

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0096358 (43) 공개일자 2017년08월24일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 4/88 (2006.01) H01M 8/124 (2016.01) H01M 8/126 (2016.01) (52) CPC특허분류 H01M 4/8885 (2013.01) H01M 4/881 (2013.01) (21) 출원번호 10-2016-0017657 (22) 출원일자 2016년02월16일 심사청구일자 2016년02월16일		(71) 출원인 한밭대학교 산학협력단 대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동) (72) 발명자 김정현 대전광역시 서구 도안동로 177, 101동 404호 (74) 대리인 이한옥, 이성렬, 이성준

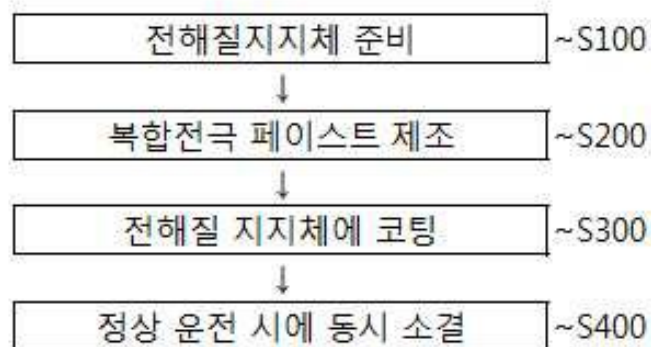
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 전해질지지체를 준비하는 단계, $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 와 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 의 혼합 분말을 포함하는 복합전극 페이스트를 제조하는 단계 및 복합전극 페이스트를 전해질 지지체에 스크린프린팅을 이용하여 코팅하는 단계를 포함하여 형성하고, 제조 완료된 연료전지를 750℃ 이상의 온도에서 정상 운전하여 정상 운전에 의해 상기 코팅된 복합전극 페이스트를 동시(in-situ) 소결하는 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 8/126 (2013.01)

H01M 2008/1293 (2013.01)

Y02E 60/525 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A1A1004163

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단(미래부)

연구사업명 신진교수연구지원사업(이공분야)

연구과제명 선택적 Ni 제거를 통한 다공성 구조 형성과 공간치환기술을 통한 신개념 고체산화물 연료
극 제작기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한밭대학교

연구기간 2015.05.01 ~ 2016.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

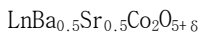
고체산화물 연료전지의 공기극을 제조방법에 있어서,

전해질지지체를 준비하는 단계;

하기 [화학식 1]의 조성을 가지는 이중층 페로브스카이트 공기극 분말 및 하기 [화학식 2]의 조성을 가지는 전해질 분말의 혼합 분말을 포함하는 복합전극 페이스트를 제조하는 단계; 및

상기 복합전극 페이스트를 상기 전해질 지지체에 스크린프린팅을 이용하여 코팅하는 단계를 포함하여 형성하고, 제조 완료된 연료전지를 750℃ 이상의 온도에서 정상 운전하여 정상 운전에 의해 상기 코팅된 복합전극 페이스트를 동시(in-situ) 소결하는 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 제조방법.

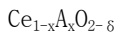
[화학식 1]



- Ln: Pr, Nd, Sm, Gd 중 하나의 원소

- $0 < \delta < 1$

[화학식 2]



- A: Gd, Sm 중 하나의 원소

- $0.1 \leq x \leq 0.2$, $0 < \delta < 1$

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 혼합 분말은 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 각각 1:1의 중량 퍼센트 비율로 혼합하여 제조하는 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 복합전극 페이스트를 제조하는 단계는,

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 제조하는 단계;

α -터피네올(α -terpineol) 및 PVB 바인더를 포함하는 수지용액을 준비하는 단계;

상기 혼합분말, 분산제 및 수지용액을 아세톤 용매에 혼합하고 볼 밀링하여 혼합분말 슬러리를 제조하는 단계; 및

상온에서 상기 혼합분말 슬러리의 아세톤을 제거하는 단계를 포함하는 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 분산제는 상기 혼합분말 대비 5wt% 이하를 첨가하는 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전해질지지체는 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 분말을 일축압축 성형을 실시한 후 1400℃의 온도에서 4시간 소결하여 제조하는 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 코팅하는 단계는 스크린 프린팅한 상기 복합전극 페이스트를 100℃ 이하의 온도의 오븐에서 건조하는 단계를 포함하는 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 제조방법.

