(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0138529
(43) 공개일자 2021년11월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/90 (2006.01) *H01M 4/86* (2006.01)
H01M 8/1213 (2016.01) *H01M 8/124* (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/9033 (2013.01)
H01M 4/8621 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0152236(분할)
(22) 출원일자 2021년11월08일
심사청구일자 2021년11월08일
(62) 원출원 특허 10-2019-0173057
원출원일자 2019년12월23일
심사청구일자 2019년12월23일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
노종혁
경기도 안산시 상록구 안골3길 6-1, 101호 (일동)
명재하
인천광역시 남동구 논현로 235, 1003동 401호 (논현동, 별빛마을웰카운티아파트)
(74) 대리인
특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 발명의 명칭 **고체산화물 연료전지의 연료극 기능층 제조용 페로브스카이트 구조 산화물, 이를 포함하는 연료극 기능층 조성물 및 고체산화물 연료전지**

(57) 요 약

본 발명의 다양한 실시예에 따른 고체산화물 연료전지의 연료극 기능층 제조용 페로브스카이트 구조 산화물은 하기 화학식 1로 표시된다.

하기 화학식 1에서 A는 La이고,

A'는 Ca, Sr, 및 Ba으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고,

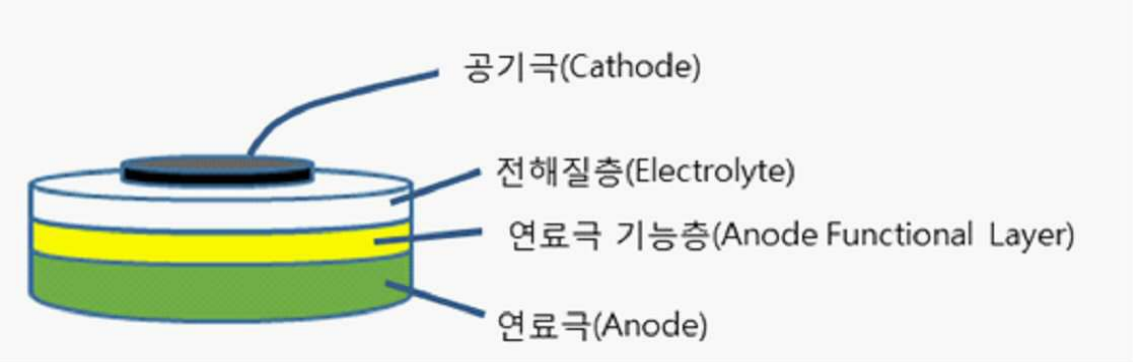
B 및 B'는 Pt, Zn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, 및 Cu로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이다.

[화학식 1]

$A_{0.8-x}A'_xB_yB'_{1-y}O_{3-\delta}$

(여기서, x는 0.2 내지 0.6이고, y는 0.01 내지 0.2이고, δ는 -0.005 내지 0.975이다.)

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/8663 (2013.01)
H01M 8/1213 (2013.01)
H01M 2004/8684 (2013.01)
H01M 2008/1293 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711109719
과제번호	2018R1C1B5044487
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	고정형 나노금속입자 제어를 통한 다기능성 촉매 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인천대학교 산학협력단
연구기간	2018.03.01 ~ 2021.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

고체산화물 연료전지의 연료극 기능층 제조를 위한 스크린 프린팅용 조성물로써,

에틸 셀룰로오스 (Ethyl cellulose) 및 알파-테르피네올 (Alpha-terpineol)을 포함하는 바인더 솔루션; 및

파우더를 포함하고,

상기 파우더는,

$La_{0.43}Ca_{0.37}Ni_{0.06}Ti_{0.94}O_3$의 페로브스카이트 구조 산화물;

카본 블랙; 및

NiO 및 YSZ로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하고,

상기 파우더 전체에 대하여,

상기 페로브스카이트 구조 산화물은 0.5 중량비로 포함되고,

상기 카본 블랙은 0.3의 중량비로 포함되고,

상기 NiO는 0.1의 중량비로 포함되고,

상기 YSZ는 0.1의 중량비로 포함되는 것을 특징으로 하고,

상기 바인더 솔루션 및 파우더는 0.35 : 1 의 중량비로 포함되고,

상기 페로브스카이트 구조 산화물은 펠렛 형태로 소결한 후, 유발에 넣고 간 뒤 체가름, 밀링 및 건조를 순서대로 진행하여 후처리된 것을 특징으로 하는 연료극 기능층 제조를 위한 스크린 프린팅용 조성물.

청구항 2

연료극;

연료극 상에 배치되는 전해질층; 및

상기 연료극 및 전해질층 사이에 배치되는 연료극 기능층을 포함하고,

상기 연료극 기능층은, 스크린 프린팅용 조성물로부터 제조되고,

상기 조성물은,

에틸 셀룰로오스 (Ethyl cellulose) 및 알파-테르피네올 (Alpha-terpineol)을 포함하는 바인더 솔루션; 및

파우더를 포함하고,

상기 파우더는,

$La_{0.43}Ca_{0.37}Ni_{0.06}Ti_{0.94}O_3$의 페로브스카이트 구조 산화물;

카본 블랙; 및

NiO 및 YSZ로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하고,

상기 파우더 전체에 대하여,

상기 페로브스카이트 구조 산화물은 0.5 중량비로 포함되고,

상기 카본 블랙은 0.3 의 중량비로 포함되고,

상기 NiO는 0.1의 중량비로 포함되고,

상기 YSZ는 0.1의 중량비로 포함되고,

상기 바인더 솔루션 및 파우더는 0.35 : 1 의 중량비로 포함되고,

상기 페로브스카이트 구조 산화물은 펠렛 형태로 소결한 후, 유발에 넣고 간 뒤 체가름, 밀링 및 건조를 순서대로 진행하여 후처리된 것을 특징으로 하는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고체산화물 연료전지의 연료극 기능층 제조용 페로브스카이트 구조 산화물, 이를 포함하는 연료극 기능층 조성물 및 고체산화물 연료전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 고체산화물 연료전지(SOFC, Solid Oxide Fuel Cell)는 친환경 발전소자로, chemical 에너지를 외부 개질 없이 직접 전기로 변환할 수 있다. SOFC는 천연 가스, 바이오 매스 및 수소 등 다양한 자원을 연료로 사용할 수 있다.

[0003] SOFC를 구성하는 연료극 기능층(Anode Functional Layer, AFL)은 연료극(Anode) 및 전해질(Eelctrolyte) 사이에 적용되는 층이다. 연료극 기능층은 표면 거칠기를 감소시켜 연료극과 전해질의 접촉저항을 감소시킬 수 있다. 또한, 전자, 산소이온 및 연료가 만나 전기화학적 반응이 이루어지는 삼상계면(TPB : Triple Phase Boundary)인 반응면적을 증가시킴으로써 성능을 향상시킬 수 있다.

[0004] 일반적으로 SOFC의 단위전지는 Ni-YSZ 연료극과 YSZ 전해질로 이루어진 상용 물질을 사용한다. 이때, Ni과 YSZ의 비율, 그리고 내부의 기공률에 따라 삼상계면이 결정된다. 즉, Ni로부터 전자가 이동하고 YSZ로부터 이온이 이동하며 내부 기공에 따라 연료의 이동성(Gas transfer)이 결정된다. 보통 삼상계면을 최대화 하고 연료의 이동을 원활히 하기 위해서 Ni:YSZ는 부피비로 5:5, 그리고 연료극의 내부 기공률은 40 %를 확보해야 한다. 연료극 기능층은 연료의 이동거리를 최대한 줄여 낮아진 가스 이동도를 보상하고 삼상계면은 늘려 성능을 향상시키는 역할을 한다.

