



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0065252
(43) 공개일자 2021년06월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C25B 11/04 (2021.01) C25B 1/04 (2021.01)
C25B 13/04 (2021.01) C25B 9/23 (2021.01)
H01M 4/86 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01)
H01M 8/124 (2016.01)

(52) CPC특허분류

C25B 11/091 (2021.01)
C25B 1/04 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2019-0153495

(22) 출원일자 2019년11월26일

심사청구일자 2019년11월26일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

황해진

서울특별시 강남구 역삼로 309 래미안펜타빌 103동 601호

이경진

경기도 광명시 오리로 835 411동 103호 (철산동, 주공아파트)

(74) 대리인

이익배

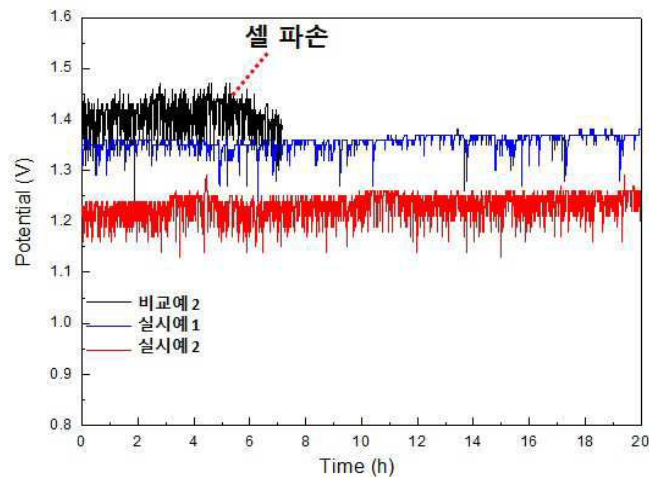
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 Ni-전이금속 복합 촉매를 포함하는 고내구성 전극 제조방법 및 이를 포함하는 고성능 고체산화물전해셀

(57) 요약

본 발명은 Ni금속 입자 표면에 전이금속 나노 입자가 균일하게 석출된 고활성 및 고내구성 촉매 전극을 제안하며, NiO와 YSZ에 전이금속 재료를 포함하는 복합 분말을 산화열처리하여 Ni계 스피넬상을 형성한다. 스피넬상을 포함하는 복합체를 환원분위기에서 열처리하여 스피넬상을 환원 분해하고 Ni 금속 표면에 전이금속 나노 입자가 균일하게 석출된 나노 복합 금속 촉매 전극을 제조한다. 얻어진 금속 촉매 전극이 포함된 고체산화물전해셀 또는 고체산화물연료전지는 전극의 촉매 활성이 증가하고 전극의 내구성이 크게 향상되는 것을 확인하였다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

C25B 13/04 (2021.01)
C25B 9/23 (2021.01)
H01M 4/8621 (2013.01)
H01M 4/8652 (2013.01)
H01M 4/9025 (2013.01)
H01M 2008/1293 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	NRF-2016M1A2A2940149
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발사업
연구과제명	가역운전 수전해셀 연료극 내구성 향상 기술 개발
기 여 율	7/10
과제수행기관명	한국과학기술연구원
연구기간	2019.06.01 ~ 2020.03.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	NRF-2017M1A2A2044927
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발사업
연구과제명	Load-Proof SOFC용 차세대 전극 소재 및 계면 제어 기술 개발
기 여 율	3/10
과제수행기관명	한국에너지기술연구원
연구기간	2019.03.01 ~ 2019.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

NiO 및 YSZ 분말에 전이금속 재료의 산화물 또는 화합물을 분말 또는 용액 형태로 혼합하여 복합 분말을 얻고, 얻어진 복합 분말로 페이스트 또는 프리폼 구조체를 형성하고,

상기 구조체를 산화분위기에서 제1열처리하여 NiO 표면에 Ni계 스피넬 화합물이 포함된 복합체를 제조하는 단계, 및

상기 복합체를 환원분위기에서 제2열처리하여 NiO와 Ni계 스피넬화합물을 금속 입자로 환원하고, Ni, 전이금속, YSZ로 구성되며 Ni 입자 표면에 전이금속 나노 입자가 균일하게 석출된 전극을 제조하는 단계를 포함하며,

상기 전이금속 재료는 철, 코발트, 크롬 중에서 선택되는 어느 하나이며 상기 화합물은 질화물, 염화물 또는 황화물이고, NiO와 YSZ 무게의 0.1 ~ 20wt% 범위가 되도록 NiO 및 YSZ와 혼합하여 복합화하는 것을 특징으로 하는

Ni-전이금속 복합 촉매를 포함하는 고내구성 전극 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

전이금속 재료의 화합물을 용액상태로 NiO 및 YSZ 분말에 혼합하는 경우,

혼합된 복합 분말을 제1열처리 전에 300℃ ~ 400℃ 온도에서 건조열처리함으로써 NiO, YSZ, 전이금속 산화물을 포함하는 복합 분말을 제조하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 Ni-전이금속 복합 촉매를 포함하는 고내구성 전극 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

제1열처리는 공기중에서 500℃ ~ 1500℃ 온도로 수행하고, 상기 제2열처리는 환원 분위기, 700℃ ~ 1000℃ 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는 Ni-전이금속 복합 촉매를 포함하는 고내구성 전극 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 전이금속 재료로 질산철, 질산코발트, 질산크롬, 염화철, 염화코발트, 염화크롬, 황산철, 황산코발트, 황산크롬 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 전이금속염을 포함하는 것을 특징으로 하는 Ni-전이금속 복합 촉매를 포함하는 고내구성 전극 제조방법.

