the interface in which the junction coupling force was excellent. In the pre

층 전해질이라고 본 발명에서는 부르도록 하며, 이러한 이중층 전해질의 계면 정합성은 환원기공에 대한 구조적 안정성이 YSZ 단일층의 두께가 아니라 이중층 전해질의 전체 두께에 의존함을 확인하였다. 즉, 제조공정 중에는 각 구성층의 결정립 크기가 개별 구성층의 두께보다 작으면 구조적 안정성을 유지할 수 있으며, 환원기공이 발생하면 전해질층의 구조적 안정성은 이중층 전해질의 전체 두께에 의하여 결정됨을 확인하였다. 따라서, YSZ 단일층 전해질에서는 연료극 기능성층의 결정립 크기에 상응하는 환원기공경인 500 nm 이상의 YSZ 층을 형성하여야 하지만, 이중층 전해질의 경우에는 두 층의 두께 합이 500 nm 이상이면 환원 기공의 존재 하에서도 전해질의 구조적 안정성이 유지될 수 있음을 확인하였다. 환원 기공경을 고려한 구조적 안정성을 가지는 이중층 전해질의 전체 두께가 500 nm로 결정되면, 총합 두께의 범위 내에서 YSZ와 GDC의 개별층 두께 제조공정 상의 구조적 안정성 기준인 100 nm 이상에서 조절할 수 있기 때문에 다양한 두께 조합의 이중층 전해질 구조를 구축하는 것이 가능하다.

공기극의 형성은 다음의 조건들을 만족시켜야 한다. 첫 번째로, 비록 공정과정과 운전공정에서의 구조적 안정성 기준을 만족하는 두께와 미세구조를 가지는 이중층 전해질 박막을 형성하더라도 공기극 형성공정에서 추가적인 입성장이 발생한다면 개별 구성층의 구조적 안정성은 보장할 수 없다. 따라서, GDC 형성온도인 1000-1050 °C 보다 낮은 온도에서 공기극을 형성할 수 있는 공기극 제조공정을 개발하는 것이 필요하다. 두 번째로, 혼합 전도성 산화물인 LSCF 공기극의 구조는 표면반응 면적을 최대한 확보하기 위하여 가능한 높은 표면적을 가지는 구조와 함께 가능한 공기의 전달이 원활히 이루어질 수 있는 기공구조를 가져야 한다. 다양한 비구형 입자의 비표면적이 구형 입자에 비하여 더 높은 표면적을 가지지만 고온 구조적 안정성 측면에서는 비표면적이 낮은 구형에 가까운 단일 입자가 비구형 입자에 비하여 구조적으로 안정하다. 따라서, 구조적 안정성을 가지는 구형입자를 가정하면 제조공정과 운전온도에서 기하적 안정성을 유지할 수 있는 적정 크기의 LSCF 결정립 크기를 얻는 것이 필요하다. 세 번째로는 이들 구성입자 간에 충분한 결합력을 부여하여야 외력이 가해지는 스택에서 다공성 공기극의 구조적 안정성을 확보할 수 있다.

sent invention, the electrolyte layer which consisted of this distromatic while it became the motive power in which the YSZ electrolyte and GDC barrier were integrated in the nearly and the strong interface coherence by the continuity interface structure paid a visit was called the bilayer electrolyte and the interface consistency of such bilayer electrolyte confirmed that it was not thickness of the YSZ monolayer but the structural stability about the group ball depended on the total thickness of the bilayer electrolyte. That is, the grain size of each configuration layer could maintain the structural stability among the manufacturing process if it was smaller than the thickness of the individual customization layer and it confirmed that the structural stability of the electrolyte layer was determined by the total thickness of the bilayer electrolyte if the group ball was generated. Therefore, in the YSZ monolayer electrolyte, the YSZ layer more than 500 nm which was the group court noble corresponding to the grain size of the fuel anode functional layer had to be formed. However it confirmed that the structural stability of the electrolyte could be maintained in the ring member pore if the thickness sum of the distromatic was 500 nm or greater in the bilayer electrolyte. If the total thickness of the bilayer electrolyte having the structural stability considering the ring member pore size is determined as 500 nm the transmitted with various thickness combinations of bilayers structure is possible to establish the structure because it can control at 100 nm or greater which is the structural stability standard on the individual layer thickness manufacturing process of YSZ and GDC in the range of the total thickness.

The formation of the air electrode has to satisfy following conditions. Firstly, although the thin film transmitted with the thickness and the bilayer having the fine structure satisfied the structural stability standard at the processing procedure and operation process is formed if the additional grain growth is generated in the air electrode formation process the structural stability of the individual customization layer cannot guarantee. Therefore, in the temperature lower than 1000-1050 °C which is the GDC formation temperature, it is necessary to develop the oxygen pole manufacture process forming the air electrode. So that the structure of the LSCF air electrode which is the mixed conductive oxide to the utmost secure the surface reaction area with the second, branch has to have the pore structure in which the transmission of the possible air can be smoothly made with the structure the possible and high surface area. Various non-spherical particles of specific surface areas have the surface area which is much higher in comparison with the spherical particle but the primary particle which is near to the rectangle in which the specific surface area is low is structurally stable in the high temperature structural stability side in comparison with the non-spherical particle. Therefore, it is necessary to obtain the LSCF grain size of the optimal size which can maintain the geometric stability in the manufacturing process and driving temperature if it assumes the spherical particle having the structural stability. Thirdly, if enough connectivity is given between these constituent particles th

마지막으로 LSCF 공기극은 구조적 안정성과 전기화학적 성능의 담보를 위해서 GDC 장벽층과 강한 계면결합력을 가져야 한다. GDC 장벽층과의 계면결합력을 확보하기 위해서는 가능한 많은 고상-고상 가교를 형성하여야 한다. 다시 말하면 GDC 장벽층과 공기극 층의 동종 물질이 연결된 고상가교의 수를 극대화하여야 계면 결합력을 극대화할 수 있다. 이는 GDC 장벽층과 LSCF 공기극 층의 중간에 GDC/LSCF 복합층을 삽입하는 것이 계면 결합력을 증가시키는 방법이라는 것을 의미한다. 이를 통해 GDC 장벽층과 복합층 내 GDC 결정립 사이의 고상가교, 그리고 복합층 내 LSCF와 공기극 층의 LSCF 결정립 사이의 고상가교가 극대화되어 전체적으로 고상가교의 수를 증가시킬 수 있다. 이 모든 조건들이 첫 번째 조건을 만족시키는 소결온도 1000-1050 °C 이하에서 이루어져야 이중층 전해질의 구조적 안정성을 보장할 수 있다는 점을 주목하여야 한다. 저온 소결을 통해서도 GDC 장벽층과의 충분한 계면 결합력을 확보하기 위해서는 상기한 GDC/LSCF 중간층의 삽입과 함께 LSCF 공기극 층에 LSCF 분말과 용액을 병행하여 적용하여 해결할 수 있다. 용액공정을 적용하여 저온 소결을 하면 결정립 크기를 최소화할 수 있고 결정립 크기가 작아지면 동일한 조성에서 고상가교의 수를 증가시킬 수 있기 때문에 계면결합력을 극대화할 수 있다. 또한, 용액공정을 적용했을 때 LSCF 분말과 LSCF 용액으로부터 형성된 전구체 분말의 소결속도 차이에 의한 불균일 소결이 일어나 저온 소결에서 LSCF 분말 자체의 입성장은 억제하면서도 전구체 분말의 소결에 의하여 LSCF 분말 입자간 결합력을 증가시켜 공기극의 구조적 안정성을 확보하는 것이 가능하다.

