



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0073804
(43) 공개일자 2020년06월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/1213 (2016.01) C25B 1/06 (2006.01)
C25B 1/10 (2006.01) C25B 11/04 (2006.01)
C25B 13/04 (2006.01) C25B 9/10 (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01) H01M 8/124 (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 8/1213 (2013.01)
C25B 1/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0162387
(22) 출원일자 2018년12월14일
심사청구일자 2018년12월14일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
숙명여자대학교산학협력단
서울특별시 용산구 청파로47길 100 (청파동2가, 숙명여자대학교)
(72) 발명자
김건태
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김현민
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
전용준

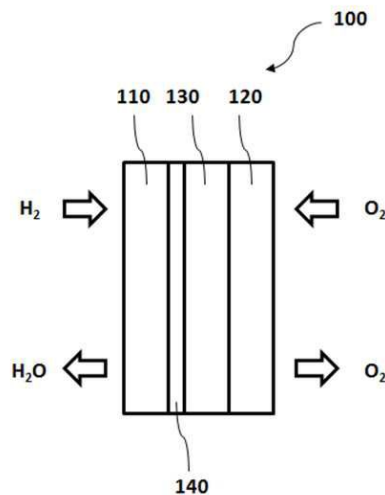
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 페로브스카이트 구조를 가지는 대칭형 고체 산화물 연료전지, 그 제조 방법 및 대칭형 고체 산화물 수전해 셀

(57) 요약

본 발명은, 열적 화학적 안정성이 우수하고, 전기 전도도가 높고, 큰 전력 밀도를 가지는 대칭형 고체 산화물 연료전지를 제공한다. 본 발명의 일실시예에 따른 대칭형 고체 산화물 연료전지는, 페로브스카이트 구조를 가지는 애노드; 상기 애노드를 마주보고 배치되고, 페로브스카이트 구조를 가지는 캐소드; 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치되는 전해질을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C25B 1/10 (2013.01)
C25B 11/041 (2013.01)
C25B 13/04 (2013.01)
C25B 9/10 (2013.01)
H01M 4/9033 (2013.01)
H01M 2008/1293 (2013.01)

신지영

서울특별시 동대문구 답십리로41길 33, 103동 110
 2호 (답십리동, 답십리대우아파트)

(72) 발명자

김선아

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

권오훈

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415159350
 부처명 산업통상자원부
 연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
 연구사업명 신재생에너지핵심기술개발
 연구과제명 다중 탄화수소 연료 기반 금속지지체형 SOFC에 대한 원천기술 및 상용화 연구
 기 여 율 3/10
 주관기관 울산과학기술원
 연구기간 2018.07.01 ~ 2019.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711076722
 부처명 과학기술정보통신부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
 연구과제명 친환경 에너지 변환을 위한 프로톤 전도성 고체산화물 전기화학적 에너지 저장 및 변환 장
 치용 촉매 소재의 개발 및 공정

기 여 율 3/10
 주관기관 울산과학기술원
 연구기간 2018.09.01 ~ 2019.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017M1A8A1072279
 부처명 과학기술정보통신부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 개인기초연구(미래부)
 연구과제명 산화/환원 안정성 및 탄소 침적에 대한 내구성 향상을 위한 CO₂/H₂O 공전해 반응용 전극소
 재 개발

기 여 율 3/10
 주관기관 울산과학기술원
 연구기간 2018.04.01 ~ 2019.01.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711072092
 부처명 과학기술정보통신부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
 연구과제명 새로운 합침법을 이용한 고성능/고신뢰성 고체산화물연료전지 나노구조 연료극 개발
 기 여 율 1/10
 주관기관 숙명여자대학교
 연구기간 2018.04.01 ~ 2019.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

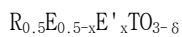
페로브스카이트 구조를 가지는 애노드;

상기 애노드를 마주보고 배치되고, 페로브스카이트 구조를 가지는 캐소드; 및

상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치되는 전해질을 포함하는, 대칭형 고체 산화물 연료전지로서,

상기 애노드 및 상기 캐소드 중 적어도 어느 하나는 하기의 화학식 1의 화합물을 포함하는, 대칭형 고체 산화물 연료전지.

