



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년05월13일
 (11) 등록번호 10-1620470
 (24) 등록일자 2016년05월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C25B 9/12 (2006.01) C25B 1/02 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-0183144
 (22) 출원일자 2014년12월18일
 심사청구일자 2014년12월18일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR101249204 B1*
 KR1020120139433 A*
 KR1020130046504 A*
 KR101211263 B1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국에너지기술연구원
 대전광역시 유성구 가정로 152(장동)
 (72) 발명자
 임탁형
 대전 유성구 어은로 57, 105동 901호 (어은동, 한빛아파트)
 송락현
 서울 강남구 영동대로 210, 6동 803호 (대치동, 쌍용아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 노경규

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 정승두

(54) 발명의 명칭 **튜브형 공전해 셀 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 물과 이산화탄소로부터 합성가스를 생산할 수 있는 튜브형 공전해 셀 제조방법 및 상기 제조방법에 의해 제조된 튜브형 공전해 셀에 관한 것으로, NIO 및 YSZ를 포함하는 원통형 지지체; 상기 원통형 지지체 표면에 형성된 $(Sr_{1-x}La_x)(Ti_{1-y}M_y)O_3$ ($M = V, Nb, Co, Mn$)를 포함하는 캐소드 층; 상기 캐소드 층 표면에 형성된 고체 전해질 층; 및 상기 고체 전해질 층 표면에 형성된 애노드 층을 포함하는 튜브형 공전해 셀을 포함하며, 본 발명의 튜브형 공전해 셀 제조방법에 의해 제조된 튜브형 공전해 셀은 우수한 합성가스 전환율을 가지고 낮은 과전압에서도 합성가스를 생성할 수 있다.

대표도 - 도10



(72) 발명자

박석주

대전 서구 만년로 25, 109동 303호 (만년동, 강변
아파트)

이승복

대전 서구 둔산남로 127, 101동 502호 (둔산동, 목
련아파트)

이중원

대전 유성구 어은로 57, 129동 406호 (어은동, 한
빛아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 B4-6405

부처명 미래부

연구관리전문기관 KCRC

연구사업명 거대과학연구개발사업, Korea CCS 2020사업

연구과제명 가압운전용 튜브셀 기반 CO₂/H₂O 동시전해반응에 의한 syngas 제조기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 KIER

연구기간 2014.06.01 ~ 2015.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

NIO 및 YSZ를 포함하는 원통형 지지체;

상기 원통형 지지체 표면에 형성된 $(Sr_{1-x}La_x)(Ti_{1-y}M_y)O_3$ (여기서, M은 V, Nb, Co 또는 Mn이며; x 및 y는 각각 0 내지 1 사이 소수임)를 포함하는 캐소드 층;

상기 캐소드 층 표면에 형성되고, YSZ(이트리아 안정화 지르코니아), LSGM(Sr 및 Mg이 도핑된 란타넘 갈레이트), ScSZ(스칸디아 안정화 산화 지르코늄), GDC(가돌리니아 도핑 세리아) 및 SDC(사마리아 도핑 세리아)로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 물질을 포함하는 고체전해질 층; 및

상기 고체전해질 층 표면에 형성되고, LSCF-GDC 또는 YSZ-LSM과 LSM 복합체를 포함하는 애노드 층을 포함하는 튜브형 공전해 셀.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 캐소드 층에 사용되는 연료는 H_2O , CO_2 및 H_2 를 포함하는 것을 특징으로 하는 튜브형 공전해 셀.

청구항 5

NIO, YSZ 및 기공형성제를 혼합한 후, 용매와 혼합하여 슬러리 형태로 제조하여 불밀링 하는 단계(단계 1);

상기 슬러리를 건조한 후 분말화 하는 단계(단계 2);

상기 분말화 된 혼합물에 첨가제를 첨가하고 혼련하여 페이스트를 제조하고, 상기 페이스트를 압출하여 공전해 셀용 지지체를 제조하는 단계(단계 3);

상기 압출된 공전해 셀용 지지체를 롤링 건조하는 단계(단계 4);

상기 롤링 건조된 공전해 셀용 지지체를 가소결한 후, 캐소드, 전해질 및 애노드를 코팅하는 단계(단계 5);를 포함하며,

여기서,

상기 캐소드는 $(Sr_{1-x}La_x)(Ti_{1-y}M_y)O_3$ (여기서, M은 V, Nb, Co 또는 Mn이며; x 및 y는 각각 0 내지 1 사이 소수임)를 포함하고,

상기 전해질은 YSZ(이트리아 안정화 지르코니아), LSGM(Sr 및 Mg이 도핑된 란타넘 갈레이트), ScSZ(스칸디아 안정화 산화 지르코늄), GDC(가돌리니아 도핑 세리아) 및 SDC(사마리아 도핑 세리아)로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 물질을 포함하며,

상기 애노드는 LSCF-GDC 또는 YSZ-LSM과 LSM 복합체를 포함하는,

튜브형 공전해 셀 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 기공형성제는 활성탄 및 카본블랙으로 구성된 군에서 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 튜브형 공전해 셀 제조방법.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 첨가제는 바인더, 가소제 및 윤활제를 포함하는 것을 특징으로 하는 튜브형 공전해 셀 제조방법.

