



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월30일  
(11) 등록번호 10-1803203  
(24) 등록일자 2017년11월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/88 (2006.01) H01M 4/86 (2006.01)  
H01M 4/90 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 4/8885 (2013.01)  
H01M 4/8657 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2016-0102465  
(22) 출원일자 2016년08월11일  
심사청구일자 2016년08월11일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020130042869 A\*  
J.H.Kim et al., "The catalytic effect of ...  
in high temperature solid oxide fuel cells  
" International. Journal of Hydrogen Energy,  
2012, vol137, pp.14511-14517.\*  
KR1020130040640 A  
JP2005050759 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
한밭대학교 산학협력단  
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)  
(72) 발명자  
김정현  
[Redacted]  
박대수  
[Redacted]  
(74) 대리인  
이한욱, 이성렬, 이성준

전체 청구항 수 : 총 11 항

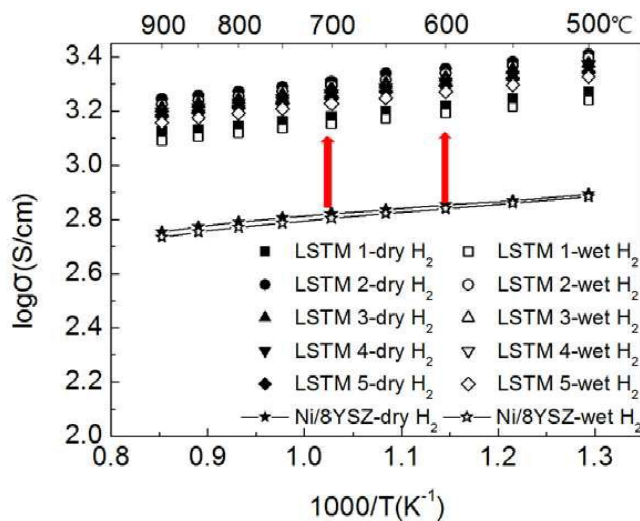
심사관 : 장정아

(54) 발명의 명칭 고체산화물 연료전지 연료극의 표면처리를 통한 고전도성 연료극 제조방법 및 이의 방법으로 제조된 연료극

(57) 요약

본 발명은 다공성 구조를 갖는 고체산화물 연료전지용 연료극 및 그 제조방법에 관한 것으로, NiO/8YSZ 연료극에서 NiO를 환원시켜 Ni/8YSZ 연료극을 제조하는 단계와, 상기 Ni/8YSZ 연료극에 표면처리를 수행하여 Ni이 제거된 다공성 구조체의 연료극을 제조하는 단계와, 상기 다공성 구조체의 연료극에 하기 화학식:  $(La_{1-x}Sr_x)(Ti_{1-y}Mn_y)O_3$  (여기서,  $0.5 \leq x \leq 0.7$ ,  $0.1 \leq y \leq 0.3$  임)로 나타나는 페로브스카이트 구조를 갖는 촉매 물질이 용해된 용액에 함침하는 단계를 포함할 수 있다.

대표도 - 도4b



(52) CPC특허분류

*H01M 4/885* (2013.01)

*H01M 4/905* (2013.01)

*Y02E 60/521* (2013.01)

송선웅

(72) 발명자

진상범

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711036343

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단(미래부)

연구사업명 개인연구지원

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

기여율 1/1

주관기관 한밭대학교

연구기간 2016.05.01 ~ 2017.04.30

공지예외적용 : 있음

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

NiO/8YSZ의 연료극을 환원시키는 단계;

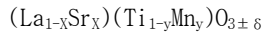
환원된 상기 연료극을 표면처리하여 다공성 구조체의 연료극을 제조하는 단계;

상기 다공성 구조체의 연료극을 하기 화학식 1로 나타나는 페로브스카이트 구조를 갖는 촉매 물질이 용해된 용액에 함침시키는 단계;

상기 촉매 물질이 함침된 다공성 구조체를 건조하는 단계;

상기 촉매 물질이 2 wt% 내지 6 wt% 함유된 다공성 구조체를 500℃ 초과 900℃ 이하의 온도에서 소결하는 단계;로 이루어진 고체산화물 연료전지 연료극의 표면처리를 통한 고전도성 연료극 제조방법.

[화학식 1]



(여기서,  $0.5 \leq x \leq 0.7$ ,  $0.1 \leq y \leq 0.3$  이고,  $\delta$ 는 산소과잉분 또는 산소부족분을 나타낸다.)