<화학식 1>



상기 화학식 1에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E 및 상기 E'는 알칼리토 금속족에서 선택된 서로 다른 원소들을 포함하고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 0.5 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 2

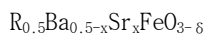
페로브스카이트 구조를 가지는 애노드;

상기 애노드를 마주보고 배치되고, 페로브스카이트 구조를 가지는 캐소드; 및

상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치되는 전해질을 포함하는, 고체 산화물 연료전지로서,

상기 애노드 및 상기 캐소드 중 적어도 어느 하나는 하기의 화학식 2의 화합물을 포함하는, 대칭형 고체 산화물 연료전지.

<화학식 2>



상기 화학식 2에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 0.5 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 화학식 2에서, 상기 R은 이트륨(Y), 스칸듐(Sc), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 터븀(Tb), 에르븀(Er), 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 대칭형 고체 산화물 연료전지.

청구항 4

청구항 2에 있어서,

상기 화학식 2에서, 상기 x는 0.2 이상 0.4 이하의 범위인, 대칭형 고체 산화물 연료전지.

청구항 5

청구항 2에 있어서,

상기 화학식 2의 화합물은, $R_{0.5}Ba_{0.2}Sr_{0.3}FeO_{3-\delta}$ 의 화합물을 포함하는, 대칭형 고체 산화물 연료전지.

청구항 6

청구항 2에 있어서,

상기 화학식 2의 화합물은, $Pr_{0.5}Ba_{0.5-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ 의 화합물을 포함하는, 대칭형 고체 산화물 연료전지.

청구항 7

청구항 2에 있어서,

상기 화학식 2의 화합물은, $Pr_{0.5}Ba_{0.2}Sr_{0.3}FeO_{3-\delta}$ 의 화합물을 포함하는, 대칭형 고체 산화물 연료전지.

청구항 8

청구항 2에 있어서,

상기 애노드의 페로브스카이트 구조와 상기 캐소드의 페로브스카이트 구조는 동일한, 대칭형 고체 산화물 연료전지.

청구항 9

청구항 2에 있어서,

상기 애노드와 상기 캐소드는 서로 동일한 물질로 구성된, 대칭형 고체 산화물 연료전지.

청구항 10

청구항 2에 있어서,

상기 애노드와 상기 캐소드는 상기 전해질에 대하여 대칭으로 이루어진, 대칭형 고체 산화물 연료전지.

청구항 11

청구항 2에 있어서,

상기 전해질은 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(ScSZ), 사마리아 도핑된 세리아(SDC), 가돌리니아 도핑된 세리아(GDC), 란타늄 갈레이트, $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ 및 이들의 혼합물 중 적어도 어느 하나를 포함하는, 대칭형 고체 산화물 연료전지.

청구항 12

페로브스카이트 구조를 가지는 애노드;

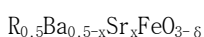
상기 애노드를 마주보고 배치되고, 페로브스카이트 구조를 가지는 캐소드; 및

상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치되는 전해질을 포함하는, 고체 산화물 연료전지로서,

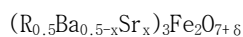
상기 캐소드는 하기의 화학식 2의 화합물을 포함하고,

상기 애노드는 상기 화학식 2의 화합물로 구성된 후에, 수소 분위기 하에서의 환원에 의하여 상기 화학식 2의 화합물이 하기의 화학식 3의 화합물로 변화된, 대칭형 고체 산화물 연료전지.

<화학식 2>



<화학식 3>



상기 화학식 2 및 3에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 0.5 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2 및 상

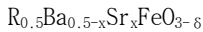
기 화학식 3의 화합물들을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 13

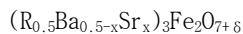
하기의 화학식 2의 화합물을 포함하는 애노드; 상기 애노드를 마주보고 배치되고, 하기의 화학식 2의 화합물을 포함하는 캐소드; 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치되는 전해질을 포함하는 대칭형 고체 산화물 연료 전지 구조체를 형성하는 단계; 및

상기 대칭형 고체 산화물 연료전지 구조체를 수소 분위기에서 환원하여, 상기 애노드의 상기 화학식 2의 화합물이 하기의 화학식 3의 화합물로 변화시키는 단계를 포함하는, 대칭형 고체 산화물 연료전지의 제조 방법.