[0005] 종래에는, 연료극 기능층의 물질로 연료극과 동일한 물질인 Ni-YSZ 또는 Ni-GDC를 사용하고 기공률 및 두께만을 제어하여 성능을 최적화하였다. 그러나, 삼상계면의 밀도를 높일 수 있고 장기 안정성을 확보할 수 있는 새로운 연료극 기능층 물질이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 반응 표면적(삼상계면)의 밀도를 기존보다 크게 향상하고 장기 안정성을 확보할 수 있는 신규한 연료극 기능층 제조용 페로브스카이트 구조 산화물, 이를 포함하는 연료극 기능층 조성물 및 고체산화물 연료전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 고체산화물 연료전지의 연료극 기능층 제조용 페로브스카이트 구조 산화물은 하기 화학식 1로 표시된다.

[0008] 하기 화학식 1에서 A는 La이고,

[0009] A'는 Ca, Sr, 및 Ba으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고,

[0010] B 및 B'는 Pt, Zn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, 및 Cu로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이다.

[0011] [화학식 1]

[0012] $A_{0.8-x}A'_xB_yB'_{1-y}O_{3-\delta}$

[0013] (여기서, x는 0.2 내지 0.6이고, y는 0.01 내지 0.2이고, δ는 -0.005 내지 0.975이다.)

발명의 효과

[0014] 본 발명의 페로브스카이트 구조 산화물이 연료극 기능층에 적용될 경우, 고체산화물 연료전지가 고온에서 장시간 운전하더라도 성능 저하 없이 내구성을 가질 수 있다. 뿐만 아니라 페로브스카이트로부터 용출되는 나노 금속 입자는 페로브스카이트 모상과의 강한 결합력으로 인해 탄소나 황과 같은 피독성 물질에 활성을 잃지 않는 피독 저항성이 있다.

[0015] 본 발명의 페로브스카이트 구조 산화물이 연료극 기능층에 적용될 경우, 삼상계면의 밀도를 기존보다 크게 향상시켜줄 뿐만 아니라 장기안정성 또한 확보할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 다양한 실시예에 따른 고체산화물 연료전지이다.

도 2는 본 발명의 다양한 실시예에 따른 고체산화물 연료전지의 제조 과정이다.

도 3은 실시예 1에 따라 합성된 LCNT 페로브스카이트의 XRD 그래프이다.

도 4는 실시예 1에 따라 합성된 페로브스카이트의 환원 전 및 환원 후의 SEM 사진들이다.

도 5는 실시예 1에 따라 합성된 페로브스카이트를 100 sccm의 수소로 12 시간 환원 한 후의 단면 및 표면의 SEM 사진들이다.

도 6은 조성 4 및 조성 7에 대한 후처리를 진행하지 않고 1200 °C에서 소결한 연료극 기능층의 표면, 및 후처리를 진행한 후 1200 °C에서 소결한 연료극 기능층의 표면의 SEM 사진의 X1000배율 사진들이다.

도 7은 조성 8 및 조성 9에 대한 후처리를 진행한 후 1200 °C에서 소결한 연료극 기능층의 표면의 SEM 사진의 X1000배율 사진들이다.

도 8 및 도 9는 Carbon Black의 함유량에 따른 연료극 기능층의 SEM 사진이다.

도 10은 기공 형성제 함유량에 따른 페로브스카이트 연료극 기능층 포함 단위 전지 제조 공정이다.

도 11은 Image J프로그램을 이용하여 기공률을 분석한 결과이다.

도 12는 스크린프린팅 횟수에 따른 연료극 기능층 두께를 관찰한 SEM 사진이다.

도 13은 연료극 기능층 상에 전해질 형성 후 1350 °C에서 소결한 펠렛의 사진이다.

도 14는 단위전지 운전 후 연료극 기능층의 단면 SEM 사진이다.

도 15는 연료극 기능층 두께에 따른 전해질 소결현상의 거동 모식도이다.

도 16은 스크린프린팅 횟수에 따른 박리현상을 관찰한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 고체산화물 연료전지의 연료극 기능층 제조용 페로브스카이트 구조 산화물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0018] [화학식 1]

[0019] $A_{0.8-x}A'_xB_yB'_{1-y}O_{3-\delta}$

[0020] (여기서, x는 0.2 내지 0.6이고, y는 0.01 내지 0.2이고, δ는 -0.005 내지 0.975이다.)

[0021] 화학식 1에서 A는 La이고, A'는 Ca, Sr, 및 Ba으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고, B 및 B'는 Pt, Zn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, 및 Cu로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0022] 예를 들면, 본 발명의 페로브스카이트 구조 산화물은 $La_{0.8-x}Ca_xNi_yTi_{1-y}O_{3-\delta}$ (x=0.2 내지 0.6, y=0.01 내지 0.2, δ=-0.005 내지 0.975)의 화학식을 가질 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 페로브스카이트 구조 산화물은

$La_{0.43}Ca_{0.37}Ni_{0.06}Ti_{0.94}O_{3-}$ä 의 화학식을 가질 수 있다.

[0023] 본 발명의 페로브스카이트 구조 산화물은, 환원 분위기에서 상기 화학식 1의 B 입자가 용출될 수 있다. 이때, 환원 분위기에 따라 용출되는 B 입자의 입자 크기 또는 용출량이 달라질 수 있다. 예를 들면, 환원 온도에 따라 용출되는 B 입자의 입자 크기 또는 용출량이 달라질 수 있다. 예를 들면, 환원 온도가 400 내지 800 ℃로 달라짐에 따라 용출되는 B 입자의 입자 크기 또는 용출량이 달라질 수 있다. 이러한 환원 분위기에 따라 용출되는 B 입자의 크기는 직경이 0.1 nm 내지 200 nm 로 다양할 수 있다.

[0024] 본 발명에서는 환원 환경, 환원 온도, 상기 화학식 1의 페로브스카이트 구조 산화물의 조성을 조절하여 용출되는 나노 금속 입자의 종류, 크기 또는 용출량을 조절할 수 있다. 즉, 본 발명의 페로브스카이트 구조 산화물의 어플리케이션에 따라 용출되는 나노 금속 입자의 종류, 크기 또는 용출량을 조절할 수 있다.

[0025] 이러한 용출되는 나노 금속 입자는 페로브스카이트 모상과의 결합력이 강해 0.1 nm 내지 200 nm 수준의 작은 크기임에도 불구하고 촉매의 응집현상이 억제되는 강점이 있다. 따라서, 본 발명의 페로브스카이트 구조 산화물이 연료극 기능층에 적용될 경우, 고체산화물 연료전지가 고온에서 장시간 운전하더라도 성능 저하 없이 내구성을 가질 수 있다. 뿐만 아니라 용출되는 나노 금속 입자는 페로브스카이트 모상과의 강한 결합력으로 인해 탄소나 황과 같은 피독성 물질에 활성을 잃지 않는 피독 저항성이 있다.

[0026] 본 발명의 페로브스카이트 구조 산화물이 연료극 기능층에 적용될 경우, 삼상계면의 밀도를 기존보다 크게 향상시켜줄 뿐만 아니라 장기안정성 또한 확보할 수 있다.