그러나 이 경우, LSCF 분말의 크기를 줄여 표면적을 극대화할 경우 기공경의 감소를 피할 수 없기 때문에 이를 상쇄할 수 있는 기체 투과성 확보를 위한 기공채널을 형성하는 것이 바람직하며, 기공 형성제를 첨가하여 상대적으로 큰 기공경의 연속 기공 구조를 형성하는 것이 가능하다.

이와 같이 형성된 LSCF 공기극에, 추가적인 저온 작동성능의 향상을 위해서 LSCF 보다 전극 활성이 높은 LSC나 SSC 등의 고성능 공기극 물질을 함침(infiltration)하여 LSCF 공기극의 형성 온도보다 낮은 온도에서 열처리를 하여 복합체 공기극을 형성할 수 있다.

en the structural stability of the porosity air electrode can be secured in the stack in which the external force is applied.

Finally, the LSCF air electrode has the structural stability and the GDC barrier and the strong interface coherence for the security of the electrochemical performance. And it means it maximizes the number of solid cross linkage in which it has to form the possible and many solid - solid cross linkage in order to secure the interface coherence with the GDC barrier in other words, the congener of the cathode layer and GDC barrier is connected it can maximize the interface coherence that it is the method for increasing the interface coherence that this inserts the GDC / LSCF multiple layer into the center of the LSCF cathode layer and GDC barrier. Through this, the number of solid cross linkage the solid cross linkage between the LSCF grain of the solid cross linkage between the GDC barrier and inside of the multiple layer the GDC grain and inside of the multiple layer LSCF and cathode layer become maximized can be increased. The point these all conditions are made in the sintering temperature 1000-1050 °C or less satisfying the first condition that it can guarantee the structural stability of the bilayer electrolyte has to be paid attention to. In order to secure enough interface coherence with the GDC barrier through the low-temperature sintering the LSCF powder and solution are gone side by side with the LSCF cathode layer with the insertion of the above-described GDC / LSCF intermediate layer and it applies and it can solve. The interface coherence can be maximized because the number of solid cross linkage in the composition it can minimize the grain size if it applies the solution process and the low-temperature sintering is and similar if the grain size is smalls can be increased. Moreover, it is possible to when applying the solution process even when the dispersion sintering by the sintering speed difference of the precursor powder formed from the LSCF powder and LSCF solution occurs and the grain growth of the LSCF powder itself suppresses at the low-temperature sintering the connectivity be increased with the sintering of the precursor powder between the LSCF powder particle and secure the structural stability of the air electrode.

But in this case, it is possible to add the be desirable, the pore-forming agent to form the micropore channel for the gas permeability security which can offset this because it cannot avoid the reduction of the pore size in case of reducing the size of the LSCF powder and maximizing the surface area and form the continuous pores structure of the pore size which is relatively big.

In the LSCF air electrode formed in this way, the high effectiveness air electrode material including LSC or SSC etc. is done for the improvement of the additional low temperature operation performance with the impregnation (infiltration) and the electrode activity is higher than LSCF it heat-treats in the



이하에서는 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명한다. 그러나, 실시예는 본 발명의 예시에 불과할 뿐, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

**실시예**

**실시예 1. 용액공정으로 제조된 YSZ 박막 전해질, GDC 확산장벽층, GDC-LSCF 복합층, LSCF공기극으로 이루어진 연료극 지지형 단전지의 제조와 평가**

**(1) 구조적 안정성을 가지는 YSZ 전해질 제조방법**

먼저, 용매로서 에탄올, 용매 겸 건조 조절제로서 DMF, 착화제로서 아세틸아세토네이트를 상온에서 30 분 동안 교반한 후, 지르코늄 아세트산염과 물에 용해한 이트륨 질산염을 각각 앞서 제조한 분산용매에 첨가하고 상온에서 6 시간 이상 교반한다. 이렇게 제조한 YSZ 용액의 pH값은 대략 4 정도를 유지하였다. 제조한 YSZ 용액은 150 °C 핫플레이트에서 2M 농도가 될 때까지 증발시킨다. 이를 YSZ 염 용액이라고 명명한다.

YSZ 나노분말(입경: 10-30 nm, 비표면적: 160 m<sup>2</sup>/g, fuelcellmaterials.com)과 분산제인 PVP를 각각 제조한 YSZ 염 용액에 첨가한 후 6 시간 동안 초음파 조사하여 도포할 YSZ 용액을 준비한다. 이렇게 YSZ 나노 분말을 첨가하여 제조한 YSZ 용액을 YSZ 분산용액이라고 명명한다. YSZ 염 용액과 YSZ 분산용액의 조성은 표 1에 나타내었다.

성분	함량	역할
Yttrium nitrate hexahydrate [Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O] #183#	Y <sub>0.15</sub> Zr <sub>0.85</sub> O <sub>1.93</sub> (8YSZ) = 2 M	전구체
Zirconium acetate solution in dilute acetic acid		
Dimethylformamide [DMF, C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO]	1.4 M	용매
Ethanol [EtOH, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O]	0.62 M	용매보조제
Water [H <sub>2</sub> O]	0.5 M	용매
Acetylacetonate [Acac, C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ]	0.27 M	착화제

temperature lower than the formation temperature of the LSCF air electrode and the composite air electrode can be formed.

Hereinafter, the invention is particularly illustrated through the embodiment. But the embodiment is nothing but the example of the invention. The invention is not restricted.

**Embodiment .**

**Manufacture and evaluation of the fuel anode supported end cell consisting of the YSZ thin film electrolyte, GDC diffusion barrier layer , GDC -LSCF multiple layer , LSCF air electrode manufactured with the embodiment 1. solution process .**

**(1) The manufacturing method known with YSZ having the structural stability.**

In advance, the acetylacetonate is added in the dispersion solvent which before manufactures the zirconium acetate and the yttrium nitrate which dissolves at water as the solvent as ethanol, and the dryness control agent cum the solvent as DMF, and the complexing agent for 30 minutes after doing the mixing at a room temperature and it is stirred over 6 hours. The pH value of the YSZ solution manufactured in this way maintained about approximately, 4. Until it 2M is concentrated in 150 °C hot plate the YSZ solution manufacturing evaporates. This is christened the YSZ salt solution.

After the YSZ salt solution manufacturing PVP which is YSZ nanopowder (the particle diameter : 10-30 nm, the specific surface area : 160 m<sup>2</sup> / g, and the fuelcellmaterials.com) and dispersing agent adds the YSZ solution which is the ultrasonic irradiation for 6 hours and coated is prepared for. In this way, the YSZ solution adding the YSZ nanopowder and manufactures is christened the YSZ dispersion solution. The composition of the YSZ dispersion solution and YSZ salt solution showed in the table 1.