청구항 8

제 5항에 있어서,

상기 가소결은 300℃ 내지 400℃로 승온하고, 700℃ 내지 800℃로 승온한 후, 1000℃ 내지 1200℃로 승온하는 단계적 승온에 의해 이루어지는 튜브형 공전해 셀 제조방법.

청구항 9

제 5항에 있어서,

상기 캐소드 및 상기 애노드는 담금코팅법(dip coating)에 의해 코팅되는 것을 특징으로 하는 튜브형 공전해 셀 제조방법.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 캐소드를 코팅한 후 800℃ 내지 1200℃에서 열처리하는 것을 특징으로 하는 튜브형 공전해 셀 제조방법.

청구항 11

제 9항에 있어서,

상기 애노드를 코팅한 후 900℃ 내지 1400℃에서 열처리하는 것을 특징으로 하는 튜브형 공전해 셀 제조방법.

청구항 12

제 5항에 있어서,

상기 전해질은 진공슬러리코팅법(vacuum slurry coating)에 의해 코팅되는 것을 특징으로 하는 튜브형 공전해 셀 제조방법.

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 전해질을 코팅한 후 1200℃ 내지 1600℃에서 열처리하는 것을 특징으로 하는 튜브형 공전해 셀 제조방법.

청구항 14

제 5항에 있어서,

상기 캐소드에 사용되는 연료는 H₂O, CO₂ 및 H₂를 포함하는 것을 특징으로 하는 튜브형 공전해 셀 제조방법.

청구항 15

청구항 제 5항 내지 제 14항 중 어느 한 항에 의해 제조된 튜브형 공전해 셀.

청구항 16

청구항 제 15항의 튜브형 공전해 셀을 포함하는 튜브형 셀 기반 공전해 모듈.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 튜브형 공전해 셀 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 물과 이산화탄소로부터 합성가스를 생산할 수 있는 튜브형 공전해 셀 제조방법 및 상기 제조방법에 의해 제조된 튜브형 공전해 셀에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 1997년 교토의정서가 채택됨에 따라 전 세계적으로 탄소배출량을 감소하기 위해 다양한 정책을 내놓고 있으며 이산화탄소의 발생을 저감시키는 기술을 다양한 측면에서 개발하고 있다.

[0003] 이산화탄소의 배출을 근본적으로 차단하기 위해 이산화탄소를 배출하지 않는 연료를 개발하려는 측면에서는 수소 연료를 공기중의 산소와 반응시켜 전기를 발생시키는 기술이 개발되었으며, 이러한 수소를 연료로 이용하는 모터를 사용한 자동차도 널리 알려져 있다.

[0004] 한편, 이미 발생된 이산화탄소를 이용하여 사용 가능한 연료로 전환시키는 공정 관련한 연구개발도 꾸준히 이루어지고 있는데, CO₂ 기반 고온 전기분해에 의한 수소제조는 최근 녹색 에너지 기술 개발과 신재생 에너지 연구 개발과 더불어 많은 관심을 받고 있다.

[0005] 고온전해반응 시스템은 캐소드에 이산화탄소와 스팀을, 애노드에 공기를 주입하고, 고온을 유지하면서 전기를 가해주면 전기 분해 반응에 의해 합성가스(Syngas)를 생산하는 장치로, CO₂-H₂O의 고온 전해 반응에 의한 합성가스를 제조하는 기술은 반응과 분리 공정을 효과적으로 결합해 공정을 단순화하며 반응 효율을 높이고, 처리량을 대량으로 하여 운전 효율적으로 하는 특징이 있으나, 이산화탄소의 고온전기분해 기술은 귀금속 전극 중심의 한정된 연구만 진행되어 왔다.