<화학식 2>



<화학식 3>



상기 화학식 2 및 3에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 0.5 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2 및 상기 화학식 3의 화합물들을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 14

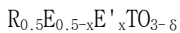
물이 분해되어 형성된 수소 가스를 배출하는 캐소드;

상기 캐소드를 마주보고 배치되고 상기 물이 분해되어 형성된 산소 가스를 배출하는 애노드; 및

상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치되는 전해질을 포함하고,

상기 애노드 및 상기 캐소드 중 적어도 어느 하나는 페로브스카이트 구조를 가지고, 하기의 화학식 1의 화합물을 포함하는, 수소 및 산소를 생성하는 대칭형 고체 산화물 수전해 셀.

<화학식 1>



상기 화학식 1에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E 및 상기 E'는 알칼리토 금속족에서 선택된 서로 다른 원소들을 포함하고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 0.5 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 15

물이 분해되어 형성된 수소 가스를 배출하는 캐소드;

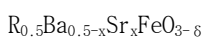
상기 캐소드를 마주보고 배치되고 상기 물이 분해되어 형성된 산소 가스를 배출하는 애노드; 및

상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치되는 전해질을 포함하고,

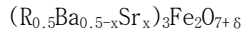
상기 애노드는 페로브스카이트 구조를 가지고, 하기의 화학식 2의 화합물을 포함하고,

상기 캐소드는 페로브스카이트 구조를 가지고, 상기 화학식 2의 화합물로 구성된 후에, 수소 분위기 하에서의 환원에 의하여 상기 화학식 2의 화합물이 하기의 화학식 3의 화합물로 변화된, 수소 및 산소를 생성하는 대칭형 고체 산화물 수전해 셀.

<화학식 2>



<화학식 3>



상기 화학식 2 및 3에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 0.5 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2 및 상기 화학식 3의 화합물들을 전기적 중성으로 하는 값이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고체 산화물 연료전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 페로브스카이트 구조를 가지는 대칭형 고체 산화물 연료전지, 그 제조 방법 및 대칭형 고체 산화물 수전해 셀에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고체 산화물 연료전지(solid oxide fuel cell: SOFC)는 연료 가스의 화학적 에너지를 전기적 에너지로 직접 변환시키는 고효율의 친환경적인 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 연료전지시스템의 단순화와 제작비용 감소로 이어질 수 있다.

[0003] SOFC는 수소 또는 탄화수소와 같은 연료가 산화되는 애노드(anode 또는 연료극, 음극), 산소 기체가 산소 이온(O^{2-})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] 기존의 SOFC는 모든 연료전지의 형태 중에서 가장 높은 800℃ 내지 1,000℃ 범위의 고온에서 작동하였기 때문에 고온에서 견딜 수 있는 고온 합금이나 값비싼 세라믹 소재들이 사용되어야 하고, 시스템의 초기 구동 시간이 오래 걸리며, 장시간 운전시 소재의 내구성이 저하되는 문제점이 있다. 또한, 상용화하는데 가장 큰 걸림돌인 전체적인 비용 상승의 문제가 뒤따랐다. 이에 따라, 작동 온도가 800℃ 이하, 예를 들어 약 400℃ 내지 800℃의 온도에서도 효과적으로 전기를 발생시킬 수 있는 이른바 중온 고체 산화물 연료전지(IT-SOFC)를 개발하려는 연구가 많이 진행되고 있다.

[0005] 캐소드 소재는 높은 산소의 환원도, 높은 전자전도도 및 높은 이온전도도를 가져야 한다. 전자전도도가 낮을 경우에는 애노드 반응에 필요한 전자들의 이동이 용이하지 않게 되어 전기화학반응의 효율이 떨어지며, 이온전도도가 낮을 경우에는 캐소드 반응을 통해 발생한 산소이온의 이동이 제한되어 산소의 환원반응이 일어나는 활성점이 충분하지 못하게 된다. 또한, 종래의 캐소드 소재는 사용 시간이 증가함에 따라 안정성이 급격하게 저하되는 현상이 발생한다. 즉, 캐소드에서 산소의 환원반응이 원활하게 일어나지 못하고, 그 결과 SOFC 시스템의 작동시 전압 강하가 일어나게 되며 이는 전지의 성능을 감소시키게 된다.

