



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0033827
(43) 공개일자 2010년03월31일

(51) Int. Cl.

H01M 8/10 (2006.01) *H01M 8/04* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0092873

(22) 출원일자 2008년09월22일

심사청구일자 2008년09월22일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

연세대학교 산학협력단

서울 서대문구 신촌동 134 연세대학교

(72) 발명자

강윤찬

서울특별시 광진구 구의3동 현대2단지아파트
202-1701

정대수

경상북도 포항시 남구 이동 대우아파트 101동 40
5호

이종훈

경기 과천시 별양동 6번지 주공5단지 501-102

(74) 대리인

송경근, 박보경

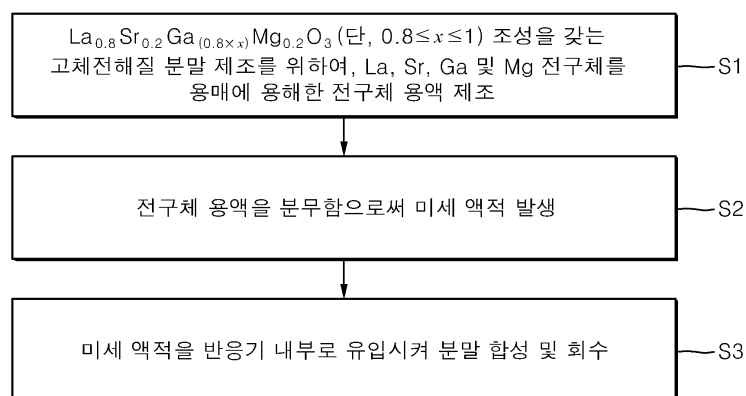
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 고체전해질 분말 및 이를 이용한 고체전해질 제조방법

(57) 요약

고체산화물 연료전지용 고체전해질 제조를 위한 분말로서 저온소결이 가능하며 고밀도와 순수한 상을 가지는 분말 제조방법과 이러한 방법으로 제조된 분말을 사용하여 저온소결로 고체전해질을 제조하는 방법을 제공한다. 본 발명에 따른 고체전해질 분말 제조방법에서는, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{(0.8 \times x)}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ (단, $0.8 \leq x \leq 1$) 조성을 갖는 고체전해질 분말 제조를 위하여, La, Sr, Ga 및 Mg 전구체를 상기 조성대로 용매에 용해한 전구체 용액을 제조한 다음, 상기 전구체 용액을 분무함으로써 미세 액적을 발생시킨다. 이 미세 액적을 반응기 내부로 유입시켜 분말을 합성하고 회수한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 CS070157

부처명 서울특별시 시정개발연구원

연구사업명 기술기반구축사업

연구과제명 저온형 차세대 SOFC 스택개발

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2007년 12월 01일 ~ 2008년 11월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

고체산화물 연료전지용 고체전해질로서 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{(0.8-x)}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ (단, $0.8 \leq x \leq 1$) 조성을 갖는 고체전해질 분말 제조를 위하여,

La, Sr, Ga 및 Mg 전구체를 상기 조성대로 용매에 용해한 전구체 용액을 제조하는 단계;

상기 전구체 용액을 분무함으로써 미세 액적을 발생시키는 단계; 및

상기 미세 액적을 반응기 내부로 유입시켜 분말을 합성 및 회수하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 분말 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 용매는 물, 알코올 및 산 중 어느 하나이며 상기 전구체를 상기 용매에 용해하여 0.01 ~ 3 M의 전구체 용액을 제조하는 것을 특징으로 하는 고체전해질 분말 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 전구체는 초산염(acetate), 질산염(nitrate), 염화물(chloride), 수산화물(hydroxide) 및 산화물(oxide) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 고체전해질 분말 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 전구체 용액에 구연산을 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 고체전해질 분말 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 전구체 용액에 에틸렌글리콜을 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 고체전해질 분말 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 반응기 내부 온도는 500 ~ 1700℃인 것을 특징으로 하는 고체전해질 분말 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 미세 액적을 상기 반응기 내부로 유입시키기 위해 공기, Ar, N_2 및 He 중 적어도 어느 하나의 운반기체를 사용하는 것을 특징으로 하는 고체전해질 분말 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 운반기체의 유량 변화를 통해 상기 미세 액적의 상기 반응기내 체류시간을 0.1초에서 30 초 사이로 유지시키는 것을 특징으로 하는 고체전해질 분말 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조된 고체전해질 분말을 1300 ~ 1400 °C에서 소결하는 단계를 포함하여,