**청구항 2**

제 1항에 있어서,

상기 연료극을 환원시키는 단계는, NiO가 환원되는 것에 특징이 있는 고체산화물 연료전지 연료극의 표면처리를 통한 고전도성 연료극 제조방법.

**청구항 3**

제 1항에 있어서,

상기 표면처리로 Ni이 제거된 다공성 구조체의 연료극인 것에 특징이 있는 고체산화물 연료전지 연료극의 표면처리를 통한 고전도성 연료극 제조방법.

**청구항 4**

제 1항에 있어서,

상기 촉매 물질은,  $La_{0.4}Sr_{0.6}Ti_{0.8}Mn_{0.2}O_3$ 인 다공성 구조를 갖는 고체산화물 연료전지 연료극의 표면처리를 통한 고전도성 연료극 제조방법.

**청구항 5**

제 1항에 있어서,

상기 촉매 물질이 용해된 용액은, 정제된 초순수 물(Deionized Water, DI Water)인 것에 특징이 있는 고체산화물 연료전지 연료극의 표면처리를 통한 고전도성 연료극 제조방법.

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

제 1항에 있어서,

상기 촉매물질이 연료전지용 연료극에 함유되도록, 함침시키는 단계 및 건조하는 단계를 반복하는 것에 특징이

있는 고체산화물 연료전지 연료극의 표면처리를 통한 고전도성 연료극 제조방법.

**청구항 8**

제 1항에 있어서,

상기 환원시키는 단계는, NiO/8YSZ 연료극을 H<sub>2</sub>분위기에서 환원 열처리하는 것에 특징이 있는 고체산화물 연료전지 연료극의 표면처리를 통한 고전도성 연료극 제조방법.

**청구항 9**

제 1항에 있어서,

상기 다공성 구조체의 연료극을 제조하는 단계는, 산성용액을 접촉시켜 Ni를 제거하는 것에 특징이 있는 고체산화물 연료전지 연료극의 표면처리를 통한 고전도성 연료극 제조방법.

**청구항 10**

제 9항에 있어서,

상기 산성용액은, HNO<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 혼합되어 있는 것에 특징이 있는 고체산화물 연료전지 연료극의 표면처리를 통한 고전도성 연료극 제조방법.

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

제 1항 내지 제 5항, 및 제 7항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 따른 제조방법으로 제조된 고체산화물 연료전지 연료극의 표면처리를 통한 고전도성 연료극.

**청구항 13**

제 12항에 있어서,

상기 고체산화물 연료전지용 연료극은, 900 °C에서 1.55\*10<sup>3</sup> S/cm 이상의 전기전도도를 갖는 고체산화물 연료전지 연료극의 표면처리를 통한 고전도성 연료극.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 연료극을 표면처리하여 다공성 구조체를 형성하고 촉매물질을 함침하여 전기전도도가 향상된 다공성 구조를 갖는 연료전지용 연료극 및 그 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 연료전지는 산소 및 수소의 화학에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 시스템으로 에너지 변환 효율이 높고 오염물질 및 이산화탄소 배출이 적으며, 무제한의 연료 공급이 가능하다는 장점이 있다. 이러한 연료전지는 사용되는 전해질의 종류에 따라 크게 알칼리형(AFC, Alkaline Fuel Cell), 인산형(PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cell), 용융탄산염(MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell), 고체산화물(SOFC, Solid Oxide Fuel Cell) 및 고분자(PEMFC, Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) 연료전지로 분류된다.

[0004] 현재 고체산화물 연료전지는 수소 이외에도 연소가 가능한 모든 연료를 사용할 수 있어 연료전지 중 에너지 효율이 가장 좋다고 알려져 있다. 또한, 모든 구성요소가 고체이기 때문에 다른 연료전지에 비하여 구조가 간단하고 전해질의 열화나 손실 및 부식 문제가 없으며, 귀금속 촉매를 사용하지 않고 직접 내부 개질을 통해 연료공

급이 가능하고, 배출되는 가스가 고온이기 때문에 이를 이용한 열복합 발전이 가능하다는 장점도 있어 21세기 초 상업화를 목표로 미국, 일본, 독일 등 선진국을 중심으로 활발히 연구가 진행되고 있다.