The component	The amount it does	It the reverse is named
Yttrium nitrate hexahydrate[Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O]	Y <sub>0.15</sub> Zr <sub>0.85</sub> O <sub>1.93</sub> (8YSZ)=2 M	Precursor
Zirconium acetate solution in dilute acetic acid		
Dimethylformamide[DMF,C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO]	1.4 M	Solvent
Ethanol[EtOH,C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O]	0.62 M	Solvent supplemental agent
Water[H <sub>2</sub> O]	0.5 M	Solvent

Nano-YSZ powder (제조사: fuelcellmaterials)	5 vol%	나노분말	Acetylacetonate[Acac, C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ]	0.27 M	Complexing agent
Polyvinylpyrrolidone [PVP, (C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO) <sub>n</sub> ]	25 wt% of the nano-powder	분산제	Nano-YSZ powder(Manufacturer: fuelcellmaterials)	5 vol%	Nanopowder
(Mn = 10,000)			Polyvinylpyrrolidone[PVP, (C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO) <sub>n</sub> ]	25 wt% of the nano-powder	Dispersing agent
			(Mn=10,000)		

한편으로, YSZ 용액을 코팅할 NiO-YSZ 기판과 NiO-YSZ 기능층은 아래와 같이 제조하였다. 액상응결법으로 만든 NiO-YSZ 과립(granule)을 열간 가압 성형한 후 그 위에 스크린 인쇄법으로 NiO-YSZ 기능성 층을 좀 더 치밀하게 형성한 후 소결하여 (1400 °C, 3 시간) 2단 경사 구조의 NiO-YSZ 기판을 만들었다.

On the other hand, the NiO-YSZ substrate and the NiO-YSZ functional layer coating the YSZ solution manufactured like the lower part. It was little more elaborate the NiO-YSZ functional layer was sintered after doing the formation (1400 °C, 3hours) and the NiO-YSZ granule made the liquid condensation process the NiO-YSZ substrate of two stages inclined structure was made after doing the hot pressing in the upper part with the screen printing method.

이렇게 얻어진 NiO-YSZ 기판위에 각각의 YSZ 용액을 스펀 코터로 코팅하였다. 코팅은 YSZ 분산용액 2회 YSZ 염용액 1회 YSZ 분산용액 2회 총 5회 2000 rpm 으로 수행되었고 각 단계 후 공기 분위기에서 200 °C로 건조하였다. 코팅한 YSZ 박막은 1100 °C까지 승온시킨 후 유지시간 없이 1000 °C로 내려서 12 시간 동안 열처리하여 최종 YSZ 전해질 구조체를 수득하였다.

Each YSZ solution was coated on the niO-YSZ upper part of substrate obtained in this way in the spin coater. The coating was performed to the YSZ dispersion solution two times YSZ salt solution 1 time YSZ dispersion solution two times total 5 times 2000 rpm and it dried after the angular step in the air atmosphere to 200 °C. After the YSZ thin film coated heated to 1100 °C it dropped to 1000 °C without the holding time and it heat-treated for 12 hours and the structure known with the final YSZ was obtained.

상기 방법대로 제조한 YSZ 전해질 박막의 표면 및 단면의 주사전자현미경 사진을 각 도 3a 및 3b에 나타내었다. 도시한 바와같이, YSZ 박막은 기판의 불균일한 표면에도 불구하고, 매우 균일하면서도 핀-홀이 거의 없는 치밀한 미세구조를 형성함을 확인할 수 있었다.

The surface of the thin film known with YSZ it manufactured according to as a method and scanning electron microscope photo of the cross-section were shown in each drawing 3 a and 3 b . As shown in the figure, it could confirm that the YSZ thin film formed the elaborate fine structure without the pin-hole in spite of the non-uniform surface of the substrate even when being very uniform.

## (2) 구조적 안정성을 가지는 GDC 확산장벽층의 제조방법

## (2) The manufacturing method of the GDC diffusion barrier layer having the structural stability.

용매로서 에탄올, 용매 검 건조 조절제로서 DMF, 착화제로서 아세틸아세토네이트를 상온에서 30 분 동안 교반한 후, 물에 용해한 가돌리늄 질산염과 세륨 질산염을 각각 앞서 제조한 혼합용매에 첨가하고 상온에서 1 시간 교반한다. 이렇게 제조한 GDC 용액의 pH값은 대략 4 정도를 유지하였다. 제조한 GDC 용액은 90 °C 핫플레이트에서 3 시간 동안 숙성시킨다. 이 숙성과정을 통하여 가돌리늄 이온의 빠른 휘발성에 기인하는 균열(crack) 형상의 미세구조를 감소시키고, 점도 조절을 통하여 GDC 박막의 두께를 조절할 수 있다.

The acetylacetonate is added in the gadolinium nitrate dissolved at water and the mixed solvent which before manufactures the cerium nitrate as the solvent as ethanol, and the dryness control agent cum the solvent as DMF, and the complexing agent for 30 minutes after doing the mixing at a room temperature and it is stirred in 1 hour. The pH value of the GDC solution manufactured in this way maintained about approximately, 4. The GDC solution manufacturing ages at 90 °C hot plate for 3hours. The fine structure caused by the fast volatility of the gadolinium ion of the cracking shape is reduced through this ripening process and point can control the thickness of the GDC thin film through the modulation.

공침법에 의해 제조한 GDC 나노분말(입경: 약 10 nm, 비표면적: 97 m<sup>2</sup>/g)과 분산제인 PVP를 각각 제조한 GDC 용액에 첨가하여 10 분 동안 초음파 조사한 후 건조조절제인 글리세롤을 첨가하여 도포할 GDC 용액을 준비한다. GDC 용액의 조성은 표 2에 나타내었다.

성분	함량	역할
Gadolinium nitrate hexahydrate [Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·183H <sub>2</sub> O]	Gd <sub>0.2</sub> Ce <sub>0.8</sub> O <sub>1.9</sub>	전구체
Cerium nitrate hexahydrate [Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·183H <sub>2</sub> O]	(GDC) = 0.1 M	
Dimethylformamide [DMF, C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO]	1.0719 M	용매
Ethanol [EtOH, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O]	0.6274 M	용매보조제
Water [H <sub>2</sub> O]	1 M	용매
Acetylacetonate [Acac, C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ]	0.4428 M	착화제
Acetic acid [AC, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ]	0.363 M	착화합물과 용해도 증가
Glycerol [C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub> ]	5 wt%	건조조절제
Nano-GDC powder (co-precipitation으로 제조)	5 vol%	나노분말
Polyvinylpyrrolidone [PVP, (C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO) <sub>n</sub> ] (Mn = 10,000)	10 wt% of the nano-powder	분산제

이렇게 얻어진 GDC 용액은 단계 1에서 얻어진 YSZ 전해질 위에 약 2000 rpm으로 스핀 코팅하였다. 각 코팅 단계 후, 건조는 RTP (Rapid thermal processing)을 이용하여 300 °C에서 실시하였으며, GDC 용액의 1회 코팅 두께는 대략 80-100 nm로 원하는 두께가 될 때까지 코팅 횟수를 조절하였다. 코팅한 GDC 확산장벽층은 1050 °C까지 공기 분위기에서 승온시킨 후 유지시간 없이 1000 °C로 내려서 12 시간 동안 열처리하였다.