이차상(secondary phase)없이 고체산화물 연료전지의 고체전해질로 제조하는 것을 특징으로 하는 고체전해질 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell; SOFC)용 고체전해질의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고체전해질 중 페로브스카이트 구조의 다성분계 고체산화물 전해질인 란타늄 갈레이트계 산화물 분말 및 소결체 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고체산화물 연료전지는 메탄 및 수소의 여러 가지 탄화수소를 이용하여 전기를 발생시키는 장치로서, 화석연료의 연소에 의한 발전보다 발전효율이 매우 높고 무공해, 무소음 등의 특성으로 인하여 미래의 주요한 에너지 기술의 하나로 인식되고 있다. 일반적인 고체산화물 연료전지는 고체전해질, 수소가 산화되는 음극(anode), 그리고 산소가 이온화되는 양극(cathode)으로 구성된다.

[0003] 대표적인 고체전해질은 형식 구조의 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia)로서, 높은 이온전도성, 극히 낮은 전자전도성, 환원분위기에서의 장기적인 안정성 등 고체산화물로서 사용되기에는 적합한 특성을 갖추고 있다. 다만, 이를 이용한 고체산화물 연료전지의 작동을 위해서는 고체산화물의 이온전도성을 높이기 위해 1000℃ 정도의 온도를 필요로 하는 단점이 있다.

[0004] 고체산화물 연료전지의 작동 온도를 800℃ 이하로 낮추게 되면, 연료전지의 제조 단가를 크게 낮출 수 있다. 작동 온도를 낮추는 방법으로는, 고체전해질의 두께를 감소시켜 저항을 낮추고 전극을 지지체로 구성하는 방법과 중저온에서도 이온전도도가 높은 신규 고체전해질로 대체하는 방법이 있다.

[0005] 중저온에서 높은 이온전도성을 갖는 소재로서는, 스칸디아 치환형 지르코니아, 가돌리니아 치환형 세리아(GDC), 사마륨 치환형 세리아(SDC) 등의 형식 구조 산화물과, LSGM(Sr- and Mg- doped LaGaO₃)과 같은 페로브스카이트 구조의 양이온 치환형 란타늄 갈레이트 등이 제안되어 있다[T. Ishihara 등, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 116, pp.3801-3803 (1994)].

[0006] LSGM은 매우 높은 이온전도성을 갖지만 Sr과 Mg이 고용될 수 있는 조성범위가 넓지 않으며, 특히 각각 20mol% 이상에 해당하는 경우에는 고용한계(solubility limit)를 넘어서게 되어 전도성 페로브스카이트 단일상 구조가 변형되고 고저항 성분인 불순물 상이 형성된다고 알려져 있다[K. Huang 등, J. Am. Ceram. Soc., Vol.81, pp.2565 (1998)].

[0007] 또한 LSGM을 기반으로 한 연료전지의 제조에 있어서 핵심기술은 LSGM/연료극의 계면안정성 확보로, 이를 원천적으로 해결하기 위해서는 LSGM의 저온소결(소결온도 : 1400℃ 이하)이 가장 중요하다. LSGM은 4 가지 성분의 산화물이 들어 있고, 이들이 페로브스카이트 구조의 단일상을 나타내기 위해서는 고온의 열처리(하소) 및 소결온도가 요구된다. 예를 들면, 고상반응법에 의해 LSGM를 형성하기 위해서는 1200℃의 하소온도가 필요하며, 고온의 하소에 의해 제조된 미분말을 이용하여 소결할 경우 1400℃ 이상의 고온이 요구되어지고 있다.

[0008] 여러 가지 재료공정을 도입하여 소결온도를 낮추는 노력이 시도되고 있지만 1400℃ 이하의 온도에서는 치밀한 소결체를 얻는 것이 매우 어려운 것으로 알려져 있다. 1400 ~ 1500℃ 이상의 온도에서 소결될 경우 LSGM 내의 La 성분이 연료극 쪽으로 확산되고, Ni-GDC, Ni-SDC, Ni-LDC, Ni-LSGM 등의 연료극으로부터 Ni이 LSGM 쪽으로 확산되어 계면에 LaNiO₃ 상을 형성하는 것으로 알려져 있다. 계면 부근의 LSGM에서는 La가 부족하게 되므로 LSGM 상태로 존재하지 못하고 LaSrGa₃O₇ 등과 같은 이차상이 생성되는 등의 문제가 발생한다.