청구항 5

제1항에 따라 제조된 Ni-전이금속 복합 촉매 전극을 포함하는

고성능 고체산화물전해셀.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 고체산화물연료전지 또는 고체산화물전해셀에 사용되는 고내구성 전극에 관한 것으로서, 상세하게는 Ni 촉매와 전이금속간의 새로운 복합화 공정을 통해 내구성과 성능을 개선한 전극 소재 및 그 제조방법을 제안한다.

배경 기술

- [0003] 현재 화석연료의 사용량 증가로 인한 지구온난화 및 이로부터 기인하는 기후변화 문제, 그리고 유한한 매장량으로부터 야기되는 에너지 고갈 등 환경/에너지 관련 이슈에 대하여 관심이 급증 되고 있다.
- [0004] 이러한 문제점을 해결하기 위하여 태양광, 풍력, 지열, 조력 등의 재생에너지 및 수소 등을 활용한 전력생산이 증가하고 있다. 우리나라는 2030년 20%, 2040년에 35%까지 신재생에너지의 발전 비중을 높이려는 계획을 가지고 있으나 재생에너지의 간헐성과 변동성은 전력계통 연계에 큰 기술적 부담으로 작용하고 있다. 이에 따라 재생에너지의 변동성 제어를 위하여 전력저장장치(ESS)를 두거나 또는 잉여전력을 활용하여 물(수증기)을 전기분해하여 수소의 형태로 저장한 뒤, 전력이 필요할 때 연료전지에 수소를 공급하여 전력을 생산하는 새로운 시스템이 대안으로 대두되고 있다. 한편 상기 수전해/연료전지 연계를 통한 전력저장시스템의 효율을 높이고 시스템의 내구성을 확보하기 위해서는 수전해 및 연료전지 핵심 소재인 고성능 촉매 전극 소재의 개발이 필수적이다.
- [0005] 일반적으로 촉매는 반응에 필요한 활성화에너지를 낮추어 낮은 에너지를 인가하더라도 고속으로 반응이 진행될 수 있도록 도와주는 소재이다. Pt, Pa, Ru 등의 귀금속 촉매는 이러한 특성이 매우 우수하지만 가격이 고가이기 때문에 제조비용 상승으로 인해 상용화에 어려움이 예상된다. 따라서 비귀금속 소재로서 촉매 활성이 향상된 촉매 소재에 관한 연구가 지속적으로 요구되고 있으며 그 중에서 Ni는 촉매 활성이 우수하여 고체산화물연료전지(SOFC) 또는 고체산화물전해셀(SOEC) 등의 전극 및 촉매 소재로 활용되고 있다. 최근에 와서는 Ni의 활성을 최대화하고 내구성을 향상시키기 위해 조촉매와의 복합화, 산화물 담지체를 이용한 구조 안정화 등 다양한 방향으로 연구개발이 시도되고 있다.
- [0006] 최근 본 발명자들이 개발한 기술(등록특허 제10-1989295호)에서는 고온수전해용 고체산화물전해셀의 전극인 Ni-YSZ(Yttria-stabilized zirconia)에 Fe 등의 물질을 첨가함으로써 Ni의 산화를 억제하여 결과적으로 셀의 내구성을 향상시킬 수 있다는 점을 제시한 바 있다. 이 기술에서 사용한 첨가 물질은 Ni보다 이온화경향이 크다는 점을 이용하여 Ni가 산화분위기에 노출될 경우 Ni의 산화를 억제하는 역할을 하는 것으로 확인되었다.
- [0007] 그러나, 첨가 물질 중 전이금속입자, 예를 들어 Fe가 복합화된 Ni-YSZ 촉매는 Fe를 복합화하지 않은 Ni-YSZ에 비하여 초기 성능이 감소하는 문제점이 발견되었는데, 이러한 원인은 Fe 입자의 불균일한 분포와 Fe의 일부가 Ni와 합금을 형성하기 때문인 것으로 예상된다. 특히 종래 기술에서는 금속염 수용액을 Ni/YSZ 연료극 백본(backbone) 또는 연료전지 셀의 Ni/YSZ 연료극 후면에 함침함으로써 첨가물질의 균일한 분포가 어려웠고 성능과 내구성이 향상된 대형 전극을 제조하기에는 한계가 있었다.
- [0008] 초기 성능 저하를 억제하고 성능과 내구성이 향상된 고체산화물전해셀을 구현하기 위해서는 새로운 촉매 전극의 개발이 요구되며, 특히 Ni 내구성 증진을 위해 사용된 전이금속과 Ni 간의 복합화 공정의 개선이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 전술한 기술적 배경하에서 창안된 것으로, 본 발명의 목적은 초기 성능 저하가 억제된 새로운 촉매전극 및 이를 포함하는 고체산화물전해셀을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 다른 목적은 내구성이 개선되면서도 고성능을 유지하는 고체산화물 연료전지 또는 고체산화물전해셀에 사용되는 새로운 전극의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0012] 기타, 본 발명의 또 다른 목적 및 기술적 특징은 이하의 상세한 설명에서 보다 구체적으로 제시될 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 NiO 및 YSZ 분말에 전이금속 재료의 산화물 또는 화합물을 분말 또는 용액 형태로 혼합하여 복합 분말을 얻고, 얻어진 복합 분말로 페이스트 또는 프리폼 구조체를 형성하고, 상기 구조체를 산화분위기에서 제1열처리하여 NiO 표면에 Ni계 스피넬 화합물이 포함된 복합체를 제조하는 단계, 및 상기 복합체를 환원분위기에서 제2열처리하여 NiO와 Ni계 스피넬화합물을 금속 입자로 환원하고, Ni, 전이금속, YSZ로 구성되며 Ni 입자 표면에 전이금속 나노 입자가 균일하게 석출된 전극을 제조하는 단계를 포함하며, 상기 전이금속 재료는 철, 코발트, 크롬 중에서 선택되는 어느 하나이며 상기 화합물은 질화물, 염화물 또는 황화물이고, NiO와 YSZ 무게의 0.1 ~ 20wt% 범위가 되도록 NiO 및 YSZ와 혼합하여 복합화하는 것을 특징으로 하는 Ni-전이금속 복합 촉매를 포함하는 고내구성 전극 제조방법을 제공한다.