청구항 7

상기 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 제조방법에 의해 제조되는 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극.

청구항 8

제7항에 따른 복합공기극을 포함하는 고체산화물 연료전지.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 연료전지는 금속 지지체형인 고체산화물 연료전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 분말과 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 분말의 혼합분말로 이루어지는 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재 연구되고 있는 세라믹 지지체형 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, 이하 SOFC)의 경우 고온의 작동환경의 특성상 재료의 전기전도도 및 촉매 특성이 우수한 결과를 보여주고 있지만 단전지와 결합되어 있는 금속재료를 사용하기 어려운 단점이 있다. 또한 제작비용의 증가, 열충격, 기계적 강도 및 소형/경량화에 많은 제약이 존재하고 있다.

[0003] 이러한 문제점을 해결하기 위해서 다양한 방법을 이용해서 SOFC 단전지 및 스택에 대한 연구가 진행 중이며 대

표적으로 금속지지체형의 SOFC(metal supported SOFC)가 그 대안으로 떠오르고 있다.

- [0004] 대표적인 금속지지체형의 SOFC의 경우 세라믹 지지체형 SOFC에 비해 두께를 줄일 수 있어 소형화 및 경량화에 유리하며 취성이 크고 고비용 재료인 세라믹에 비해서 고강도 저비용 재료인 금속으로 지지할 수 있기 때문에 기계적 강도, 열 특성 및 비용 면에서 유리하다.
- [0005] 하지만 다양한 장점이 있는 금속지지체형 SOFC의 경우 금속의 산화를 막기 위한 공정을 기반으로 제작되기 때문에 공기극을 산화분위기에서 제작할 수 없다. 따라서 공기극을 산화분위기가 아닌 환경에서 코팅시켜야 할 필요가 있다. 이를 위해서 기존에 사용하고 있는 $A' A'' B' B'' O_3$ 의 화학조성을 보이는 복합 페로브스카이트(complex perovskite)에 비해 동일한 온도 조건에서 우수한 전기화학특성을 보이는 공기극을 적용할 필요가 있다.
- [0006] 일반적으로 고체산화물 연료전지에 사용되는 공기극 물질의 경우 ABO_3 의 화학조성을 기본형으로 하는 페로브스카이트(simple perovskite)의 구조에 A 및 B-site에 다양한 종류의 원소를 치환한 $A' A'' B' B'' O_3$ 의 화학조성을 보이는 복합 페로브스카이트(complex perovskite)가 적용되고 있다. 특히 복합 페로브스카이트(complex perovskite)의 경우 A' , A'' , B' 및 B'' -site의 치환량에 따라서 다양한 물성을 보이는 페로브스카이트(perovskite) 산화물을 형성할 수 있는 것으로 보고하고 있으며, 이를 이용하여 중·저온형 고체산화물 연료전지 공기극의 물리적인 특성뿐만 아니라 전기화학적 특성을 개선하고 있다.
- [0007] 하지만 복합 페로브스카이트(complex perovskite)는 앞서 언급한 바와 같이 우수한 전기화학적 특성을 보이지만 다양한 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.
- [0008] $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ (Ln: Lanthanide)의 화학구조를 보이는 이중층 페로브스카이트(layered perovskite)는 기본적으로 산화물 내부 격자에 비어있는 자리가 많으므로 산소 원자들이 $[Ln-O]_x$ 면에서 부분적으로 제거되거나 완전하게 제거되어 있고 이러한 구조적인 특성으로 인해서 우수한 산소 이동도(oxygen mobility) 및 표면 키네틱스(surface kinetics)의 특성을 보이고 있다. 또한 특이하게 이중층 페로브스카이트(layered perovskite)는 격자에 자리하고 있는 산소 함량(δ)에 의해서 다양한 Co 산화수 분포, 상태 및 Co 이온반경을 보이는 것으로 알려져 있다.
- [0009] 일반적으로 고체산화물 연료전지의 공기극 물질에 있어서, 낮은 면적비저항은 연료전지의 효율 및 성능을 높일 수 있으므로 낮은 면적비저항을 갖는 물질 및 그 제조방법에 대한 노력은 계속적으로 요구되며, 초기 면적비저항 값 뿐만 아니라, 장기특성이 우수한 고체산화물 연료전지 공기극 물질의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 1. 한국공개특허번호 제10-2014-0026022호