[0005] 한편, 종래의 연료극(anode) 제조방법은 초기분말을 산화니켈/이트리아 안정화 지르코니아(NiO/YSZ)의 세라믹 분말을 중량%를 기준으로 약 40 : 60 정도로 혼합하고, 약 1450 °C에서 소결하여 기판을 제조하며, 연료극에 원활한 연료를 공급하기 위해 다공성을 가져야하기 때문에 기공을 만들기 위한 카본전구체나 기타 첨가제를 사용하여 기공을 제어한다. 예를 들면, 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 분말, 산화니켈(NiO) 분말, 활성탄 또는 카본블랙 및 각종 첨가제를 혼합하여 성형한 다음 소결하는 방식이 있다.

[0006] 그러나 니켈을 포함한 연료극 재료들은 수소를 연료로 사용하였을 경우에는 우수한 전기적 촉매특성을 보이지만, 수소 대신에 천연가스와 탄화수소계 연료를 사용하였을 경우 탄소침적이 발생하여 내구성 및 장기적 성능에 문제가 발생하거나 황이 함유된 가스를 이용하는 환경에서는 황피독에 의해 활성저하가 일어나는 문제점이 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 1. 등록특허 제10-0622711호(2006.09.04.등록) : 상호침투형 복합구조를 가지는 고체산화물 연료전지의 연료극 및 이의 제조방법

(특허문헌 0002) 2. 등록특허 제10-0858423호(2008.09.08.등록) : 고체산화물 연료전지의 연료극 및 전해질 제조방법

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 다공성 구조를 가지면서 우수한 전기적 특성을 가진 다공성 구조를 갖는 연료전지용 연료극을 제공하고자 한다.

[0009] 특히, 다공성 구조의 연료전지용 연료극에 페로브스카이트 산화물 촉매를 적용하여 화학적 안정성을 확보하고자 한다.

[0010] 또한, 본 발명은 NiO/8YSZ 연료극을 환원시킴으로써 얻어지는 Ni을 제거하고, 페로브스카이트 구조를 갖는 촉매 물질이 포함된 용액에 함침하여 높은 전기 전도도를 가진 다공성 구조를 갖는 연료전지용 연료극의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0011] 본 발명의 실시예들의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

#### 과제의 해결 수단

[0012] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 고체산화물 연료전지용 연료극의 제조방법은 NiO/8YSZ 연료극에서 NiO를 환원시켜 Ni/8YSZ 연료극을 제조하는 단계와, 상기 Ni/8YSZ 연료극을 표면처리하여 Ni이 제거된 다공성 구조체의 연료극을 제조하는 단계 및 상기 다공성 구조체의 연료극에 아래의 화학식 1로 나타나는 페로브스카이트 구조를 갖는 촉매 물질이 용해된 용액에 함침하는 단계를 포함한다.

[0013] [화학식 1]  $(La_{1-x}Sr_x)(Ti_{1-y}Mn_y)O_3$  (여기서,  $0.5 \leq x \leq 0.7$ ,  $0.1 \leq y \leq 0.3$  임)

[0014] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 촉매 물질은  $La_{0.4}Sr_{0.6}Ti_{0.8}Mn_{0.2}O_3$ 일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 촉매 물질이 용해된 용액에 함침하는 단계는, 상기 촉매 물질이 연료극에 2 wt% 내지 6 wt% 함유되도록, 함침 및 건조 공정을 반복하여 수행되는 다공성 구조를 갖는 연료전지용 연료극의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0016] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 Ni/8YSZ 연료극 제조 단계는, 상기 NiO/8YSZ 연료극을 H<sub>2</sub>분위기에서

환원 열처리하여 Ni/8YSZ를 제조할 수 있다.

- [0017] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 다공성 구조체 연료극 제조 단계는, 상기 Ni/8YSZ 표면에 산성용액을 접촉시켜 Ni를 제거할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 산성용액은 HNO<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 1:1의 부피비로 혼합하는 다공성 구조를 갖는 연료전지용 연료극의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0019] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 다공성 구조를 갖는 연료전지용 연료극은 상기의 제조방법으로 제조될 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 다공성 구조를 갖는 연료전지용 연료극은 900℃에서 1.55\*10<sup>3</sup> S/cm 이상의 전기전도도를 가질 수 있다.

