



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0112010
(43) 공개일자 2017년10월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/90 (2006.01) H01M 4/88 (2006.01)
H01M 8/124 (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/9066 (2013.01)
H01M 4/8885 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0038432
(22) 출원일자 2016년03월30일
심사청구일자 2016년03월30일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
동의대학교 산학협력단
부산광역시 부산진구 엄광로 176(가야동)
(72) 발명자
김건태
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
권오훈
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
신지영
부산광역시 남구 분포로 111, 139동 1701호 (용호동, LG메트로시티)
(74) 대리인
전용준

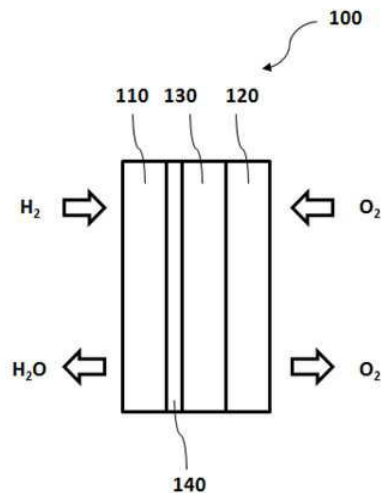
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재, 그를 포함하는 고체 산화물 연료전지, 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, 황 내성이 향상된 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재를 제공한다. 본 발명의 일실시예에 따른 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재는, 금속을 포함하는 제1 물질; 세라믹을 포함하는 제2 물질; 및 수분을 흡착하고, 상기 수분이 연료에 포함된 황과 반응함으로써 상기 제1 물질에 포함된 상기 금속이 상기 황과 반응하여 피독되는 것을 방지하는 제3 물질을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 2008/1293 (2013.01)

Y02E 60/525 (2013.01)

Y02P 70/56 (2015.11)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415137340

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 신재생에너지융합핵심기술개발(전력)

연구과제명 SOFC 스택 수명 연장(40000시간 이상)을 위한 열화 진단 및 억제 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국과학기술연구원

연구기간 2014.12.01 ~ 2016.01.31

명세서

청구범위

청구항 1

금속을 포함하는 제1 물질;

세라믹을 포함하는 제2 물질; 및

수분을 흡착하고, 상기 수분이 연료에 포함된 황과 반응함으로써 상기 제1 물질에 포함된 상기 금속이 상기 황과 반응하여 피독되는 것을 방지하는 제3 물질;

을 포함하는 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 제3 물질은 금속 산화물을 포함하는, 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 제3 물질은 BaZrO_3 , BaO , 및 $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$ (여기에서 x 는 0 초과 1 미만의 수) 중 적어도 어느 하나를 포함하는, 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 제3 물질은 상기 제1 물질과 상기 제2 물질 사이에 형성된 결정립계에 위치하는, 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 제1 물질은 니켈(Ni)을 포함하고,

상기 제2 물질은 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)를 포함하는, 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 연료에 포함된 황은 황화수소(H_2S)로서 제공되고, 상기 수분과 황은 반응하여 이산화황(SO_2) 기체를 형성함으로써 배출되는, 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재.

청구항 7

입방정 구조를 가지는 BaZrO_3 가 니켈과 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)의 결정립계 사이 사이에 랜덤하게 분포하는, 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항의 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재를 포함하여 이루어진 애노드;

상기 애노드를 마주보고 배치되는 캐소드; 및

상기 애노드와 캐소드 사이에 배치되는 전해질을 포함하는 고체 산화물 연료전지.

청구항 9

NiO 분말, YSZ 분말, 및 BaCO₃ 분말을 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계;

상기 혼합물을 성형하여 펠렛을 형성하는 단계;

상기 펠렛을 예비 소결하여 상기 탄소 분말과 상기 바인딩 분말을 연소시켜 다공성 구조체를 형성하는 단계; 및
상기 다공성 구조체를 동시 소결하여 니켈, YSZ, 및 BaZrO₃를 포함하는 애노드 소재를 형성하는 단계;를 포함하는, 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재의 제조 방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 혼합물을 형성하는 단계에서, 상기 탄소 분말은 그래파이트를 포함하고, 상기 바인딩 분말은 녹말을 포함하는, 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재의 제조 방법.

청구항 11

청구항 9에 있어서,

상기 애노드 소재를 형성하는 단계는, 1400℃ 내지 1600℃의 온도 범위로 1 시간 내지 5 시간 범위로 수행되는, 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재의 제조 방법.