[0009] LSGM 저온소결 분말 합성을 위해 유기 전구체(organic precursor)를 사용하는 법, 카보네이트(carbonate) 공침법, 구연산(citric acid)법, 마이크로웨이브 중합(microwave polymerization)법, 글리신(glycine)법 등이 적용되고 있고, 저온소결을 위해 스파크 플라즈마(spark plasma) 소결, 열간 정수압(hot isostatic pressing) 소결, 마이크로웨이브 소결 등이 적용되고 있지만, 현재까지 제안된 방법으로는 LSGM/연료극의 안정성을 확보할 수 있는 저온소결용 미분말이 합성되지 못하고 있고, 상용적인 방법에 의한 저온소결이 이루어지지 않은 상태이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0010] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 고체산화물 연료전지용 고체전해질 제조를 위한 분말로서 저온소결이 가능하며 고밀도와 순수한 상을 가지는 분말 제조방법을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는 이러한 방법으로 제조된 분말을 사용하여 저온소결로 고체전해질을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0012] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명에 따른 고체전해질 분말 제조방법은, 고체산화물 연료전지용 고체전해질로서 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{(0.8-x)}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ (단, $0.8 \leq x \leq 1$) 조성을 갖는 고체전해질 분말 제조를 위하여, La, Sr, Ga 및 Mg 전구체를 상기 조성대로 용매에 용해한 전구체 용액을 제조하는 단계; 상기 전구체 용액을 분무함으로써 미세 액적을 발생시키는 단계; 및 상기 미세 액적을 반응기 내부로 유입시켜 분말을 합성 및 회수하는 단계를 포함한다.

[0013] 상기 다른 과제를 해결하기 위한 본 발명에 따른 고체전해질 제조방법에서는 본 발명 고체전해질 분말을 1300 ~ 1400 °C에서 소결하는 단계를 포함하여, 이차상(secondary phase)없이 고체산화물 연료전지의 고체전해질로 제조한다.

효 과

[0014] 본 발명에 따르면, La, Sr, Ga 및 Mg 전구체(원료염)가 포함되어 있는 미세 액적을 고온에서 열분해시키는 분무 열분해법을 이용함에 따라 비교적 복잡한 조성의 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{(0.8-x)}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ (단, $0.8 \leq x \leq 1$) 미분말을 합성하는 것이 가능하다. 이 미분말은 저온소결이 가능하며 고밀도와 순수한 상을 가진다. 따라서, 이러한 분말로 고체전해질을 제조하는 경우 고체전해질/연료극의 계면에서 발생하는 고저항의 이차상 생성을 억제할 수 있어 고체전해질/연료극의 계면안정성을 높일 수 있다.

[0015] 특히, Sr과 Mg이 20mol% 치환된 LaGaO_3 조성에 있어서, Ga의 양을 80 mol%의 80 ~ 100% 범위의 양으로 조절함으로써 Ga-리치(rich)상인 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 발생이 없이 순수한 상의 LSGM 분말을 합성할 수 있게 된다. 이 분말은 페로브스카이트 단일상을 가지며, 저온의 소결온도에서도 고밀도를 가지는, 고체 전해질로서 이상적인 특성을 갖는 고체산화물 전해질로 제조될 수 있다. 따라서, 저온용 탄화수소 연료용 평판형 단전지 개발에 이용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 첨부 도면들을 참조하면서 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명의 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예로 한정되는 것으로 해석되어져서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소의 형상 등은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해서 과장되어진 것이다.

[0017] 도 1은 본 발명에 따른 고체전해질 분말 제조방법의 순서도이다. 도 1을 참조하여 본 발명에 따른 고체전해질 분말 제조방법을 각 공정별로 나누어 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0018] (단계 S1) 제 1 공정: LSGM 분말 전구체 용액의 수득

[0019] 고체전해질로서 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{(0.8-x)}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ (단, $0.8 \leq x \leq 1$) 조성의 분말을 얻기 위해, 본 발명은 원하는 고체전해질 조성 성분을 함유하는 전구체 물질들(예컨대 La, Sr, Ga, Mg의 금속염)을 물이나 알코올, 산 등에 용해시켜 사용한다. 물질들로는 물이나 알코올 등의 용매에 쉽게 용해하는 초산염(acetate), 질산염(nitrate), 염화물(chloride), 수산화물(hydroxide), 산화물(oxide) 등의 염들을 사용할 수 있으며, 서로의 조합에 의해 최적의 조성 조합을 도출할 수도 있다. 전구체 용액은 0.01 ~ 3 M의 농도를 갖도록 제조할 수 있다.