**발명의 효과**

- [0021] 본 발명은 NiO를 환원시켜 얻어지는 Ni를 제거하여, 연료극을 다공성 구조로 형성시킴으로써, 수소 및 산소 등의 반응 물질과 전해질, 연료극이 동시에 만나는 접점인 삼상계면(triple phase boundary)을 최대한 확보하여 전기적 특성이 향상된 다공성 구조를 갖는 연료전지용 연료극 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0022] 또한, 본 발명은 Ni이 제거된 연료극에 촉매 물질을 함침하여 높은 전기 전도도를 가진 다공성 구조를 갖는 연료전지용 연료극 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0024] 도 1은 본 발명의 실시예에 따라 고체산화물 연료전지용 연료극을 제조하는 과정을 나타낸 단계별 흐름도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 고체산화물 연료전지용 연료극 및 페로브스카이트 산화물 촉매를 나타낸 사진이다.
- 도 3은 Ni을 제거하지 않고 페로브스카이트 구조를 갖는 촉매를 함침하는 제조과정과 본 발명의 실시예에 따라 Ni을 제거하고 페로브스카이트 구조를 갖는 촉매를 함침하는 고체산화물 연료전지용 연료극의 제조과정을 비교하여 나타낸 도면이다.
- 도 4a는 Ni을 제거하지 않은 Ni/8YSZ 연료극에 페로브스카이트 구조를 갖는 촉매 함침 전후의 전기 전도도를 나타낸 그래프이다.
- 도 4b는 본 발명의 Ni을 제거한 다공성 구조체 연료극에 페로브스카이트 구조를 갖는 촉매 함침 회수에 따른 전기 전도도를 비교한 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0025] 본 발명의 실시예들에 대한 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.
- [0027] 본 발명의 실시예들을 설명함에 있어서 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고 후술되는 용어들은 본 발명의 실시예에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 그러므로 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0029] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0030] 도 1은 본 발명의 실시예에 따라 다공성 구조를 갖는 고체산화물 연료전지용 연료극을 제조하는 과정을 나타낸 단계별 흐름도이다. 우선 도 1을 참조하면 Ni/8YSZ 연료극을 제조하는 단계 (단계 110)로서, NiO/8YSZ 연료극을

제조한 다음 환원가스를 이용하여 NiO를 Ni로 환원시켜 Ni/8YSZ 연료극을 제조할 수 있다. 다만, NiO은 탄화수소를 산화시키는데 유효한 촉매이지만, 탄화수소 계열의 연료를 사용할 시 탄소침적이 발생할 수 있어 이를 환원시켜 제거하며, 상기 산화니켈의 환원은 수소 가스 분위기에서 700 내지 900 °C에서 1 내지 3시간 동안 열처리하여 환원시키는 방식으로 수행된다. 본 발명에서는 Ni을 제거하기 위한 전 단계로써, 화학적으로 제거가 어려운 NiO를 환원가스나 혼합된 복합 환원가스를 이용하여 제거하기 용이한 금속니켈로 환원시킬 수 있다.

[0031] 이어서, 상기 단계(110)에서 제조된 Ni/8YSZ 연료극을 표면처리하여 Ni이 제거된 다공성 구조의 연료극을 제조할 수 있다 (단계 120). 이때, 니켈을 제거하는 방법은 Ni/8YSZ 연료극 표면에 HNO<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 1:0.5~2의 일정 부피비로 혼합한 산성용액을 3~10분 동안 연료극에 접촉시켜 니켈을 제거하는 공정을 수행한다. 산성용액에 접촉되는 시간이 10분 이상이 되면 연료극의 기계적 강도가 저하될 수 있기 때문에 10분 이내로 접촉시켜 기계적 강도를 유지시키며, 산성용액에 3분미만으로 접촉시키면 연료극 표면의 니켈이 충분히 제거되지 않아 본원 발명의 목적인 전기전도도 향상을 달성하기 어려울 수 있다.

[0033] Ni은 수소를 연료로 사용하였을 경우에는 전자 이동의 통로로써, 우수한 전기 촉매특성을 보이지만, 수소 대신에 천연가스와 탄화수소계 연료를 사용하였을 경우 탄소침적이 발생하여 내구성 및 장기적 성능에 문제가 발생하거나 황이 함유된 가스에서는 황피독에 의해 활성저하가 일어나는 문제점이 있어 본 발명에서는 이런 문제점을 해결하고자 Ni이 제거된 다공성 구조의 연료극을 제조하여 연료전지용 전극으로 사용할 수 있다. 또한, 다공성 구조체를 형성하여 연료극의 반응이 일어나는 삼상계면(triple phase boundary)을 최대한 확보함으로써, 공극을 형성하지 않은 연료극보다 우수한 전기적 특성을 가질 수 있다.

[0035] 그리고 상기 단계(120)에서 표면처리하여 다공성 구조체가 형성된 연료극에 하기 화학식 1로 나타나는 페로브스카이트 구조를 갖는 촉매 물질을 함침할 수 있다.