상기 방법대로 제조한 GDC 확산장벽층의 표면 및 단면의 주사전자현미경 사진을 각각 도 4a 및 4b에 나타내었다. 도시한 바와 같이, GDC 확산장벽층은 매우 균일하면서도 결함(defect) 없는 치밀한 미세구조를 형성함을 확인할 수 있었다.

The GDC solution which it adds the glycerol which is the dryness control agent after the GDC solution manufacturing GDC nanopowder (the particle diameter: about 10 nm, and the specific surface area : 97 m<sup>2</sup> / g) which manufacture with the coprecipitation method and PVP which is the dispersing agent adds and it irradiates for 10 minutes with supersonic waves and it coats is prepared for. The composition of the GDC solution showed in the table 2.

The component	The amount it does	It the reverse is named
Gadolinium nitrate hexahydrate [Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O]	Gd <sub>0.2</sub> Ce <sub>0.8</sub> O <sub>1.9</sub>	Precursor
Cerium nitrate hexahydrate [Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O]	(GDC)=0.1 M	
Dimethylformamide [DMF, C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO]	1.0719 M	Solvent
Ethanol [EtOH, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O]	0.6274 M	Solvent supplemental agent
Water [H <sub>2</sub> O]	1 M	Solvent
Acetylacetonate [Acac, C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ]	0.4428 M	Complexing agent
Acetic acid [AC, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ]	0.363 M	The complex compound and solubility increase
Glycerol [C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub> ]	5 wt%	Dryness control agent
Nano-GDC powder (The co-precipitation manufacture)	5 vol%	Nanopowder
Polyvinylpyrrolidone [PVP, (C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO) <sub>n</sub> ] (Mn=10,000)	10 wt% of the nano-powder	Dispersing agent

It spin-coated on the upper part known with YSZ the GDC solution obtained in this way was obtained in 1 step to about 2000 rpm. The drying performed in 300 °C after each coating step using the RTP (Rapid thermal processing) and until the desired thickness consisted of approximately, 80-100 nm 1 time coating thickness of the GDC solution controlled the coating frequency. After the GDC diffusion barrier layer coated heated to 1050 °C in the air atmosphere it dropped to 1000 °C without the holding time and it heat-treated for 12 hours.

The surface of the GDC diffusion barrier layer manufactured according to as a method and scanning electron microscope photo of the cross-section were shown in each drawing 4 a and 4 b . As shown in the figure, it could confirm even when the GDC diffusion barrier layer was very uniform forming the elaborate fine structure which there was no with the deformity (defect).

### (3) GDC/LSCF 계면 결합력을 향상시키는 GDC 분말 분산 LSCF 용액의 조성 and 적용 예

에탄올과 DMF, 아세틸아세토네이트와 아세트산의 혼합 용매를 상온에서 30 분 동안 교반한 후, 물에 용해한 란탄 질산염, 스트론튬 질산염, 코발트 질산염과 철 질산염을 각각 앞서 제조한 혼합용매에 첨가하고 상온에서 6 시간 교반하여 LSCF 용액을 제조한다. 제조한 LSCF 용액에 공침법으로 제조한 GDC 나노분말과 분산제인 PVP를 각각 첨가한 후 10 분 동안 초음파 조사하여 도포할 GDC/LSCF 용액을 준비한다. GDC/LSCF 용액의 조성은 표 3에 나타내었다.

성분	함량	역할
Lanthanum nitrate hexahydrate [La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O] #183	La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> O <sub>3</sub> (LSCF) = 0.035 M	전구체
Strontium nitrate [Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]		
Cobalt nitrate hexahydrate [Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O] #18		
Iron Nitrate Nonahydrate [Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O] #183		
Dimethylformamide [DMF, C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO]	0.5588 M	용매
Ethanol [EtOH, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O]	0.37 M	용매보조제
Water [H <sub>2</sub> O]	0.6 M	용매
Acetylacetonate [Acac, C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ]	0.1588 M	착화제
Acetic acid [AC, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ]	0.2834 M	착화제와 용해도 증가
Nano-GDC powder (co-precipitation으로 제조)	45 vol%	나노분말
Polyvinylpyrrolidone [PVP, (C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO) <sub>n</sub> ] (Mn = 10,000)	10 wt% of the nano-powder	분산제

이렇게 얻어진 GDC/LSCF 용액은 단계 2에서 얻어진 GDC 확장 장벽층 위에 약 2000 rpm으로 2회 스핀 코팅하였다. 각 코팅 단계 후, 건조는 RTP를 이용하여 600°C에서 실시하였으며, 코팅 두께는 대략 50 nm 이하로 공기극 성능 저하에는 영향을 미치지 않으면서 공기극과 GDC 확산장벽층의 계면 결합력은 향상시킬 수 있도록 하였다.

### (3) The composition and application example of the GDC powder dispersion LSCF solution raising the GDC / LSCF interface coherence.

Ethanol and DMF, and the mixed solvent of the acetic acid and acetylacetonate the lanthanum nitrate, dissolved at water the strontium nitrate, and the cobalt nitrate and iron nitrate are added for 30 minutes after doing the mixing in the mixed solvent which it before manufactures at a room temperature and it is stirred in 6 hours and the LSCF solution is manufactured. After the GDC nanopowder manufactured with the coprecipitation method and PVP which is the dispersing agent are added in the LSCF solution manufacturing the GDC / LSCF solution which is the ultrasonic irradiation for 10 minutes and coated is prepared for. The composition of the GDC / LSCF solution showed in the table 3.

The component	The amount it does	It the reverse is named
Lanthanum nitrate hexahydrate [La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O]	La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> O <sub>3</sub> (LSCF)=0.035 M	Precursor
Strontium nitrate [Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]		
Cobalt nitrate hexahydrate [Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O]		
Iron Nitrate Nonahydrate [Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O]		
Dimethylformamide [DMF, C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO]	0.5588 M	Solvent
Ethanol [EtOH, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O]	0.37 M	Solvent supplemental agent
Water [H <sub>2</sub> O]	0.6 M	Solvent
Acetylacetonate [Acac, C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ]	0.1588 M	Complexing agent
Acetic acid [AC, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ]	0.2834 M	The complexing agent and solubility increase
Nano-GDC powder (The co-precipitation manufacture)	45 vol%	Nanopowder
Polyvinylpyrrolidone [PVP, (C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO) <sub>n</sub> ] (Mn=10,000)	10 wt% of the nano-powder	Dispersing agent

It spin-coated at about 2000 rpm in two times on the GDC expansion barrier in which the GDC / LSCF solution obtained in this way was obtained in 2 step. The drying performed in 600°C after each coating step using RTP and the coating thickness did not affect less than approximately, 50 nm in the air electrode performance degradation a

#### (4) LSCF 공기극의 표면적과 공기투과도를 극대화하는 LSCF 분말 분산 LSCF 용액의 조성 및 적용 예

먼저, LSCF 분말을 제조하기 위해서 300 ml의 암모니아수에 에틸렌디아민테트라아세트산을 넣고 각각의 LSCF 전구체 염들을 첨가한 후 상온에서 30 분 동안 교반한다. 제조한 용액에 구연산을 첨가한 후, 3 시간 동안 혼합한 다음, 암모니아수를 이용하여 pH가 10이 될 때까지 적정한다. 제조한 LSCF 분말의 조성은 표 4에 나타내었다.