[0020] 보다 미세한 분말을 얻기 위해서나 입자의 모양을 조절하기 위하여 전구체 용액에 유기물이 첨가될 수 있는데, 후술하는 실시예에서 보는 바와 같이 구연산과 에틸렌글리콜을 모두 첨가하는 경우에는 내부가 팽 찬 구형의 서브마이크론 크기 입자를 얻을 수 있으며, 구연산만을 첨가하는 경우에는 속이 빈 입자를 얻게 되어 이를 밀링함으로써 수십에서 수백 나노크기의 입자로 제조하는 것도 가능해진다.

[0021] (단계 S2) 제 2 공정: 미세 액적의 분무

[0022] 상기 단계 S1 다음으로, 분무장치를 이용하여 전구체 용액을 예컨대 0.1~100 μm 직경의 미세 액적으로 분무시키

는 과정을 수행한다. 이 때, 전구체를 액적으로 분무시키기 위하여 분무장치로서는 초음파 분무장치, 공기 노즐 분무장치, 초음파 노즐 분무장치, 디스크 타입 액적발생장치 또는 필터 팽창 액적 발생장치(filter expansion aerosol generator, FEAG) 등이 사용될 수 있다.

[0023] 미세 액적의 크기는 분무장치 내부 압력, 전구체 용액의 농도, 전구체 용액의 점도, 그리고 초음파의 강도 등에 의해 제어될 수 있다. 특히 전구체 용액의 농도 변화를 통해 수득하는 분말의 크기를 제어할 수 있는데, 본 발명에서 제안하는 바와 같이 전구체 용액이 0.01 ~ 3 M의 농도를 갖도록 하는 경우, 그리고 기타 유기물을 첨가하지 않은 경우 일반적으로 0.2 ~ 3 μm 크기를 갖는 분말로 제조할 수 있다.

[0024] (단계 S3) 제 3 공정: LSGM 분말의 합성 및 회수

[0025] 다음으로, 미세 액적을 반응기 내부로 유입시켜 LSGM 분말을 합성한다. 상기 반응기 내부 온도는 500 ~ 1700℃로 유지한다. 저온 영역에서 체류 시간을 줄여 미세한 입자를 얻는 것이 가능하지만 너무 저온인 경우 체류 시간을 줄이면 미반응물질이 나올 수도 있기 때문에 반응기 내부 온도는 500℃ 이상인 것이 바람직하다.

[0026] 상기 미세 액적을 상기 반응기 내부로 유입시키기 위해 공기, Ar, N₂ 및 He 중 적어도 어느 하나의 운반기체를 사용할 수 있다. 상기 운반기체의 유량 변화를 통해 상기 미세 액적의 상기 반응기내 체류시간을 0.1초에서 30초 사이로 유지시킬 수 있는데, 이러한 고온의 반응기에서 짧은 체류시간이지만 가열에 의해, 상기 미세 액적에 포함된 유기 혹은 고분자 전구체들은 분해되며 얻고자 하는 조성의 성분만이 남게 된다.

[0027] 이와 같이 분무열분해 공정을 통해 얻어지는 분말은 하나의 미세 액적에서 하나의 분말이 형성되기 때문에 추가적인 밀링 및 분급 공정이 필요없이 서브마이크론 ~ 마이크로 단위의 분말이 합성되어진다. 반응기에서 회수한 분말은 800 ~ 1200℃의 온도에서 2시간 이상 유지하여 열처리한 후, 이를 고체전해질로 이용시에는 가압성형한 후 1200 ~ 1500℃의 온도에서 5시간 이상 공기 중에서 소결하면 된다. 소결 밀도 및 공정 저온화의 관점에서 소결온도는 1300 ~ 1400℃인 것이 더욱 바람직하다.

[0028] 이하, 본 발명을 다음의 실시예에 의거하여 보다 구체적으로 설명하겠는바, 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되지 않는다는 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자에게서 자명할 것이다.

[0029] **실시예 1: 저온 영역에서 소결소 고밀도 및 순수상을 가지는 LSGM 합성**

[0030] 분무열분해 공정은 액적 발생부, 생성된 액적이 고온의 에너지에 의하여 반응을 하는 반응기, 그리고 생성된 입자를 포집하는 백필터로 구분된다.

[0031] 도 2는 분무열분해 공정에 적합한 장비의 개략적인 도면이다.

[0032] 액적 발생부(20)는 1.7 MHz의 진동수에서 작동하는 산업용 가습기(초음파 분무 장치)를 사용하였다. 6개의 초음파 진동자에 의해 발생된 다량의 액적을 반응기(30) 내부로 원활하게 운반시키기 위해 운반기체(40)로서 공기를 사용하였으며, 유량을 10 ℓ/min 에서 40 ℓ/min 까지 변화시켰다. 반응기(30)는 길이 1000 mm, 내경 50 mm인 고순도 알루미늄관을 사용하였다.