[0028] 본 발명의 고체산화물 연료전지의 연료극 기능층 제조용 조성물은 상술한 페로브스카이트 구조 산화물을 포함할 수 있다.

[0029] 본 발명의 고체산화물 연료전지의 연료극 기능층 제조용 조성물은 기공 형성제, 금속 산화물 및 무기물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 더 포함할 수 있다.

[0030] 기공 형성제는, 카본 블랙(Carbon black), 아세틸렌 블랙(Acetylene black), 케첸 블랙(Ketjen black), 그라파이트(Graphite), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리이미드(PI), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리에틸렌(PE), 카본나노튜브(Carbon nano tube) 및 카본 파이버(Carbon fiber)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다. 기공 형성제를 통해 연료극 기능층의 기공률을 조절할 수 있다.

[0031] 이때, 기공 형성제는 연료극 기능층 조성물 전체 중량 대비 10 wt % 내지 50 wt %로 포함될 수 있다. 기공 형성제가 연료극 기능층 조성물 전체 중량 대비 10 wt % 미만으로 포함될 경우 연료전지 제조 시 소결 후 층간 박리 현상이 일어날 수 있다. 기공 형성제가 연료극 기능층 조성물 전체 중량 대비 50 wt % 초과하여 포함될 경우 과다한 기공 형성으로 연료극이 노출되어 연료극 기능층으로써의 역할을 할 수 없다. 한편, 바람직하게는, 기공 형성제는 연료극 기능층 조성물 전체 중량 대비 20 wt % 내지 40 wt %로 포함될 수 있다.

[0032] 금속 산화물은, NiO, CaO, CuO, 및 CO_3O_4 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0033] 무기물은, 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ), 사마리아 도핑 세리아(SDC), 가돌리아 도핑 세리아(GDC), 스칸디아 안정화 지르코니아(ScSZ), 스트론튬 망간 도핑 란타늄 갈레이트(LSGM) 및 은 이트리아 도핑 비스무스 산화물(YDB)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 이때, 연료극 기능층 조성물에 포함되는 무기물은 전해질층의 물질과 동일한 물질일 수 있다.

[0035] 도 1을 참고하면, 본 발명의 고체산화물 연료전지는, 연료극, 연료극 기능층, 전해질층 및 공기극을 포함하고, 연료극 기능층은 상술한 페로브스카이트 구조 산화물을 포함할 수 있다. 또는, 연료극 기능층은 상술한 연료극 기능층 조성물로부터 제조될 수 있다.

[0037] 이하, 본원의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것 일뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0039] **실시예 1: 페로브스카이트 구조 산화물 제조**

[0040] $La_{0.8-x}Ca_xNi_yTi_{1-y}O_{3-\delta}$ (x=0.2 내지 0.6, y=0.01 내지 0.2, δ=-0.005 내지 0.975)의 합성은, La_2O_3(Alfa Aesar, 99.9%), $CaCO_3$(Alfa Aesar, 99.5%), NiO(Kojundo 99.97%), TiO_2(Aldrich, 99.8%) 파우더를 출발물질로 하여 고상반응법을 사용하여 합성을 진행하였다. 상기 출발물질로부터 $La_{0.43}Ca_{0.37}Ni_{0.06}Ti_{0.94}O_{3-}$ä 의 화학양론을 맞춘 파우더 5 g을 얻기 위해 La_2O_3 2.06g, $CaCO_3$ 1.09g, NiO 0.13g, TiO_2 2.20g을 정량하여 유발에 넣은 뒤 약 10 분간 고르게 섞어주었다. 이때, 상기 파우더 내 조성비는 La : Ca : Ni : Ti = 0.43 : 0.37 : 0.06 : 0.94이다. 이후 Stirrer bar와 파우더를 100ml 비커에 넣은 뒤 에탄올 용매를 30 ml를 넣어 약 70 ℃의 온도에서 용매가 전부 증발할 때까지 교반하였다. 이후 용매가 어느 정도 증발된 비커를 70 ℃건조기에 넣어 약 3 시간가량 완전히 건조시킨다. 최종적으로 만들어진 혼합 파우더는 2.5 g을 정량하여 지름 1 inch 몰드에 넣고 Uniaxial press를 이용하여 2 ton으로 1 분간 가압해 펠렛 형태로 제작하였다. 이후 완성된 펠렛은 25 ℃에서 승온속도 3 ℃/min으로 500 ℃까지 승온한 후, 500 ℃에서 6 시간 유지함으로써 1차 소결을 진행하였다. 이후, 500 ℃에서 승온속도 3 ℃/min으로 1400 ℃까지 승온한 후, 1400 ℃에서 6 시간 유지함으로써 2차 소결을 진행하였다. 이후, 1400 ℃에서 하온속도 5 ℃/min으로 25 ℃까지 하온한 3차 소결을 통해 페로브스카이트 구조 산화물을 완성하였다.

[0042] **실시예 2: 연료극 기능층 제조용 페로브스카이트 구조 산화물의 후처리**

[0043] 상기 실시예 1에서 합성된 LCNT 페로브스카이트를 유발에 넣고 간 뒤, 200㎛ 표준망체에 넣어 체가름한다. 체가름된 LCNT 파우더와 Zr ball은 Zr jar에 넣어 물을 용매로 High Energy Mill을 4 시간 진행하였다(30분 가동/30분 휴식 : 4 cycle). 이후 LCNT 파우더가 밀링된 용액을 100 ml비커에 옮겨담아 70 °C 건조기에서 용매가 완전히 날라갈 때까지 건조하여 연료극 기능층 제조용 LCNT 파우더를 수득하였다.

[0045] **실시예 3: 연료극 기능층 제조용 조성물 제작**

[0046] 상기 실시예 2에서 제조한 연료극 기능층 제조용 LCNT 파우더를 연료극 기능층에 적용하기 위한 스크린프린팅용 조성물을 제조하였다. 먼저 70 ml 바이알 속에 Ethyl cellulose(Aldrich) 1 g과 Alpha-terpineol(Aldrich) 용매 10 g을 넣어 약 70 °C의 온도에서 약 2 일간 교반하여 Binder solution을 제작하였다. Zr jar안에 Zr ball과 Binder solution 0.35 g에 Alpha-terpineol 용매 0.34 ml와 파우더 1 g을 넣어 30 분간 High Energy Mill을 진행하여 스크린프린팅용 조성물을 제작하였다. 이때, 파우더 1g의 조성은 다음 표 1과 같다.

표 1

[0047]

분류		LCNT(g)	Carbon Black(g)	NiO(g)	YSZ(g)
조성 1	LCNT100CB0	1	0.0	0.0	0.0
조성 2	LCNT90CB10	0.9	0.1	0.0	0.0
조성 3	LCNT80CB20	0.8	0.2	0.0	0.0
조성 4	LCNT70CB30	0.7	0.3	0.0	0.0
조성 5	LCNT60CB40	0.6	0.4	0.0	0.0
조성 6	LCNT50CB50	0.5	0.5	0.0	0.0
조성 7	NiOLCNTCB	0.5	0.3	0.2	0.0
조성 8	YSZLCNTCB	0.5	0.3	0.0	0.2
조성 9	NiOYSZLCNTCB	0.5	0.3	0.1	0.1

[0049] **실시예 4: 고체 산화물 연료 전지 제작**

[0050] 도 2를 참고하여 고체 산화물 연료전지 제작을 설명한다. Ni:YSZ =5:5 vol% 이고, 기공률이 40%인 Ni-YSZ 서멧(cemet) 연료극 지지체 펠렛을 준비하였다. 이 위에 연료극 기능층을 형성하였다. 1 cm^2 크기로 뚫린 원형 스크린 위로 실험과정 상기 실시예 3에서 제작된 각각의 조성물을 스크린프린팅하여 연료극 기능층을 프린팅하였다. 추가적으로 두께를 제어하기 위해 앞서 스크린프린팅된 LCNT Layer를 헤어드라이어를 사용하여 약 5 분간 건조

후 그 위로 재차 스크린프린팅하였다. 연료극 기능층이 형성된 연료극 지지체 펠렛은 1200 °C로 3 시간 소결하였다. 이후 펠렛 위로 담금코팅(dip coating)을 통해 연료극 기능층 상에 전해질을 형성하였다. 이후 1350 °C로 3 시간 소결하였다. 다음으로 펠렛은 최종적으로 800 ㎛ 두께가 될 때까지 한쪽면만 폴리싱(polishing))한 뒤 LSM-YSZ 공기극(Cathod)을 10 ㎛두께로 스크린프린팅하여 1100 °C에서 3 시간 소결하여 단위전지를 완성하였다.