[0015] 본 발명에 있어서, 전이금속 재료의 화합물을 용액상태로 NiO 및 YSZ 분말에 혼합하는 경우, 상기 혼합된 복합 분말을 제1열처리 전에 300℃ ~ 400℃ 온도에서 건조열처리함으로써 NiO, YSZ, 전이금속 산화물을 포함하는 복합 분말을 제조하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명에서 상기 제1열처리는 공기중에서 500℃ ~ 1500℃ 온도로 수행하고, 상기 제2열처리는 환원 분위기, 700℃ ~ 1000℃ 온도에서 수행한다.

[0017] 또한, 본 발명은 전술한 방법에 따라 제조된 Ni-전이금속 복합 촉매 전극을 포함하는 고성능 고체산화물전해셀을 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따르면, Ni 입자 표면에 전이금속 나노 입자를 균일하게 분포시키고 Ni과의 합금 형성이 억제된 새로운 Ni-YSZ 촉매 전극을 제공한다.

[0020] 본 발명의 촉매 전극은 높은 활성과 향상된 내구성을 가지며 고체산화물연료전지 및 고체산화물전해셀 등 다양한 고온 전기화학 장치의 전극이나 수증기, 천연가스 등으로부터 수소를 추출하기 위한 촉매 소재로 적용 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 비교예 1, 및 실시예 3, 4로부터 제조한 전극의 X선회절분석 그래프

도 2는 실시예 3, 4로부터 제조한 전극의 주사전자현미경 사진 및 EDX 성분분석 그림

도 3a 및 3b는 제조된 전해셀의 모식도 및 전해셀에 대해 수전해 작동 가스 환경에서 임피던스 측정 결과를 보인 그래프

도 4는 제조된 전해셀에 대해 수증기 분해 모드의 전류를 가하여 정전류 안정성 측정 결과를 보인 그래프

도 5a 내지 5c는 정전류 안정성 측정 후 촉매 전극의 미세구조를 보인 SEM 사진

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명은 전이금속 입자가 균일하게 분산된 Ni-YSZ 전극의 제조 방법 및 이 전극을 포함하는 고체산화물전해셀 또는 고체산화물연료전지를 제안한다.

[0024] 연료전지 등의 전기화학장치 및 수증기, 천연가스 등의 개질 촉매는 높은 촉매 반응성을 위하여 Pt, Ru 등의 귀금속 촉매를 사용하거나 비용을 저감하기 위해 주로 비귀금속 중에서 가장 촉매활성이 높은 Ni 금속을 사용한다. Ni 금속의 촉매 특성을 좌우하는 핵심 요인은 입자 표면의 촉매활성, 반응면적, 결정립 조대화 등의 장기 내구성이며, 본 발명에서는 금속 입자의 복합화를 통해 Ni 특성을 개선하고자 하였다.