[0033] 본 실시예의 전해질 분말의 조성은 La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_(0.8-x)Mg_{0.2}O₃ (x=0.85)을 목표로 하여, 란타넘 나이트레이트(La nitrate)는 80 mol%, 스트론튬 나이트레이트(Sr nitrate)는 20 mol%, 갈륨 나이트레이트(Ga nitrate)는 80 × 0.85 mol%, 마그네슘 나이트레이트(Mg nitrate)는 20 mol%로 사용하였다. 전구체 용액은 증류수에 전해질 조성물 질산염의 농도를 0.01 M에서 3 M 까지 변화시켜 제조하였다. 이러한 전구체 용액(10)은 소스 라인을 통해(마이크로 펌프 등에 의해 유입량이 조절되면서) 액적 발생부(20) 안으로 유입된다. 액적 발생부(20)는 전구체 용액에 초음파와 에너지를 가하여 분무시켜 미세 액적으로 만든다. 미세 액적은 액적 발생부(20) 안에서 운반기체와 섞이면서 반응기(30)에 주입된다.

[0034] 반응기(30)는 핫-월(hot-wall) 타입으로, 발열체(50)에 의해 가열되게 구성할 수 있다. 초음파 분무를 이용함으로써 금속 전구체들의 균일한 혼합을 유도할 수 있으며, 반응기에 주입되는 최초 액적의 크기를 미세하게 할 수 있어서 작은 크기의 분말 합성이 유리하다. 반응기(30)의 온도는 500℃에서 1700℃로 변화시켰다. 기상으로부터의 핵생성 및 성장에 고온 열 에너지가 단시간 이용될 뿐이고, 입자는 곧바로 응축이 되어 회수되므로 고온에 의한 입자간의 응집소결 및 성장이 일어나지는 않는다.

[0035] 반응기(30)에서 미세 액적이 분해, 합성 등을 거쳐 형성된 LSGM 분말을 응축시켜 회수한다. 예컨대, LSGM 분말은 도 2의 장비에서 백필터(60)에 응축되어 회수된다. 백필터(60)는 반응기(30)와 직접 연결되어 형성된다.

이러한 백필터(60)는 예컨대 냉각수에 의해 냉각되는 스테인레스 관으로, 반응기(30)에서 형성된 LSGM 분말을 열영동법에 의해 응축시켜 회수하게 된다. 그리고, 백필터(60)는 액체질소 등에 의한 냉각되는 방식을 사용할 수도 있으며, 별도의 냉각챔버를 연결하여 LSGM 분말의 회수 능력을 극대화할 수도 있다. 참조부호 "70"과 "80"은 각각 압력 트랜스듀서 및 진공 펌프이다.

[0036] 도 3은 이와 같은 분무열분해 공정을 통해 합성된 LSGM 분말의 전자현미경 사진이며, 도 4는 900℃에서 하소된 분말의 전자현미경 사진이며, 도 5의 (a)는 1300℃에서 소결된 소결체의 전자현미경 사진과 (b)는 1400℃에서 소결된 소결체의 전자현미경 사진, 그리고 도 6은 각 소결 온도에서의 XRD 결과이다. 종래에 비하여 낮은 하소 온도인 900℃와 낮은 소결 온도인 1300℃, 1400℃에서 이차상없이 매우 미세하고 균일한 크기의 LSGM 입자로 이루어진 고체전해질을 얻을 수 있음을 확인할 수 있다.

[0037] **실시예 2: 저온 영역에서 소결시 고밀도 및 순수상을 가지는 LSGM 합성**

[0038] 본 실시예의 전해질 분말의 조성은 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{(0.8-x)}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ ($x=0.95$)을 목표로 하여, 란타넘 나이트레이트는 80mol%, 스트론튬 나이트레이트는 20mol%, 갈륨 나이트레이트는 $80 \times 0.95\text{mol}\%$, 마그네슘 나이트레이트는 20mol%로 사용하였다. 나머지 조건은 실시예 1에서와 동일하다.

[0039] 도 7은 소결 온도가 1300℃와 1400℃일 때의 XRD 결과이다. 종래에 비하여 낮은 하소 온도인 900℃와 낮은 소결 온도인 1300℃, 1400℃에서 이차상없이 LSGM으로 이루어진 고체전해질을 얻을 수 있음을 확인할 수 있다.