성분	함량	역할
Lanthanum nitrate hexahydrate [La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O]	La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> O <sub>3</sub>	전구체
Strontium nitrate [Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	(LSCF) = 0.4 M	
Cobalt nitrate hexahydrate [Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O]		
Iron Nitrate Nonahydrate [Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O]		
Ethylenediaminetetraacetic acid [EDTA, (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )]	0.4 M	착화제
Citric acid [CA, (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> )]	0.6 M	착화제
Ammonium hydroxide [NH <sub>4</sub> OH]	pH = 10	pH 조절제

제조한 용액은 70 °C에서 3 시간 교반시킨 후 100 °C로 온도를 올려서 하루 밤 동안 숙성시킨다. 숙성한 용액은 250 °C까지 온도를 증가시켜 가면서 건조한다. 건조한 분말은 체질한 후, 700 °C에서 3 시간 하소한다. 상기 방법으로 제조한 분말의 미세구조 사진과 XRD 측정 결과를 도 5과 도 6에 나타내었다. BET에 의해 측정된 LSCF 분말의 입자크기와 표면적은 각각 54 nm와 17 m<sup>2</sup>/g 이었다. 100 nm 이하의 입자크기를 갖는 LSCF 분말이 제조되었음을 도 5에서 관찰할 수 있었으며, 도 6에서 도시한 바와 같이, 2차상 없는 LSCF 분말이 제조되었음을 확인할 수 있었다.

다음으로, LSCF 공기극 용 코팅 용액을 제조하기 위하여, 프로판디올, 메톡시에탄올, 아세틸아세토네이트와 아세트산의 혼합 용매를 상온에서 30 분 동안 교반한 후,

and the interface coherence of the GDC diffusion barrier layer and air electrode improved.

#### (4) The composition and application example of the LSCF powder dispersion LSCF solution maximizing the surface area and air transmission rate of the LSCF air electrode.

In advance, after the ethylenediaminetetraacetic acid is put and each LSCF precursor salts are added in the ammonia solution of 300 ml it is stirred in at a room temperature for 30 minutes. After the citric acid is added in the solution manufactured after it mixes for 3 hours the pH is proper using the ammonia solution until 10 becomes. The composition of the LSCF powder manufactured showed in the table 4.

The component	The amount it does	It the reverse is named
Lanthanum nitrate hexahydrate [La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O]	La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> O <sub>3</sub>	Precursor
Strontium nitrate [Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	(LSCF)=0.4 M	
Cobalt nitrate hexahydrate [Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O]		
Iron Nitrate Nonahydrate [Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O]		
Ethylenediaminetetraacetic acid [EDTA, (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )]	0.4 M	Complexing agent
Citric acid [CA, (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> )]	0.6 M	Complexing agent
Ammonium hydroxide [NH <sub>4</sub> OH]	pH=10	PH modifier

After the solution manufactured is time stirred in 70 °C 3 the temperature is raised to 100 °C and it ages for night. While it goes to 250 °C by increasing the temperature the solution which it is precocious dries. The dry powder incinerates under 3 hours in 700 °C after doing the constitution. The ultrastructure photo and XRD measurement result of the powder manufactured according to as a method were shown in figures 5 and 6. The respectively the particle size and surface area of the LSCF powder measured by BET were 54 nm and 17 m<sup>2</sup> / g Lee. It could observe in fig. 5 that the LSCF powder having the particle size less than 100 nm was manufactured and as shown in Figure 6, it could confirm that the LSCF powder which there was no with the second phase was manufactured.

Next, the lanthanum nitrate, dissolved at water the strontium nitrate, and the cobalt nitrate and iron nitrate are added in the mixed solvent which it before manufactures for 30 minutes after doing the mi

물에 용해한 란탄 질산염, 스트론튬 질산염, 코발트 질산염과 아이언 질산염을 각각 앞서 제조한 혼합용매에 첨가하고 상온에서 6 시간 교반한다. 제조한 LSCF 용액에 LSCF 나노분말과 분산제를 각각 첨가하여 30 분 동안 초음파 조사한 후, 계면활성제와 바인더를 넣고 하루 동안 밀링한다. 밀링한 LSCF 용액에 기공형성제를 첨가한 후 다시 하루 더 밀링하여 도포할 LSCF 용액을 준비한다. LSCF 용액의 조성은 표 5에 나타내었다.

At a room temperature and the propanediol, the methoxyethanol, and the mixed solvent of the acetic acid and acetylacetonate are stirred in to produce the coating solution for the LSCF air electrode by at a room temperature with 6 hours. After the LSCF nanopowder and dispersing agent are added in the LSCF solution manufacturing and it irradiates for 30 minutes with supersonic waves the surfactant and binder are put in and it mills for day. The LSCF solution which a day more mills to the again after it adds the pore-forming agent in the LSCF solution milled and it coats is prepared for. The composition of the LSCF solution showed in the table 5.

성분	합량	역할	The component	The amount it does	It the reverse is named
Lanthanum nitrate hexahydrate [La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O]	La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> O <sub>3</sub>	전구체	Lanthanum nitrate hexahydrate[La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O]	La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> O <sub>3</sub>	Precursor
Strontium nitrate [Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	(LSCF) = 0.2 M		Strontium nitrate[Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	(LSCF)=0.2 M	
Cobalt nitrate hexahydrate [Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O]			Cobalt nitrate hexahydrate[Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O]		
Iron Nitrate Nonahydrate [Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O]			Iron Nitrate Nonahydrate[Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O]		
1,3-Propanediol [C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ]	2.3 M	용매	1,3-Propanediol[C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ]	2.3 M	Solvent
2-Methoxyethanol [C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ]	0.98 M	용매보조제	2-Methoxyethanol[C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ]	0.98 M	Solvent supplemental agent
Water [H <sub>2</sub> O]	0.34 M	용매	Water[H <sub>2</sub> O]	0.34 M	Solvent
Acetylacetonate [Acac, C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ]	0.35 M	착화합물	Acetylacetonate[Acac,C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ]	0.35 M	Complex compound
Acetic acid [AC, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ]	0.53 M	착화합물과 용해도 증가	Acetic acid[AC,C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ]	0.53 M	The complex compound and solubility increase
Nano-LSCF powder (착화합물법으로 제조)	95.384 vol%	나노분말	Nano-LSCF powder(The complex compound method manufacture)	95.384 vol%	Nanopowder
Polyvinylpyrrolidone [PVP,(C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO) <sub>n</sub> ] (Mn = 10,000)	10 wt% of the nanopowder	분산제	Polyvinylpyrrolidone[PVP,(C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO) <sub>n</sub> ] (Mn=10,000)	10 wt% of the nano-powder	Dispersing agent
Hydroxypropyl cellulose [HPC, M <sub>w</sub> =80,000]	2 wt%	기공형성제	Hydroxypropyl cellulose[HPC,M <sub>w</sub> =80,000]	2 wt%	Pore-forming agent
Polyvinyl butyral 79 [(C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> ]	5 wt%	결합제	Polyvinyl butyral 79[(C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> ]	5 wt%	Binder
Triton X-100 [C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>n</sub> (n=9-10)]	2 wt%	계면활성제	Triton X-100[C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>n</sub> (n=9-10)]	2 wt%	Surfactant

제조한 LSCF 용액은 단계 3에서 얻어진 GDC/LSCF 코팅층 위에 약 2000 rpm으로 스핀 코팅하였다. 각 코팅 단계 후, 건조는 RTP을 이용하여 600 °C에서 실시하였으며, 원하는 두께가 될 때까지 코팅 횟수를 조절하였다. 코팅한 LSCF 공기극층은 950 °C에서 2 시간 동안 소결하였다.