[0006] 애노드 전극으로서, 니켈계 물질을 주로 사용하고 있다. 그러나, 이러한 니켈계 물질은 탄화수소 계열 연료에 포함된 탄소(C)와 황(S)에 대해 저항성이 낮은 한계가 있다. 건조한 연료 가스에 수증기를 공급하지 않고, 충분히 높은 전류밀도의 인가 없이 탄화 수소와 일산화탄소를 직접 산화시키면, 니켈이 탄소-탄소 결합을 형성하는 촉매 특성을 가지기 때문에 탄소 증착(carbon deposition)에 의하여 애노드 재료가 급격히 파괴되는 문제점이 있다. 니켈은 수소의 전기화학적 산화에 대해 뛰어난 전기 화학적 촉매이지만 천연 가스 또는 탄화 수소가 직접적으로 연료로 사용되는 경우에는 탄소 증착에 의해 활동도가 저하되며, 니켈 입자에 탄소가 증착되면 활성화 분극(activation polarization)이 매우 높아지게 되어 애노드 성능이 저하되는 문제점이 있다. 또한, 수소 환경에서 구조 상이 안정해야 되며, 동시에 일정 값 이상의 전기 전도도를 유지하는 것이 매우 중요하다. 이러한 수소 환경에서 장기간 사용시 애노드의 성능 저하가 발생할 우려가 있으므로, 열적 화학적 안정성이 우수하고 전기 전도도가 높은 애노드 물질이 요구된다.

[0007] 즉, 일반적인 고체산화물 연료전지는 서로 다른 재료들로 된 연료극, 공기 극 그리고 전해질을 포함하며, 셀 간 연결재까지 고려하면 최소한 4가지 서로 다른 재료들의 층으로 형성된다. 하지만 대칭형 고체산화물연료전지 셀

의 경우, 같은 전극 재료를 연료극과 공기극에 동시에 사용하는 기술로서, 선택된 전극의 재료가 연결재 재료라면 셀 구성은 두 가지 요소들 즉 전해질 재료와 연료 극, 공기 극 그리고 연결재가 동일한 대칭 전극에 의해 대체될 수 있다.

[0008] 이와 같은 대칭형 고체산화물 연료전지는 전해질과 대칭 전극들의 조립을 한 번의 열처리과정을 통해 제작할 수 있기 때문에 연료전지 제작 공정을 현저하게 간략화할 수 있다. 따라서 제작 가격을 크게 낮출 수 있다. 더욱이 기존의 연료전지가 연료 극-전해질 경계 그리고 공기 극-전해질 경계를 갖게 되지만 대칭형 고체산화물 연료전지의 경우 연료 극과 공기 극에 같은 재료를 사용하므로 동일한 전극-전해질 경계를 갖기 때문에 적합성 문제를 최소화할 수 있어서 연료전지의 수명과 신뢰성을 향상시킨다. 뿐만 아니라 아주 간단하게 셀 속으로의 가스 흐름을 반대로 해줌으로서 SOFCs에서의 큰 문제점인 황 해독과 탄소 퇴적 문제들(sulphur poisoning and carbon deposition)을 해결할 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1702217B호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 기술적 과제는 열적 화학적 안정성이 우수하고, 전기 전도도가 높고, 큰 전력 밀도를 가지는 대칭형 고체 산화물 연료전지 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 기술적 과제는 열적 화학적 안정성이 우수한 대칭형 고체 산화물 수전해 셀을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 대칭형 고체 산화물 연료전지는, 페로브스카이트 구조를 가지는 애노드; 상기 애노드를 마주보고 배치되고, 페로브스카이트 구조를 가지는 캐소드; 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치되는 전해질을 포함하는, 대칭형 고체 산화물 연료전지로서, 상기 애노드 및 상기 캐소드 중 적어도 어느 하나는 하기의 화학식 1의 화합물을 포함한다.