- [0025] 본 발명의 발명자들은 Ni계 스피넬(spinel) 구조 산화물, 예를 들면 NiFe_2O_4 를 합성한 후 환원분위기에서 열처리할 경우 스피넬 화합물이 Ni와 Fe로 환원 분해되면서 Fe 입자들이 Ni입자 표면에 균일하게 석출되는 현상을 확인하였다. 또한 상기 Ni-Fe 복합 촉매를 포함한 연료전지용 연료극 또는 고온수전해용 수소극의 '촉매 활성'이 크게 향상되는 것을 확인하여 본 발명을 완성하였다.
- [0026] 본 발명에 따른 고체산화물연료전지 연료극 또는 고체산화물전해셀 수소극의 제조방법은, NiO와 YSZ에 전이금속 재료를 혼합하여 복합 분말을 제조한다. 전극의 Ni계 구조체용 소재로 Ni, NiO, NiO-YSZ, NiO-GDC 등이 사용될 수도 있다.
- [0027] 전이금속 재료는 산화물 또는 화합물 형태의 분말이나 용액을 사용할 수 있다. 전이금속은 NiO와 반응하여 NiM_2O_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}$ 등)의 스피넬 구조를 형성시킬 수 있는 물질이어야 하며, 그 원료로는 전이금속 M을 포함하는 산화물, 화합물(질화물, 염화물, 황화물 등) 등을 물, 에탄올 등의 유무기 용매에 용해시켜 사용할 수 있다. 또한, 전이금속 M의 스피넬 산화물이 환원 가스 및 1000°C 이하의 환경에서 금속으로 환원 가능한 소재로 제한될 수 있으며, 최종적으로 Ni계 스피넬상이 분해되어 석출된 입자가 동일 환경에서 금속상태로 유지될 수 있어야 한다.
- [0028] 전이금속을 포함하는 재료로는 질산철, 질산코발트, 질산크롬, 염화철, 염화코발트, 염화크롬, 황산철, 황산코발트, 황산크롬 중에서 한가지 이상을 포함하는 전이금속염이 사용될 수 있다. 상기 전이금속은 건조 후 전극재료(NiO+YSZ) 무게의 0.1 ~ 20wt% 범위로 포함하도록 NiO 및 YSZ 분말과 혼합하여 복합화한다.
- [0029] 전이금속 재료의 화합물을 용액상태로 NiO 및 YSZ 분말에 혼합하는 경우, 상기 혼합된 복합 분말을 제1열처리 전에 $300^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 온도에서 건조열처리함으로써 NiO, YSZ, 전이금속 산화물을 포함하는 복합 분말을 제조하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 액상으로 전이금속 재료를 NiO 및 YSZ 분말에 혼합하여 균일하게 코팅시킴으로써 전극의 내구성 및 성능향상을 기대할 수 있으며 대형화에도 유리하다.
- [0030] 제조된 복합 분말은 페이스트형 또는 프리폼 구조체를 형성할 수 있다. 형성된 구조체를 공기 중에서 열처리함으로써 NiO, YSZ, Ni계 스피넬 화합물이 포함된 복합체를 제조한다. 산화열처리하는 단계는 공기중에서 500°C 에서 1500°C 온도에서 수행할 수 있다. Ni계 스피넬상은 NiO 결정립 표면에 형성된다.
- [0031] 다음으로, 스피넬을 포함하는 복합체를 환원분위기에서 열처리하여 산화물인 스피넬상을 환원 분해하고 Ni 금속 표면에 전이금속 나노 입자가 석출된 나노 복합 금속 촉매 전극을 제조한다. 환원열처리하는 단계는 수소 분위기에서, $700^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 온도에서 수행할 수 있다. 환원가스로는 수소 이외에, 스피넬상에 결합되어 있는 산소를 탈리시킬 수 있는 탄화수소, 일산화탄소가스 등이 사용될 수 있다. 환원분위기에서 열처리하여 NiO와 Ni계 스피넬화합물을 금속 입자로 환원함으로써, 최종적으로는 Ni, 전이금속, YSZ로 구성되는 촉매 전극이 완성되며 Ni 입자 표면에 전이금속 나노 입자가 균일하게 석출된다.
- [0032] 제조된 Ni-전이금속-YSZ 촉매 전극은 Ni 입자 표면에 전이금속 나노 입자가 균일하게 분포되어 Ni의 산화를 억제시킴으로써 Ni 촉매 전극의 활성을 높이고 내구성을 더욱 증진시키며, 고체산화물연료전지 및 고체산화물전해셀의 전극으로 사용되어 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0033] 이하, 실시예를 참고하여 본 발명의 기술적 구성 및 효과에 대해 보다 상세히 설명한다.
- [0035] 실시예 1
- [0036] NiO 및 YSZ 분말에 Fe_2O_3 분말을 3wt%로 혼합하여 NiO-YSZ/ Fe_2O_3 복합분말을 제조하였고, 제조된 복합분말은 비이클을 혼합하여 페이스트형으로 제조하여 YSZ 디스크 기판 위에 스크린프린팅 공정으로 코팅한 후에 1400°C 에서 공기환경에서 산화열처리하여 NiO 표면에 NiFe_2O_4 스피넬상을 형성시켰다.
- [0037] 열처리하여 소결된 복합체는 수소가스를 공급하고 800°C 에서 1시간 동안 환원열처리하는 과정을 통해 NiO가 Ni로 환원되고 NiFe_2O_4 스피넬상이 분해됨에 따라 Ni 금속결정립 표면에 Fe 금속 나노입자가 석출되었다. 최종적으로 YSZ가 혼합된 Ni/Fe의 금속 나노복합 촉매 소재가 제조되었다.
- [0039] 실시예 2