청구항 12

청구항 9에 있어서,

상기 애노드 소재를 형성하는 단계는, 상기 다공성 구조체 상에 드롭 코팅(drop coating)을 이용하여 NiO-YSZ 애노드 기능성층을 형성하고, 상기 NiO-YSZ 애노드 기능성층 상에 드롭 코팅을 이용하여 YSZ 전해질 층을 형성한 후 동시 소결하여 구현되는, 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고체 산화물 연료전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 본 발명은 황 내성을 가지는 애노드 소재를 포함하는 고체 산화물 연료전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고체 산화물 연료전지(solid oxide fuel cell: SOFC)는 연료 가스의 화학적 에너지를 전기적 에너지로 직접 변환시키는 고효율의 환경친화적인 전기화학적 발전 기술이다. SOFC는 모든 구성요소가 고체로 이루어져 있기 때문에 다른 연료전지에 비해 구조가 간단하고, 소재가 상대적으로 저렴하며, 전해질의 손실 및 보충과 부식의 문제가 없다. 고체 산화물 연료전지는 상대적으로 불순물 함량이 높은 연료도 사용할 수 있고, 복합 발전 능력(hybrid power generation capability), 높은 효율 등과 같은 많은 장점을 지니고 있다. 게다가 연료를 수소로 개질할 필요 없이 탄화수소계 연료를 직접 사용할 수 있어 연료전지 시스템의 단순화와 제작비용 감소로 이어질 수 있다.

[0003] SOFC는 수소 또는 탄화수소와 같은 연료가 산화되는 애노드(anode 또는 연료극, 음극), 산소 기체가 산소 이온(O²⁻)으로 환원되는 캐소드(cathode 또는 공기극, 양극) 및 산소 이온이 전도되는 산소 이온 전도성 고체 전해질을 포함하며, 사용되는 소재의 종류에 따라 특별한 물성이 요구된다.

[0004] 애노드 전극으로서, 니켈계 물질을 주로 사용하고 있다. 니켈은 매우 우수한 변환 촉매이며 전기 화학적 촉매(electro-catalyst)로서 우수한 전자 전도성을 나타내어 수소의 전기화학적 산화에 도움을 주는 등 장점이

있다. 현재 주로 사용되고 있는 니켈-서멧(cermet)은 가격이 저렴하고 고온의 환원 분위기에서 안정한 장점이 있다. Ni-YSZ는 열팽창 계수가 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria-stabilized zirconia, YSZ)와 비슷하며 Ni-YSZ 계면에서 전하 이동 저항이 낮은 여러 장점으로 인해 가장 널리 연구되고 있다.

[0005] 그러나, 니켈-서멧은 탄화수소 계열 연료에 포함된 황(S)에 대해 저항성이 낮아 성능과 안정성이 저하되는 한계가 있다. 따라서, 황에 대한 내성을 가지는 애노드 물질이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2010-1117103호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 기술적 과제는 황 내성이 향상된 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 기술적 과제는 상기 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재로 구성된 애노드를 포함하는 고체 산화물 연료전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재는, 금속을 포함하는 제1 물질; 세라믹을 포함하는 제2 물질; 및 수분을 흡착하고, 상기 수분이 연료에 포함된 황과 반응함으로써 상기 제1 물질에 포함된 상기 금속이 상기 황과 반응하여 피독되는 것을 방지하는 제3 물질을 포함한다.

[0010] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 제3 물질은 금속 산화물을 포함할 수 있다.

[0011] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 제3 물질은 $BaZrO_3$, BaO , 및 $BaZr_{1-x}Y_xO_3$ (여기에서 x는 0 초과 1 미만의 수) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0012] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 제3 물질은 상기 제1 물질과 상기 제2 물질 사이에 형성된 결정립계에 위치할 수 있다.

[0013] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 제1 물질은 니켈(Ni)을 포함할 수 있다. 상기 제2 물질은 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)를 포함할 수 있다.

[0014] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 연료에 포함된 황은 황화수소(H_2S)로서 제공되고, 상기 수분과 황은 반응하여 이산화황(SO_2) 기체를 형성함으로써 배출될 수 있다.

[0015] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재는, 입방정 구조를 가지는 $BaZrO_3$ 가 니켈과 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)의 결정립계 사이 사이에 랜덤하게 분포한다.

[0016] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 고체 산화물 연료전지는, 상술한 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재를 포함하여 이루어진 애노드; 상기 애노드를 마주보고 배치되는 캐소드; 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 배치되는 전해질을 포함한다.

[0017] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재의 제조 방법은, NiO 분말, YSZ 분말, 및 $BaCO_3$ 분말을 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 상기 혼합물을 성형하여 펠렛을 형성하는 단계; 상기 펠렛을 예비 소결하여 상기 탄소 분말과 상기 바인딩 분말을 연소시켜 다공성 구조체를 형성하는 단계; 및 상기 다공성 구조체를 동시 소결하여 니켈, YSZ, 및 $BaZrO_3$ 를 포함하는 애노드 소재를 형성하는 단계;를 포함한다.

[0018] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 혼합물을 형성하는 단계에서, 상기 탄소 분말은 그래파이트를 포함할 수 있고, 상기 바인딩 분말은 녹말을 포함할 수 있다.

[0019] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 애노드 소재를 형성하는 단계는, 1400℃ 내지 1600℃의 온도 범위로 1 시간 내지 5 시간 범위로 수행될 수 있다.

