

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0026022 (43) 공개일자 2014년03월05일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 8/12 (2006.01) H01M 8/02 (2006.01)		(71) 출원인 한밭대학교 산학협력단 대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(21) 출원번호 10-2012-0092908		(72) 발명자 김정현 대전 서구 도안동로 177, 101동 404호 (도안동, 도안신도시수목토아파트)
(22) 출원일자 2012년08월24일 심사청구일자 2012년08월24일		(74) 대리인 김정수

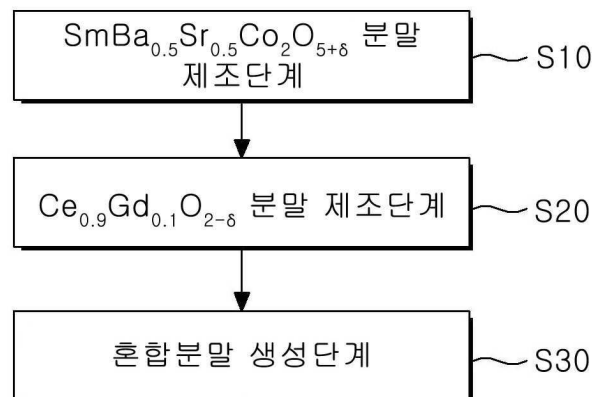
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 물질, 이의 제조방법 및 이를 이용한 복합 공기극

(57) 요약

본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 물질은, $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 분말과 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 분말의 혼합분말로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

$\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 분말과 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 분말의 혼합분말로 이루어지는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 물질.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 혼합분말은 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 분말과 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 분말이 각각 1:1의 중량 퍼센트 비율로 혼합되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 물질.

청구항 3

$\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 분말을 제조하는 단계;

$\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 분말을 제조하는 단계; 및

상기 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 분말과 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 분말을 혼합하여 혼합분말을 생성하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 물질의 제조방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 분말을 제조하는 단계는,

각각의 Sm_2O_3 , BaCO_3 , SrCO_3 , Co_3O_4 산화물을 건조하는 건조공정;

건조된 각각의 상기 산화물을 혼합한 후, 하소하여 혼합산화물 분말을 형성하는 제 1 하소공정;

형성된 상기 혼합산화물 분말을 분쇄하는 분쇄공정; 및

분쇄된 상기 혼합산화물 분말을 하소하여 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 분말을 제조하는 제 2 하소공정;

을 포함하는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 물질의 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 건조공정은, 각각의 산화물을 300℃로 유지된 상태에서 50분 ~ 70분 동안 열처리하여 건조하는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 물질의 제조방법.

청구항 6

제 4항에 있어서,

상기 제 1 하소공정은, 아세톤에 각각의 산화물을 균일하게 혼합하고 60℃에서 건조 후 1000℃에서 8시간 하소

하여 혼합산화물 분말을 형성하는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 물질의 제조방법.

청구항 7

제 4항에 있어서,

상기 분쇄공정은, 아세톤에 상기 혼합산화물 분말을 넣어 상온에서 24시간 동안 습식분쇄하는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 물질의 제조방법.

청구항 8

제 4항에 있어서,

상기 제 2하소공정은, 분쇄된 상기 혼합산화물 분말을 1100℃에서 32시간 ~ 40시간 동안 하소하여 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 분말을 제조하는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 물질의 제조방법.

청구항 9

제 3항에 있어서,

상기 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 분말 제조 단계는,

각각의 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수화물을 혼합하는 혼합공정;

혼합된 상기 수화물을 이용하여 분말을 합성하는 합성공정; 및

합성된 상기 분말을 하소하여 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 분말을 제조하는 하소공정;

을 포함하는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 물질의 제조방법.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 혼합공정은, 탈이온수에 상기 수화물을 글라이신(Glycine)과 함께 혼합하는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 물질의 제조방법.

청구항 11

제 9항에 있어서,

상기 합성공정은, 혼합된 상기 수화물을 300℃의 온도에서 GNP(Glycine Nitrate Process)방법을 이용하여 분말을 합성하는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 물질의 제조방법.

청구항 12

제 9항에 있어서,

상기 하소공정은, 합성된 상기 분말을 1000℃에서 50~70분 동안 하소하여 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 분말을 제조하는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 물질의 제조방법.

청구항 13

상기 제 3항 내지 제 12항 중 어느 한 항에 따른 제조방법에 의해 생성된 복합공기극 물질로 이루어지는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 물질, 이의 제조방법 및 이를 이용한 복합 공기극에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 우수한 면적비저항을 가지며 지속적으로 좋은 면적비저항값을 제공하는 중·저온형 고체산화물 연료전지용 이중층 페로브스카이트 기반 복합공기극 물질, 이의 제조방법 및 이를 이용한 복합 공기극에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 연료가 가지고 있는 화학에너지를 직접 전기에너지로 바꾸어 쓸 수 있는 에너지변환 장치이다.

[0003] SOFC는 화력발전과는 달리 높은 효율을 기대할 수 있는 장점이 있을 뿐만 아니라 연료의 다양성 측면과 함께 800℃ 이상의 고온에서 운전되기 때문에 고가의 촉매 의존도가 다른 연료전지에 비해서 낮은 장점이 있다.

[0004] 하지만 고온의 운전조건은 SOFC 단전지와 같은 산화물로 구성된 세라믹 전극의 활성도를 증가시키는 장점은 있으나 SOFC를 구성하고 있는 금속재료의 내구성 및 산화작용에 따른 문제를 발생시키고 있다.

[0005] 따라서 국내외의 많은 연구기관에서는 실용적인 측면과 상용화에 유리한 중·저온형 고체산화물 연료전지(Intermediate Temperature-operating Solid Oxide Fuel Cell, IT-SOFC) 개발에 많은 노력을 하고 있으며 특히 700℃이하의 상대적으로 낮은 온도에서 빠른 산소환원특성을 보이기 어려운 공기극 물질에 대한 연구를 주로 수행 중에 있다.

[0006] 고체산화물 연료전지에 사용되는 공기극 물질의 경우 ABO_3 를 기본형으로 하는 단순 페로브스카이트(simple perovskite)의 구조에 A 및 B-site에 다양한 종류의 원소(A site = lanthanide 및 Sr, B site = transition metal)를 치환함으로써 공기극의 전기화학적 특징뿐만 아니라, 물리적인 특성을 개선하고 있다.

[0007] 가장 대표적인 IT-SOFC용 공기극 물질은 Steele 및 Bae에 의해서 연구된 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF)와 Shao등에 의해서 개발된 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) 산화물들이다.

[0008] 이들은 전극의 전도성이 전자전도성과 이온전도성을 모두 갖는 혼합전도성(mixed ionic and electronic conductor, MIEC)을 보이고 있다. 이들 물질들은 기존 공기극 물질과 비교할 경우 우수한 전기화학적 특성을 보여 주었으며 현재 중·저온형 고체산화물 연료전지의 공기극 물질로서 주로 사용되고 있다.

[0009] 복합 페로브스카이트(complex perovskite)는 앞서 언급한 바와 같이 우수한 전기화학적 특성을 보이지만 다양

한 물질이 치환되는 경우에 발생하는 무질서(disordering)에 의해서 쿨롱 포텐셜 (coulomb potential)뿐만 아니라, 탄성 포텐셜 (elastic potential)에 따른 변위가 공기극 격자에 작용하게 되어 산소 이온의 이동도 (mobility)를 감소시킬 수 있다.

[0010] 이러한 문제점을 해결하기 위해서 영국 임페리얼 대학의 John Kilner 그룹은 $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ 와 같은 이중층 페로브스카이트(layered perovskite)를 개발하여 중·저온형 고체산화물 연료전지의 공기극 물질로서 사용 중에 있다.