[0036] [화학식 1]

[0037] (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)(Ti<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> (여기서, 0.5 ≤ x ≤ 0.7, 0.1 ≤ y ≤ 0.3 임)

[0039] 특히, 본원발명은 상기 촉매 물질이 La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Ti<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>3±δ</sub>(이하, LSTM)로 이루어지며 정제된 초순수 물(Deionized Water, DI Water)에 용해되어 촉매 용액을 형성하여 연료극을 함침할 수 있다 (단계 130). 여기에서, 촉매 물질인 상기 LSTM은 페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖는 산화물로서 물과 아세톤, 에탄올 등의 유기용매에 용해시킬 수 있으며, 특히 본원발명에서는 정제된 초순수 물(Deionized Water, DI Water)에 LSTM을 혼합시켜 용해시켰다. 용해된 촉매는 공간 치환기술을 적용하여 Ni이 제거된 다공성 구조에 상기 LSTM 촉매 입자가 연료극에 포함되어 전자 이동의 통로 역할을 할 수 있고, Ni보다 더 높은 전기적 특성을 가진 연료극을 제조할 수 있다. 또한, 다공성을 갖는 연료극을 촉매가 용해된 초순수 물(Deionized Water, DI Water)의 용액에 담그는 함침을 이용하는데 있어, 함침단계 이후에 전기로나 오븐 등에서 수분을 제거하는 건조 단계를 수행함으로써, 함침량을 조절하면서 함침 및 건조를 반복적으로 실시할 수 있다. 특히, 우수한 전기적 특성을 나타내는 페로브스카이트 구조를 갖는 촉매 물질이 2 wt% 내지 6 wt% 포함되고, 다공성 구조체인 YSZ(이트리아 안정화 지로코니아)가 나머지 잔부를 구성하도록 함침 및 건조공정을 반복하여 수행할 수 있다. 이와 같이 일정한 범위 내의 증량으로 촉매물질이 연료극에 포함되도록 하는 이유는 연료극에 함유된 LSTM 촉매가 2 wt% 미만 일 경우에는 도 4b에서 보듯이 전기전도도가 900°C에서 1.55\*10<sup>3</sup> S/cm 미만으로서 기준치에 미달하며, 반면에 촉매량이 6wt%를 초과하면 다공체에 촉매량이 다량 존재함에 따라 전자의 이동이 불규칙하게 되는 것이다. 이에 촉매가 연료극에 6wt%를 초과하여 포함되어 있으면 전기전도도 특성은 도 4b의 그래프에 나타나 있듯이 전기전도도가 900 °C에서 1.55\*10<sup>3</sup> S/cm의 기준치 미만으로 낮아지게 되며, 이에 따라 연료극에 함유된 촉매가 3 wt% 일 때, 최고의 전기전도도를 나타내고 있다.

[0040] 상기 전기전도도를 측정하기 위하여 일정량의 촉매가 함침된 후, 건조된 다공성 구조체의 연료극을 500 내지 900 °C의 온도에서 1 내지 5시간 가열로에서 소결하여 연료극 시편을 제작하였으며, 제작된 연료극들의 함침량은 정밀저울을 이용하여 측정하였다.

[0043] 실시예

[0045] 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 고체산화물 연료전지용 연료극 및 페브로스카이트 구조를 갖는 산화물 촉매를 나타낸 사진이다. 도 2a는 (1)NiO/8YSZ, (2)Ni/8YSZ 및 (3)Ni이 제거된 다공성 연료극의 사진이고, 도 2b는 페로브스카이트 산화물 촉매 La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Ti<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>3±δ</sub>(LSTM)가 용해된 용액이 유리병에 담겨진 상태의 사진이

다.