[0006] 또한, CO₂-H₂O의 고온 전해 반응에 의한 합성가스를 제조하기 위한 공전해 셀은 CO₂의 합성가스 전환율이 낮고, 효율이 좋지 않아 상용화하기엔 문제가 있으므로 기존의 고온전해반응 시스템보다 합성가스 전환율이 우수한 공전해 셀이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 목적은 우수한 합성가스 전환율을 가지는 튜브형 공전해 셀 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [0008] 또한, 본 발명의 목적은 합성가스를 합성하기 위해 낮은 과전압을 가지는 튜브형 공전해 셀 제조 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 NIO 및 YSZ를 포함하는 원통형 지지체; 상기 원통형 지지체 표면에 형성된 $(Sr_{1-x}La_x)(Ti_{1-y}M_y)O_3$ ($M = V, Nb, Co, Mn$)를 포함하는 캐소드 층; 상기 캐소드 층 표면에 형성된 고체전해질 층; 및 상기 고체전해질 층 표면에 형성된 애노드 층을 포함하는 튜브형 공전해 셀을 제공한다.
- [0010] 상기 고체전해질 층은 GDC(gadolinium-doped ceria)를 포함할 수 있으며, 상기 애노드 층은 LSCF-GDC를 포함할 수 있다.
- [0011] 상기 캐소드 층에 사용되는 연료는 H₂O, CO₂ 및 H₂를 포함할 수 있다.
- [0012] 또한, 본 발명은 NIO, YSZ 및 기공형성제를 혼합한 후, 용매와 혼합하여 슬러리 형태로 제조하여 볼밀링 하는 단계(단계 1); 상기 슬러리를 건조한 후 분말화 하는 단계(단계 2); 상기 분말화 된 혼합물에 첨가제를 첨가하고 혼련하여 페이스트를 제조하고, 상기 페이스트를 압출하여 공전해 셀용 지지체를 제조하는 단계(단계 3); 상기 압출된 공전해 셀용 지지체를 롤링 건조하는 단계(단계 4); 상기 롤링 건조된 공전해 셀용 지지체를 가소결한 후, 캐소드, 전해질 및 애노드를 코팅하는 단계(단계 5);를 포함하며, 상기 캐소드는 $(Sr_{1-x}La_x)(Ti_{1-y}M_y)O_3$ ($M = V, Nb, Co, Mn$)를 포함하는 튜브형 공전해 셀 제조방법을 제공한다.
- [0013] 상기 기공형성제는 활성탄 또는 카본블랙일 수 있으며, 상기 첨가제는 바인더, 가소제 및 윤활제를 포함할 수 있다.
- [0014] 상기 가소결은 300℃ 내지 400℃로 승온하고, 700℃ 내지 800℃로 승온한 후, 1000℃ 내지 1200℃로 승온하는 단계적 승온에 의해 이루어질 수 있다.
- [0015] 상기 캐소드 및 상기 애노드는 담금코팅법(dip coating)에 의해 코팅될 수 있다.
- [0016] 상기 캐소드를 코팅한 후 800℃ 내지 1200℃에서 열처리할 수 있으며, 상기 애노드를 코팅한 후 900℃ 내지 1400℃에서 열처리할 수 있다.
- [0017] 상기 전해질은 진공슬러리코팅법(vacuum slurry coating)에 의해 코팅될 수 있다.
- [0018] 상기 전해질을 코팅한 후 1200℃ 내지 1600℃에서 열처리할 수 있다.
- [0019] 상기 캐소드에 사용되는 연료는 H₂O, CO₂ 및 H₂를 포함할 수 있다.