[0013] <화학식 1>

[0014] $R_{0.5}E_{0.5-x}E'_xTO_{3-\delta}$

[0015] 상기 화학식 1에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E 및 상기 E'는 알칼리토 금속족에서 선택된 서로 다른 원소들을 포함하고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 0.5 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0016] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 대칭형 고체 산화물 연료전지는, 페로브스카이트 구조를 가지는 애노드; 상기 애노드를 마주보고 배치되고, 페로브스카이트 구조를 가지는 캐소드; 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치되는 전해질을 포함하는, 고체 산화물 연료전지로서, 상기 애노드 및 상기 캐소드 중 적어도 어느 하나는 하기의 화학식 2의 화합물을 포함한다.

[0017] <화학식 2>

[0018] $R_{0.5}Ba_{0.5-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$

[0019] 상기 화학식 2에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 0.5 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0020] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 화학식 2에서, 상기 R은 이트륨(Y), 스칸듐(Sc), 사마륨(Sm), 가돌리늄

(Gd), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 터븀(Tb), 에르븀(Er), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

- [0021] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 화학식 2에서, 상기 x는 0.2 이상 0.4 이하의 범위일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 화학식 2의 화합물은, $R_{0.5}Ba_{0.5-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ 의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 화학식 2의 화합물은, $Pr_{0.5}Ba_{0.5-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ 의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 화학식 2의 화합물은, $Pr_{0.5}Ba_{0.2}Sr_{0.3}FeO_{3-\delta}$ 의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 애노드의 페로브스카이트 구조와 상기 캐소드의 페로브스카이트 구조는 동일할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 애노드와 상기 캐소드는 서로 동일한 물질로 구성될 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 애노드와 상기 캐소드는 상기 전해질에 대하여 대칭으로 이루어질 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 전해질은 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(ScSZ), 사마리아 도핑된 세리아(SDC), 가돌리니아 도핑된 세리아(GDC), 란타넘 갈레이트, $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ 및 이들의 혼합물 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0029] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 대칭형 고체 산화물 연료전지는, 페로브스카이트 구조를 가지는 애노드; 상기 애노드를 마주보고 배치되고, 페로브스카이트 구조를 가지는 캐소드; 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치되는 전해질을 포함하는, 고체 산화물 연료전지로서, 상기 캐소드는 하기의 화학식 2의 화합물을 포함하고, 상기 애노드는 상기 화학식 2의 화합물로 구성된 후에, 수소 분위기 하에서의 환원에 의하여 상기 화학식 2의 화합물이 하기의 화학식 3의 화합물로 변화된다.
- [0030] <화학식 2>
- [0031] $R_{0.5}Ba_{0.5-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$
- [0032] <화학식 3>
- [0033] $(R_{0.5}Ba_{0.5-x}Sr_x)_3Fe_2O_{7+\delta}$
- [0034] 상기 화학식 2 및 3에서, 상기 R은 희토류족 또는 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 0.5 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2 및 상기 화학식 3의 화합물들을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0035] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 대칭형 고체 산화물 연료전지의 제조 방법은, 하기의 화학식 2의 화합물을 포함하는 애노드; 상기 애노드를 마주보고 배치되고, 상기 화학식 2의 화합물을 포함하는 캐소드; 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치되는 전해질을 포함하는 대칭형 고체 산화물 연료전지 구조체를 형성하는 단계; 및 상기 대칭형 고체 산화물 연료전지 구조체를 수소 분위기에서 환원하여, 상기 애노드의 상기 화학식 2의 화합물이 하기의 화학식 3의 화합물로 변화시키는 단계를 포함한다.
- [0036] <화학식 2>
- [0037] $R_{0.5}Ba_{0.5-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$
- [0038] <화학식 3>
- [0039] $(R_{0.5}Ba_{0.5-x}Sr_x)_3Fe_2O_{7+\delta}$
- [0040] 상기 화학식 2 및 3에서, 상기 R은 희토류족 또는 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 0.5 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2 및 상기 화학식 3의 화합물들을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0041] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 대칭형 수전해셀은, 물이 분해되어 형성된 수소 가스를 배출하는 캐소드; 상기 캐소드를 마주보고 배치되고 상기 물이 분해되어 형성된 산소 가스를 배출하

는 애노드; 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치되는 전해질을 포함하고, 상기 애노드 및 상기 캐소드 중 적어도 어느 하나는 페로브스카이트 구조를 가지고, 하기의 화학식 1의 화합물을 포함하고, 수소 및 산소를 생성한다.