[0011] 이중층 페로브스카이트($LnBaCo_2O_{5+\delta}$, Ln: Lanthanide) 물질들은 기본적으로 산화물 내부 격자에 비어있는 자리가 많으므로 산소 원자들이 $[Ln-O]_{\delta}$ 면에서 부분적으로 또는 완전하게 제거되어 있고 우수한 산소 이동도(oxygen mobility) 및 표면 키네틱스 (surface kinetics)의 특성을 보이고 있는 것으로 알려져 있다.

[0012] 예를 들어, 공개특허공보 제10-2009-0021185호는 고체산화물 연료전지용 공기극 물질에 관한 것으로, $L_aM_bN_cCo_dFe_{(2-d)}O_{5+\delta}$ (L은 란타늄에서 선택된 원소이며, M 및 N은 각각 알칼리토금속족에서 선택된 서로 다른 원소이며, $0.5 \leq a \leq 1.5$, $0.25 \leq b \leq 0.75$, $0.25 \leq c \leq 0.75$, $a+b+c=2$, $0 \leq d \leq 2$, $0 \leq \delta \leq 1$ 임)의 이중층 페로브스카이트 구조를 갖는 고체산화물 연료전지용 공기극 물질에 관하여 개시하고 있다.

[0013] 그러나, 상기 발명은 높은 면적비저항으로 연료전지의 효율을 저하시키는 문제점이 있다. 일반적으로 고체산화물 연료전지의 공기극 물질에 있어서, 낮은 면적비저항은 연료전지의 효율을 높일 수 있으므로 낮은 면적비저항을 갖는 물질 및 그 제조방법에 대한 노력은 계속적으로 요구되며, 초기 면적비저항값뿐만 아니라, 지속적으로 좋은 면적비저항값을 제공하는 정도가 좋은 고체산화물 연료전지 공기극 물질의 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명은 상기한 바와 같은 문제를 해결하기 위해 안출된 것으로, 우수한 면적비저항을 가지며 지속적으로 좋은 면적비저항값을 제공하는 중·저온형 고체산화물 연료전지용 이중층 페로브스카이트 기반 복합공기극 물질, 이의 제조방법 및 이를 이용한 복합 공기극을 제공하는 데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 물질은, $SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$ 분말과 $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ 분말의 혼합분말로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0016] 또한, 상기 혼합분말은 $SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$ 분말과 $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ 분말이 각각 1:1의 중량 퍼센트 비율로 혼합되어 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0017] 또한, 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 물질의 제조방법은, $SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$ 분말을 제조하는 단계, $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ 분말을 제조하는 단계 및 상기 $SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$ 분말과 $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ 분말을 혼합하여 혼합분말을 생성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [0018] 또한, 상기 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 분말을 제조하는 단계는 각각의 Sm_2O_3 , BaCO_3 , SrCO_3 , Co_3O_4 산화물을 건조하는 건조공정, 건조된 각각의 상기 산화물을 혼합한 후, 하소하여 혼합산화물 분말을 형성하는 제 1 하소공정, 형성된 상기 혼합산화물 분말을 분쇄하는 분쇄공정 및 분쇄된 상기 혼합산화물 분말을 하소하여 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 분말을 제조하는 제 2 하소공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 또한, 상기 건조공정은 각각의 산화물을 300°C 로 유지된 상태에서 50분 ~ 70분 동안 열처리하여 건조하는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 또한, 상기 제 1 하소공정은 아세톤에 각각의 산화물을 균일하게 혼합하고 60°C 에서 건조 후 1000°C 에서 8시간 하소하여 혼합산화물 분말을 형성하는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 또한, 상기 분쇄공정은 아세톤에 상기 혼합산화물 분말을 넣어 상온에서 24시간 동안 습식분쇄하는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 또한, 상기 제 2하소공정은 분쇄된 상기 혼합산화물 분말을 1100°C 에서 32시간 ~ 40시간 동안 하소하여 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 분말을 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 또한, 상기 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 분말 제조 단계는 각각의 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수화물을 혼합하는 혼합공정, 혼합된 상기 수화물을 이용하여 분말을 합성하는 합성공정 및 합성된 상기 분말을 하소하여 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 분말을 제조하는 하소공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0024] 또한, 상기 혼합공정은 탈이온수에 상기 수화물을 글라이신(Glycine)과 함께 혼합하는 것을 특징으로 한다.
- [0025] 또한, 상기 합성공정은 혼합된 상기 수화물을 300°C 의 온도에서 GNP(Glycine Nitrate Process)방법을 이용하여 분말을 합성하는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 또한, 상기 하소공정은 합성된 상기 분말을 1000°C 에서 50~70분 동안 하소하여 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 분말을 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 더불어, 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극은 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 물질의 제조방법에 의해 생성된 복합공기극 물질로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명에 따르면, 기존의 고체산화물 공기극보다 우수한 면적비저항값을 가지는 중·저온형 고체산화물 연료전지용 이중층 페로브스카이트 기반 복합공기극 물질을 생성할 수 있는 효과가 있다.
- [0029] 또한, 일정 열사이클 후 면적비저항값이 일정하게 유지되어 종래의 공기극이 갖는 최대 면적비저항값과 비교해서 낮은 면적비저항값을 확보할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0030]

도 1은 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 물질의 제조방법을 나타내는 흐름도이다.

도 2는 본 발명에 따른 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 분말의 제조단계를 나타내는 흐름도이다.

도 3은 본 발명에 따른 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 분말의 제조단계를 나타내는 흐름도이다.

도 4는 본 발명에 따라 제조된 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 의 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 측정 결과를 예시적으로 나타내는 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따른 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 분말과 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (P) 분말 및 본 발명에 따른 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (P) 분말보다 입자크기가 큰 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (H) 분말의 입도분포를 예시적으로 나타내는 그래프이다.

도 6 내지 도 8은 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 의 혼합물에 대한 EIS 결과값을 예시적으로 나타내는 그래프이다.

도 9는 전해질 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 에서 본 발명에 따라 제조된 SBSCO : 50(P), SBSCO : 50(0.5P + 0.5H), SBSCO : 50(H)의 면적비저항을 예시적으로 나타내는 그래프이다.

도 10 내지 도 12는 본 발명에 따라 제조된 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ - $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 의 복합공기극을 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 와 같이 SEM(Scanning Electron Microscope)으로 촬영한 크로스 섹션 이미지(Cross section images)를 예시적으로 나타내는 사진이다.

도 13은 본 발명에 따라 제조된 SBSCO : 50(P)의 열 사이클 횟수에 따른 결과를 예시적으로 나타내는 그래프이다.

도 14는 본 발명에 따라 제조된 SBSCO : 50(P)의 열 사이클 횟수에 따른 결과에서 면적비저항값을 700℃에서 측정한 결과를 예시적으로 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031]

이하 도면을 참조하여 본 발명의 구체적인 내용을 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0032]

따라서, 본 명세서에 기재된 도면 및 실시예에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0033]

본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 물질은 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (이하, SBSCO) 분말과 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (이하, CGO91) 분말의 혼합분말로 이루어질 수 있는데, 여기서 상기 혼합분말은 SBSCO 분말과 CGO91 분말이 1:1의 중량 퍼센트 비율로 혼합되어 이루어짐으로써, 면적비저항이 낮은 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 물질을 생성할 수 있다. 여기서, δ 의 범위는 $0 < \delta < 1$ 이다.

[0034]

이하, 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 물질의 제조방법을 상세히 설명한다.