[0020] 이외에도, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 튜브형 공전해 셀 및 상기 튜브형 공전해 셀을 포함하는 튜브형 셀 기반 공전해 모듈을 제공한다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명의 튜브형 공전해 셀 제조방법에 의해 제조된 튜브형 공전해 셀은 우수한 합성가스 전환율을 가진다.
- [0022] 본 발명의 튜브형 공전해 셀 제조방법에 의해 제조된 튜브형 공전해 셀은 낮은 과전압에서 합성가스를 생성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명의 단계 1의 혼합 과정을 나타낸 도면이다.
 도 2 및 도 3은 본 발명의 단계 3의 혼합물을 혼련하는 과정과 상기 페이스트를 압출하는 과정을 나타낸 도면이다.
 도 4 및 도 5는 본 발명의 단계 4의 압출된 공전해 셀용 지지체를 롤링 건조하고 가소결 하는 과정을 나타낸 도면이다.
 도 6 내지 도 8은 본 발명의 단계 5의 캐소드를 코팅한 후, 전해질 및 애노드를 코팅하는 과정을 나타낸 도면이다.
 도 9는 단계5에서 제조된 튜브형 공전해 셀을 환원하는 과정을 나타낸 도면이다.
 도 10은 완성된 튜브형 공전해 셀을 나타낸 도면이다.
 도 11은 튜브형 공전해 셀의 일단면을 나타낸 도면이다.
 도 12는 튜브형 공전해 셀을 포함한 상압 고온 공전해 모듈을 나타낸 도면이다.
 도 13은 상압 고온 공전해 모듈을 운전한 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 본 명세서 및 특허 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적 의미로 한정되어 해석되지 아니하며, 본 발명의 기술적 사항에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 튜브형 공전해 셀은 원통형 지지체; 상기 원통형 지지체 표면에 형성된 캐소드 층; 상기 캐소드 층 표면에 형성된 고체전해질 층; 및 상기 고체전해질 층 표면에 형성된 애노드 층을 포함한다.
- [0026] 공전해 셀은 캐소드에 이산화탄소와 스팀을, 애노드에 공기를 주입하고, 고온을 유지하면서 전기를 가해주면 전기 분해 반응에 의해 합성가스(Syngas)를 생산하는 장치로, 이산화탄소로부터 재사용 가능한 연료를 획득할 수 있는 신재생 에너지 생산 장치이다.
- [0027] 상기 지지체는 NIO, YSZ는 니켈(NIO)/이트리아 안정된 지르코니아 (Yttria Stabilized Zirconia;YSZ)의 서멧(cermet)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0028] 상기 캐소드는 금속-세라믹 복합체인 Ni-YSZ, 페로브스카이트 계열 세라믹 캐소드인 LSCM ((La_{0.75}, Sr_{0.25})_{0.95}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O₃), LST 계열 세라믹 캐소드인 (Sr_{1-x}La_x)(Ti_{1-y}M_y)O₃ (M = V, Nb, Co, Mn)가 사용될 수 있고, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0029] 특히 캐소드로는 (Sr_{1-x}La_x)(Ti_{1-y}M_y)O₃ (M = V, Nb, Co, Mn)를 사용하는 것이 바람직하다. LST계열 세라믹 캐소드인 (Sr_{1-x}La_x)(Ti_{1-y}M_y)O₃ (M = V, Nb, Co, Mn)는 레독스 저항성이 우수하여 연료에 고농도의 H₂O가 함유되어 있을 경우에도 레독스 사이클링을 발생시키지 않아 전기전도도와 기계적 강도를 일정하게 유지할 수 있다.
- [0030] 애노드는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 알려진 것을 사용할 수 있으며, 예를 들어, LSCF-GDC, YSZ/LSM과 LSM composite이 사용될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0031] 도 1은 본 발명의 단계 1의 혼합 과정을 나타낸 도면이고, 도 2 및 도 3은 본 발명의 단계 3의 혼합물을 혼련하는 과정과 상기 페이스트를 압출하는 과정을 나타낸 도면이며, 도 4는 본 발명의 단계 4의 압출된 공전해 셀용 지지체를 롤링 건조하는 과정을 나타낸 도면이다.
- [0032] 단계 1은 본 발명의 튜브형 공전해 셀에 사용되는 지지체를 제조하기 위해 원료들을 혼합하는 단계로, NIO, YSZ 및 기공형성제를 혼합한 후, 볼밀링 하는 단계를 포함하며, 혼합 과정은 도 1에 도시되어 있다.
- [0033] NIO, YSZ는 니켈(NIO)/이트리아 안정된 지르코니아 (Yttria Stabilized Zirconia;YSZ)의 서멧(cermet)일 수 있

으며, 상기 기공형성제는 상기 지지체를 다공성으로 형성하기 위한 것으로, 기공형성제로는 카본블랙, 활성탄 등이 사용될 수 있다.