[0020] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 애노드 소재를 형성하는 단계는, 상기 다공성 구조체 상에 드롭 코팅(drop coating)을 이용하여 NiO-YSZ 애노드 기능성층을 형성하고, 상기 NiO-YSZ 애노드 기능성층 상에 드롭 코팅을 이용하여 YSZ 전해질 층을 형성한 후 동시 소결하여 구현될 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명의 기술적 사상에 따른 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재는 수분 흡착성이 높은 물질인 BaZrO₃을 포함하여 구성함에 따라, 황화 수소 분위기에서 안정된 전류 밀도를 보이므로, 황에 대한 안정성이 높고, 산화-환원 안정성이 높은 효과를 제공할 수 있다.

[0022] 또한, 기존의 촉매 첨가방법인 함침법은 공정 단계가 복잡하고, Ni-YSZ 표면에 불규칙적인 구조를 가짐에 따라 전기화학적 활성 사이트를 막아 셀 성능 감소를 일으키는 한계가 있다. 그러나, 본 발명의 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재의 제조 방법은 NiO, YSZ 및 BaCO₃를 고온에서 동시 소결하고, 이에 따라 BaZrO₃가 NiO-YSZ 결정립계에 인서트로 형성되므로, 공정 단계를 축소 및 BaZrO₃의 규칙적인 배열을 구현할 수 있다. 이에 따라, 보다 안정된 전지 성능을 제공할 수 있고, 제조 비용을 감소시키는 효과를 제공할 수 있다.

[0023] 상술한 본 발명의 효과들은 예시적으로 기재되었고, 이러한 효과들에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 고체산화물 연료전지를 개략적으로 도시하는 도면이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재를 나타내는 개략도이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재의 제조 방법을 나타내는 흐름도이다.

도 4 및 도 5는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재의 X선 회절 패턴을 도시하는 그래프들이다.

도 6 및 도 7은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재의 투과전자 현미경 사진들이다.

도 8 및 도 9는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재에 대하여 고체 산화물 연료전지의 안정성을 측정한 결과를 도시한 그래프들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하 본 발명에 대하여 더 상세하게 설명한다. 이하 본 명세서 및 청구 범위에 사용된 용어나 단어를 해석하는데 있어서는, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 반드시 통상적이거나 사전적인 의미로만 한정해서 해석할 것이 아니며, 본 명세서에서 기재하는 바에 따라 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석하여야 한다는 것을 밝혀 둔다.

[0026] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 고체산화물 연료전지(100)를 개략적으로 도시하는 도면이다.

[0027] 도 1을 참조하면, 고체산화물 연료전지(100)는 애노드(110), 애노드(110)를 마주보고 배치되는 캐소드(120), 및 애노드(110)와 캐소드(120) 사이에 배치되는 산소 이온 전도성 고체 산화물인 전해질(electrolyte)(130)을 포함한다. 선택적으로(optionally), 애노드(110)와 전해질(130) 사이에 배치되는 버퍼층(140)을 더 포함할 수 있다.

[0028] 고체산화물 연료전지(100)의 전기화학반응은 하기 반응식에 나타낸 바와 같이, 캐소드(120)의 산소가스 O₂가 산소이온 O²⁻으로 변하는 양극반응과 애노드(110)의 연료(H₂ 또는 탄화수소)와 전해질을 통해 이동해 온 산소이온

이 반응하는 음극반응으로 이루어진다.

[0029]

<반응식>

[0030]

양극반응: $1/2 O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

[0031]

음극반응: $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$

[0032]

고체산화물 연료전지(100)의 캐소드(120)에서는 전극표면에 흡착된 산소가 해리 및 표면 확산을 거쳐 전해질(130), 캐소드(120), 기공(미도시)이 만나는 삼상계면(triple phase boundary)으로 이동하여 전자를 얻어 산소 이온으로 되고 생성된 산소이온은 전해질(130)을 통해 연료극인 애노드(110)로 이동하게 된다.

[0033]

고체산화물 연료전지(100)의 애노드(110)에서는 이동한 산소이온이 연료 내에 포함된 수소와 결합하여 물을 생성한다. 이때 수소는 전자를 배출하여 수소 이온(H^+)으로 변화하여 상기 산소이온과 결합한다. 배출된 전자는 배선(미도시)를 통하여 캐소드(120)로 이동하여 산소를 산소 이온으로 변화시킨다. 이러한 전자 이동을 통하여, 고체산화물 연료전지(100)는 전지 기능을 수행할 수 있다.

[0034]

본 발명의 기술적 사상은 고체산화물 연료전지(100)의 애노드(110)를 구성하는 소재에 관한 것이다. 애노드(110)를 구성하는 소재에 대하여는 하기에 상세하게 설명하기로 한다.

[0035]

캐소드(120)는 특별히 제한되지 않으며 공지된 캐소드를 사용할 수 있다. 캐소드(120)는, 예를 들어 Lanthanum-Strontium-Cobalt-Ferric Oxide (LSCF), 또는 LaSrFe-YSZ를 포함할 수 있고, 예를 들어 $La_{0.8}Sr_{0.2}Fe-YSZ$ 를 포함할 수 있다. 캐소드(120)는, 예를 들어 NBSCF50-GDC ($NdBa_{0.5}Sr_{0.8}Co_{1.8}Fe_{0.8}O_{5+\delta}-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$)를 포함할 수 있다.