[0042] <화학식 1>

[0043] $R_{0.5}E_{0.5-x}E'_xTO_{3-\delta}$

[0044] 상기 화학식 1에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E 및 상기 E'는 알칼리토 금속족에서 선택된 서로 다른 원소들을 포함하고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 0.5 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0045] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 대칭형 수전해셀은, 물이 분해되어 형성된 수소 가스를 배출하는 캐소드; 상기 캐소드를 마주보고 배치되고 상기 물이 분해되어 형성된 산소 가스를 배출하는 애노드; 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치되는 전해질을 포함하고, 상기 애노드는 페로브스카이트 구조를 가지고, 하기의 화학식 2의 화합물을 포함하고, 상기 캐소드는 페로브스카이트 구조를 가지고, 상기 화학식 2의 화합물로 구성된 후에, 수소 분위기 하에서의 환원에 의하여 상기 화학식 2의 화합물이 하기의 화학식 3의 화합물로 변화된, 수소 및 산소를 생성한다.

[0046] <화학식 2>

[0047] $R_{0.5}Ba_{0.5-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$

[0048] <화학식 3>

[0049] $(R_{0.5}Ba_{0.5-x}Sr_x)_3Fe_2O_{7+\delta}$

[0050] 상기 화학식 2 및 3에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 0.5 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2 및 상기 화학식 3의 화합물들을 전기적 중성으로 하는 값이다.

발명의 효과

[0051] 본 발명의 기술적 사상에 따른 대칭형 고체 산화물 연료전지는 바륨의 일부를 스트론튬으로 치환하고, 페로브스카이트 구조를 각각 가지는 애노드와 캐소드를 포함한다. 또한, 애노드의 페로브스카이트 구조와 캐소드의 페로브스카이트 구조는 동일할 수 있고, 더 나아가 애노드와 캐소드는 서로 동일한 물질로 구성될 수 있다.

[0052] 상기 대칭형 고체 산화물 연료전지는 바륨을 대신하여 스트론튬으로 치환함에 따라 의한 전기 전도도를 증가시킬 수 있다. 페로브스카이트 A-자리에서의 바륨 원소가 감소됨에 따라 연료극에서의 안정성을 증가시킬 수 있다. 연료극에서 높은 촉매적 활성도를 가지는 철 금속 형성으로 인한 고체 산화물 연료 전지의 전기화학적 성능을 증가시킬 수 있다. 페로브스카이트 B-자리에서 코발트가 없는 전극 물질을 사용할 수 있으므로, 안정성을 증가시킬 수 있다.

[0053] 또한, 애노드와 캐소드가 동일한 물질로 구성되는 경우에는, 애노드와 캐소드 사이의 열팽창률이 차이가 없으므로, 상기 열팽창률의 차이에 의하여 발생할 수 있는 결함을 방지할 수 있다. 또한, 애노드와 캐소드를 동일한 공정에서 동시에 제조할 수 있으므로, 제조 공정을 단순화할 수 있고, 경제성을 증가시킬 수 있다.

[0054] 상술한 본 발명의 효과들은 예시적으로 기재되었고, 이러한 효과들에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0055] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 대칭 전극을 포함한 대칭형 고체 산화물 연료전지를 개략적으로 도시하는 도면이다.

도 2은 본 발명의 일실시예에 따른 대칭 전극을 포함한 대칭형 고체 산화물 수전해 셀을 개략적으로 도시하는 도면이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 대칭 전극을 구성하는 페로브스카이트 결정 구조 물질을 도시하는 개략도이

다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 대칭 전극을 구성하는 페로브스카이트 결정 구조 물질에서, 일부 원자가 치환된 경우를 도시하는 개략도이다.