(특허문헌 0002) 2. 한국공개특허번호 제10-2014-0108197호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 상기한 바와 같은 문제를 해결하기 위해 안출된 것으로, 우수한 면적비저항을 가지며 장기 특성이 우수한 면적비저항값을 제공하는 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극을 제공하는 데 그 목적이 있다.
- [0012] 또한 공기극을 따로 소결하지 않고 제조 완료된 연료전지를 750℃ 이상의 온도에서 정상 운전하여 정상 운전에 의해 동시(in-situ) 소결할 수 있는 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극의 제조방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 내용에 따른 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 제조방법은 전해질지지체를 준비하는 단계, 하기 [화학식 1]의 조성을 가지는 이중층 페로브스카이트 공기극 분말 및 하기 [화학식 2]의 조성을 가지는 전해질 분말의 혼합 분말을 포함하는 복합전극 페이스트를 제조하는 단계 및 상기 복합전극 페이스트를 상기 전해질 지지체에 스크린프린팅을 이용하여 코팅하는 단계를 포함하여 형성하고, 제조 완료된 연료전지를 750℃ 이상의 온도에서 정상 운전하여 정상 운전에 의해 상기 코팅된 복합전극 페이스트를 동시(in-situ) 소결할 수 있다.
- [0014] [화학식 1]
- [0015] $\text{LnBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$
- [0016] - Ln: Pr, Nd, Sm, Gd 중 하나의 원소
- [0017] - $0 < \delta < 1$
- [0018] [화학식 2]
- [0019] $\text{Ce}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_{2-\delta}$
- [0020] - A: Gd, Sm 중 하나의 원소
- [0021] - $0.1 \leq x \leq 0.2$, $0 < \delta < 1$
- [0022] 본 발명의 일 실시예로 상기 혼합 분말은 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 각각 1:1의 중량 퍼센트 비율로 혼합하여 제조할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예로 상기 복합전극 페이스트를 제조하는 단계는, 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 제조하는 단계, α -터피네올(α -terpineol) 및 PVB 바인더를 포함하는 수지용액을 준비하는 단계, 상기 혼합분말, 분산제 및 수지용액을 아세톤 용매에 혼합하고 볼 밀링하여 혼합분말 슬러리를 제조하는 단계; 및 상온에서 상기 혼합분말 슬러리의 아세톤을 제거하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예로 상기 분산제는 상기 혼합분말 대비 5wt% 이하를 첨가할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예로 상기 전해질지지체는 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 분말을 일축압축 성형을 실시한 후 1400℃의 온도에서 4시간 소결하여 제조할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예로 상기 코팅하는 단계는 스크린 프린팅한 상기 복합전극 페이스트를 100℃ 이하의 온도의 오븐에서 건조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0027] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 내용에 따른 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극은 상기 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 제조방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0028] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 내용에 따른 고체산화물 연료전지는 상기 복합공기극을 포함할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예로 상기 연료전지는 금속 지지체형일 수 있다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극의 제조방법은 공기극을 따로 소결하지 않고 제조 완료된 연료전지를 750℃ 이상의 온도에서 정상 운전하여 정상 운전에 의해 동시(in-situ) 소결할 수 있다.
- [0031] 본 발명에 따르면, 기존의 고체산화물 공기극보다 우수한 면적비저항값을 가지는 중·저온형 고체산화물 연료전지용 이중층 페로브스카이트 기반 복합공기극을 제조할 수 있는 효과가 있다.