[0036]

전해질(130)은 본 기술 분야에서 일반적으로 사용할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 전해질(130)은, 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(ScSZ) 등의 안정화 지르코니아계; 사마리아 도핑된 세리아(SDC), 가돌리니아 도핑된 세리아(GDC) 등과 같은 희토류 원소가 첨가된 세리아계; 기타 LSGM ((La, Sr)(Ga, Mg) O_3)계; 등을 포함할 수 있다. 또한, 전해질(130)은, 스트론튬 또는 마그네슘이 도핑된 란타넘 갈레이트(lanthanum gallate) 등을 포함할 수 있다. 예를 들어, 전해질(130)은, $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ 를 포함할 수 있다.

[0037]

버퍼층(140)은 애노드(110)와 전해질(130) 사이에 위치하여 원활한 접촉을 제공하는 기능을 수행할 수 있다. 버퍼층(140)은, 예를 들어 애노드(110)와 전해질(130)과의 결정 격자 뒤틀림을 완화하는 기능을 수행할 수 있다. 버퍼층(140)은, 예를 들어 LDC($La_{0.4}Ce_{0.6}O_{2-\delta}$)를 포함할 수 있다. 버퍼층(140)은 선택적인 구성요소로서 생략될 수 있다.

[0038]

고체산화물 연료전지(100)는 해당 기술 분야에서 각종 문헌에 공지되어 있는 통상적인 방법을 이용하여 제조할 수 있으므로, 여기서는 그에 대한 상세한 설명은 생략하기로 한다. 또한, 고체산화물 연료전지(100)는 원통형(tubular) 스택, 평관형(flat tubular) 스택, 평판형(planar type) 스택 등 다양한 구조에 적용될 수 있다.

[0039]

고체산화물 연료전지(100)는 단위 전지의 스택(stack) 형태일 수 있다. 예를 들어, 애노드(110), 캐소드(120), 및 전해질(130)로 구성되는 단위 전지(MEA, Membrane and Electrode Assembly)가 직렬로 적층되고 상기 단위 전지들 사이에 이들을 전기적으로 연결하는 분리판(separator)이 개재되어 단위 전지의 스택(stack)이 얻어질 수 있다.

[0041]

이하에서는, 애노드(110)를 구성하는 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재에 대하여 상세하게 설명하기로 한다.

[0042]

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재를 나타내는 개략도이다.

[0043]

도 2를 참조하면, 상기 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재는, 금속을 포함하는 제1 물질; 세라믹을 포함하는 제2 물질; 및 수분을 흡착하고, 상기 수분이 연료에 포함된 황과 반응함으로써 상기 제1 물질에 포함된 상기 금속이 상기 황과 반응하여 피독되는 것을 방지하는 제3 물질;을 포함한다.

[0044]

상기 제1 물질은, 예를 들어 전이 원소를 포함할 수 있고, 예를 들어 니켈을 포함할 수 있다.