- [0034] 상기 NIO, YSZ와 활성탄 또는 카본 블랙의 혼합물을 볼 밀링하여 균일화 할 수 있으며, 균일성을 높이기 위해 용매로서 에탄올을 첨가하여 슬러리형태로 제조하여 볼 밀링 공정을 수행할 수 있다.
- [0035] 이 때, 기공형성제는 원료분말인 NIO, YSZ에 대하여 3 내지 10 중량부로 포함되는 것이 바람직하다.
- [0036] 다음으로, 단계 1에서 제조된 혼합물을 건조기(hot plate)에서 건조하고 스크리닝한다.(단계 2)
- [0037] 건조는 80℃ 내지 100℃에서 12시간 내지 48시간동안 이루어 질 수 있다.
- [0038] 스크리닝은 체질을 통해 서로 다른 입자 크기를 가진 혼합물에서 균일한 입자 크기를 가지는 파우더를 선별하기 위한 공정으로, 80 내지 120메쉬의 체를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0039] 이후, 상기 단계 2에서 제조된 혼합 분말에 첨가제를 첨가하고 혼련하여 페이스트를 제조하고 압출하여 공전해 셀용 지지체를 제조한다.(단계 3)
- [0040] 첨가제로는 바인더, 가소제 및 윤활제가 포함될 수 있다. 각 물질은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 알려진 것을 사용할 수 있으며, 예를 들면, 바인더로는 메틸 셀룰로오스(Methyl cellulose), 하이드록시프로필 메틸 셀룰로오스(Hydroxypropyl methyl cellulose) 등을 사용할 수 있고, 상기 가소제로는 프로필렌 카보네이트(propylenecarbonate), 폴리에틸렌글리콜(polyethyleneglycol), 디부틸 프탈레이트(dibutyl phthalate) 등을 사용할 수 있으며, 상기 윤활유로는 스테아르산(Stearic Acid)을 사용할 수 있다.
- [0041] 상기 바인더는 원료분말인 NIO, YSZ 혼합분말 100 중량부 기준으로 15 내지 20 중량부로 첨가되는 것이 바람직하며, 상기 바인더가 15 중량부 미만으로 첨가되는 경우 공전해 셀 지지체의 성형성이 떨어지고 기공 형성률이 저하될 수 있으며, 상기 바인더가 20 중량부를 초과하여 첨가될 경우 기공이 과도하게 형성되어 강도가 저하되고 소결 과정에서 크랙이 발생할 수 있다.
- [0042] 상기 가소제는 원료분말인 NIO, YSZ 혼합분말 100 중량부 기준으로 4 내지 8 중량부로 첨가되는 것이 바람직하며, 상기 가소제가 4 중량부 미만으로 첨가되는 경우 압출체의 변형 및 크랙이 발생할 수 있으며 상기 가소제가 8 중량부를 초과하여 첨가되는 경우 압출체의 연성이 과도하게 증가하여 소결 후에 휘는 현상이 발생할 수 있다.
- [0043] 상기 윤활제는 원료분말인 NIO, YSZ 혼합분말 100 중량부 기준으로 2 내지 6 중량부로 첨가되는 것이 바람직하며, 상기 윤활제가 2 중량부 미만으로 첨가되는 경우 압출체의 표면 벗겨짐 문제가 발생할 수 있으며, 상기 윤활제가 6 중량부를 초과하여 첨가되는 경우 압출체와 몰드간 접착력에 의해 표면에 줄무늬가 형성될 수 있다.
- [0044] 도 2는 상기 단계 2에서 제조된 혼합 분말에 상기 첨가제들을 첨가하고 혼련하는 과정을 나타낸 도면이며, 도 3은 혼련된 상기 페이스트를 압출하여 튜브형의 지지체로 성형하는 과정을 나타낸 도면이다.
- [0045] 단계 3에서 제조된 튜브형 지지체는 표면에 손상을 최소화하기 위하여 롤링 건조된 후, 가소결하는 과정을 거친다.(단계 4)
- [0046] 롤링 건조하는 과정은 도 4에 나타나 있고, 가소결하는 단계는 도 5에 도시되어 있는데, 상기 가소결 하는 과정은 단계적 승온을 통해 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0047] 구체적으로, 상기 가소결 과정은 단계 3에서 제조된 튜브형 지지체를 8시간 내지 12시간동안 승온한 후, 300℃ 내지 400℃에서 3시간 내지 7시간 동안 온도를 유지하고, 다시 3시간 내지 7시간동안 승온시켜 700℃ 내지 800℃에서 2시간 내지 4시간 동안 온도를 유지한다. 마지막으로 3시간 내지 7시간 동안 승온시켜 1000℃ 내지 1200℃에서 2시간 내지 4시간 동안 온도를 유지하는 과정을 포함할 수 있다.
- [0048] 만약, 단계적 승온을 거치지 않고 바로 1000℃ 내지 1200℃로 승온시켜 가소결하게 된다면, 기공형성제가 급격하게 기공을 형성하기 때문에 기공에 의해 지지체에 크랙이 발생하게 되고, 크랙으로 인해 지지체의 내구성이 떨어지게 된다.