- [0032] 상술한 본 발명의 효과들은 예시적으로 기재되었고, 이러한 효과들에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극의 제조 단계를 나타내는 흐름도이다.
- 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 복합전극 페이스트를 제조하는 단계를 나타내는 흐름도이다.
- 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 스크린 프린팅을 이용하여 코팅한 SBSCO:50 공기극의 미세구조의 Cross view를 나타낸 사진이다.
- 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 스크린 프린팅을 이용하여 코팅한 SBSCO:50 공기극의 미세구조의 Top view를 나타낸 사진이다.
- 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 SBSCO:50 복합전극의 650, 700 및 750℃에서 측정한 면적비저항(Area Specific Resistance, ASR) 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하, 첨부된 도를 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 기술적 내용을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 기술적내용의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 기술적 내용을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "및/또는"은 해당 열거된 항목 중 어느 하나 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다. 동일한 부호는 시종 동일한 요소를 의미한다. 나아가, 도에서의 다양한 요소와 영역은 개략적으로 그려진 것이다. 따라서, 본 발명의 기술적 내용은 첨부한 도에 그려진 상대적인 크기나 간격에 의해 제한되지 않는다.
- [0035] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극의 제조 단계를 나타내는 흐름도이다. 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 제조방법은 전해질 지지체 준비 단계(S100), 복합전극 페이스트 제조 단계(S200) 및 상기 복합전극 페이스트를 상기 전해질 지지체에 코팅하는 단계(S300)를 포함한다.
- [0036] 상기 전해질지지체 준비 단계(S100)는 상기 전해질지지체는 $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ 분말을 일축압축 성형을 실시한 후 1400℃의 온도에서 4시간 소결하여 준비하는 단계이다.
- [0037] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 복합전극 페이스트를 제조하는 단계를 나타내는 흐름도이다. 상기 복합전극 페이스트 제조 단계(S200)는 하기 [화학식 1]의 조성을 가지는 이중층 페로브스카이트 공기극 분말 및 하기 [화학식 2]의 조성을 가지는 전해질 분말의 혼합 분말을 포함하는 복합전극 페이스트를 제조하는 단계이다.
- [0038] [화학식 1]
- [0039] $LnBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$
- [0040] - Ln: Pr, Nd, Sm, Gd 중 하나의 원소
- [0041] - $0 < \delta < 1$
- [0042] [화학식 2]
- [0043] $Ce_{1-x}A_xO_{2-\delta}$
- [0044] - A: Gd, Sm 중 하나의 원소
- [0045] - $0.1 \leq x \leq 0.2$, $0 < \delta < 1$
- [0046] 특히, $SrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$ 와 $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ 의 혼합 분말을 포함하여 제조할 수 있으며, 상기 혼합 분말은 상기 $SrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$ 분말과 $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ 분말을 각각 1:1의 중량 퍼센트 비율로 혼합하여 제조할 수 있다. 상기 혼합 분말이 1:1의 중량 퍼센트 비율로 혼합되어 이루어짐으로써, 면적비저항이 낮은 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합 공기극 물질을 생성할 수 있다. 여기서 δ 의 범위는 $0 < \delta < 1$ 이다.