- [0045] 상기 제2 물질은, 예를 들어 전이 원소 산화물을 포함할 수 있고, 예를 들어 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria-stabilized zirconia, 이하에서는 YSZ로 기재함)를 포함할 수 있다.
- [0046] 상기 제3 물질은, 예를 들어 금속 산화물을 포함할 수 있고, 예를 들어 알칼리토 금속과 전이 금속의 산화물을 포함할 수 있고, 예를 들어 $BaZrO_3$ (이하에서는 BZO로 기재함), BaO , 및 $BaZr_{1-x}Y_xO_3$ (여기에서 x 는 0 초과 1 미만의 수) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 이하에서는 상기 제3 물질이 BZO 인 경우에 대하여 예시적으로 설명하기로 한다.
- [0047] 상기 제3 물질은 상기 제1 물질과 상기 제2 물질 사이에 형성된 결정립계에 위치할 수 있다. 예를 들어, 상기 제3 물질로서 BZO는 입방정(cubic) 구조를 가질 수 있고, 상기 제1 물질인 니켈과 상기 제2 물질인 YSZ의 결정립계 사이 사이에 랜덤하게 분포할 수 있다. 그러나, 이러한 제3 물질의 위치는 예시적이며, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 제3 물질은 상기 제1 물질의 표면 상에 위치하거나, 상기 제2 물질의 표면 상에 위치할 수 있다.
- [0048] 참고로, 상기 니켈은 셀 제조 공정 중에는 공기 분위기이므로 니켈 산화물로 존재할 수 있고, 셀이 작동되는 환경에서는 수소 분위기이므로 상기 니켈 산화물이 니켈로 환원될 수 있다.
- [0049] 상기 제3 물질은 하기와 같은 방식으로 연료에 포함된 황을 제거할 수 있다. 도 2에 도시된 바와 같이, 연료에 포함된 황은 예를 들어 황화수소(H_2S)로서 제공될 수 있다. 상기 황화수소의 황은 수소에 비하여 높은 산화 경향을 나타내는 니켈과 화학적으로 결합하여 니켈 황화물을 형성하거나, 또는 니켈의 표면에 흡착될 수 있다. 상기 니켈 황화물의 형성은, 애노드로서 사용되기 위한 니켈의 금속적 특성을 감소시키므로, 이러한 니켈과 황의 화학적 결합을 황 피독(sulfur poisoning)으로 지칭하기도 한다. 반면, 상기 제3 물질인 BZO는 수분(H_2O)을 흡착한다. 상기 수분은, 상술한 바와 같이, 음극 반응에서 형성되어 제공될 수 있다. 상기 수분에 포함된 산소는 상기 황과 결합하여 이산화황(SO_2)을 형성하고, 상기 이산화황은 기체로 배출될 수 있다. 따라서, 이러한 이산화황의 형성에 따라 니켈과 황의 반응을 감소 또는 억제할 수 있고, 이에 따라 황 피독을 최소화할 수 있다.
- [0051] 이하에서는, 상술한 애노드(110)를 구성하는 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재의 제조 방법에 대하여 상세하게 설명하기로 한다.
- [0052] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재의 제조 방법을 나타내는 흐름도이다.
- [0053] 도 3을 참조하면, 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재의 제조 방법(S100)은, NiO 분말, YSZ 분말, $BaCO_3$ 분말, 탄소 분말, 바인딩 분말을 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계(S110); 상기 혼합물을 성형하여 펠렛을 형성하는 단계(S120); 상기 펠렛을 예비 소결하여 상기 탄소 분말과 상기 바인딩 분말을 연소시켜 다공성 구조체를 형성하는 단계(S130); 및 상기 다공성 구조체를 동시 소결하여 니켈, YSZ, 및 $BaZrO_3$ 를 포함하는 애노드 소재를 형성하는 단계(S140);를 포함한다.
- [0054] 상기 혼합물을 형성하는 단계(S110)에서, 상기 탄소 분말은, 예를 들어 그래파이트를 포함할 수 있고, 상기 바인딩 분말은, 예를 들어 녹말, 예를 들어 옥수수 녹말을 포함할 수 있다. 상기 바인딩 물질은 상기 NiO 분말, YSZ 분말, 및 $BaCO_3$ 분말을 바인딩하는 물질을 포함할 수 있다. 상기 탄소 물질은 예비 소결 공정에서 상기 바인딩 물질과 함께 연소되어, 다공성 구조체를 형성시킬 수 있다.
- [0055] 상기 혼합물을 형성하는 단계(S110)에서, 상기 혼합물은 입자 미세화 및 혼합 균일성 향상을 위하여 아세톤과 혼합된 상태에서 약 1 시간 내지 24 시간 동안 볼 밀링될 수 있다.
- [0056] 상기 혼합물은 다양한 분율로서 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 NiO 분말은 16.5 g, 상기 YSZ 분말은 13.5 g, 상기 $BaCO_3$ 분말은 1.5 g, 상기 바인딩 분말로서 녹말은 3.3 g, 상기 탄소 분말로서 그래파이트는 2.1 g으로 혼합될 수 있다.
- [0057] 상기 다공성 구조체를 형성하는 단계(S130)는, 예를 들어 약 700℃ 내지 약 900℃의 온도 범위로 약 1 시간 내지 약 6 시간 범위 동안, 예를 들어 약 800℃에서 약 4시간 동안 수행될 수 있다.
- [0058] 상기 애노드 소재를 형성하는 단계(S140)는, 예를 들어 약 1400℃ 내지 약 1600℃의 온도 범위로 약 1 시간 내

지 약 5 시간 범위 동안, 예를 들어 약 1500℃에서 약 4시간 동안 수행될 수 있다.