[0052] **실험예 1: 페로브스카이트 구조 산화물의 합성 결과 관찰**

[0053] 실시예 1에 따라 제조된 페로브스카이트 구조 산화물에 대한 XRD 및 SEM 사진을 관찰하였다.

[0054] 도 3은 실시예 1에 따라 합성된 LCNT 페로브스카이트의 XRD 그래프이다. 도 3을 참고하면, 소결 후 아주 미량의 TiO_2 상을 제외하고 페로브스카이트의 구조가 정확히 형성되었음을 알 수 있다.

[0055] 도 4는 실시예 1에 따라 합성된 페로브스카이트의 환원 전 및 환원 후의 SEM 사진들이다. 도 4를 참고하면, 100 sccm의 수소로 12 시간 환원 한 후 10 내지 100 nm크기의 나노 Ni 촉매가 페로브스카이트 표면 위로 고르게 용출된 것을 확인할 수 있다.

[0056] 도 5는 실시예 1에 따라 합성된 페로브스카이트를 100 sccm의 수소로 12 시간 환원 한 후의 단면 및 표면의 SEM 사진들이다. 도 5를 참고하면, 10 내지 100 nm크기의 Ni 입자들이 페로브스카이트 위로 고르게 분포되어있는 것을 확인할 수 있다.

[0058] **실험예 2: 연료극 기능층 제조용 페로브스카이트 구조 산화물 후처리 여부에 따른 결과 관찰**

[0059] 앞선 표 1에서 조성 4 및 7의 조성물에 대해 상기 실시예 2에서의 후처리를 진행하지 않고 연료극 위에 스크린 프린팅 후 1200 °C에서 소결한 연료극 기능층의 표면 및 후처리를 진행한 후 연료극 위에 스크린 프린팅 후 1200 °C에서 소결한 연료극 기능층의 표면을 관찰하였다.

[0060] 도 6은 조성 4 및 조성 7에 대한 후처리를 진행하지 않고 1200 °C에서 소결한 연료극 기능층의 표면, 및 후처리를 진행한 후 1200 °C에서 소결한 연료극 기능층의 표면의 SEM 사진의 X1000배율 사진들이다.

[0061] 도 6을 참고하면, 파우더 후처리를 진행하지 않은 연료극 기능층 대비 파우더 후처리를 진행한 연료극 기능층의 표면이 고르고 균일함을 알 수 있다. 파우더 후처리를 하지 않을 경우, 균일하지 못한 표면과 큰 입도를 가진 LCNT로 인해 연료극 기능층 상에 전해질 형성이 잘 이루어 지지 않아 이를 단위전지로 제작하여 OCV(Open Circuit Voltage) 측정 시 0.94의 낮은 수준을 보인다. OCV의 경우 연료극 및 공기극 간의 pO_2 차에 의해 결정되므로 전해질이 치밀하지 못해 연료와 공기가 통하면 양극간의 pO_2차가 줄어 OCV가 낮아진다. 한편, 파우더 후처리를 통해 표면 미세구조를 균일하게 제어하면 이후 전해질 형성이 용이해 최종적으로 단위전지 제작 후 운전 시 1.06 V의 높은 OCV를 확보할 수 있다.

[0062] 한편, 도 7은 조성 8 및 조성 9에 대한 후처리를 진행한 후 1200 °C에서 소결한 연료극 기능층의 표면의 SEM 사진의 X1000배율 사진들이다. 앞선 결과와 유사하게, 후처리를 진행한 경우 연료극 기능층의 표면이 고르고 균일함을 알 수 있다.

[0064] **실험예 3: 기공 형성제 함량에 따른 연료극 기능층 기공률 관찰**

[0065] 페로브스카이트 연료극 기능층은 표 1의 조성 1 내지 조성 6과 같이 기공 형성제인 Carbon Black의 함유량을 0, 10, 20, 30, 40 및 50 wt%로 변경하며 제어 가능하다.

[0066] 먼저, 조성 1 내지 조성 5에 따라 Carbon Black의 함유량을 변경한 페로스카이트 연료극 기능층을 스크린프린팅 진행한 뒤 1200 °C에서 소결한 후 연료극 기능층의 SEM 사진을 관찰하였다. 그 결과 도 8을 참고하면, 기공 형성제인 Carbon Black의 함유량이 증가함에 따라, 즉, 조성 1에서 조성 5로 갈수록 연료극 기능층의 기공률도 증가함을 알 수 있다.

[0067] 한편, 실제 연료극 기능층이 운전되는 조건에서의 최종 기공률을 확인하기 위해 연료극 기능층을 형성시킨 뒤, 단위전지의 제작공정과 같은 방식으로 1350 °C에서 소결 후 900 °C에서 100 sccm의 수소로 12 시간 환원한 연료극 기능층의 표면 SEM 사진을 관찰하였다. 도 9를 참고하면 기공형성제의 함유량이 증가할수록, 즉 조성 1에서 조성 5로 갈수록 기공률이 증가하는 것을 확인하였다. 그러나 기공 형성제의 양이 50wt% 이상인 조성 6의 경우 과다한 기공 형성제로 인해 연료극이 드러나게 되어 연료극 기능층으로 사용할 수 없음을 확인하였다.

[0068] 또한, 기공 형성제 함유량에 따른 층 박리 현상을 관찰하였다. 즉, 조성 1 내지 6에 따른 페로브스카이트 연료극 기능층을 스크린 프린팅으로 형성하고, (AFL Screen printing) 1200 °C에서 소결한 후, (1200 °C Sintered) 전해질 형성을 위한 YSZ 딥코팅을 진행하고, (YSZ Dip coating) 1350 °C에서 소결하여, (1350 °C Sintered), 단위전지를 제작하였다. (Unit Cell Fabrication) 그 결과 도 10을 참고하면, 기공 형성제의 함유량이 10 wt %인 조성 2 및 기공 형성제의 함유량이 20 wt %인 조성 3의 경우 전해질 형성 후 1350 °C에서 소결 시 박리 현상이 심하게 나타남을 알 수 있다. 한편, 기공 형성제의 함유량이 30 wt %인 조성 4 및 기공 형성제의 함유량이 40 wt %인 조성 5의 경우 박리현상이 억제된 미세구조가 형성됨을 확인할 수 있다. 따라서, 기공 형성제는 20 wt %를 초과하여 포함하는 것이 바람직하다. 다만, 앞서 살펴본 바와 같이 기공 형성제가 너무 많이 포함될 경우 연료극이 노출되므로 기공 형성제는 연료극 기능층 조성물 전체 중량 대비 20 wt % 내지 40 wt %로 포함되는 것이 바람직함을 확인하였다.