- [0035] 도 1은 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 물질의 제조방법을 나타내는 흐름도이다.
- [0036] 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 물질의 제조방법은, 도 1에 도시된 바와 같이 SBSCO 분말을 제조(S10)하고, CG091 분말을 제조(S20)한 후, 제조한 분말들을 혼합하여 혼합분말을 생성(S30)함으로써 복합공기극 물질을 제조할 수 있다. 여기서, SBSCO 분말과 CG091 분말의 제조(S10, S20)순서는 본 발명의 범위를 제한하는 어떠한 방식으로든 검토되지 않아야 한다.
- [0037] 먼저, 이중층 페로브스카이트 구조를 갖는 $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (SBCO)에 0.5 mol%의 Sr을 Ba과 함께 A-site에 치환시켜 SBSCO를 제조하기 위하여, Sm_2O_3 , BaCO_3 , SrCO_3 및 Co_3O_4 를 기본 출발 물질들로 사용할 수 있다.
- [0038] 도 2는 본 발명에 따른 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 분말의 제조단계를 나타내는 흐름도이다.
- [0039] 칭량에 앞서 출발물질에 존재할 수 있는 수분을 제거하기 위하여 도 2에 도시된 바와 같이 건조공정(S11)을 실시하고, 이후 합성을 위해서 준비된 각각의 산화물 Sm_2O_3 , BaCO_3 , SrCO_3 및 Co_3O_4 를 정확하게 칭량한다. 이 경우, 건조공정은 각각의 산화물을 300℃로 유지된 전기로에서 50 ~ 70분, 바람직하게는 약 1시간 동안 열처리하여 건조하는 것이 바람직하다.
- [0040] SBSCO 산화물을 구성하고 있는 Ba 및 Sr과 같은 원소들은 이온반경이 Sm 및 Co 보다 크기 때문에 단일상을 합성하기 위한 열처리 과정은 하기와 같이 2번의 하소과정으로 분리하여 상합성을 실시할 수 있다.
- [0041] 먼저, 제 1 하소공정(S12)은 마노유발에 저장된 아세톤에 각각의 산화물을 균일하게 혼합한 후 열처리하여 혼합산화물 분말을 형성할 수 있다. 이 경우, 제 1 하소공정은 각각의 산화물을 60℃의 오븐에서 건조 후 1000℃에서 8시간 하소하여 혼합산화물 분말을 형성하는 것이 바람직하다.
- [0042] 이후 상기 혼합산화물 분말을 분쇄하는 분쇄공정(S13)을 실시할 수 있는데, 여기서 상기 분쇄공정은 아세톤에 제 1 하소공정을 마친 혼합산화물 분말을 넣어 습식 분쇄할 수 있다. 이 경우, 분쇄공정은 혼합산화물 분말을 상온에서 24시간 동안 습식분쇄하는 것이 바람직하다.
- [0043] 마지막으로, 분쇄공정 이후 분쇄된 혼합산화물 분말을 하소하여 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 분말을 제조하는 제 2 하소공정(S14)을 실시한다. 이 경우, 제 2 하소공정은 혼합산화물 분말을 1100℃에서 32 ~ 40시간, 바람직하게는 약 36시간 동안 하소할 수 있다.
- [0044] 도 3은 본 발명에 따른 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 분말의 제조단계를 나타내는 흐름도이다.
- [0045] CG091 분말을 제조하기 위하여, 먼저, 도 3에 도시된 바와 같이 원료물질인 수화물 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 혼합공정(S21)을 실시한다. 이 경우 혼합공정은 탈이온수에 상기 수화물을 글라이신(Glycine)과 함께 혼합하는 것이 바람직하다.

- [0046] 혼합공정 후 혼합된 수화물을 이용하여 분말을 합성하기 위해 합성공정(S22)을 실시한다. 이 경우 합성공정은 혼합된 상기 수화물을 300℃의 온도에서 GNP(Glycine Nitrate Process)방법을 이용하여 분말을 합성하는 것이 바람직하다.
- [0047] 마지막으로, 합성된 분말에 잔존할 수 있는 Glycine 및 nitrate물질을 제거하고, 동시에 단일상으로 합성하기 위하여 하소공정(S23)을 실시한다. 이 경우 하소공정은 합성된 분말을 1000℃에서 50~70분, 바람직하게는 약 1시간 동안 하소하여 $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ 분말을 제조하는 것이 바람직하다.
- [0048] 이하, 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극을 상세히 설명한다.
- [0049] 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극은 상술한 바와 같은 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 물질의 제조방법에 의해 생성된 복합공기극 물질로 이루어 질 수 있다.
- [0050] [실험예]
- [0051] 본 발명에 따라 제조된 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 물질에 대해, 면적비저항값을 구하기 위한 반전지 제작과 그 결과 및 지속적인 면적비저항값을 구하기 위한 열 사이클의 진행과 그 결과를 다음에 설명하고, 이를 통해서 본 발명의 우수성을 확인한다.
- [0052] 분말 크기에 의한 면적비저항의 차이를 확인하기 위하여, 상대적으로 입자의 크기가 작은 분말을 CG091(P)으로, 상대적으로 입자의 크기가 큰 분말을 CG091(H)로 구분하여 사용한다.
- [0053] 본 발명에 따른 복합공기극 물질로 이루어진 공기극을 포함하는 반전지를 제작하기 위해 전해질로 이용되는 CG091 분말을 2.5 g 칭량한 후 소결한다. 이 경우 소결은 CG091 분말에 $2 \times 10^3 \text{ kg/m}^2$ 의 압력을 가한 후 1400℃에서 약 4시간 동안 소결하는 것이 바람직하다.
- [0054] 한편, 공기극 잉크의 경우 SBSCO 및 CG091과 알파 테르피네올(Alpha-terpineol) 및 아세톤으로 구성된 잉크를 이용하여 제작하였으며, 이 경우 소결된 CG091 전해질에 스크린프린터를 이용하여 도포하는 것이 바람직하다.
- [0055] 본 발명에 사용된 복합공기극은 [표 1]에서 정리하였으며 복합공기극의 조성과 약자는 다음과 같이 정리할 수 있다.

표 1

[0056]

조성	약자
50 중량 퍼센트(wt%)의 SBSCO와 50 중량 퍼센트(wt%)의 CG091(P)	SBSCO : 50(P)

50 중량 퍼센트(wt%)의 SBSCO, 25 중량 퍼센트(wt%)의 CGO91(P) 및 25 중량 퍼센트(wt%)의 CGO91(H)	SBSCO : 50(0.5P + 0.5H)
50 중량 퍼센트(wt%)의 SBSCO와 50 중량 퍼센트(wt%)의 CGO91(H)	SBSCO : 50(H)