- [0040] 실시예 1에서 사용된 Fe_2O_3 3wt%의 Fe몰수를 계산하여 동일한 Fe의 양이 되는 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 분말을 에탄올에 용해시킨 후 NiO 및 YSZ 분말과 혼합하고 공기 환경의 400℃에서 1시간 동안 건조열처리하여 Fe_2O_3 로 코팅된 NiO-YSZ 복합분말을 얻었다. 이후 동일한 방법으로 복합분말을 페이스트형으로 제조하여 YSZ 디스크 기판 위에 스크린프린팅 공정으로 코팅한 후에 산화열처리를 통해 NiO 표면에 NiFe_2O_4 스피넬상을 형성시키고, 환원열처리를 통해 NiFe_2O_4 스피넬상을 분해하여 최종적으로 YSZ가 혼합된 Ni/Fe의 금속 나노복합 촉매 소재를 제조하였다.
- [0042] 실시예 3
- [0043] NiO 및 YSZ 분말에 Fe_2O_3 분말을 10wt%로 혼합하여 NiO-YSZ/ Fe_2O_3 복합분말을 제조하였고, 제조된 복합분말은 디스크형의 프레스 몰드로 성형하고 1450℃의 공기환경에서 산화열처리하여 NiO 표면에 NiFe_2O_4 스피넬상을 형성시켰다. 이후 동일한 방법으로 환원열처리를 통해 NiFe_2O_4 스피넬상을 분해하여, 최종적으로 YSZ가 혼합된 Ni/Fe의 금속 나노복합 촉매 소재가 제조되었다.
- [0045] 실시예 4
- [0046] 실시예 3에서 사용된 Fe_2O_3 분말 10wt%의 Fe몰수를 계산하여 동일한 Fe의 양이 되는 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 분말을 에탄올에 용해시킨 후 NiO 및 YSZ 분말과 혼합하고 공기 환경의 400℃에서 1시간 동안 건조열처리하여 Fe_2O_3 로 코팅된 NiO-YSZ 복합분말을 얻었다. 제조된 복합분말은 디스크형의 프레스 몰드로 성형하고, 1450℃의 공기환경에서 산화열처리하여 NiO 표면에 NiFe_2O_4 스피넬상을 형성시킨 다음, 환원열처리를 통해 NiFe_2O_4 스피넬상을 분해하여, 최종적으로 YSZ가 혼합된 Ni/Fe의 금속 나노복합 촉매 소재가 제조되었다.
- [0048] 비교예
- [0049] 실시예 1에서 Fe 원료를 첨가하지 않고 NiO-YSZ만으로 디스크형의 프레스 몰드로 성형하고 1450℃의 공기환경에서 산화 소결하여 촉매 소재를 제조하였다(비교예1). 또한, 실시예 1에서 Fe 원료를 첨가하지 않고 NiO-YSZ만으로 동일한 공정에 의해 촉매 소재를 제조하였다(비교예 2).
- [0051] 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조한 촉매 소재의 물성을 비교하기 위해 XRD성분분석, SEM 미세구조 및 EDX분석, 셀의 임피던스, 정전류 특성 분석을 진행하였다.
- [0053] XRD성분분석
- [0054] 비교예 1, 실시예3 및 4로부터 제조한 촉매 소재를 1450℃ 산화 열처리를 거친 후 및 800℃ 환원 열처리를 거친 후 X선회절분석기로 결정상을 분석하여 도 1a 및 1b에 각각 도시하였다. 1450℃ 산화 열처리에서는 비교예1과 달리 Fe원료를 첨가한 촉매 소재인 실시예 3 및 4는 NiFe_2O_4 의 스피넬상이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있으며, 환원 공정 후에는 스피넬상은 분해되고 금속상태로 환원된 것을 확인할 수 있다.
- [0056] SEM 미세구조 및 EDX분석
- [0057] 실시예 3 및 4로부터 제조한 촉매 소재를 1450℃ 산화 열처리 및 800℃ 환원 열처리를 거친 후 주사전자현미경 사진 및 EDX 성분분석을 진행하여 도 2a 및 2b에 나타내었다. 1450℃ 산화 열처리에서는 실시예 3 및 4 모두 동일한 형태의 미세구조를 나타내는 것을 확인할 수 있으며, 환원 열처리 후에는 Fe금속 나노입자가 석출되어 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 Fe의 사용원료로서 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 분말의 용액을 사용한 실시예 4에 따라 석출된 입자가 실시예 3의 Fe_2O_3 분말을 사용하여 제조된 촉매 소재보다 작은 크기로 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 전이금속 재료의 화합물을 용액 상태로 NiO 및 YSZ 분말에 혼합하여 균일한 코팅이 가능하고

산화열처리를 통한 스피넬상 복합체의 형성 및 환원열처리를 통한 전이금속 나노입자의 형성이 더 향상된 결과로 판단된다.

[0059] 촉매 활성 테스트

[0060] 촉매활성 특성을 비교하기 위하여 비교예 2와 실시예 1, 2로부터 제조한 촉매 소재를 사용하여 도 3a의 모식도와 같은 셀을 제조하고 수전해 작동 가스 환경에서 임피던스 측정을 진행하여 도 3b에 나타내었다.

[0061] 그래프에 나타난 저항은 비교예 2를 사용한 셀 보다 Fe원료를 첨가한 촉매 소재인 실시예 1, 2를 사용한 셀이 저항이 크게 낮은 것을 확인할 수 있다.