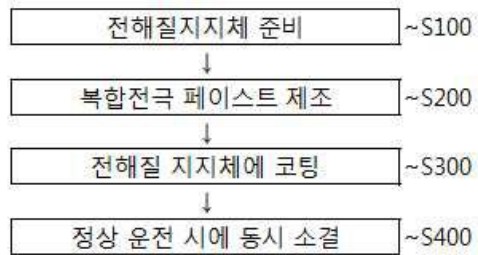
- [0047] 상기 복합전극 페이스트를 제조하는 단계(S200)는, 상기 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 분말과 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 분말을 혼합하여 혼합분말을 제조하는 단계(S210), α -터피네올(α -terpineol) 및 PVB 바인더를 포함하는 수지용액을 준비하는 단계(S220), 상기 혼합분말, 분산제 및 수지용액을 아세톤 용매에 혼합하고 볼 밀링하여 혼합분말 슬러리를 제조하는 단계(S230); 및 상온에서 상기 혼합분말 슬러리의 아세톤을 제거하는 단계(S240)를 포함할 수 있다. 상기 분산제는 상기 혼합분말 대비 5wt% 이하를 첨가할 수 있다.
- [0048] 상기 복합전극 페이스트를 상기 전해질 지지체에 코팅하는 단계(S300)는 상기 복합전극 페이스트를 상기 전해질 지지체에 스크린프린팅을 이용하여 코팅하는 단계이다. 상기 코팅하는 단계는 스크린 프린팅한 상기 복합전극 페이스트를 100℃ 이하의 온도의 오븐에서 건조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0049] 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극의 제조방법은 공기극을 따로 소결하지 않고 제조 완료된 연료전지를 750℃ 이상의 온도에서 정상 운전하여 정상 운전에 의해 동시(in-situ) 소결(S400)할 수 있다.
- [0050] 상기 정상 운전은 고체산화물 연료전지로부터 전기적 에너지를 얻기 위한 통상의 운전을 의미하는 것으로, 따로 소결하지 않은 공기극을 포함한 연료전지에 가스(연료가스 및 공기)가 공급되며 750℃ 이상의 정상 운전에 의해 소결되지 않은 공기극이 가열되면서 정상 운전과 동시에 소결될 수 있다.
- [0051] 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극은 상기 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극 제조방법에 의해 제조될 수 있다. 제조된 공기극은 따로 소결과정을 거치지 않고도 기존의 고체산화물 공기극보다 우수한 면적비저항값을 가지는 중·저온형 고체산화물 연료전지용 이중층 페로브스카이트 기반 복합공기극을 제조할 수 있다.
- [0052] 또한, 일정 열사이클 후 면적비저항값이 일정하게 유지되어 종래의 공기극이 갖는 최대 면적비저항값과 비교해서 낮은 면적비저항값을 확보할 수 있는 효과가 있다.
- [0053] 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지는 상기 복합공기극을 포함할 수 있으며, 상기 연료전지는 금속 지지체형일 수 있다. 금속지지체형 SOFC의 경우 금속의 산화를 막기 위한 공정을 기반으로 제작되기 때문에 공기극을 산화분위기에서 제작할 수 없어서 공기극을 산화분위기가 아닌 환경에서 코팅시켜야 할 필요가 있다. 이를 위해서 기존에 사용하고 있는 복합 페로브스카이트(complex perovskite)에 비해 동일한 온도 조건에서 우수한 전기화학 특성을 보이는 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 과 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 의 혼합 분말로 구성된 공기극을 적용하여, 따로 소결과정을 거치지 않고도 기존의 고체산화물 연료전지보다 우수한 성능의 연료전지를 제조할 수 있다.
- [0054] 이하, 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명 과정의 세부 사항을 설명하고자 한다.
- [0055] **1. 전해질 지지체 준비**
- [0056] 본 발명에 따른 복합공기극을 포함하는 반전지를 제작하기 위해 전해질로 이용되는 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 분말(Praxair Specialty Ceramics, 이하 CG091 분말)을 2.5 g 칭량한 후 소결한다. 이 경우 소결은 직경 22mm의 금속몰드를 이용하여 일축 압축 성형을 실시한 후 CG091 분말에 $2 \times 10^3 \text{ kg/m}^2$ 의 압력을 가한 후 1400℃에서 약 4시간 동안 소결하는 것이 바람직하다. 최종 소결된 전해질 지지체는 지름이 21mm이며 두께가 2mm인 원형상태의 소결체이다.
- [0057] **2. 복합전극 페이스트 제조**
- [0058] $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 의 A-site에 Sm과 Sr을 치환한 단일상의 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (SBSCO)와 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (CG091)을 동량비로 혼합한 복합전극(이하, SBSCO:50)을 이용하여 금속 지지체형 SOFC 적용될 수 있는 공기극을 형성한다.
- [0059] $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 분말과 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 분말을 각 2.5g 씩 혼합하여 혼합분말을 제조한다.
- [0060] 150 ml 날젠병에 지름 10mm인 지르코니아 볼 20개 투입하고, 복합공기극 5g에 분산제인 KD-1 또는 polyvinyl pyrrolidone을 복합공기극 대비 5wt% 이하를 추가로 투입한다.
- [0061] α -터피네올(α -terpineol) 및 PVB 바인더(BUTVAR)를 포함하는 수지용액을 준비하고, 상기 혼합분말, 분산제 및 수지용액을 아세톤 용매에 혼합하고 볼 밀링하여 혼합분말 슬러리를 제조한다. 이후 상온에서 상기 혼합분말 슬러리의 아세톤을 제거하여 복합전극 페이스트를 제조한다.
- [0062] **3. 전해질 지지체에 코팅**