The LSCF solution manufacturing spin-coated at about 2000 rpm on the GDC / LSCF coating layer obtained in 3 step. The drying performed in 600 °C after each coating step using RTP and until it became the desired thickness the coating frequency was controlled. The LSCF cathode layer coated sintered in 950 °C for 2 hours.

상기 방법대로 제조한 LSCF 공기극 층의 표면 및 단면의 주사전자현미경 사진을 각 도 7a, 7b 그리고 도 7c에 나타내었다. 도시한 바와같이, LSCF 공기극 층은 가스가 통과하기 위한 충분한 기공을 형성하였고, LSCF 염용액에 기인한 작은 입자 크기의 LSCF와 LSCF 분말에 기인한 상대적으로 큰 약 200 nm 입자크기의 LSCF가 혼합되어 약 5 #956#m 두께를 가진 공기극 층이 형성했음을 관찰할 수 있었다. 이는 공기 가스와 접촉할 전체 LSCF 공기극 층의 비표면적이 극대화되었음을 의미하는 것으로 일반적으로 약 20 #956#m 두께로 제조되는 LSCF 공기극 층에 비해 상대적으로 얇은 두께로도 공기극으로서 작동할 수 있음을 의미한다.

(5) 용액공정으로 제조한 YSZ 전해질, GDC 확산장벽층, GDC/LSCF 층 및 LSCF 공기극 층으로 구성된 단전지의 성능평가

NiO-YSZ 연료극 지지체 기판을 2#215#2 cm 크기에 맞춰서 잘라낸 후, 단계 1에 기재된 YSZ 박막 구조체의 제조방법에 따라, 5회 스프인 코팅 한 후, 1100-1050 °C 소결하여 약 400 nm 두께의 YSZ 전해질 막을 얻었다. 여기에 단계 2에 기재된 GDC 확산장벽층의 제조방법에 따라서 총 4회 코팅하고 YSZ 전해질의 소결 온도보다 낮은 1050-1000 °C에서 소결하여 약 350 nm 두께의 GDC 확산장벽층을 제조하였다. 제조된 GDC 확산장벽층 위에 LSCF 공기극 층과의 계면 결합력을 증가시키기 위하여 GDC/LSCF 층을 상기 단계 3에서 기재한 대로 2회 코팅하여 약 50nm 이하의 GDC/LSCF 계면 결합 증가층을 제조하였고, 마지막으로 단계 4에 기재한 LSCF 공기극 제조방법에 따라서 8회 코팅한 후 YSZ 전해질층과 GDC 확산장벽층보다 소결온도가 낮은 950 °C에서 2 시간 소결하여 약 5 #956#m의 두께를 갖는 LSCF 공기극 층으로 구성된 단전지를 제조하였다. 제조된 단전지는 약 1.5#215#1.5 cm의 공기극 면적을 가지고 있었으며, 이를 1#215#1 cm 크기의 집전체와 분리판을 이용하여 연료극의 수소와 공기극의 공기의 유속이 200 sccm에서 500-650 °C에 걸쳐서 성능 평가를 실시하였다. 이 결과를 도 8에 나타내었다. 도 8에 도시된 바와같이, 약 400 nm의 두께를 갖는 YSZ 박막+350 nm GDC 장벽층의 OCV 값은 650 °C에서 1.116 V로, 일반적으로 제조되는 약 10-15 #956#m 두께의 스크린 프린트한 YSZ 전해질과 비교하여 손실없는 OCV 값을 얻었다. 이 값은 용액공정으로 제조한 YSZ 전해질이 전해질로서 안정적으로 작동함을 의미한다. 또한 용액 공정으로 제조한 단전지의 성능은 650 °C에서 약 850 mW로 준수한 성능을 나타내어, GDC 확산장벽층이 전해질과 공기극 층의 계면 확산 반응을 잘 억제하였음을 나타내며, GDC/LSCF 코팅막이 LSCF 공기극의 저온 소결이 가능할 수 있도록 계면 결합력을 향상시켰음을 나타낸다. 마지막으로 LSCF 공기극 또한 5 #956#m라는 상대적으로 얇은 두께에도 불구하고, 일반적으로 제조되는 20 #956#m 두께의 스크린 프린트한 LSCF 공기극과 비견할만한 성능을 보임을 확인할 수 있었다.

The surface of the LSCF cathode layer manufactured and scanning electron microscope photo of the cross-section were drawn according to as a method with each drawing 7a, and 7b and it showed for the drawing 7c. As shown in the figure, the LSCF cathode layer formed enough pore in which the gas passed and it could observe that the cathode layer in which LSCF of the small particle size caused by the LSCF salt solution and LSCF of about 200 nm particle size which was relatively big caused by the LSCF powder were mixed and having about 5 μm thickness formed. It means with it means that the specific surface area of the whole LSCF cathode layer in which this contacted the air gas became maximized operating to the thickness which relatively is thin in comparison with the LSCF cathode layer manufactured with about 20 μm thickness as the air electrode.

(5) The performance evaluation of the end cell consisting of the YSZ electrolyte manufactured with the solution process, GDC diffusion barrier layer, and the GDC / LSCF layer and LSCF cathode layer.

After the NiO-YSZ anode supporter substrate was cut according to 2 × 2 cm size after it spin-coated 5 times according to the manufacturing method of the YSZ thinfilm structure written in 1 step as it sintered 1100-1050 °C and the film known with YSZ of about 400 nm thickness was obtained it coated according to the manufacturing method of the GDC diffusion barrier layer which here was written in 2 step and it sintered in 1050-1000 °C lower than the sintering temperature of the YSZ electrolyte and the GDC diffusion barrier layer of about 350 nm thickness was manufactured the GDC / LSCF layer was described on the manufactured GDC diffusion barrier layer in \*\*\* 3 in order to increase the interface coherence with the LSCF cathode layer, it coated and the GDC / LSCF interface combination increment layer less than about 50nm was manufactured and the end cell consisting of the LSCF cathode layer sintering in 950 °C in which the sintering temperature was lower than that of the YSZ electrolyte layer and GDC diffusion barrier layer at 2 hours according to the LSCF method manufacturing AIR electrode which finally described in 4 step after doing 8 time coating and had the thickness of about 5 μm was manufactured the manufactured end cell had the air electrode area of about 1.5×1.5 cm. In the flux of the air of the hydrogen of the fuel anode using the current collector of 1×1 cm size and separator and air electrode is 200 sccm this, it meant that the performance evaluation was performed through 500-650 °C this result was shown in fig. 8 it compared with the YSZ electrolyte printing screen of about 10-15 μm thickness which generally was manufactured in 650 °C to 1.116 V and the OCV value of the YSZ thin film +350 nm GDC barrier havin

g the thickness of about 400 nm obtained the OCV value which there was no with loss as shown in 8 the YSZ electrolyte which this value manufactured with the solution process steadily operated as the electrolyte the performance of the end cell manufactured with moreover, the solution process showed the performance which it was superior and refined than in 650 °C to about 850 mW and it showed that the GDC diffusion barrier layer well suppressed the interfacial diffusion reaction of the cathode layer and electrolyte and it showed that at the GDC / LSCF coating film improved the interface coherence so that the low-temperature sintering of the LSCF air electrode was possible finally the performance equaling the LSCF air electrode printing screen of manufactured 20 μm thickness the visibility could be confirmed in spite of the LSCF air electrode, moreover, the thickness which was relatively thin called 5 μm.