- [0059] 상기 애노드 소재를 형성하는 단계(S140)는 하기와 같은 방법으로 구현될 수 있다. 예시적으로, 예비 소결하여 형성된 다공성 구조체(예를 들어, 펠렛) 상에 드롭 코팅(drop coating)을 이용하여 NiO-YSZ 애노드 기능성층을 형성하고, 상기 NiO-YSZ 애노드 기능성층 상에 드롭 코팅을 이용하여 YSZ 전해질 층을 형성한다. 이어서, 상술한 온도와 시간 동안, 예를 들어 약 1500℃에서 약 4시간 동안 동시 소결한다. 이에 따라, NiO-YSZ 에 BaZrO₃가 형성된다.
- [0060] 이어서, 상기 소결에 의하여 형성된 상기 애노드 소재 상에 LDC 버퍼층 물질과 LSCF 캐소드 물질을 슬러리 형태로 스크린 프린팅 방법을 이용하여 상기 YSZ 전해질 상에 형성하고, 이어서 예를 들어 약 800℃ 내지 약 1100℃의 온도 범위로 약 1 시간 내지 약 5 시간 범위 동안, 예를 들어 약 950℃에서 약 4시간 동안 소결하여 고체 산화물 연료 전지셀을 제조할 수 있다. 상기 LDC 버퍼층은 캐소드와 전해질의 화학 반응을 방지하는 기능을 수행할 수 있다.
- [0061] 기존의 촉매 첨가방법인 함침법(infiltration)은 공정 단계가 복잡하고, Ni-YSZ 표면에 불규칙적인 구조를 가짐에 따라 전기화학적 활성 사이트를 막아 셀 성능 감소를 일으키는 한계가 있다. 그러나, 본 발명의 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재의 제조 방법은 NiO, YSZ 및 BaCO₃를 고온에서 동시 소결하고, 이에 따라 BaZrO₃가 NiO-YSZ 결정립계에 인식추(in-situ)로 형성되므로, 공정 단계를 축소 및 BaZrO₃의 규칙적인 배열을 구현할 수 있다. 이에 따라, 보다 안정된 전지 성능을 제공할 수 있고, 제조 비용을 감소시키는 효과를 제공할 수 있다.
- [0063] 도 4 및 도 5는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재의 X선 회절 패턴을 도시하는 그래프들이다. 본 X선 회절은 일본 Rigaku사의 회절 장치를 써서 Cu K α 복사의 분말 분산법으로 측정하였다.
- [0064] 도 4는 전지 셀을 만든 후의 X선 회절 패턴을 나타내고, 도 5는 전지 셀을 황 분위기에서 테스트한 후의 X선 회절 패턴을 나타낸다.
- [0065] 도 4 및 도 5를 참조하면, BaZrO₃에 해당되는 X-선 패턴이 발견되므로, 애노드 소재 내에 BaZrO₃이 존재함으로 확인하였다. 또한, 도 5에 도시된 바와 같이, 황 피독 후에도 BaZrO₃상이 안정하다는 것을 확인하였다.
- [0066] 도 6 및 도 7은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재의 투과전자 현미경 사진들이다.
- [0067] 도 6을 참조하면, TEM-EDS 결과로서, 애노드 소재 내에 존재하는 BaZrO₃이 하나의 결정을 형성하는 것을 확인하였다.
- [0068] 도 7을 참조하면, 명시야 고 해상도 TEM 결과로서, 격자 구조의 분석 결과 애노드 소재 내에 BaZrO₃이 존재함을 확인하였다.
- [0069] 도 8 및 도 9는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재에 대하여 고체 산화물 연료전지의 안정성을 측정한 결과를 도시한 그래프들이다. 도 8 및 도 9는 700℃에서 일정 시간 동안 600 mV의 일정한 전압을 가했을 때의 전류 밀도 변화를 측정한 결과이다.
- [0070] 도 8는 종래의 Ni-YSZ 전지 셀에 대한 결과이고, 도 9는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재를 포함하는 전지 셀에 대한 결과이다.
- [0071] 도 8을 참조하면, 종래의 Ni-YSZ 전지 셀은 황화수소(H₂S) 100 ppm 분위기에서 전류 밀도 거동에 심각한 교란이 생기는 등 불안정성을 나타낸다. 이는 니켈의 황 피독에 의한 것으로 분석된다.
- [0072] 도 9를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재를 포함하는 전지 셀은 황화수소(H₂S) 100 ppm 분위기에서도 안정된 전류 밀도를 나타냄을 알 수 있다.
- [0073] 따라서, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재는 황화 수소 분위기에서 안정된 전류 밀도를 보이므로, 황에 대한 안정성이 높고, 산화-환원 안정성이 높음을 알 수 있다. 그러므로, 황에 대한 안정성이 낮고 산화-환원 안정성이 낮은 종래의 Ni-YSZ에 비하여, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 고체 산

화물 연료전지용 애노드 소재는 우수한 효과를 제공할 수 있다.

[0075] 상술한 바와 같은 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재는 고체 산화물 연료전지에 적용하는 것에 대하여 설명하였으나, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재가 금속 공기 전지 또는 수전해 셀 과 같은 전극을 사용하는 구조체에 적용하는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.

[0077] 전술한 바와 같이 특정 내용과 일부 실시예를 들어 본 발명을 설명하였으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 구체적인 예로써 제시한 설명일 뿐임을 밝혀 둔다. 본 발명은 전술한 실시 형태들로만 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 실시 형태에 대하여 다양한 수정 및 변형을 할 수 있고, 이러한 수정 및 변형도 본 발명의 기술 사상 속에서 망라하고 있다.

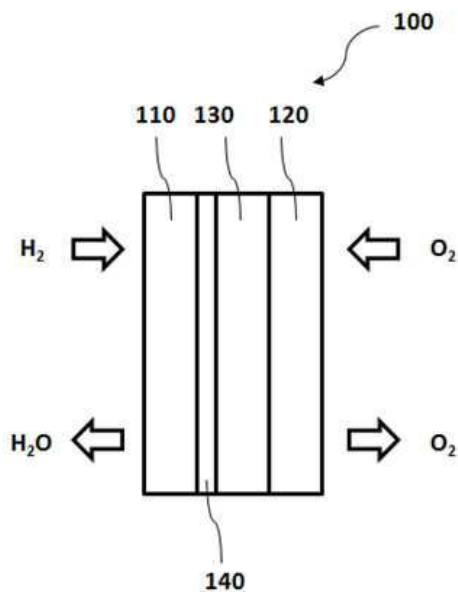
[0078] 따라서 앞에서 설명한 실시 형태들과 후술하는 특허 청구의 범위는 물론, 이 특허 청구 범위의 모든 균등물이나 등가인 변경 실시 형태들도 본 발명 기술 사상의 범주에 속한다.