[0040] **실시예 3: 유기용매가 첨가된 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{(0.8-x)}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ ($x=1$) 구형 LSGM 분말과 나노분말 합성**

[0041] 속이 치밀한 구형 입자를 형성하기 위해서, 액적 내에 고분자 물질을 생성시키기 위하여, 전구체 용액에 구연산과 에틸렌글리콜을 첨가하였다. 이 때, 구연산 및 에틸렌글리콜은 전구체 용액 중에 각각 0.01 ~ 2 M 농도로 첨가시킨다. 구연산 및 에틸렌글리콜의 첨가량이 상기의 범위를 벗어나면 용액의 분무에 문제점이 있다. 즉 초음파 분무에서 주파수가 1.7 MHz 근처에서는 상기 범위를 벗어나면 용액의 분무에 어려움이 따른다. 또한 구연산과 에틸렌글리콜의 첨가량이 상기 범위를 벗어나 더 많은 양이 첨가되면 얻어지는 분말에 탄소가 많이 남게 되어 불순물로 작용할 수 있다. 구연산과 에틸렌글리콜은 고온에서 에스테르화 반응을 일으켜 고분자 물질을 생성시키는데, 상기 각각의 첨가량과 혼합비는 고분자 용액의 점도나 분자량 등에 많은 영향을 끼치게 되어, 결국 최종 얻어지는 LSGM 분말의 형태에 중요한 변수로 작용한다. 도 8은 이와 같이 에틸렌글리콜과 구연산의 에스테르화 반응을 통해 얻어진 내부가 치밀한 구형의 LSGM 분말을 나타낸다.

[0042] 또한 에틸렌글리콜없이 구연산만을 0.1 ~ 2 M의 범위에서 첨가하면 고온의 반응기 내부에서 액적안의 구연산이 가열되어 분해되면서 나오는 가스들로 인하여 속이 빈 형태의 LSGM 분말이 합성되는데 이러한 속이 빈 형태의 분말은 밀링공정을 통하여 나노 분말화할 수 있다. 도 9는 구연산에 의해 합성된 LSGM 분말을 900℃에서 하소한 분말의 형태를 나타낸다.

[0043] **비교예 : 순수 8282조성의 LSGM 전해질 분말 합성**

[0044] 도 10은 상기 실시예 1에서 얻어진 방법을 통해 합성된 $x = 1$ 일 때의 특성을 평가한 XRD 결과이다. Ga의 x 가 1일 때는 저온 영역인 1300℃에서 약간의 2차상을 가지는 것을 알 수 있다.

[0045] 실험 결과, 본 발명에 의한 고체 전해질은 1300℃의 낮은 소결온도에서도 90% 이상의 소결 밀도를 나타내었으며, 1400℃에서는 95% 이상의 소결 밀도를 가지는 이차상이 없는 순수한 상의 LSGM 고체전해질이 제조되었다. 1300 ~ 1400℃의 온도에서 상용의 소결방식으로 이렇게 이차상없이 높은 소결 밀도의 소결체를 제조한 것은 본 발명 이전에 일찍이 알려진 것이 없다. 또한 본 발명의 방법으로 제조한 고체전해질은 800℃에서 0.1 S/cm 이상의 전기전도도를 나타내었다. 따라서 본 발명에 의거하여 제조되는 고체전해질은 800℃ 이하의 중저온 영역에서 고체산화물 연료전지의 고체전해질로써 사용될 수 있다.

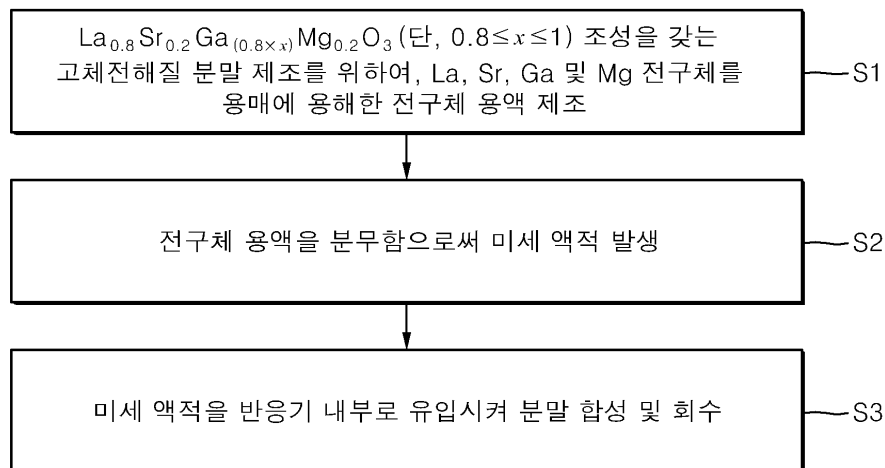
[0046] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함은 명백하다. 본 발명의 실시예들은 예시적이고 비한정적으로 모든 관점에서 고려되었으며, 이는 그 안에 상세한 설명보다는 첨부된 청구범위와, 그 청구범위의 균등 범위와 수단내의 모든 변형예에 의해 나타난 본 발명의 범주를 포함시키려는 것이다.