실시에 2. 용액공정으로 제조된 YSZ 박막 전해질, GDC 확산장벽층, GDC-LSCF 복합층과 SSC가 함침된 LSCF 공기극으로 이루어진 연료극 지지형 단전지의 제조와 평가

Manufacture and evaluation of the fuel anode supported end cell consisting of the YSZ thin film electrolyte manufactured with the embodiment 2. solution process, GDC diffusion barrier layer, and GDC-LSCF multiple layer and SSC are dipped to the LSCF air electrode.

(1) 저온에서 LSCF 공기극의 성능 향상을 위한 SSC 용액 침투 (infiltration)의 조성 및 적용 예

(1) At low temperature, the composition of the SSC solution penetration (infiltration) for the performance improvement of the LSCF air electrode and application example

SSC 침투 용액을 제조하기 위해서 물과 에탄올의 혼합용매에 사마륨 질산염, 스트론튬 질산염과 코발트 질산염을 각각 첨가하여 30분 정도 상온에서 교반한 후, 우레아를 넣고 3 시간 상온에서 혼합하였다. 제조한 SSC 용액의 조성은 표 6에 나타내었다.

To produce the SSC permeant solution, the samarium nitrate, and the strontium nitrate and cobalt nitrate were added in the mixed solvent of ethanol and water and urea was put and 30 segregation mixed after doing the mixing in 3 times normal temperature. The composition of the SSC solution manufacturing showed in the table 6.

성분	함량	역할
Samarium nitrate hexahydrate [Sa(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> #183#H <sub>2</sub> O]	Sa <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> CoO <sub>3</sub> (8YSZ) = 2 M	전구체
Strontium nitrate [Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]		
Cobalt nitrate hexahydrate [Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> #183#H <sub>2</sub> O]		
Ethanol [EtOH, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O]	0.81 M	용매
Water [H <sub>2</sub> O]	0.375 M	용매보조제
Urea [C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ]	4 M	착화합물

The component	The amount it does	It the reverse is named
Samarium nitrate hexahydrate[Sa(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O]	Sa <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> CoO <sub>3</sub> (8YSZ)=2 M	Precursor
Strontium nitrate[Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]		
Cobalt nitrate hexahydrate[Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O]		
Ethanol[EtOH,C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O]	0.81 M	Solvent
Water[H <sub>2</sub> O]	0.375 M	Solvent supplemental agent
Urea[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ]	4 M	Complex compound



제조한 SSC 용액은 앞선 실시예 1의 단계 4에서 제조한 LSCF 공기극 층 위에 1500 rpm으로 4회 스핀 코팅 하여 침투시켰으며, 각 코팅 단계 후, RTP을 이용하여 600 °C에서 열처리하였다.

(2) 용액공정으로 제조한 YSZ 전해질, GDC 확산장벽층, GDC/LSCF 층, LSCF 공기극 층 및 SSC 침투로 구성된 단전지의 성능평가

일반적으로 제조되는 NiO-YSZ 연료극 지지체 기판을 2#215#2 cm 크기에 맞춰서 잘라낸 후, 실시예 1의 단계 1에 기재된 YSZ 박막의 제조방법에 따라, YSZ 분산용액을 1회 스핀 코팅 하고 1100-1050 °C 소결하여 약 100 nm 미만의 두께를 가지는 YSZ 전해질 막을 얻었다. 여기에 실시예 1의 단계 2에 기재된 GDC 확산장벽층의 제조방법에 따라서 총 4회 코팅하고 YSZ 전해질의 소결 온도보다 낮은 1050-1000 °C에서 소결하여 약 350 nm 두께의 GDC 확산장벽층을 제조하였다. 제조된 GDC 확산장벽층 위에 LSCF 공기극 층과의 계면 결합력을 증가시키기 위하여 GDC/LSCF 층을 상기 실시예 1의 단계 3에서 기재한대로 2회 코팅하여 약 50 nm 이하의 GDC/LSCF 계면 결합 증가층을 제조하였고, 또한 실시예 1의 단계 4에 기재한 LSCF 공기극 제조방법에 따라서 8회 코팅한 후 YSZ 전해질층과 GDC 확산장벽층보다 소결온도가 낮은 950 °C에서 2 시간 소결하여 약 5 #956#m의 두께를 갖는 LSCF 공기극 층을 제조하였다. 제조된 LSCF 공기극 층 위에 상기 실시예 2의 단계 1에 기재된 SSC 침투용액의 제조방법에 따라, SSC 용액을 4회 침투시켜, 600 °C로 열처리하여 용액공정을 기반으로 하는 고체 산화물연료전지용 단전지를 제조하였다. SSC 함침의 효과를 확인하기 위해서 SSC 함침이 되지 않은 단전지도 같이 제조하였다. 제조된 단전지들은 약 1.5#215#1.5 cm의 공기극 면적을 가지고 있었으며, 1#215#1 cm 크기의 집전체와 분리판을 이용하여 연료극의 수소와 공기극의 공기의 유속이 200 sccm 에서 500-650 °C의 범위에서 성능 평가를 실시하였다. 650 °C에서의 성능결과를 도 9에 나타내었다.

도 9에 도시된 바와같이, 약 100 nm YSZ 박막전해질+350 nm GDC 확산장벽층의 OCV 값은 650 °C에서 SSC가 함침되지 않은 경우 약 1V, 함침된 경우 0.89

It spin-coated at 1500 rpm in 4 times on the LSCF cathode layer manufactured in 4 in which the SSC solution manufacturing preceded step of the embodiment 1 and it infiltrated and it heat-treated in 600 °C after each coating step using RTP.

(2) The performance evaluation of the end cell consisting of the SSC penetration and the YSZ electrolyte, GDC diffusion barrier layer, GDC / LSCF layer, LSCF cathode layer manufactured with the solution process.