- [0046] 먼저, 일정한 크기를 갖는 지르코니아(TZ-8Y) 분말 및 NiO를 준비하고 이를 혼합하여 환원공정을 거친 다음 Ni/8YSZ 연료극을 제조하였다. 제조된 연료극은 전기 전도도 측정을 위해 Bar-type의 시편으로 제조하였고, 시편은 일축 가압 성형공정을 통해 제조하였다.
- [0048] 위의 환원공정에서 제조된 연료극 중 NiO를 환원시키기 위해 수소 가스(H<sub>2</sub>) 분위기에서 800℃의 온도에서 2시간 열처리하여, 도 2에서의(2)와 같은 Bar-type의 Ni/8YSZ 연료극을 제조하였다.
- [0049] 이와 더불어 도 2에서의(3)과 같은 Bar-type의 Ni이 제거된 다공성 구조체의 연료극을 제조하기 위하여, Ni/8YSZ 연료극의 표면이 산성용액(HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1:1 부피비)에 충분히 담기도록 5분 동안 침지시켜 Ni이 제거된 다공성 구조체의 연료극을 제조하였다.
- [0050] 다음으로, 위의 다공성 구조체의 연료극에 페로브스카이트 구조를 갖는 촉매 물질인 La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Ti<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>3±δ</sub>을 DI Water에 용해시키고, 상기 Ni이 제거된 다공성 구조체의 연료극을 함침시켰으며, 일정한 양의 효과적인 함침량이 형성되도록 함침을 한 후, 150℃에서 2시간 동안 전기로의 오븐에서 건조하는 공정을 거쳤다. 또한 반복적인 함침을 통해 연료극에 포함된 페로브스카이트 구조를 갖는 촉매의 양을 변화시키면서 연료전지용 연료극을 제조하였으며, 이 때 Ni과 전기전도도의 관계를 알아보기 위해 Ni이 제거되지 않은 Ni/8YSZ 연료극도 동일한 방식으로 처리를 하여 연료극을 제조하였다.
- [0051] 그리고, 800 ℃의 온도에서 4시간 동안 소결공정을 거쳐 연료극 시편을 제작하였고, 제작된 시편의 전기 전도도를 각각 측정하고, 함침량은 정밀저울을 이용하여 측정하여 계산하였다.
- [0053] 도 3은 Ni을 제거하지 않고 페로브스카이트 구조를 갖는 촉매가 용해된 용액에 함침하는 제조과정과 본 발명의 실시예에 따라 Ni을 제거하고 페로브스카이트 구조를 갖는 촉매가 포함된 용액에 침적하여 다공성 구조를 갖는 고체산화물 연료전지용 연료극의 제조과정을 비교하여 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [0054] 도 3을 참조하면, Ni을 제거하지 않은 연료극과 Ni을 제거한 연료극에 촉매 함침법을 이용하여 LSTM 촉매 물질이 용해된 용액에 함침시킬 수 있는데, Ni을 제거한 연료극은 LSTM 촉매 물질의 미세한 입자가 YSZ 입자 사이로 함침된다.
- [0055] 반면에 Ni을 제거하지 않은 연료극의 경우, Ni 입자로 인해 LSTM 촉매 물질이 연료극 내부로의 함침이 많이 이루어지지 않은 반면에, Ni을 제거한 연료극의 경우, 다공성 구조 내부로 LSTM 촉매 물질이 많이 함침되어 전자의 이동이 활발하여 전기 전도도 향상 효과가 나타날 것임을 예측할 수 있다. 한편, Ni을 제거하지 않은 연료극의 경우에는 LSTM 촉매 물질이 적게 함침되어 전자 이동성이 Ni을 제거한 연료극 보다 낮아지는 효과가 나타날 것임을 예측할 수 있다.
- [0057] 도 4a는 Ni을 제거하지 않은 연료극에 촉매를 함침한 후, 이를 소결한 연료극에 수증기를 버블링하여 이를 포함한 수소를 공급하는 wet H<sub>2</sub>의 경우와, 수증기를 포함하지 않고 수소만을 공급한 dry H<sub>2</sub> 각각의 전기 전도도를 온도를 변화시키면서 측정한 그래프를 나타낸 것이고, 도 4b는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 Ni을 제거한 연료극에 촉매를 함침한 후, 이를 소결한 연료극에 수증기를 버블링하여 이를 포함한 수소를 공급하는 wet H<sub>2</sub>의 경우와, 수증기를 포함하지 않고 수소만을 공급한 dry H<sub>2</sub> 각각의 전기 전도도를 온도를 변화시키면서 측정한 그래프인 것이다. 도 4a 및 4b에서 LSTM 다음에 기재된 숫자는 연료극에 포함된 촉매의 양의 차이에 따른 각각의 실시예로서 각각에 함유된 촉매량은 아래의 표 1과 같다.

**표 1**

LSTM 번호	1	2	3	4	5
함침량	1wt%	3wt%	5wt%	6wt%	8wt%

- [0059]
- [0060] < 표 1> LSTM 번호에 따른 연료극에 포함된 촉매 함침량
- [0062] 도 4a를 참조하면, Ni을 제거하지 않은 연료극에 LSTM 촉매 물질을 함침한 경우 전체적으로 전기 전도도는 LSTM

에 함침하지 않은 것보다 더 낮은  $1 \times 10^2$  S/cm 부근의 전기전도도 값을 500~900℃에 걸쳐 가지는 것을 알 수 있다. 특히, LSTM을 함침한 경우가 함침량에 관계 없이 함침하지 않은 경우 보다 전기 전도도가 낮아지는 것을 알 수 있는데, 이는 Ni의 우수한 전기적 특성이 LSTM 촉매 물질과 결합으로 인해 오히려 전기적 물성이 저하되었음을 알 수 있다.