- [0057] 예를 들어서, 단일상으로 합성한 SBSCO와 CGO91(P)가 각 2.5 g씩 혼합되어 50 중량 퍼센트(wt%)로 구성되어 있는 공기극은 SBSCO : 50(P), SBSCO와 CGO91(H) 이 각각 2.5 g씩 혼합되어 50 중량 퍼센트(wt%)로 구성되어 있는 복합공기극은 SBSCO : 50(H)로 표기하고, 2.5 g의 SBSCO에 CGO91(P)와 CGO91(H)가 각각 1.25 g씩 포함되어 있는 복합공기극은 SBSCO : 50(0.5P + 0.5H)로 표기한다.
- [0058] 이후 공기극/전해질/공기극으로 이루어진 물질을 포함하는 반전지를 소결처리 한다. 이 경우 소결처리는 반전지를 1000℃에서 1시간 동안 하는 것이 바람직하다. 소결 후 공기극의 표면 면적은 약 1.09 cm^2 이었다.
- [0059] 복합공기극의 열 사이클 실험을 위한 전해질 시스템을 제조하기 위하여 8 mol% 이트리아 안정화 지르코니아 (Yttria-Stabilized Zirconia, 8YSZ) 분말을 2.5 g 칭량한 후 소결한다. 이 경우 소결은 8YSZ에 $2 \times 10^3 \text{ kg/m}^2$ 의 압력을 가한 후 1400℃에서 약 4시간 동안 하는 것이 바람직하다.
- [0060] 이후 CGO91 슬러리를 소결된 8YSZ에 코팅과 열처리를 한다. 이 경우 코팅은 CGO91을 8YSZ에 스펀코팅하며, 열처리는 코팅된 8YSZ에 1300℃로 3시간 동안 하는 것이 바람직하다.
- [0061] 준비된 전해질 시스템에 도포된 공기극은 앞에서 언급된 동일한 공기극 잉크 시스템을 이용한다.
- [0062] 공기극/전해질 시스템/공기극으로 이루어진 물질을 포함하는 반전지를 소결처리 한다. 이 경우 소결처리는 공기극/전해질 시스템/공기극 물질을 1000℃에서 1시간 동안 하는 것이 바람직하다. 소결 후 공기극의 표면 면적은 약 1.09 cm^2 이었다.
- [0063] 합성된 CGO91 산화물의 단일상을 확인하기 위하여, Cu K α 필터를 이용한 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 측정을 수행하는 것이 바람직하며, 이때의 X-ray 스펙트럼은 2 θ 의 범위가 20° ~ 90° 인 구간에서 2° /min의 속도로 측정하는 것이 바람직하다.
- [0064] CGO91(P), CGO91(H) 및 SBSCO의 분말 크기를 확인하기 위해 입도분포(Particle size distribution, PSD)를 측정한다.
- [0065] 전기화학특성을 확인하기 위한 전기화학실험의 경우, 전극의 전기화학반응 특성을 확인하기 위해서 1 MHz에서 0.01 Hz의 주파수대역의 전기화학적 임피던스 분석법(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 실시한다.

- [0066] 이 경우 OCV상태에서 50 mV의 AC 전압을 이용하며, 500℃에서 850℃의 온도구간에서 50℃의 온도간격으로 측정하고, 각 온도에 해당하는 실험은 전기로가 지정된 온도에 도달한 후 시편과의 온도 차이를 최소화하기 위해서 30분이 지난 후 측정하는 것이 바람직하다.
- [0067] 또한, 측정된 시편의 EIS 결과는 4단자 방법(4 probe)을 이용하여 백금선과 측정 장치에서 발생할 수 있는 저항값을 배제하여 분석하는 것이 바람직하다.
- [0068] 전극의 미세구조를 관찰하기 위한 전자주사현미경(Scanning electron microscope, SEM)관찰을 실시한다. 이 경우 SEM은 에너지 분산형 분광계(Energy-dispersive spectroscopy, EDS)분석과 연동되어 있는 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0069] 도 4는 본 발명에 따라 제조된 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 의 XRD 측정 결과를 예시적으로 나타내는 그래프이다.
- [0070] 도 4에 도시된 바와 같이, GNP방법으로 합성한 CG091의 XRD 결과, 단일상의 CG091가 합성되었음을 확인할 수 있다.
- [0071] 도 5는 본 발명에 따른 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 분말과 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (P) 분말 및 본 발명에 따른 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (P) 분말보다 입자크기가 큰 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (H) 분말의 입도분포를 예시적으로 나타내는 그래프이다.
- [0072] 도 5에 도시된 바와 같이, CG091(P) 분말의 경우 분말의 크기는 약 0.4에서 42 μm 에 걸쳐서 존재하며, CG091(H) 분말은 약 0.64에서 45 μm 의 분말 크기를 보여 준다. 또한, 복합 공기극물질의 모체를 이루고 있는 SBSCO 분말의 경우 약 0.54에서 9.04 μm 에 걸친 분말 크기를 확인할 수 있다.
- [0073] 본 결과에서 확인할 수 있듯이 CG091(P) 분말 및 CG091(H) 분말은 SBSCO 분말을 기준으로 하여 복합공기극의 분말 크기에 영향을 줄 수 있을 것으로 판단할 수 있다.
- [0074] 앞에서 언급한 SBSCO 분말과 CG091 분말을 이용하여 면적비저항을 확인하기 위한 반전지를 구성할 수 있다.
- [0075] 도 6 내지 8은 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 분말 및 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 분말의 혼합물에 대한 EIS 결과값을 예시적으로 나타내는 그래프이다.
- [0076] [표 1]에서 정리된 반전지를 이용하여 500℃, 600℃ 및 700℃의 온도구간에서 측정한 EIS결과를 확인하면, 먼저 도 6에 도시된 바와 같이, 500℃에서 측정한 SBSCO : 50(P)는 $0.681 \Omega\text{cm}^2$ 의 면적비저항 결과를 확인할 수 있고, SBSCO : 50(0.5P + 0.5H)는 $1.369 \Omega\text{cm}^2$ 의 면적비저항 결과를 확인할 수 있으며, SBSCO : 50(H)는 $1.644 \Omega\text{cm}^2$ 의 면적비저항 결과를 확인할 수 있다. 본 결과에서 SBSCO : 50을 구성하고 있는 CG091 분말의 크기에 따라서 그 결과에 2배 이상이 되는 큰 차이가 있음을 알 수 있다.
- [0077] 또한, 도 7에 도시된 바와 같이 600℃에서 SBSCO : 50(P)는 $0.102 \Omega\text{cm}^2$ 의 면적비저항 결과를 확인할 수 있고,

SBSCO : 50(0.5P + 0.5H)는 $0.201 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ 의 면적비저항 결과를 확인할 수 있으며, SBSCO : 50(H)는 $0.260 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ 의 면적비저항 결과를 확인할 수 있다.

[0078] 더불어, 도 8에 도시된 바와 같이 700°C 에서 SBSCO : 50(P)는 $0.013 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ 의 면적비저항 결과를 확인할 수 있고, SBSCO : 50(0.5P + 0.5H)는 $0.040 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ 의 면적비저항 결과를 확인할 수 있으며, SBSCO : 50(H)는 $0.055 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ 의 면적비저항 결과를 확인할 수 있다.

[0079] 도 6 내지 도 8의 결과를 도 5의 결과와 비교하면, 공기극을 구성하고 있는 SBSCO 분말에 크기의 차이가 나는 CG091 분말을 복합공기극으로 사용했을 경우 분말의 입자크기가 감소할수록 면적비저항은 감소함을 알 수 있다.

[0080] 도 9는 전해질 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 에서 본 발명에 따라 제조된 SBSCO : 50(P), SBSCO : 50(0.5P + 0.5H), SBSCO : 50(H)의 면적비저항을 예시적으로 나타내는 그래프이다.

[0081] 도 9에 도시된 바와 같이, 입도분포에 따른 분말 크기가 면적비저항값에 미치는 영향을 확인할 수 있다.

[0082] 이처럼, 접촉 면적을 증가시키며 동시에 우수한 전자 및 이온전도성을 발현하기 위하여 분말 크기를 작게 함으로써, CG091(H)보다 상대적으로 작은 크기의 분말로 구성되어 있는 CG091(P)이 더 좋은 결과값을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0083] 도 10 내지 도 12는 본 발명에 따라 제조된 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ - $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 의 복합공기극을 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 와 같이 SEM(Scanning Electron Microscope)으로 촬영한 크로스 섹션 이미지(Cross section images)를 예시적으로 나타내는 사진이다.

[0084] 도 10에 나타난 바와 같이, SBSCO : 50(P)는 복합공기극의 모체인 SBSCO를 둘러싸고 있으며 미세구조 특성이 우수함을 확인할 수 있고, 반면, 도 11 및 도 12에 나타난 바와 같이, CG091(H)의 함유량이 증가하고 있는 SBSCO와의 접촉 면적이 상대적으로 감소함을 확인할 수 있다.

[0085] 다양한 분말 크기를 보이는 복합공기극의 경우, 상대적으로 입자크기가 작은 SBSCO : 50(P)에서 가장 낮은 면적비저항 특성과 함께 우수한 미세구조의 특성을 확인할 수 있다.