Generally, after the manufactured NiO-YSZ anode supporter substrate was cut according to 2x2 cm size the film known with YSZ spin-coated the YSZ dispersion solution on 1 time and sintered 1100-1050 °C and had the thickness less than about 100 nm was obtained according to the manufacturing method of the YSZ thin film written in 1 step of the embodiment 1. Here, according to the manufacturing method of the GDC diffusion barrier layer written in 2 step of the embodiment 1, it coated in the total 4 times and it sintered in 1050-1000 °C lower than the sintering temperature of the YSZ electrolyte and the GDC diffusion barrier layer of about 350 nm thickness was manufactured. As the GDC / LSCF layer was described on the manufactured GDC diffusion barrier layer in 3 step of the embodiment 1 in order to increase the interface coherence with the LSCF cathode layer, it coated in two times and the GDC / LSCF interface combination increment layer less than about 50nm was manufactured and the LSCF cathode layer sintering in 950 °C in which the sintering temperature was lower than that of the YSZ electrolyte layer and GDC diffusion barrier layer at 2 hours according to the LSCF method manufacturing AIR electrode which described in moreover, 4 step of the embodiment 1 after doing 8 time coating and had the thickness of about 5 μm was manufactured. According to the manufacturing method of the SSC permeant solution written in 1 step of the embodiment 2 on the manufactured LSCF cathode layer, the SSC solution was permeated with 4 times and it heat-treated at 600 °C and the end cell for the solid oxide fuel cell done based on the solution process was manufactured. In order to ascertain the effect of the SSC impregnation, the end cell which SSC was not dipped together manufactured. Manufactured end cells had the air electrode area of about 1.5x1.5 cm and the flux of the air of the hydrogen of the fuel anode and air electrode performed the performance evaluation using the current collector and separator of 1x1 cm size in 200 sccm in the range of 500-650 °C. The performance result at 650 °C was shown in fig. 9.

In the OCV value of about 100 nm YSZ thin film electrolyte +350 nm GDC diffusion barrier layer as shown in Figure 9 is 650 °C, it can know

V로, YSZ와 GDC 층의 총 두께가 500 nm에 이르지 않아 실시예 1의 경우보다 OCV가 낮게 나타남을 알 수 있다. 하지만 650 °C에서 성능값은 SSC 함침이 없는 경우 1.2 W로 나타나 실시예 1의 경우보다 높게 나타났는데, 이는 YSZ 전해질의 두께가 실시예 1에 비해 약 1/4로 얇아졌기 때문으로 추측된다. 특히 SSC 함침이 된 경우 더 낮은 OCV에도 불구하고 1.72 W로 높은 성능값을 나타내었는데, 이는 SSC 침투가 공기극 성능에 긍정적인 영향을 미치고 있음을 확인할 수 있는 증거가 된다.

### 도면에 대한 간단한 설명

도 1은 국부적 내부 응력장이 없이 기판의 제한 소결 영향 하에서 용액공정에 의해 형성된 박막이 갖게 되는 결함에 대한 도식도이다.

도 2는 분산 입자에 의해 국부적 내부 응력장을 형성한 경우 용액 공정에 의해 형성되는 박막에서 결함이 억제되는 원리에 대한 도식도이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1의 단계 1에서 제조한 YSZ 전해질 박막의 표면 (도 3a) 및 단면(도 3b)의 주사전자현미경 사진이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1의 단계 2에서 제조한 GDC 확산장벽층의 표면 (도 4a) 및 단면(도 4b)의 주사전자현미경 사진이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1의 단계 4에서 제조한 LSCF 분말의 주사전자현미경 사진이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1의 단계 4에서 제조한 LSCF 분말의 X선 회절 분석 결과이다.

도 7은 본 발명의 실시예 1의 단계 4에서 제조한 LSCF 분말 분산 LSCF 용액으로 형성한 공기극의 주사현미경 사진으로서, 도 7a는 표면의 저배율 사진, 도 7b는 표면의 고배율 사진이고, 도 7c는 단면의 사진이다.

도 8 본 발명의 실시예 1에서 제조한 용액공정 기반 SOFC 단위 전지를 650-500 °C에서 구동시켜 얻은 단전지의 전압-전류-전력 측정값을 도시한 그래프이다.

도 9는 본 발명에 실시예 2에서 제조한 용액공정 기반 SOFC 단전지에서, LSCF 공기극에 SSC가 함침된 경우와 아닌 경우의 단전지를 650 °C에서 구동시켜 얻은 전압-전류-전력 측정값을 도시한 그래프이다.

w that the through-thickness of the GDC layer and YSZ does not arrive to 500 nm and OCV low shows up as 0.89V than the embodiment 1 with about 1V in case SSC is not dipped in case of being dipped. However, in 650 °C, in that case, the performance value showed up as 1.2 W without the SSC impregnation and it high showed up than the embodiment 1. The thickness of the YSZ electrolyte thinned down in comparison with the embodiment 1 to about 1/4 this is presumed. Especially, in case of being dipped to SSC the performance value high as 1.72 W was shown in spite of lower OCV. The evidence which can confirm that the SSC penetration reaches the positive effect on the air electrode performance becomes as to the this.

### Brief explanation of the drawing

Figure 1 is a diagrammatic view about the deformity the thin film formed under the limit sintering influence of without the local internal stress field substrate with the solution process has.

Figure 2 is a diagrammatic view about the principles that the deformity is suppressed at the thin film being formed by the solution process in case of forming the local internal stress field with the disperse particle.

Figure 3 is a surface (the drawing 3a) of the thin film transmitted from 1 step of the embodiment 1 with YSZ it manufactures and scanning electron microscope photo of the cross section (the drawing 3b) of the invention.

Figure 4 is a surface (the drawing 4a) of the GDC diffusion barrier layer manufactured in 2 step of the embodiment 1 and scanning electron microscope photo of the cross section (the drawing 4b) of the invention.

Figure 5 is a scanning electron microscope photo of the LSCF powder manufactured in 4 step of the embodiment 1 of the invention.

Figure 6 is X ray diffraction analysis result of the LSCF powder manufactured in 4 step of the embodiment 1 of the invention.

Fig. 7 is the scanning microscope photograph of the air electrode formed into the LSCF powder dispersion LSCF solution manufacturing in 4 step of the embodiment 1 of the invention. Figure 7a is a low resolution photograph, and the drawing 7b is the high power photograph of the surface of the surface. Figure 7c is a photograph of the cr

**oss section.**

**It is the graph showing the voltage-current - electricity measurement value of the end cell in which the solution process base SOFC unit battery manufactured of Figure 8the invention is driven in 650-500 °C and obtained.**

**Figure 9 is graph showing the voltage-current - electricity measurement value in which the end cell of the case of being not with the case in which SSC is dipped at the LSCF air electrode in the solution process base SOFC end cell which in the above preferred embodiment 2, it manufactures at a rate per the invention is driven in 650 °C and obtained.**

**Disclaimer**

---

본 문서는 특허 및 과학기술문헌 전용의 첨단 자동번역 시스템을 이용해 생성되었습니다. 따라서 부분적으로 오역의 가능성이 있으며, 본 문서를 자격을 갖춘 전문 번역가에 의한 번역물을 대신하는 것으로 이용되어서는 안 됩니다. 시스템 및 네트워크의 특성때문에 발생한 오역과 부분 누락, 데이터의 불일치등에 대하여 본원은 법적인 책임을 지지 않습니다. 본 문서는 당사의 사전 동의 없이 권한이 없는 일반 대중을 위해 DB 및 시스템에 저장되어 재생, 복사, 배포될 수 없음을 알려드립니다.

**(The document produced by using the high-tech machine translation system for the patent and science & technology literature. Therefore, the document can include the mistranslation, and it should not be used as a translation by a professional translator. We hold no legal liability for inconsistency of mistranslation, partial omission, and data generated by feature of system and network. We would like to inform you that the document cannot be regenerated, copied, and distributed by being stored in DB and system for unauthorized general public without our consent.)**