[0069] 한편, 박리 현상이 일어나지 않고 최적의 기공률을 갖는 기공 형성제의 적정량을 찾기 위해 Image J프로그램을 이용하여 기공률을 분석하였다. 도 11을 참고하면, 기공 형성제가 0 wt%인 조성 1의 경우 약 7 %의 기공률을 가졌고, 30 wt%인 조성 4의 경우 약 25 %의 기공률을 가짐을 확인하였다. 따라서 기공률의 제어는 기공 형성제의 함유량을 10 내지 40 wt%로 조절함으로써 이루어질 수 있으며, 특히 30 wt%의 기공 형성제가 첨가될 경우 박리 없이 적정 기공률이 형성할 수 있음을 확인하였다.

[0071] **실험예 4: 연료극 기능층 두께 관찰**

[0072] 연료극 기능층의 적정 두께는 5 내지 20 ㎛ 로 알려져 있으며, 스크린프린팅의 횟수에 따라 두께를 제어할 수 있다. 스크린프린팅 횟수를 각각 1 회, 2 회 및 3 회 수행하여 제작한 연료극 기능층 두께를 관찰하였다.

[0073] 도 12의 가장 왼쪽 도면을 참고하면, 스크린프린팅을 1 회 수행하여 제조된 연료극 기능층의 두께는 5.77 ㎛인 것으로 확인되었다. 가운데 도면을 참고하면, 스크린프린팅을 2 회 수행하여 제조된 연료극 기능층의 두께는 11.75 ㎛인 것으로 확인되었다. 가장 오른쪽 도면을 참고하면, 스크린프린팅을 3 회 수행하여 제조된 연료극 기능층의 두께는 17.0 ㎛인 것으로 확인되었다. 즉, 스크린프린팅 1 회 당 연료극 기능층의 두께가 약 6 ㎛ 로 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0075] **실험예 5: SOFC의 성능 관찰**

[0076] 페로브스카이트 연료극 기능층이 실제 SOFC의 고온 작동환경에서 전극으로 사용되기 위해서는 연료극 및 전해질 간의 열팽창계수 차이가 작아야 한다. 또한 Ni 촉매보다 낮은 전기전도도와, YSZ보다 낮은 이온전도도를 보상해 줄 수 있는 추가적인 방법이 필요할 수 있다.

[0077] 따라서 본 발명에서는 이를 해결하기 위해 LCNT 페로브스카이트 연료극 기능층 페이스트를 제작할 때, 표 1과 같이 페로브스카이트의 낮은 전기전도도를 보완하기 위한 조성 7(NiOLCNTCB), 낮은 이온전도도를 보완하기 위한 조성 8(YSZLCNTCB), 두 가지 모두를 보완하기 위한 조성 9(NiOYSZLCNTCB)의 조성물을 제작하여 전극으로 적용하였다. 본 발명에 사용된 연료극은 NiO-YSZ이며, 전해질은 YSZ이므로 조성 7(NiOLCNTCB)의 경우 연료극-연료극 기능층간 열팽창계수 차이를 줄여줄 수 있으며, 조성 8(YSZLCNTCB)은 전해질-연료극간 열팽창계수 차이를 줄여줄 수 있다. 마찬가지로 조성 9(NiOYSZLCNTCB)는 연료극, 전해질 모두의 열팽창계수 차이를 줄여줄 수 있으므로, 세 조성 모두 연료극 기능층으로 적용할 수 있다.

[0078] 한편, 각 조성의 연료극 기능층 상에 전해질 형성 후 1350 °C에서 소결한 결과, 도 13을 참고하면 조성 4(LCNT70CB30), 조성 7(NiOLCNTCB), 조성 8(YSZLCNTCB) 및 조성 9(NiOYSZLCNTCB) 모두 박리현상이 없음을 확인하였고 모두 연료극 기능층으로 적용할 수 있음을 확인하였다.

[0080] **실험예 6: 단위전지 운전 후 나노니켈촉매 용출현상 관찰**

[0081] 조성 4 및 조성 7의 페로브스카이트 연료극 기능층이 적용된 단위전지 운전 후 페로브스카이트의 나노니켈촉매 용출현상을 확인하였다. 그 결과 도 14를 참고하면, 두 조성의 연료극 기능층 모두 YSZ 전해질과 인접한 곳에서 나노니켈촉매가 용출되었음을 확인하였다.

[0083] **실험예 7: 스크린프린팅 횟수에 따른 박리현상 관찰**

[0084] 조성 8(YSZLCNTCB)에 대한 전해질 박리현상을 극복하기 위하여 스크린프린팅 횟수에 따른 박리현상을 관찰하였다. NiO를 첨가한 조성 7(NiOLCNTCB)과 YSZ를 첨가한 조성 8(YSZLCNTCB) 및 조성 9(NiOYSZLCNTCB)는 미세구조에 차이가 있다. 따라서, YSZ를 첨가한 LCNT의 경우 전해질 형성 시 NiO를 첨가한 경우보다 두껍게 코팅되는 것을 확인하였다. 도 15를 참고하면, 두꺼운 조성 8(YSZLCNTCB)의 연료극 기능층 상에 전해질이 코팅된 경우, YSZ 전해질층 간 단차가 커 소결과정에서 큰 수축에 의해 박리되는 것으로 확인하였다.

[0085] 따라서, 이를 해결하기 위한 방안으로, 조성 8(YSZLCNTCB) 및 조성 9(NiOYSZLCNTCB)를 이용할 경우 스크린프린팅 횟수를 줄여 NiO-YSZ 연료극 위로 코팅된 YSZ 전해질층과의 단차를 줄여 소결과정에서 박리에 대한 저항을 가질 수 있음을 확인하였다.

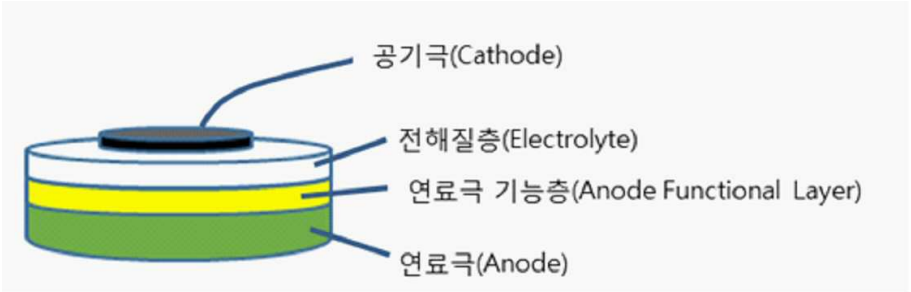
[0086] 즉, 도 16의 왼쪽 도면은 조성 8(YSZLCNTCB)의 조성물을 2 회 스크린프린팅하고 1200 °C에서 소결한 사진이고, 오른쪽 도면은 1 회 스크린프린팅하여 1350 °C에서 소결한 사진이다. 즉, 2 회 스크린프린팅한 경우 박리현상이 발생했으나, 1회 스크린프린팅한 경우 1350 °C에서 소결하여도 박리현상이 발생하지 않음을 확인하였다.