[0086] 따라서, 8YSZ 전해질에 CG091을 기능층으로 코팅한 전해질 시스템 위에, SBSCO : 50(P)를 스크린프린팅 방법을 이용하여 반전지를 제작한 후 열 사이클을 통해서, SBSCO : 50(P) 복합공기극을 IT-SOFC(Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell)의 공기극 물질로 직접적용할 경우의 결과를 확인할 수 있다.

[0087] 이 경우, 열 사이클은 열충격 특성평가를 위해 상온에서 900°C 까지의 온도 구간을 10회 반복하고, 550°C 에서 800°C 의 온도 사이를 50°C 간격으로 설정하여 실험하는 것이 바람직하다.

[0088] 도 13은 본 발명에 따라 제조된 SBSCO : 50(P)의 열 사이클 횟수에 따른 결과를 예시적으로 나타내는 사진이며, 도 14는 본 발명에 따라 제조된 SBSCO : 50(P)의 면적비저항값을 700°C 에서 측정한 결과를 예시적으로 나타내는

그래프이다.

- [0089] 도 13에 나타난 바와 같이, 초기에 확인한 면적비저항값이 5회의 열충격까지 증가하는 경향성을 보였으나 7회, 9회 및 10회의 열 사이클 실험을 통해서 일정한 값으로 수렴하는 것을 알 수 있다.
- [0090] 또한, 도 14에 나타난 바와 같이, 700℃도에서의 열 사이클 횟수에 따른 결과를 알 수 있다. 즉 초기에 측정 한 SBSCO : 50(P)의 면적비저항값은 $0.019 \Omega \text{cm}^2$ 이었으며 3회 및 5회의 열충격시 확인한 면적비저항값은 각각 $0.032 \Omega \text{cm}^2$ 및 $0.040 \Omega \text{cm}^2$ 으로 약 2.5배 증가함을 알 수 있다.
- [0091] 한편, 도 13 및 도 14를 통해, 9회 및 10회 때의 SBSCO: 50(P)의 면적비저항은 $0.093 \Omega \text{cm}^2$ 및 $0.094 \Omega \text{cm}^2$ 인 것을 알 수 있으며, 열충격에 의한 면적비저항의 감소는 7회 이후에서는 증가되지 않음을 알 수 있다. 따라서 면적비저항값이 열충격의 횟수와 비례하지 않은 것을 7회 이후의 열 사이클 실험으로 확인할 수 있다.
- [0092] 아울러 10회의 열충격을 통한 결과에서 $0.094 \Omega \text{cm}^2$ 의 면적비저항의 특성을 확인할 수 있다. 이는 종래에 알려진 IT-SOFC 공기극이 갖는 최대 면적비저항값($0.15 \Omega \text{cm}^2$)과 비교해서 약 63%에 해당하는 면적비저항이 낮은 우수한 특성을 보이는 것을 알 수 있다.
- [0093] 상기한 바와 같이 본 발명에 따르면, Sr이 치환된 이중층 페로브스카이트($\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$, SBSCO)와 전해질 물질($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$, CGO91)로 구성이 된 IT-SOFC용 복합공기극 물질(SBSCO: 50)을 통해서, SBSCO와의 연결성이 우수하고, 600℃ 및 700℃에서 $0.102 \Omega \text{cm}^2$, $0.013 \Omega \text{cm}^2$ 의 우수한 면적비저항을 갖는 특성을 확인할 수 있다.
- [0094] 또한, SBSCO : 50(P)의 열충격에 따른 면적비저항은 10회의 열 사이클에 의해 $0.019 \Omega \text{cm}^2$ 에서 $0.094 \Omega \text{cm}^2$ 로 증가하였으며 7회 이후의 열 사이클 실험 이후로는 면적비저항이 거의 증가하지 않음을 통해서, 지속적으로 좋은 면적비저항값을 제공할 수 있음을 알 수 있다.
- [0095] 상기 본 발명의 내용은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해져야 할 것이다.