- [0049] 다음으로, 단계 4에서 가소결된 공전해 셀용 지지체에 캐소드, 전해질, 애노드를 순차적으로 코팅한다. (단계 5)
- [0050] 공전해 셀에 사용될 수 있는 캐소드는 금속-세라믹 복합체인 Ni-YSZ, 페로브스카이트 계열 세라믹 캐소드인 LSCM ($(La_{0.75}, Sr_{0.25})_{0.95}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_3$), LST 계열 세라믹 캐소드인 $(Sr_{1-x}La_x)(Ti_{1-y}M_y)O_3$ ($M = V, Nb, Co, Mn$)가 사용될 수 있다.
- [0051] 특히, LST계열 세라믹 캐소드인 $(Sr_{1-x}La_x)(Ti_{1-y}M_y)O_3$ ($M = V, Nb, Co, Mn$)를 사용하는 것이 바람직한데, 이는 LST계열 세라믹 캐소드가 수소, CO 환원성 기체 흐름이 충족되지 않은 조건에서 사용되어도 산화하지 않아 상기 조건에서도 캐소드의 성질을 손상시키지 않기 때문이다.
- [0052] 즉, LST계열 세라믹 캐소드는 레독스 저항성이 우수하여 연료에 고농도의 H₂O가 함유되어 있을 경우에도 레독스 사이클링을 발생시키지 않아 전기전도도와 기계적 강도가 일정하게 유지될 수 있다.
- [0053] 한편, 캐소드가 전하가 홀을 통해 이동하는 P타입 전도 메커니즘을 가진다면 강한 환원 포텐셜을 유도하게 되고, 이 포텐셜은 전극을 분극시키는 저항을 야기한다. 즉, P타입 전도 메커니즘을 가진 캐소드는 캐소드의 화학적, 구조적 변화를 야기하기 때문에 손상되기 쉬워 수명이 짧은 문제가 있다.
- [0054] 그러나 LST계열 세라믹 캐소드는 음전하 자유전자 캐리어가 전류를 유도하는 N타입 전도 메커니즘을 가져, P타입과 같은 전극 분극의 문제 없이 환원 조건일 경우 비교적 안정적 거동을 보이므로, 공전해 셀의 캐소드로 사용할 시 우수한 수명 및 전극 특성을 나타낼 수 있다.
- [0055] 또한, 캐소드의 화학적, 전기화학적 반응의 효율을 향상시키기 위해 캐소드 표면의 활성을 향상시키는 공정을 더 포함할 수 있다.
- [0056] 지지체에 캐소드를 코팅하는 과정은 도 6에 도시되어 있듯이 담금코팅법(dip coating)에 의해 수행될 수 있으며, 코팅 후 80°C/h 내지 120°C/h의 승온 속도로 승온한 후 800°C 내지 1200°C에서 2 내지 3시간 동안 열처리하는 단계를 포함할 수 있고, 열처리 후 200°C/h 내지 300°C/h의 속도로 냉각하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0057] 전해질은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 알려진 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 이트리아 안정화 지르코니아 분말(YSZ 분말), Sr 및 Mg이 도핑된 란타늄 갈레이트 분말(LSGM 분말), 스칸디아 안정화 산화 지르코늄 분말(ScSZ 분말), 가돌리니아 도핑 세리아 분말(GDC 분말), 사마리아 도핑 세리아 분말(SDC 분말) 등이 사용될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니며, 진공슬러리코팅법(vacuum slurry coating)에 의해 코팅될 수 있다.
- [0058] 도 7에 도시된 바와 같이 캐소드가 코팅된 지지체상에 진공슬러리코팅법에 의해 전해질을 코팅한 후 80°C/h 내지 120°C/h의 승온 속도로 승온하고 1200°C 내지 1600°C에서 3시간 내지 7시간 동안 열처리하는 단계를 포함할 수 있으며, 열처리 후 200°C/h 내지 300°C/h의 속도로 냉각하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0059] 전해질을 코팅하고 열처리한 후 도 8과 같이 담금코팅법에 의해 캐소드, 전해질이 코팅된 지지체에 애노드를 코팅한다. 애노드는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 알려진 것을 사용할 수 있으며, 예를 들어, LSCF-GDC가 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0060] 애노드를 담금코팅 처리한 후, 80°C/h 내지 120°C/h의 속도로 승온하여 1000°C 내지 1300°C에서 2시간 내지 4시간 동안 열처리하는 단계를 포함하며, 열처리 후 200°C/h 내지 300°C/h의 속도로 냉각하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0061] 단계 5에 의해 제조된 튜브형 공전해 셀을 도 9와 같이 환원하는 공정을 더 포함할 수 있다.
- [0062] 단계 5에 의해 제조된 공전해 셀 지지체는 NiO-YSZ Cermet으로, 전기 전도도 및 강도와 같은 물성이 우수한 공전해 셀 지지체로 만들기 위해서는 상기 NiO-YSZ Cermet을 Ni-YSZ형태로 환원시켜 사용하여야 하며, 환원공정은 단계 5에 의해 제조된 튜브형 공전해 셀을 600°C 내지 1000°C에서 수소와 질소 기체로 처리하여 수행될 수 있다.
- [0063] 상기와 같은 방법에 의해 제조된 튜브형 공전해 셀은 이산화탄소와 스팀을 동시에 전기 분해하여 높은 효율로

합성가스 연료로 전환할 수 있으며, 내구성이 우수할 뿐만 아니라 고온, 가압운전에 용이하다.