[0063] 내구성 테스트

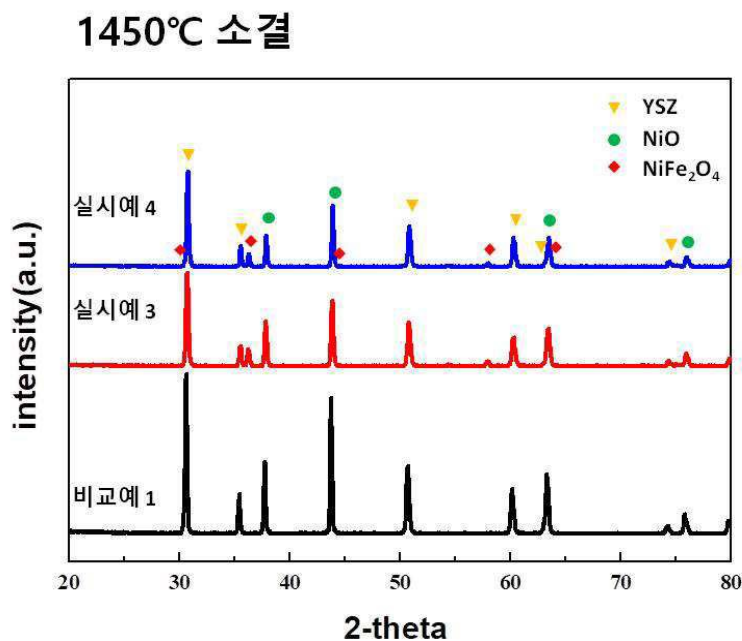
[0064] 촉매 소재의 내구성을 비교하기 위하여 비교예 2와 실시예 1, 2로부터 제조한 촉매 소재를 사용하여 도 3a와 같은 셀을 제조하고 작동 가스 분위기에 따른 수증기 분해 모드와 전류를 가하여 시간에 따른 정전류 안정성을 측정하여 도 4에 나타내었다. 정전류 안정성 테스트를 확인한 결과, Fe원료를 첨가한 촉매 소재인 실시예 1, 2를 사용한 셀은 안정적으로 전압이 유지되었지만, Fe가 첨가되지 않은 비교예 2를 사용한 셀은 측정 중 과부하를 견디지 못하고 파손된 것을 확인할 수 있다.

[0065] 내구성 테스트 후에 촉매의 미세구조를 SEM 장치로 측정하여 도 5a 내지 5c에 나타내었다. Fe가 첨가되지 않은 비교예 2를 사용한 셀의 결정립은 Ni금속의 결정립 형상이 변형되었으나(도 5a), Fe원료를 첨가한 촉매 소재인 실시예 1, 2를 사용한 셀의 촉매는 안정적으로 결정립이 유지되는 것을 확인하였다(도 5b, 5c).

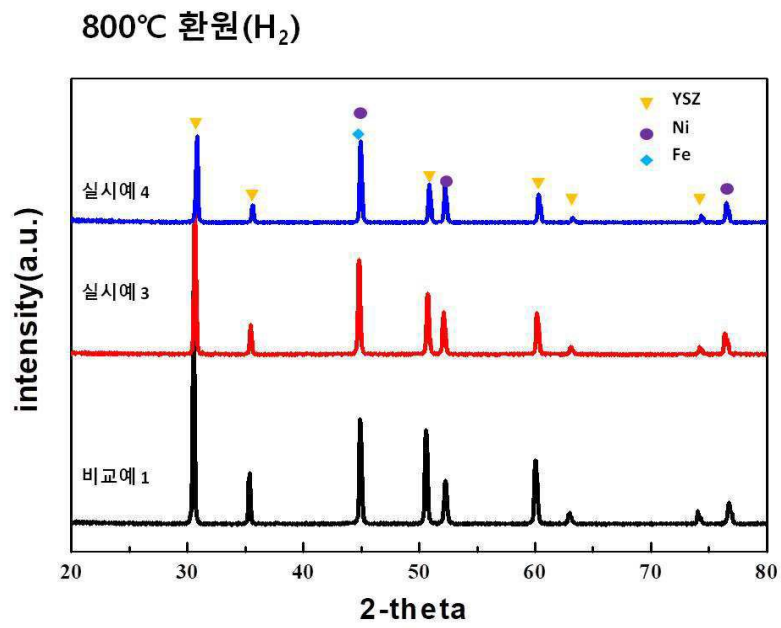
[0066] 이상에서 바람직한 실시예를 통하여 본 발명을 예시적으로 설명하였으나, 본 발명은 이와 같은 특정 실시예에만 한정되는 것은 아니며 본 발명에서 제시한 기술적 사상, 구체적으로는 특허청구범위에 기재된 범주 내에서 다양한 형태로 수정, 변경, 또는 개선될 수 있을 것이다.