부호의 설명

[0096] S10 : $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 분말 제조단계

S20 : $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 분말 제조단계

S30 : 혼합분말 생성단계

S11 : 건조공정

S12 : 제 1 하소공정

S13 : 분쇄공정

S14 : 제 2 하소공정

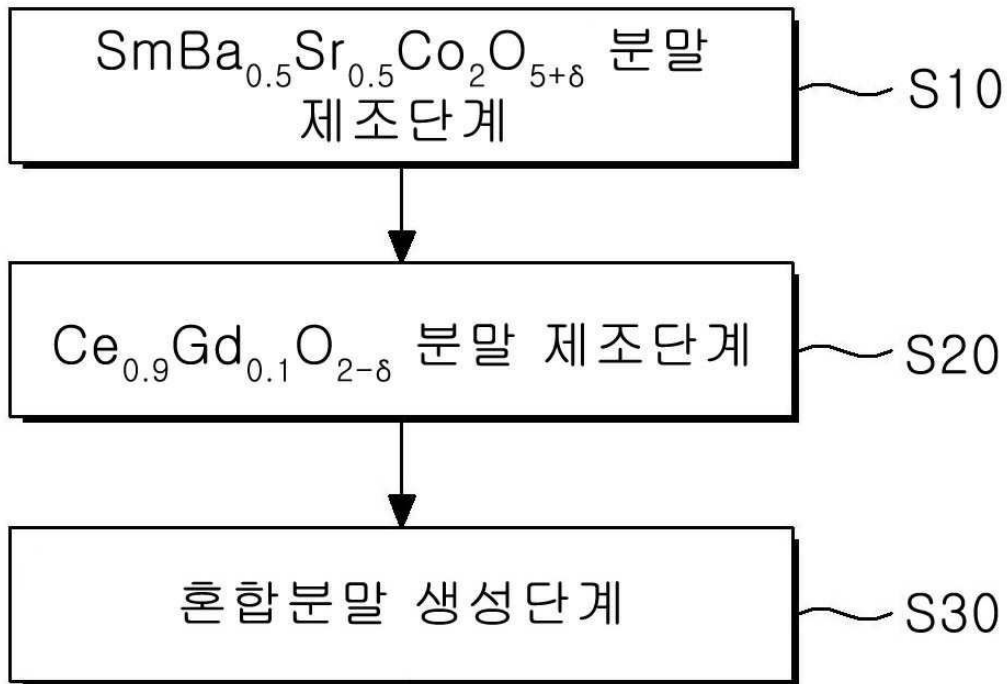
S21 : 혼합공정

S22 : 합성공정