- [0063] 이후 CG091 전해질 지지체에 상기 복합전극 페이스트를 스크린프린팅을 이용하여 코팅한다. 상기 코팅하는 단계는 스크린 프린팅한 상기 복합전극 페이스트를 100℃ 이하의 온도의 오븐에서 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0064] **4. 동시(in-situ) 소결**
- [0065] 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극은 따로 소결하지 않고 제조 완료된 연료전지를 750℃ 이상의 온도에서 정상 운전하여 정상 운전에 의해 동시(in-situ) 소결할 수 있다.
- [0066] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 스크린 프린팅을 이용하여 코팅한 SBSCO:50 공기극의 미세구조의 Cross view를 나타낸 사진이고, 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 스크린 프린팅을 이용하여 코팅한 SBSCO:50 공기극의 미세구조의 Top view를 나타낸 사진이다. 상대적으로 큰 파티클은 SBSCO를 나타내고 있으며 상대적으로 작은 구형입자는 CG091 파티클을 나타내고 있다. 즉, SBSCO파우더 사이의 공극을 CG091이 채우고 있으며 compact한 구조를 보여주고 있다.
- [0067] **5. 면적비저항(Area Specific Resistance, 이하 ASR) 측정**
- [0068] 본 발명에 따라 제조된 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극에 대해, ASR값을 구하기 위한 반전지 제작과 그 결과 및 지속적인 면적비저항값을 구하여, 이를 통해서 본 발명의 우수성을 확인하였다.
- [0069] ASR 측정은 최종 소결된 원형상태의 CCG091 소결체에 대칭으로 스크린 프린팅 방법을 이용하여 건조시킨 반전지를 이용하여 4-probe/2-electrode 방법을 이용하여 임피던스 결과를 획득한 후 임피던스의 실수축의 결과를 2로 나눈 결과를 ASR로 판단하였다.
- [0070] 도 5은 본 발명의 일실시예에 따른 SBSCO:50 복합전극의 650, 700 및 750℃에서 측정한 ASR 결과이다. 스크린 프린팅 후 열처리한 샘플을 sintered SBSCO:50, 스크린 프린팅 이후에 열처리 하지 않은 샘플을 in-situ SBSCO:50라고 표기하였다.
- [0071] **5-1. 650℃에서 측정한 ASR**
- [0072] in-situ SBSCO:50의 경우 650℃에서 측정한 ASR의 경우 초기에는 $0.0271\Omega\text{cm}^2$ 의 ASR 값을 보였으며 200시간이 증가한 후에는 $0.1084\Omega\text{cm}^2$ 의 저항값을 보여준다. 이후 지속적인 ASR의 증가를 보임. 따라서 in-situ 샘플의 경우 650℃에서는 효과적이지 않음을 확인하였다.
- [0073] **5-2. 700℃에서 측정한 ASR**
- [0074] in-situ SBSCO:50의 경우 700℃에서 $0.031\Omega\text{cm}^2$ 의 저항을 보인다. 동일한 온도조건에서 1000시간이 지난 후 ASR은 $0.138\Omega\text{cm}^2$ 의 결과를 보인다. 즉 1000시간의 시간이 경과 후 약 $0.107\Omega\text{cm}^2$ 의 저항이 증가하였다. 반면 1000℃에서 1시간 열처리한 SBSCO:50의 경우 초기의 ASR은 in-situ SBSCO:50과 동일한 $0.031\Omega\text{cm}^2$ 였으나 1000시간이 지난 후의 ASR은 $0.046\Omega\text{cm}^2$ 의 결과를 보인다. 즉 1000시간의 시간이 경과 후 약 $0.015\Omega\text{cm}^2$ 의 저항만 증가하여 따라서 in-situ 샘플의 경우 700℃에서는 효과적이지 않음을 확인하였다.
- [0075] **5-3. 750℃에서 측정한 ASR**
- [0076] in-situ SBSCO:50의 경우 750℃에서 측정할 경우 초기에는 $0.0140\Omega\text{cm}^2$ 의 ASR을 보였으며 500시간이 지난 후에는 $0.020\Omega\text{cm}^2$ 의 ASR 그리고 1000시간이 지난 후에는 $0.0236\Omega\text{cm}^2$ 의 ASR을 보여 주었다. 시간이 지속될 경우에도 ASR은 변화하지 않았다. 따라서 금속 지지체형 SOFC의 공기극으로 사용될 수 있는 in-situ 공기극의 운전은 최소한 750℃ 이상임을 알 수 있다.
- [0077] 위와 같이, 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 페로브스카이트 기반 복합공기극의 제조방법은 공기극을 따로 소결하지 않고 제조 완료된 연료전지를 750℃ 이상의 온도에서 정상 운전하여 정상 운전에 의해 동시(in-situ) 소결할 수 있으며, 기존의 고체산화물 공기극보다 우수한 면적비저항값을 가지는 중온저온형 고체산화물 연료전지용 이중층 페로브스카이트 기반 복합공기극을 제조할 수 있는 효과가 있다.
- [0078] 이상에서 설명한 본 발명의 기술적 내용이 전술한 실시예 및 첨부된 도에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 내용을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은, 본 발명의 기술적 내용이