[0088] 상술한 실시예에 설명된 특징, 구조, 효과 등은 본 발명의 적어도 하나의 실시예에 포함되며, 반드시 하나의 실시예에만 한정되는 것은 아니다. 나아가, 각 실시예에서 예시된 특징, 구조, 효과 등은 실시예들이 속하는 분야의 통상의 지식을 가지는 자에 의하여 다른 실시예들에 대해서도 조합 또는 변형되어 실시 가능하다. 따라서 이러한 조합과 변형에 관계된 내용들은 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

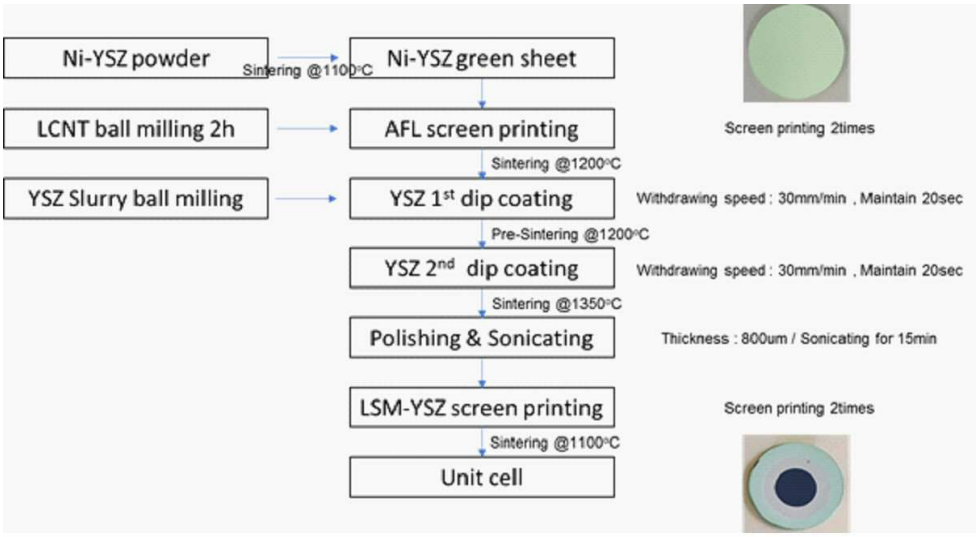
[0089] 또한, 이상에서 실시예들을 중심으로 설명하였으나 이는 단지 예시일 뿐 본 발명을 한정하는 것이 아니며, 본 발명이 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 본 실시예의 본질적인 특성을 벗어나지 않는 범위에서 이상에 예시되지 않은 여러 가지의 변형과 응용이 가능함을 알 수 있을 것이다. 예를 들어, 실시예들에 구체적으로 나타난 각 구성 요소는 변형하여 실시할 수 있는 것이다. 그리고 이러한 변형과 응용에 관계된 차이점들은 첨부한 청구 범위에서 규정하는 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

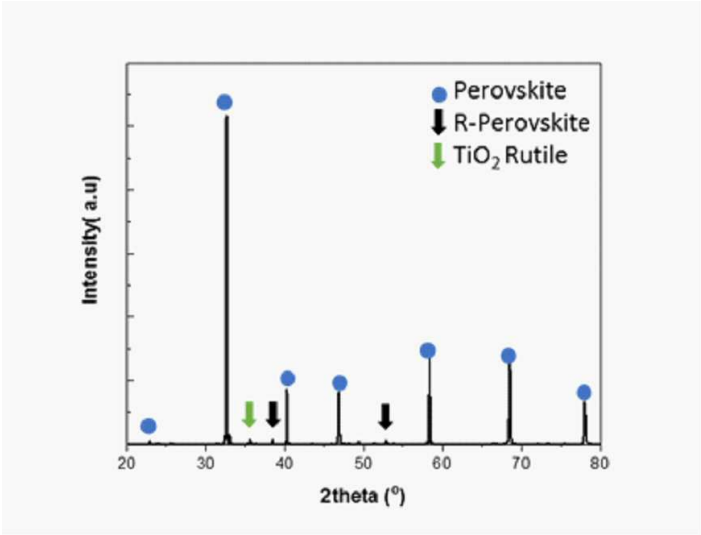
도면1



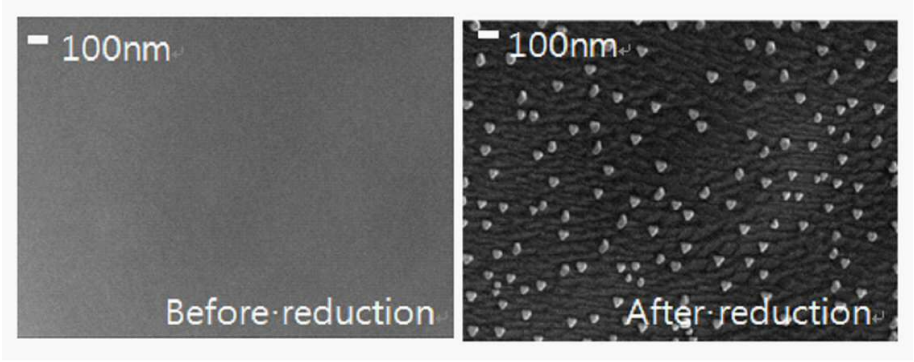
도면2


Ni-YSZ powder
Sintering @1100°C
Ni-YSZ green sheet
LCNT ball milling 2h
AFL screen printing
Screen printing 2times
Sintering @1200°C
YSZ Slurry ball milling
YSZ 1st dip coating
Withdrawing speed : 30mm/min , Maintain 20sec
Pre-Sintering @1200°C
YSZ 2nd dip coating
Withdrawing speed : 30mm/min , Maintain 20sec
Sintering @1350°C
Polishing & Sonicating
Thickness : 800um / Sonicating for 15min
LSM-YSZ screen printing
Screen printing 2times
Sintering @1100°C
Unit cell

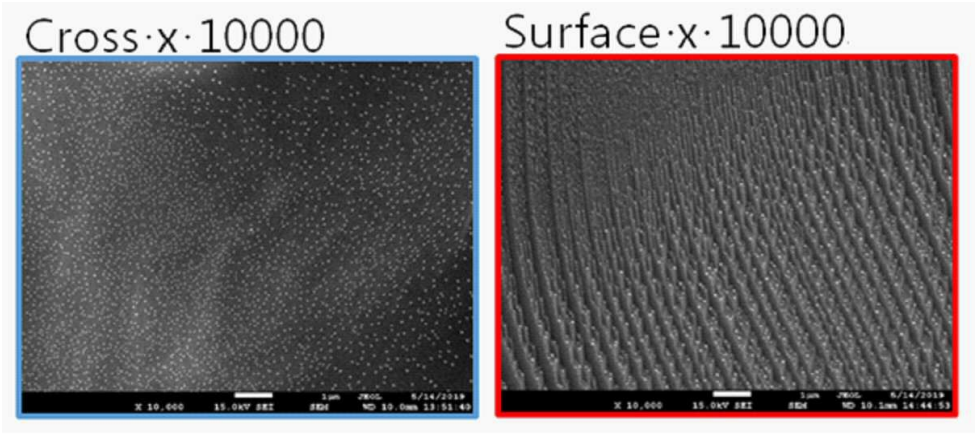
도면3


Perovskite
R-Perovskite
TiO2 Rutile
Intensity(a.u)
20
30
40
50
60
70
80
2theta (°)