도면

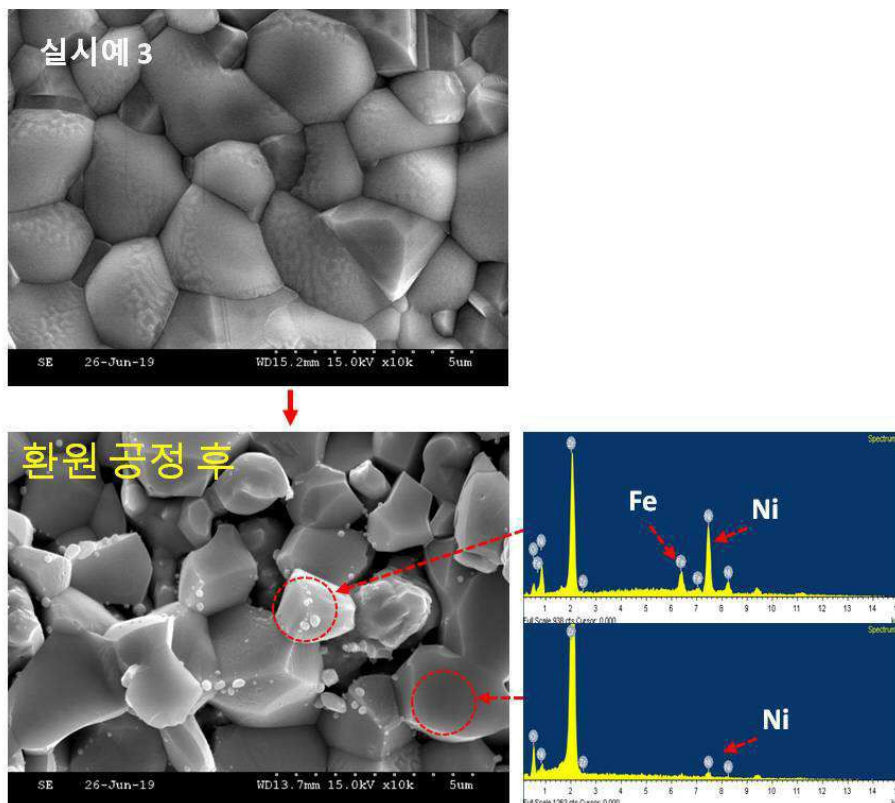
도면1a



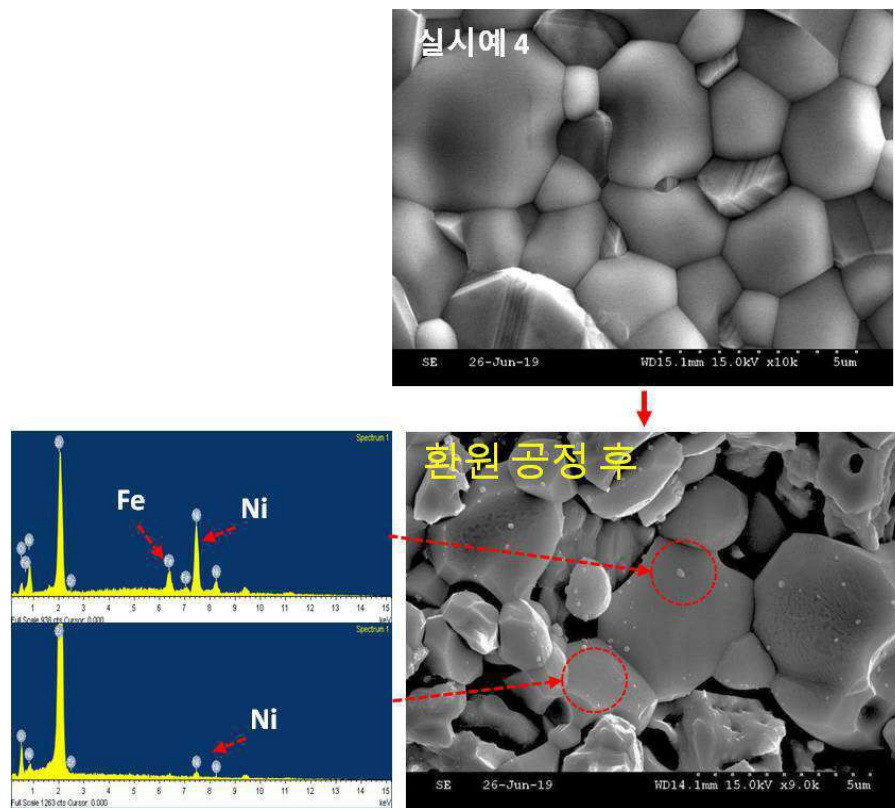
도면1b



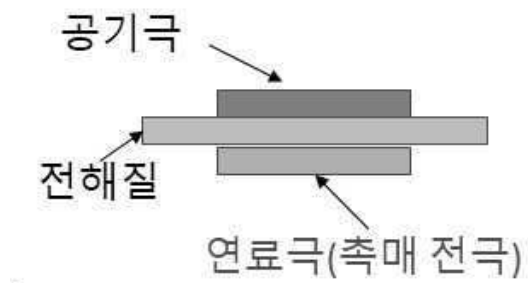
도면2a



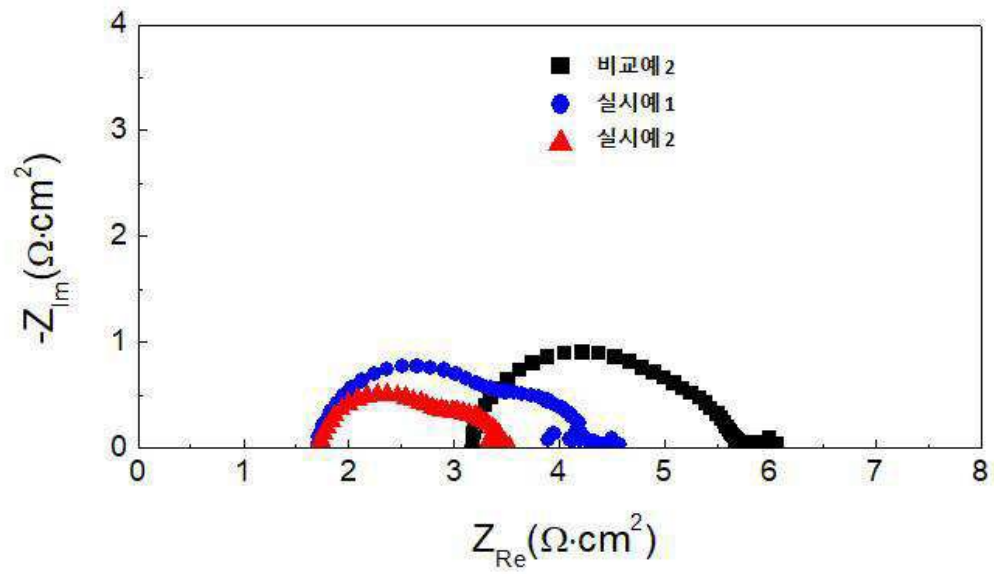