도면의 간단한 설명

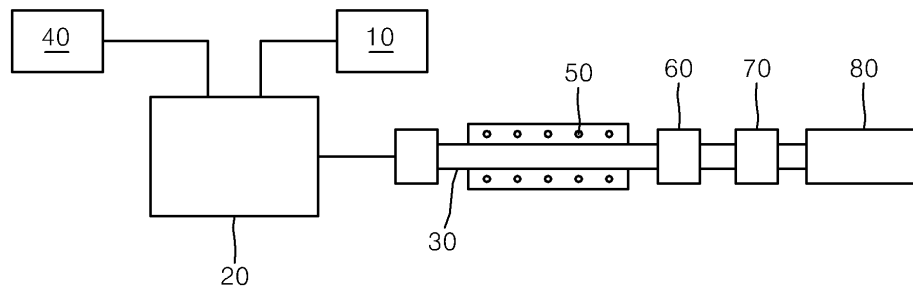
- [0047] 도 1은 본 발명에 따른 고체전해질 분말 제조방법의 순서도이다.
- [0048] 도 2는 분무열분해 공정에 적합한 장비의 개략적인 도면이다.
- [0049] 도 3은 실시예 1에 따라 분무열분해 공정을 통해 합성된 LSGM 분말의 전자현미경 사진이다.
- [0050] 도 4는 도 3의 분말을 900℃에서 하소한 후의 전자현미경 사진이다.
- [0051] 도 5의 (a)는 도 4의 분말을 1300℃에서 소결한 소결체의 전자현미경 사진이고, (b)는 1400℃에서 소결한 소결체의 전자현미경 사진이다.
- [0052] 도 6은 도 5의 각 소결 온도에서의 XRD 결과이다.
- [0053] 도 7은 실시예 2에서 소결 온도가 1300℃와 1400℃일 때의 XRD 결과이다.
- [0054] 도 8은 실시예 3에서 얻은 내부가 치밀한 구형의 LSGM 분말의 전자현미경 사진이다.
- [0055] 도 9는 실시예 3에서 얻은 LSGM 분말을 900℃에서 하소한 분말의 형태를 나타낸다.
- [0056] 도 10은 실시예 1에서 얻어진 방법을 통해 합성된 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ 의 특성을 평가한 XRD 결과이다.
- [0057] <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>
- [0058] 10...전구체 용액 20...액적 발생부 30...반응기
- [0059] 40...운반기체 50...발열체 60...백필터
- [0060] 70...압력 트랜스듀서 80...진공 펌프