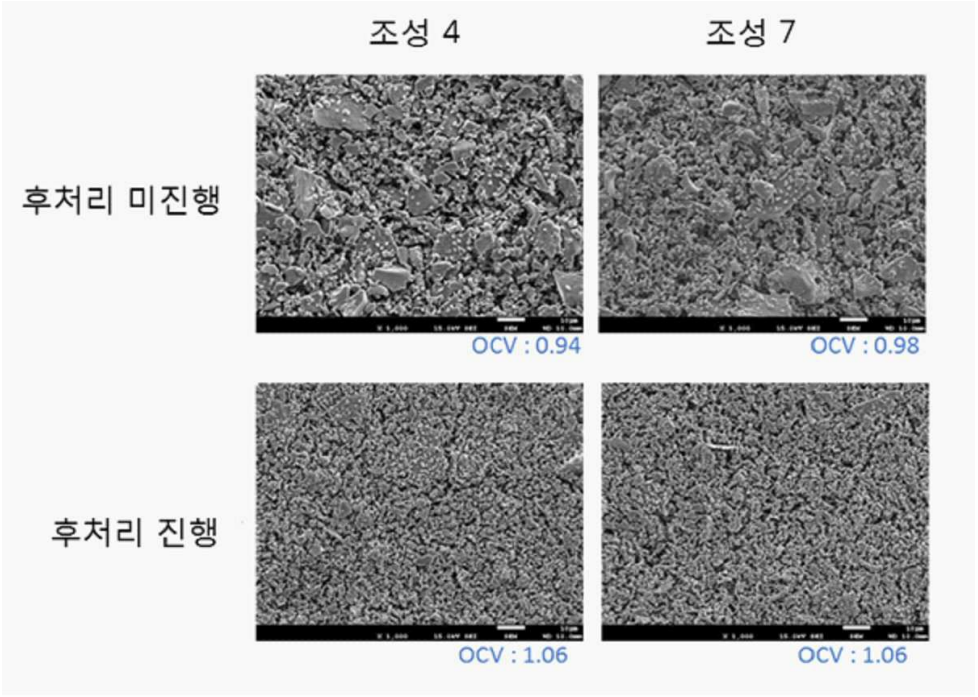
도면4


100nm
Before reduction
100nm
After reduction

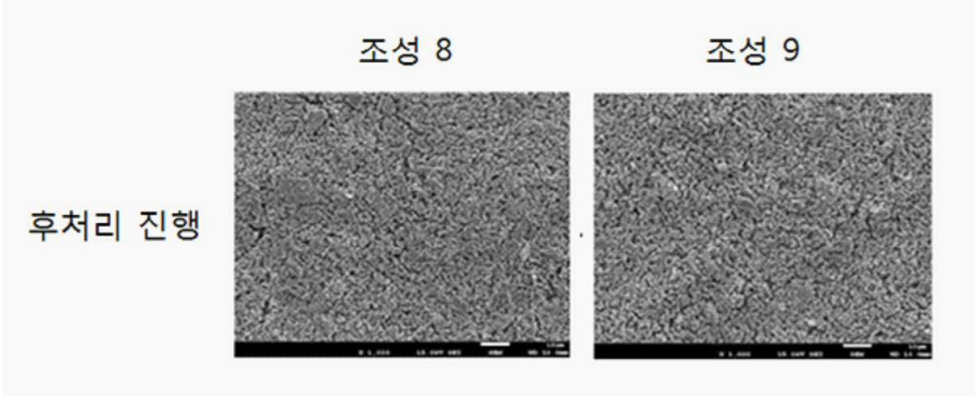
도면5


Cross·x·10000
Surface·x·10000

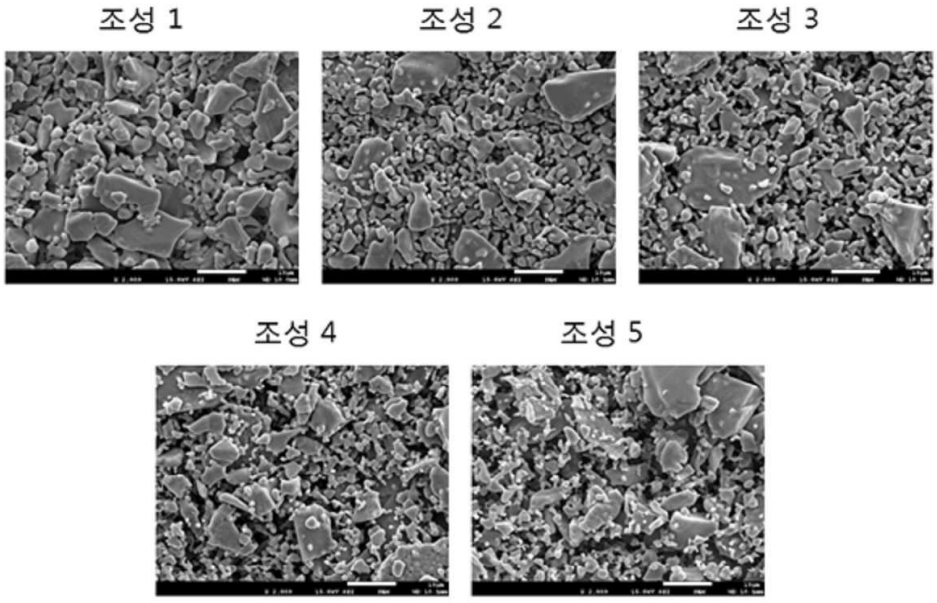
도면6


조성 4
조성 7
후처리 미진행
OCV : 0.94
OCV : 0.98
후처리 진행
OCV : 1.06
OCV : 1.06

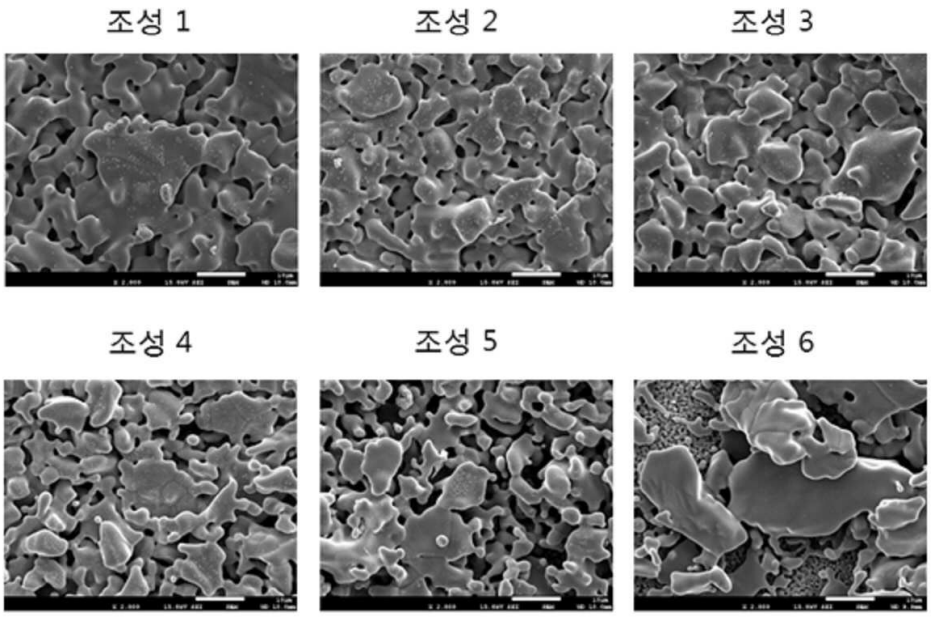