도면2b



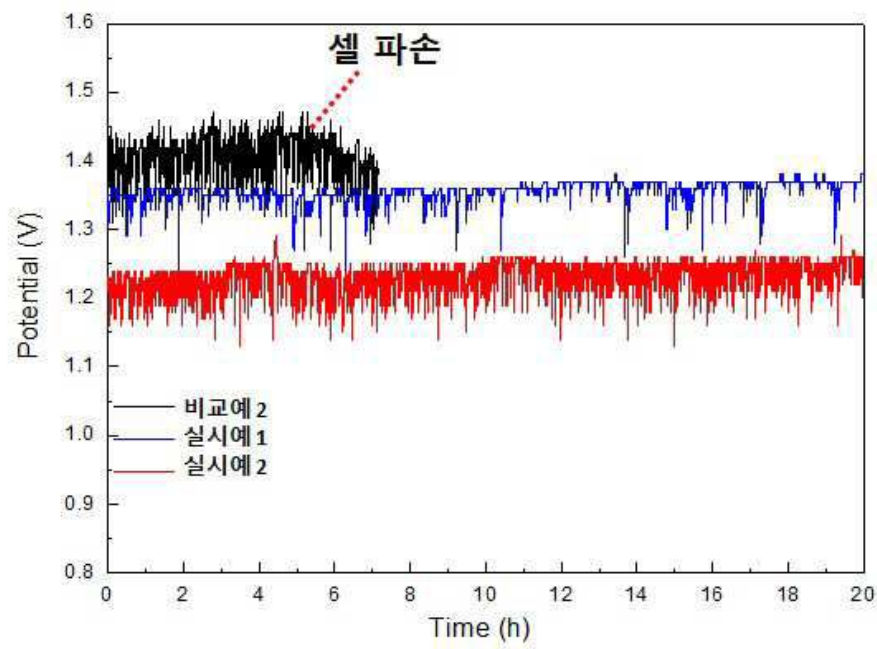
도면3a



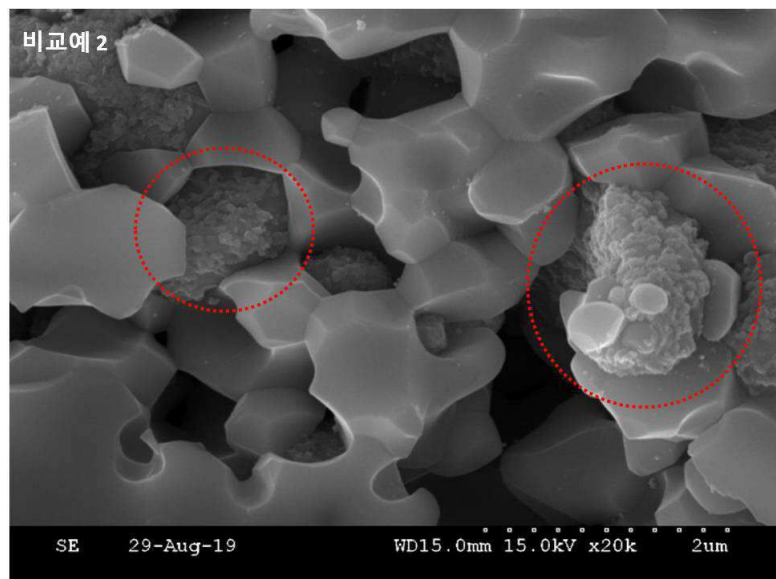
도면3b



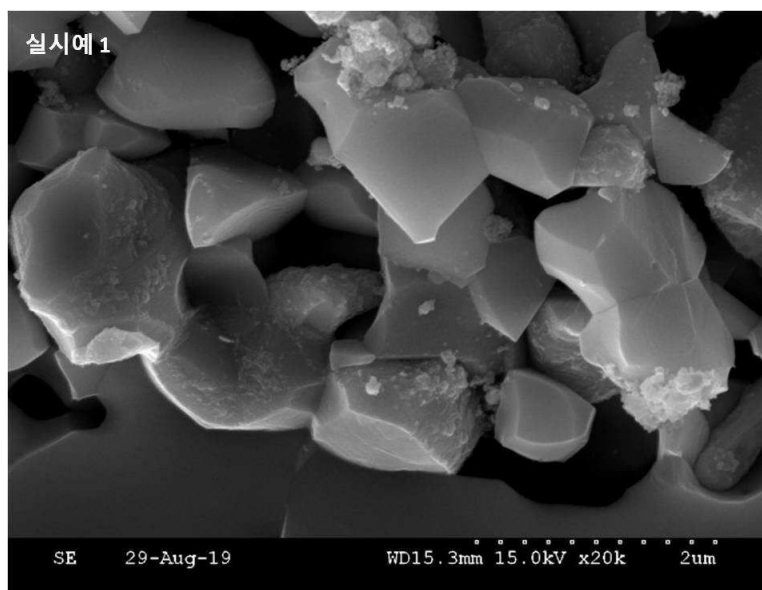
도면4



도면5a



도면5b



도면5c