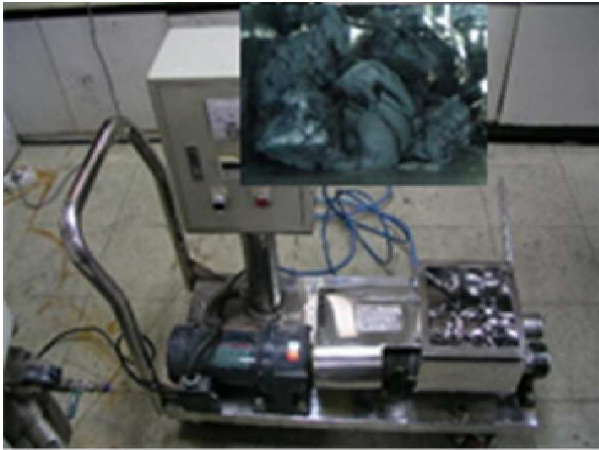
- [0064] <실시예 1> 튜브형 공전해 셀 제작
- [0065] 1) 지지체 제조
- [0066] 8YSZ(8 mol% yttria-stabilized zirconia)분말과 NiO(J. T. Baker Co., USA)분말을 부피비 NiO:8YSZ=40:60로 믹싱하여 혼합 분말을 만들고, 카본블랙을 혼합하고 볼 밀링하여 균일화 한 후, 건조하고 체질하여 균일한 혼합 분말을 얻었다.
- [0067] 제조된 NiO/YSZ 분말에 유기바인더, 증류수, 가소제, 윤활제 등의 첨가제를 첨가하고 혼련하여 페이스트화 한 후, 상기 페이스트를 압출하고 롤링 건조하여 튜브형태의 지지체를 제조하였다.
- [0068] 상기 지지체를 10시간 동안 승온하여 350℃에서 5시간 유지하였고, 다시 5시간 동안 승온하여 750℃에서 3시간 동안 유지한 후, 마지막으로 5시간 동안 승온하여 1100℃에서 3시간 유지하여 가소결하였다.
- [0069] 2) 캐소드 코팅
- [0070] 가소결된 지지체를 Ni-YSZ에 dipping하여 캐소드를 형성하고, 100℃/h로 승온하여 1000℃에서 3시간동안 유지한 후 250℃/h의 속도로 냉각하여 열처리하였다.
- [0071] 3) 전해질 코팅
- [0072] 이를 Vacuum slurry coating법을 이용하여 전해질로 코팅하고, 100℃/h로 승온하여 1400℃에서 5시간동안 유지한 후 250℃/h의 속도로 냉각하여 열처리하였다.
- [0073] 4) 애노드 코팅
- [0074] 상기 열처리 후 YSZ/LSM과 LSM composite에 dipping하여 애노드를 형성하고, 100℃/h로 승온하여 1150℃에서 3시간동안 유지한 후 250℃/h의 속도로 냉각하여 열처리하였다.
- [0075] 상기와 같은 방법으로 제조된 튜브형 공전해 셀을 도 10에 나타내었으며, 상기 튜브형 공전해 셀의 반응 면적은 3cm²로 제작되었다.
- [0076] 한편, 도 11은 상기 튜브형 공전해 셀의 단면을 SEM으로 촬영한 사진으로, 도 11을 참고하면 상기와 같은 방법에 의해 제조된 캐소드층과 전해질층은 각각 9.92um, 애노드층은 30.2um의 두께를 가지는 것을 확인할 수 있다.
- [0077] <실험예 1> 튜브형 공전해 셀의 상압 공전해 실험
- [0078] Ni/Ag wire를 집전체로 사용하여 상기 실시예 1에서 제조된 튜브형 공전해 셀을 집전시키고, 도 12와 같이 HPLC 펌프, DC 파워 서플라이, G.C로 구성된 상압형 공전해 평가 시스템을 이용하여 상압에서 공전해 실험을 수행하였다. 캐소드 및 애노드의 유량은 각각 200cc/min로, 온도는 800℃에서 운전한 결과를 도 13에 나타내었다.
- [0079] 실험 결과, 이산화탄소를 추가할수록 전체 반응의 과전압이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 수소와 이산화탄소를 연료에 첨가하여 반응시킴으로써 수소와 이산화탄소가 역수성 가스 변화 반응 (reverse water gas shift:RWGS)에 참여했기 때문인 것으로 판단된다.
- [0080] 이상에서 본 발명에 대한 기술사상을 첨부도면과 함께 설명하였으나, 이는 본 발명의 바람직한 실시예를 예시적으로 설명한 것이고 본 발명을 한정하는 것은 아니다. 또한, 이 기술분야의 통상의 지식을 가진 자라면 누구나 본 발명의 기술사상의 범주를 이탈하지 않는 범위 내에서 다양한 변형 및 모방이 가능함은 명백한 사실이다.