도면

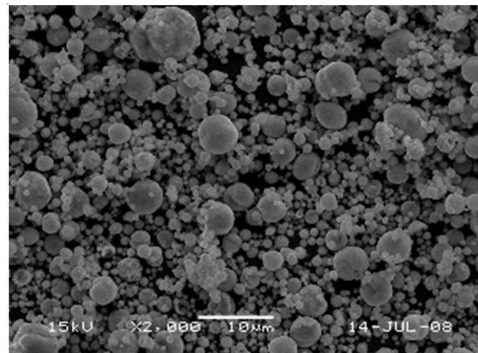
도면1



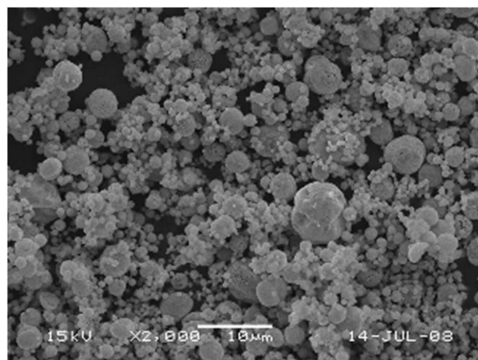
도면2



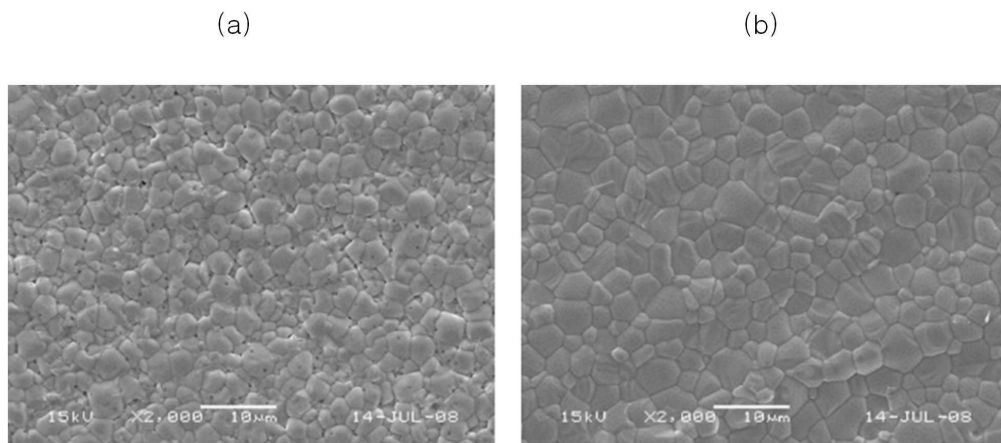
도면3



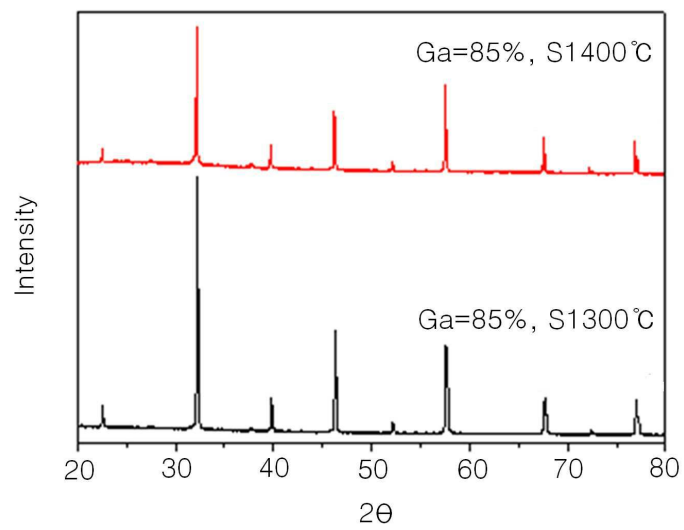
도면4



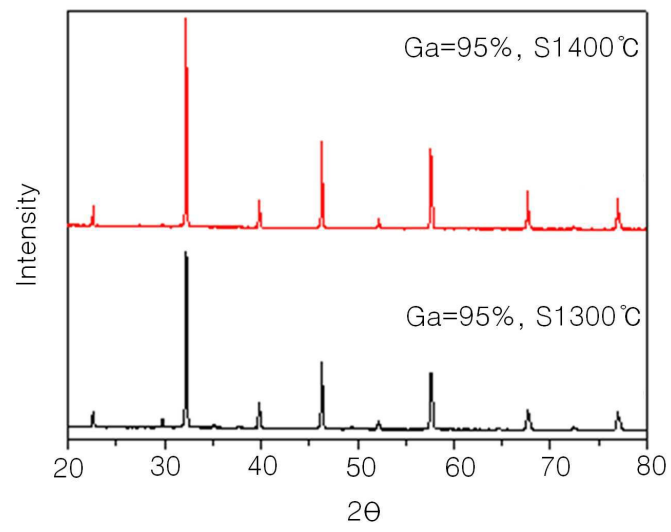
도면5



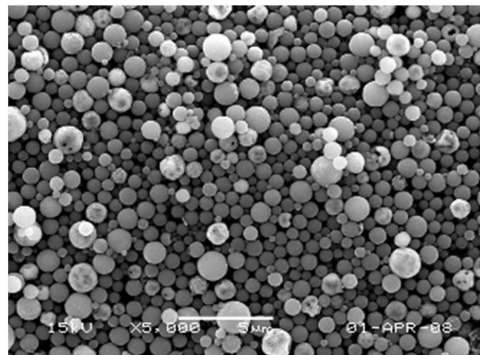
도면6



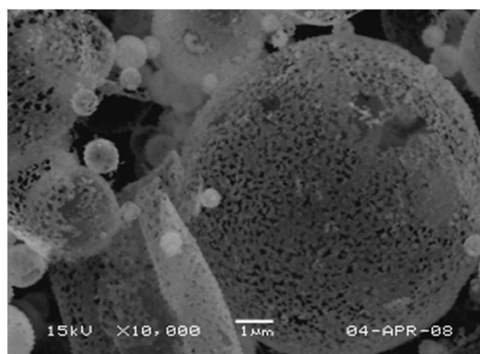
도면7



도면8



도면9



도면10