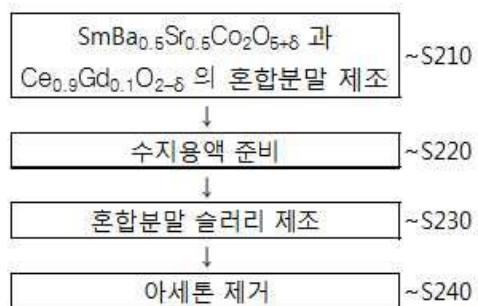
속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다.

도면

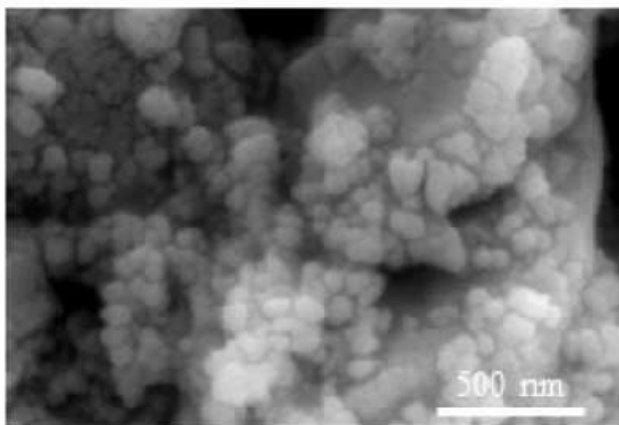
도면1



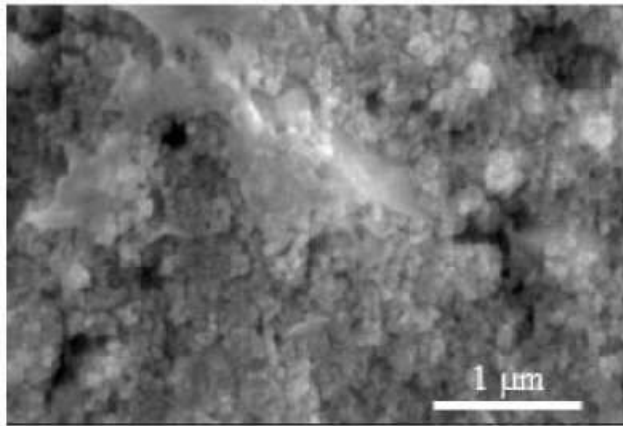
도면2



도면3



도면4



도면5