[0063] 도 4b를 참조하면, Ni을 제거한 연료극의 경우, 미세한 LSTM 입자가 Ni이 제거된 다공성 구조에 치환되고, 이에 따라 전자 이동성이 증가함으로 인해 전기전도도를 측정할 온도인 500~900℃에 걸쳐 전기 전도도가 Ni이 포함된 연료극 보다 현저하게 향상되는 것을 알 수 있으며, 통상적으로 사용되고 있는 연료전지의 온도인 900℃에서 각각의 연료극에 LSTM이 함유된 양에 따른 측정된 전기전도도는 아래의 표와 같다.

표 2

(단위 : S/cm)

[0064]

LSTM량(wt%)	0	1	2	3	5	6	7
전기전도도	567	1336	1550	1764	1628	1579	1545

[0065]

[0066]

<표 2> 연료극에 함유된 LSTM량에 따른 측정된 전기전도도

[0068]

또한, Ni을 제거한 연료극에 LSTM을 함침한 시편의 미세구조를 확인한 결과, 미세한 LSTM 입자는 전기화학적으로 반응하는 반응 면적을 향상시키고, 전하이동성이 증가하여 전기전도도 향상 효과가 나타난 것을 확인할 수 있다.

[0069]

특히, 위의 표 2와 도 4b의 결과와 같이 함침 및 건조 공정을 반복한 결과, 함침을 반복할수록 전기전도도가 높아지는 것이 아니라 일정한 함침량에서 가장 효과적인 전기전도도를 나타내고, 그 이후에는 함침량이 높아질수록 전기전도도가 낮아지는 것을 확인하였다. 이와 같이 900℃의 온도에서 각 연료극들의 전기전도도를 측정할 결과, LSTM이 2 wt% 내지 6 wt% 포함된 연료극에서  $1.55 \times 10^3$  S/cm 이상의 전기전도도로서 기준치 이상의 우수한 전기 전도도를 나타내었으며, 특히 3wt%의 LSTM이 포함된 연료극은 900℃에서 가장 높은 전기 전도도인  $1.76 \times 10^3$  S/cm을 보이는 것을 확인하였다. 이와 같이 LSTM이 2 wt% 미만으로 포함된 연료극은 전기전도도가 매우 낮아 연료전지로서 활용 가능성이 매우 낮으며, LSTM이 6 wt% 초과되어 포함된 연료극은 LSTM을 많이 함유할수록 전기전도도가 서서히 낮아지는 것은 물론 함침 횟수의 반복 등으로 생산성과 경제성이 나빠지므로, 연료전지로서의 사용 가능성이 매우 낮은 것이다.

[0071]

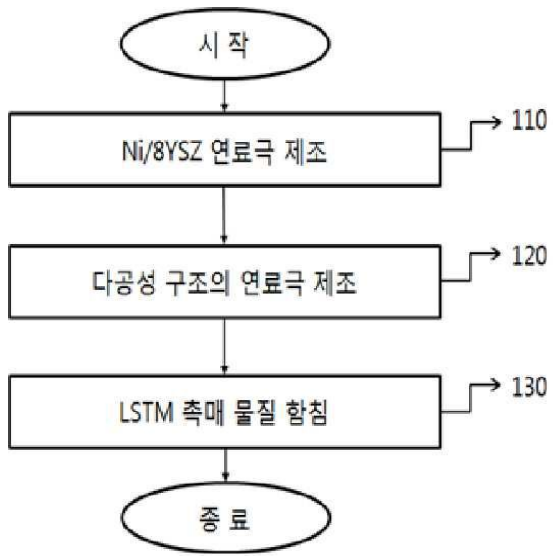
결과적으로, 연료극의 전기적 특성을 극대화하기 위해서는 전해질과 연료극의 삼상계면을 최대한 확보하여야 하는데 Ni을 제거함으로써 이를 확보하고, LSTM 촉매 물질은 Ni이 제거됨으로써 형성된 다공성 구조의 연료극에 더 균일하게 함침되어 전자 이동성을 증가시켜 전기 전도도를 향상시킬 수 있다.