도면7


조성 8
조성 9
후처리 진행

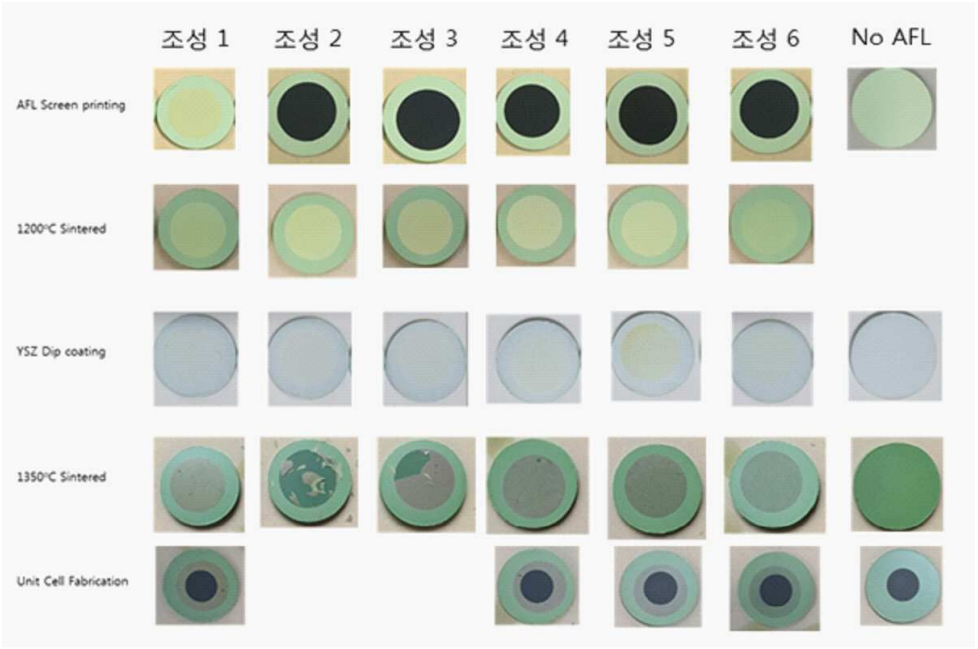
도면8



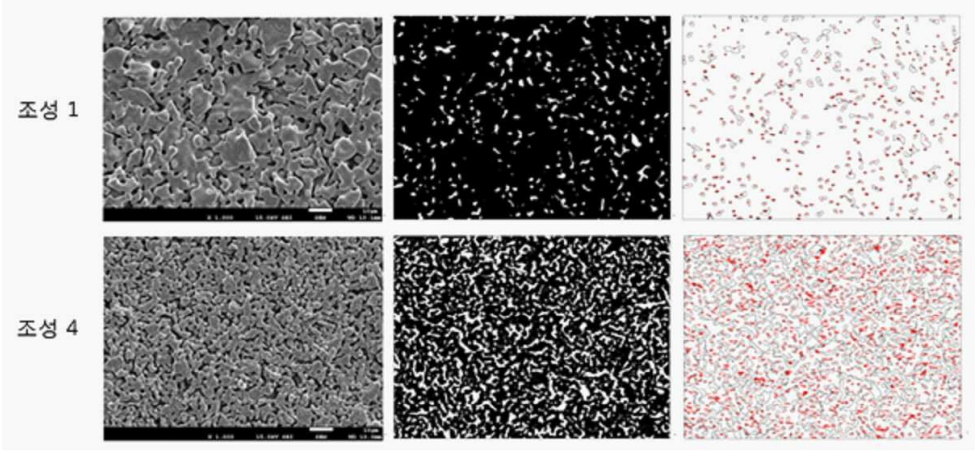
도면9



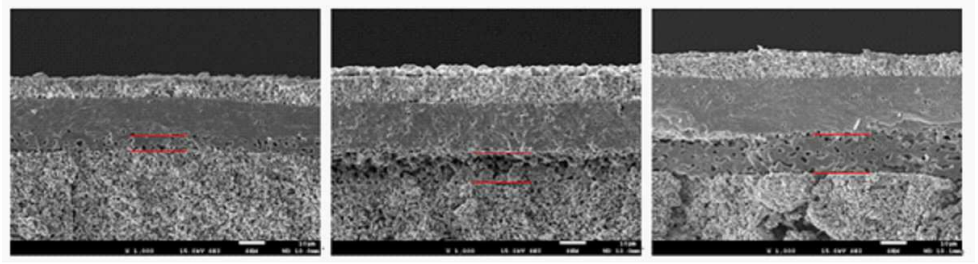
도면10



도면11



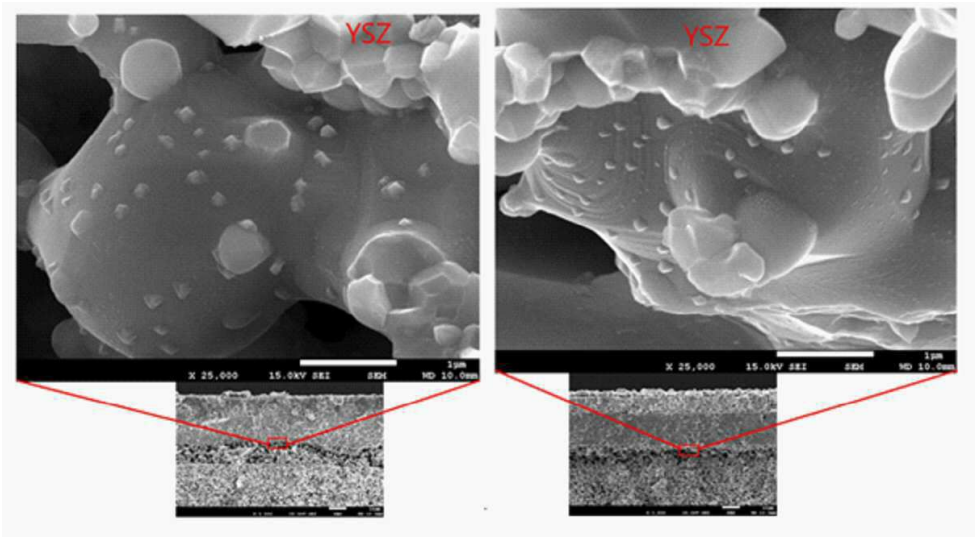
도면12



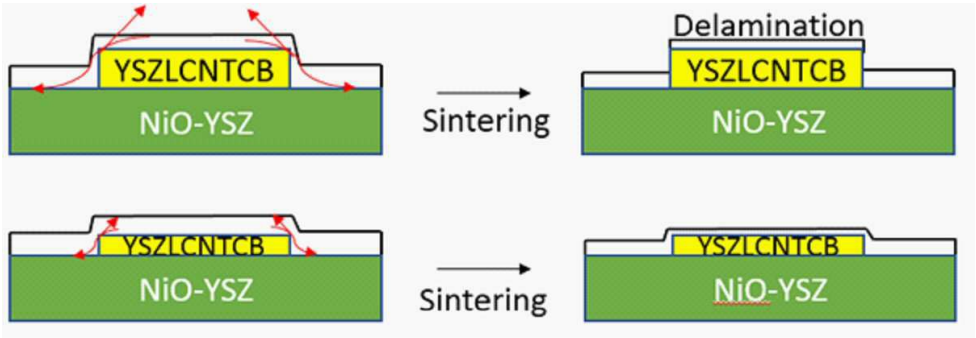
도면13



도면14



도면15



도면16