부호의 설명

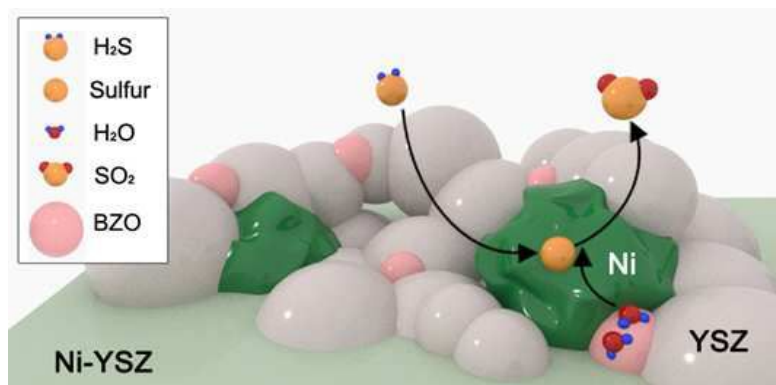
[0079] 100: 고체산화물 연료전지, 110: 애노드,
120: 캐소드, 130: 전해질, 140: 버퍼층

도면

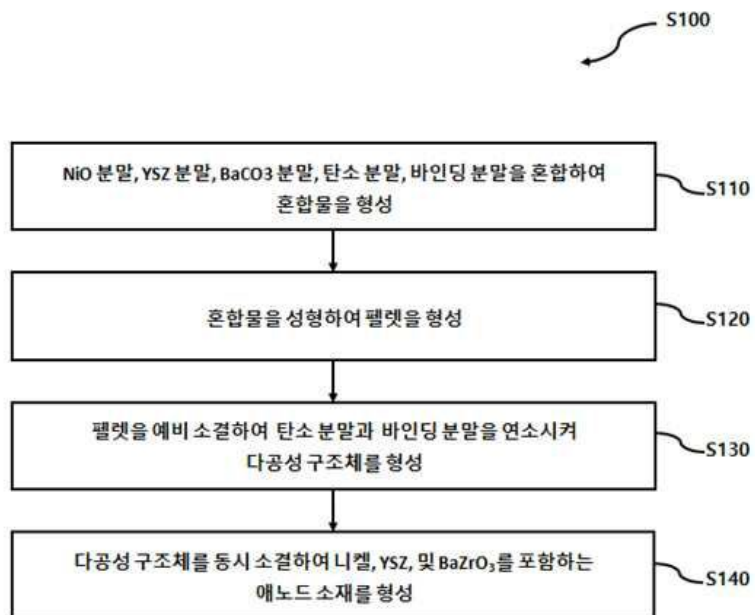
도면1



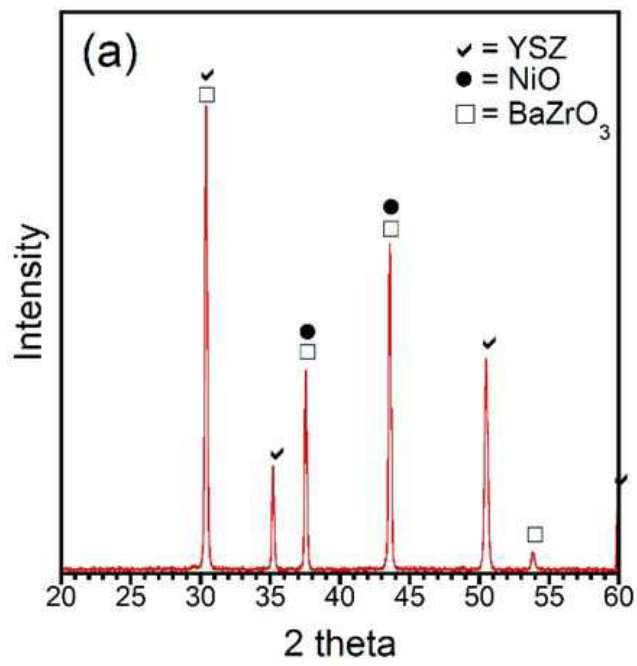
도면2