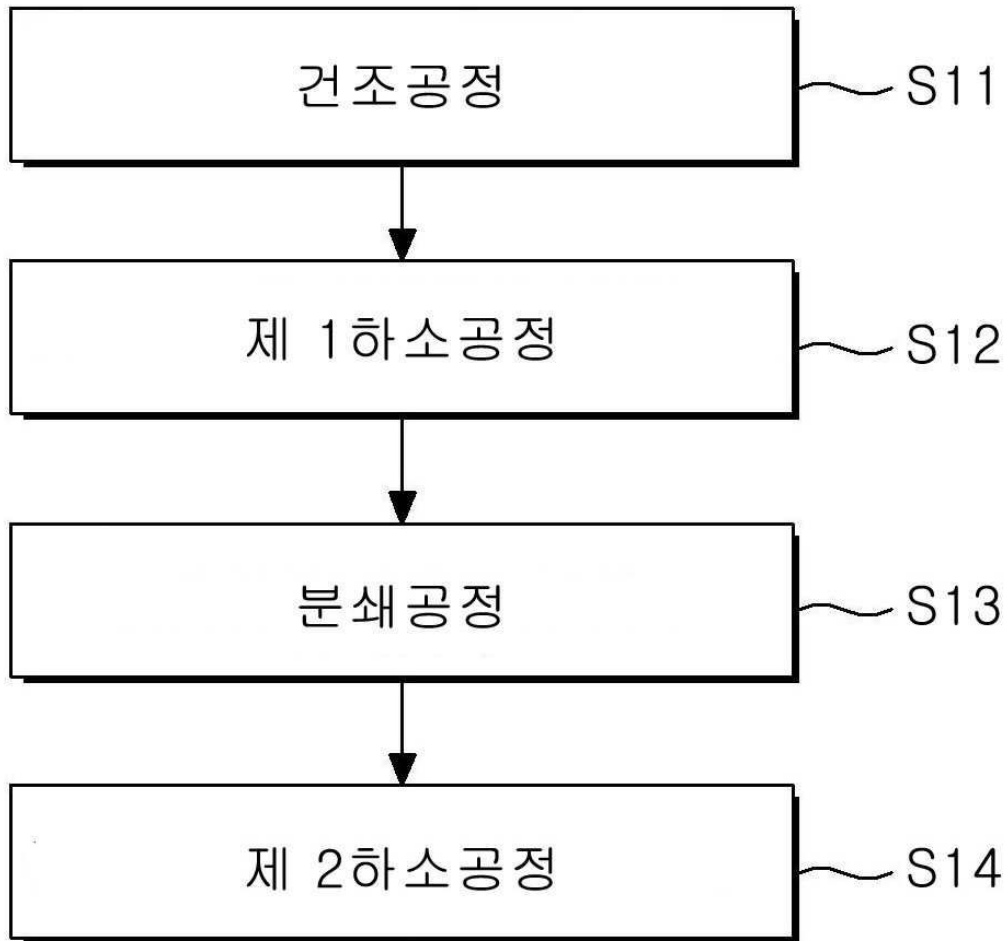
S23 : 하소공정

도면

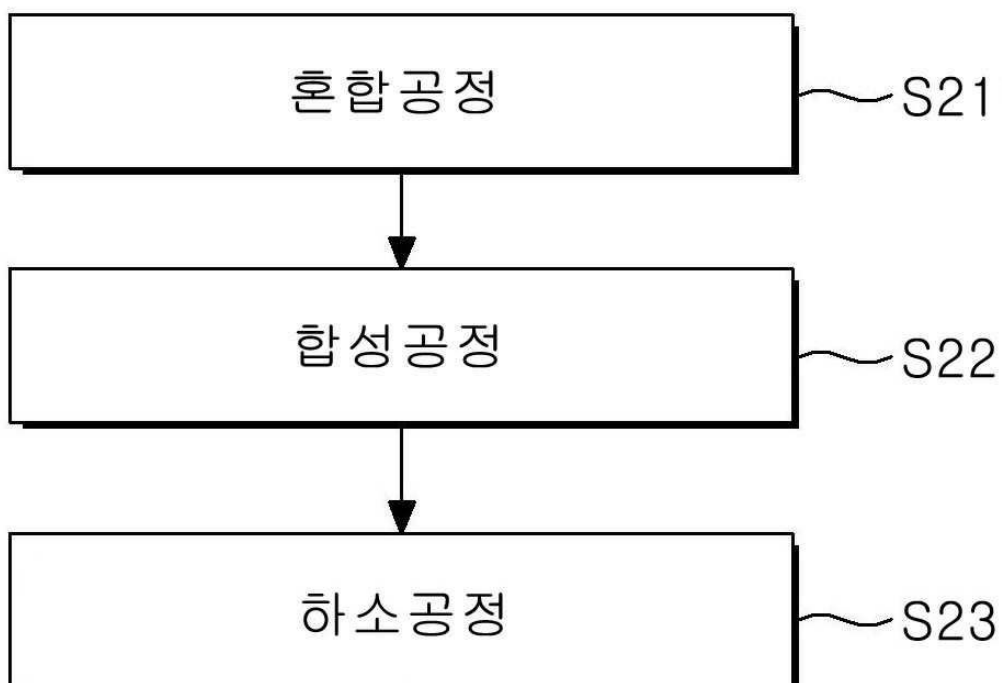
도면1



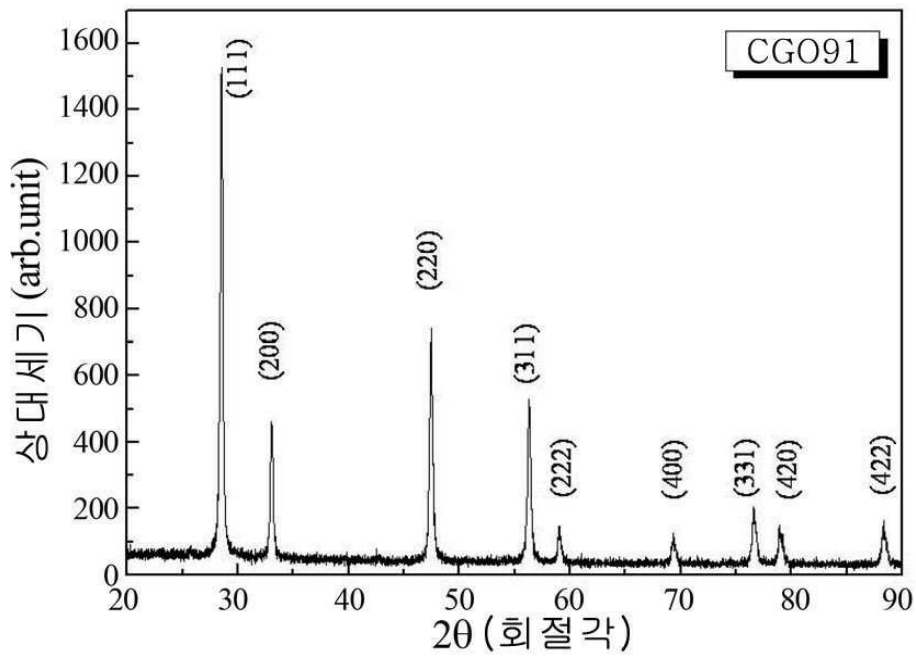
도면2



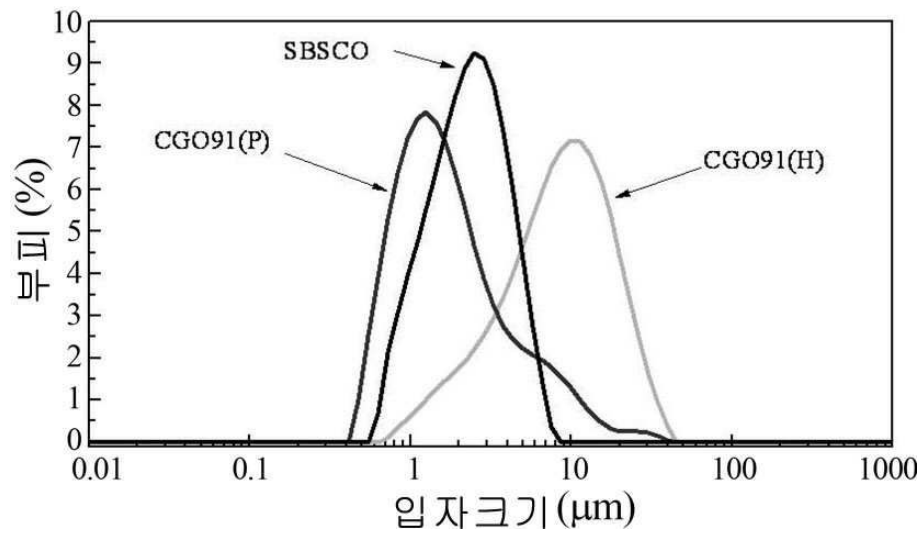
도면3



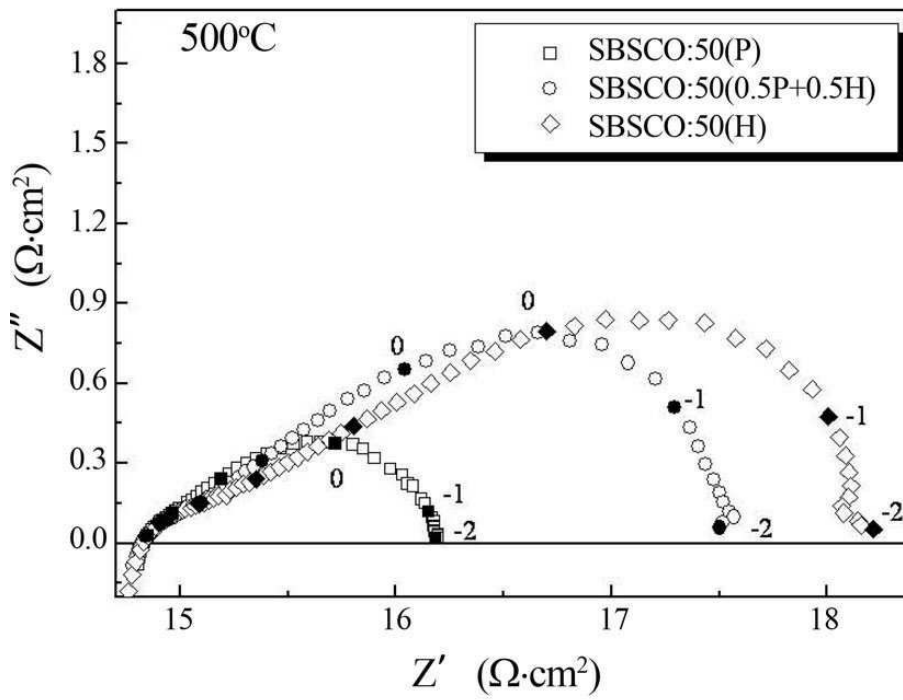
도면4



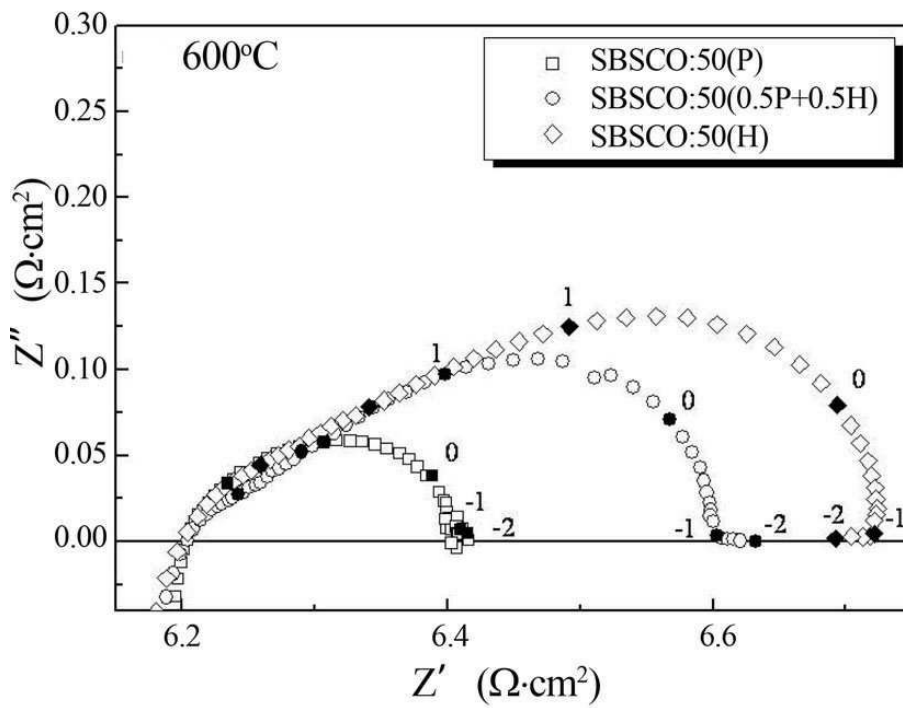
도면5