[0074]

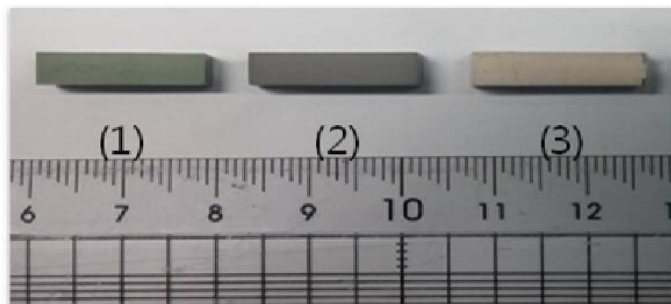
이상의 설명에서는 본 발명의 다양한 실시예들을 제시하여 설명하였으나 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능함을 쉽게 알 수 있을 것이다.

도면

도면1



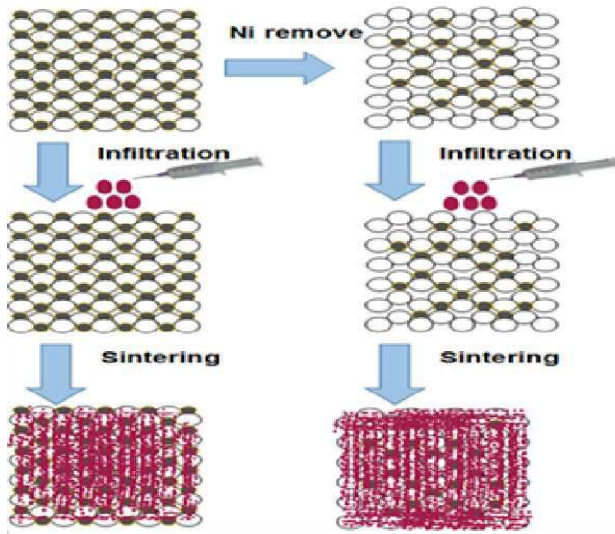
도면2a



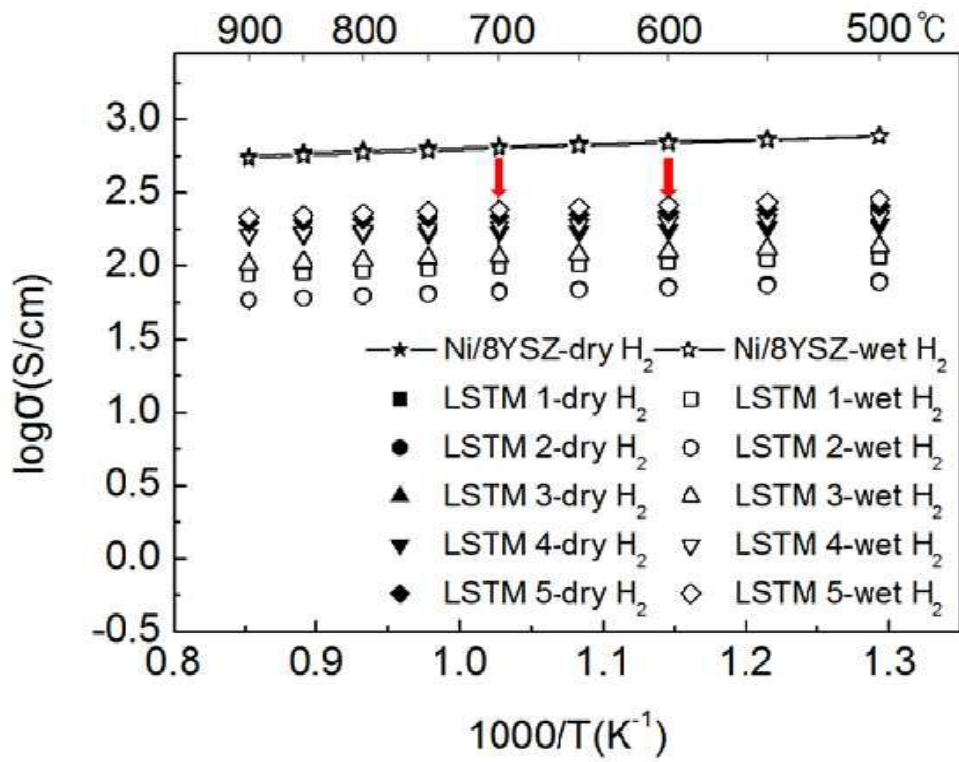
도면2b



도면3



도면4a



도면4b