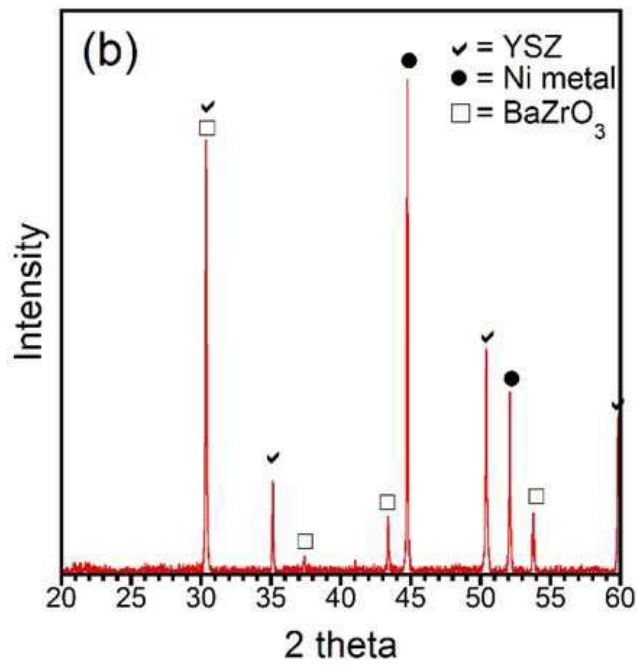
도면3



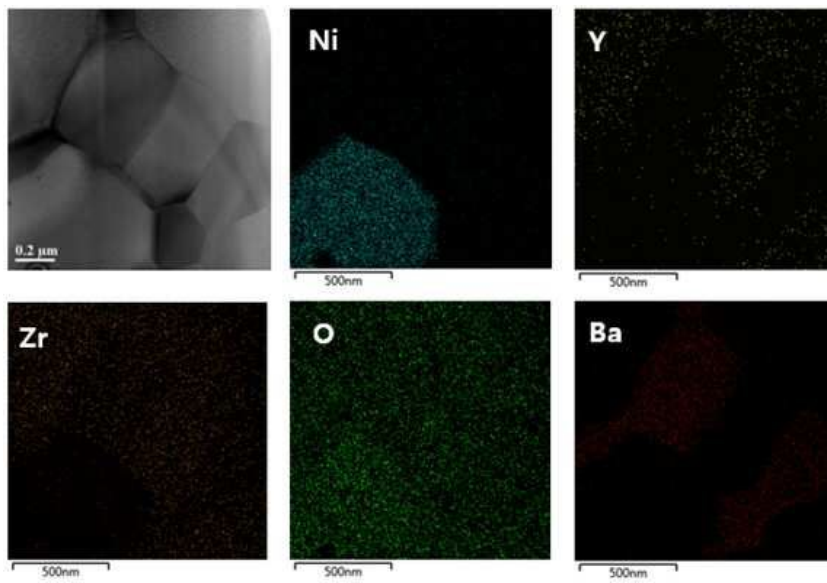
도면4



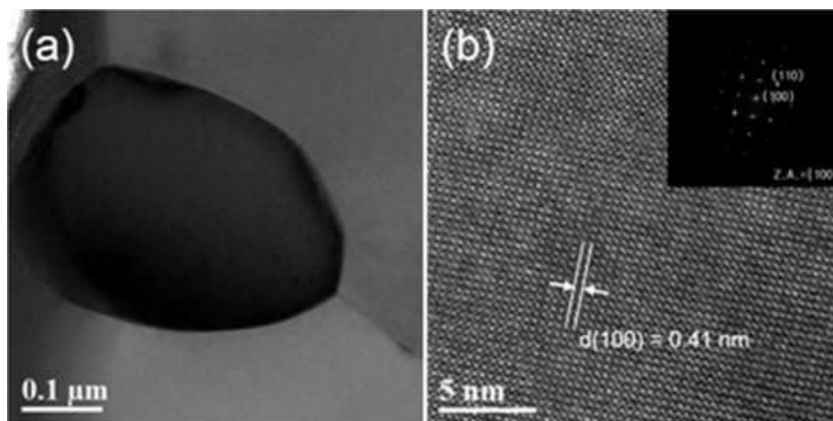
도면5



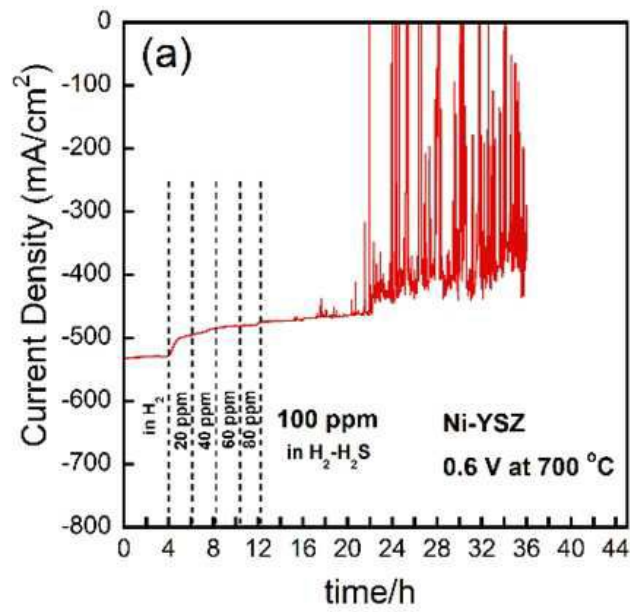
도면6



도면7



도면8



도면9