도면

도면1



도면2



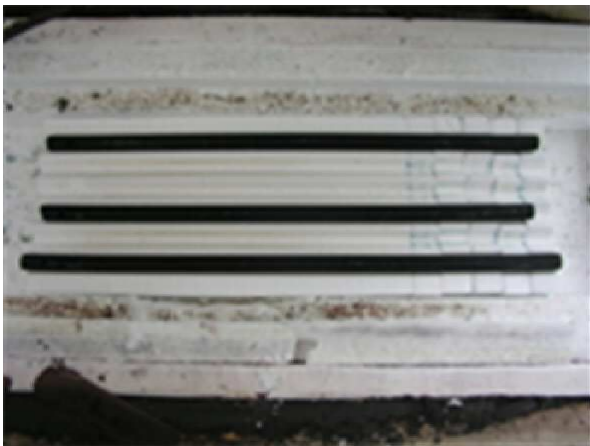
도면3



도면4



도면5



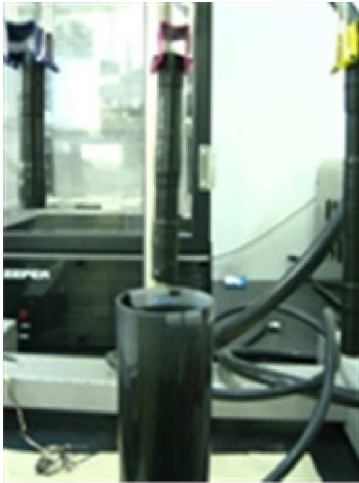
도면6



도면7



도면8



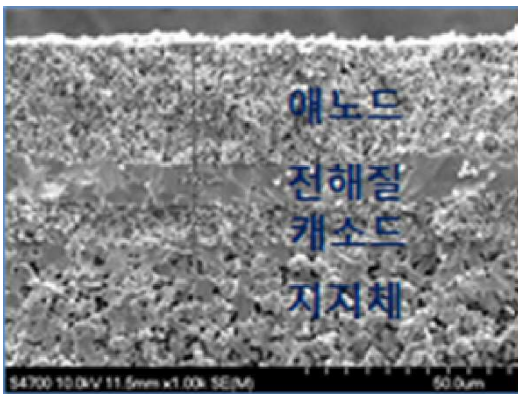
도면9



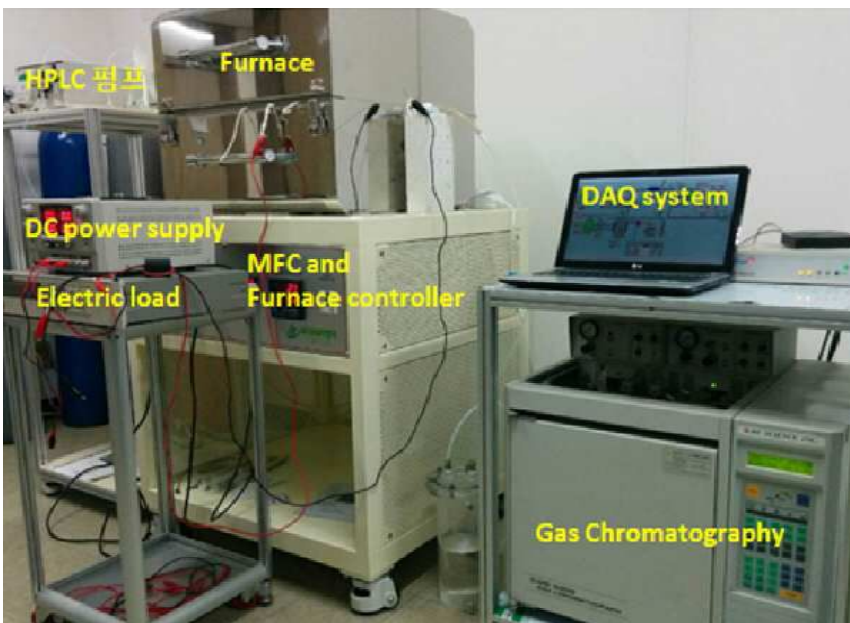
도면10



도면11



도면12



도면13