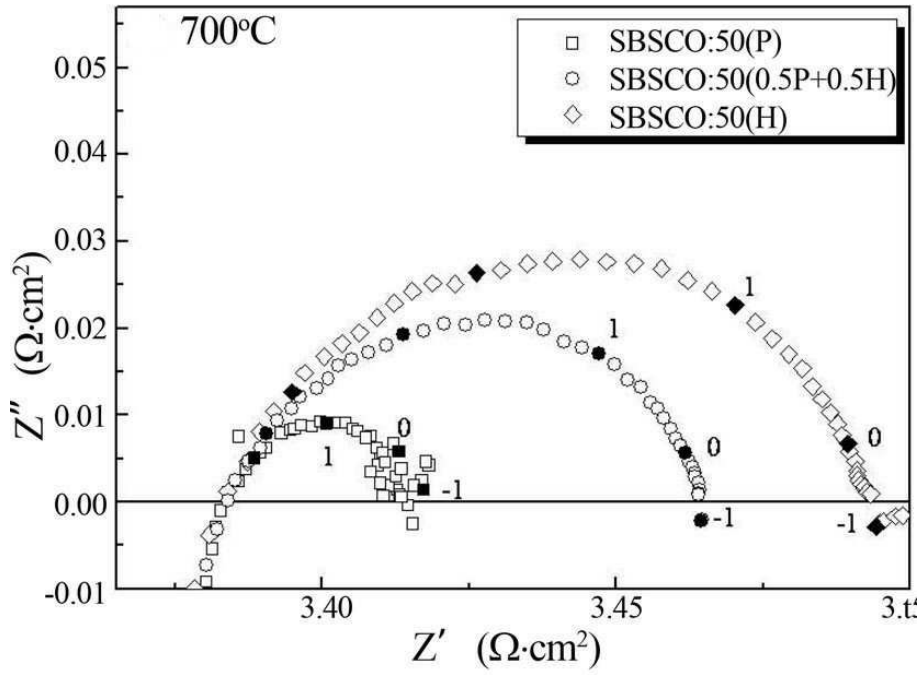
도면6



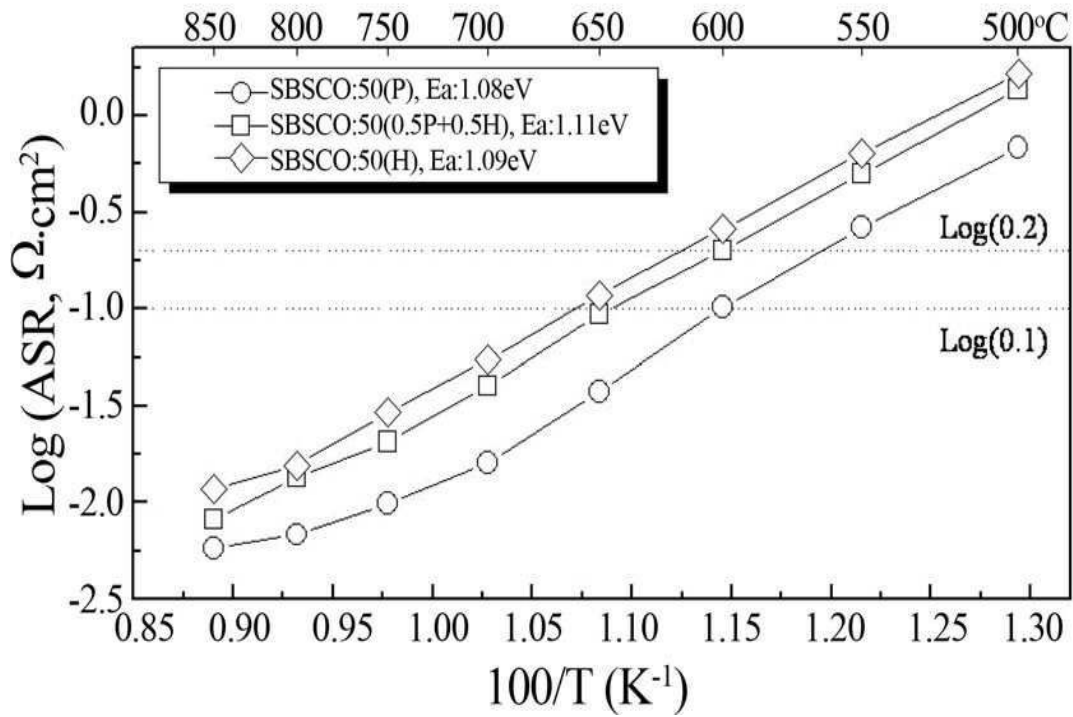
도면7



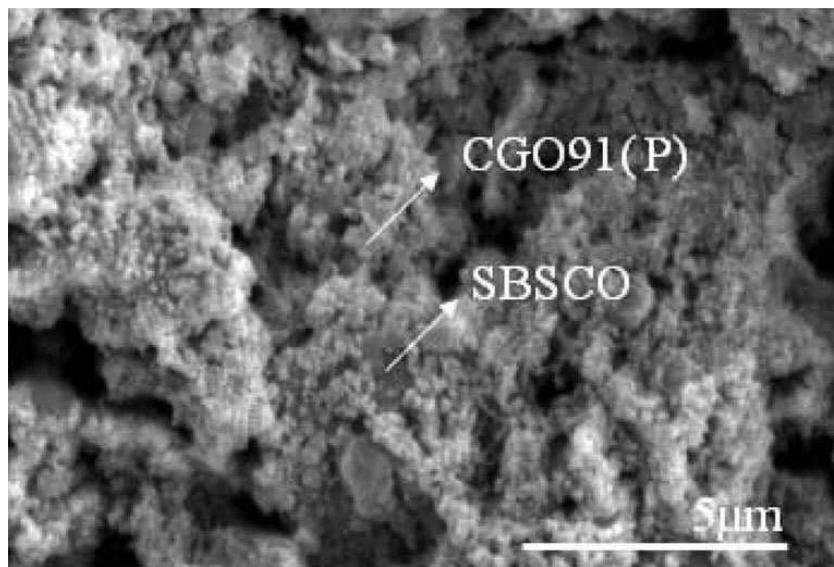
도면8



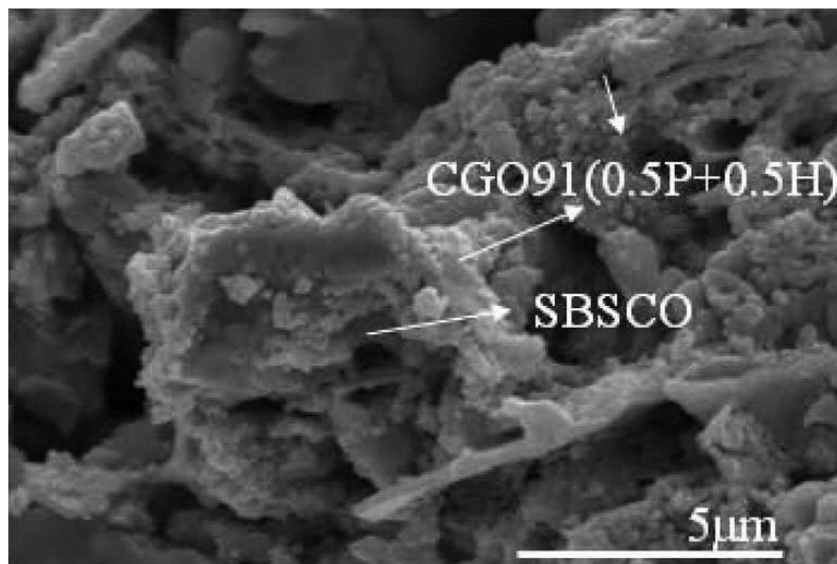
도면9



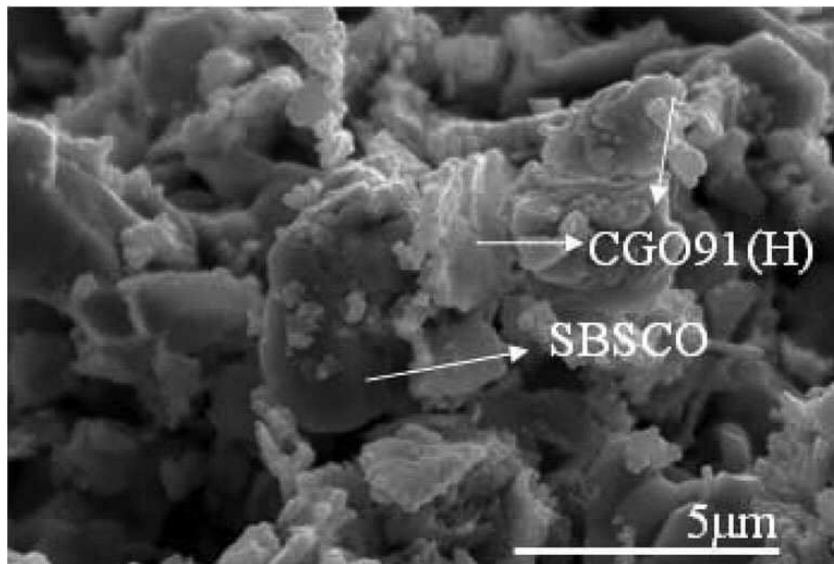
도면10



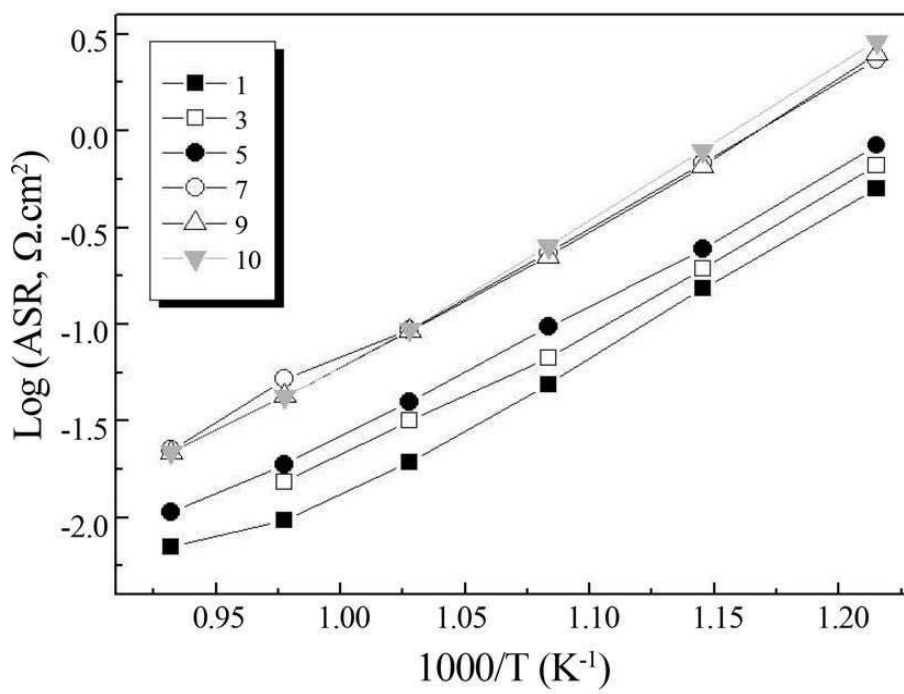
도면11



도면12



도면13



도면14