도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 대칭 전극의 공기 중에서 소결한 후의 X-선 회절 패턴 결과를 도시한 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 대칭 전극의 수소 분위기에서 소결한 후의 X-선 회절 패턴 결과를 도시한 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 대칭 전극의 초기 산소 함유량을 도시한 그래프이다.

도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 대칭 전극에 대하여 공기 중에서 소결한 후의 전기 전도도와 온도의 상관 관계를 나타내는 아레니우스 그래프이다.

도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 대칭 전극에 대하여 수소 분위기에서 소결한 후의 전기 전도도와 온도의 상관 관계를 나타내는 아레니우스 그래프이다.

도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 대칭 전극을 이용하여 구성한 연료 전지에 대하여 수소 가스를 연료로 사용할 때의 온도에 따른 연료 전지의 I-V 분극 곡선 및 전력 밀도를 도시한 그래프이다.

도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 대칭 전극을 이용하여 구성한 연료 전지에 대하여, 최대 전력 밀도를 도시한 그래프이다.

도 12는 본 발명의 일실시예에 따른 대칭 전극을 이용하여 구성한 연료 전지에 대하여, 내구성을 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0056] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 기술적 사상을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 기술적 사상의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 기술적 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다. 본 명세서에서 동일한 부호는 시종 동일한 요소를 의미한다. 나아가, 도면에서의 다양한 요소와 영역은 개략적으로 그려진 것이다. 따라서, 본 발명의 기술적 사상은 첨부한 도면에 그려진 상대적인 크기나 간격에 의해 제한되지 않는다.

[0057] 종래의 고체 산화물 연료전지는 다양한 탄화수소를 음극의 연료로 직접적으로 사용할 수 있어서 개질기(reformer) 같은 추가적인 장비를 필요로 하지 않는 등 많은 장점을 보유하지만, 양극과 음극의 조성 분위기가 다르기에 열역학적인(thermo-mechanical) 양립 가능성을 유지할 수 있는 전극을 요구한다. 이러한 관점에서, 기존의 고체 산화물 연료전지를 대체할 수 있는 대칭형 고체 산화물 연료전지(Symmetrical SOFC)가 제안되고 있다. 상기 대칭형 고체 산화물 연료 전지는 양극과 음극에 같은 물질을 사용함으로써 더욱 간단한 셀 제작 과정, 최소화된 전극-전해질 간의 열역학적 호환성 문제, 안정성 증가 등 많은 장점을 가진다. 본 발명에서는, 예시적으로 많이 사용되고 있는 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM9182)을 전해질 기반으로 가지는 전지 셀에서 상기 장점들을 극대화할 수 있는 새로운 전극 물질을 제안하고자 한다.

[0058] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 대칭 전극을 포함한 대칭형 고체 산화물 연료전지(100)를 개략적으로 도시하는 도면이다.

[0059] 도 1을 참조하면, 대칭형 고체 산화물 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.

[0060] 대칭형 고체 산화물 연료전지(100)의 전기화학반응은 하기 반응식에 나타난 바와 같이, 캐소드(120)에서의 산소 가스 O_2 가 산소이온 O^{2-} 으로 변하는 양극반응과 애노드(110)에서의 연료와 전해질을 통해 이동해 온 산소이온이 반응하는 음극반응으로 이루어진다. 상기 연료는 수소 가스(H_2)또는 탄화수소, 예를 들어, CH_4 , C_3H_8 등을 포

함할 수 있다.

[0061]

<반응식>

[0062]

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

[0063]

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

[0064]

대칭형 고체 산화물 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 산소이온으로 되고 생성된 산소이온은 전해질(130)을 통해 연료극인 애노드(110)로 이동하게 된다.

[0065]

대칭형 고체 산화물 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, 대칭형 고체 산화물 연료전지(100)는 전지 기능을 수행할 수 있다.

[0066]

애노드(110)는 페로브스카이트 구조를 가질 수 있다. 캐소드(120)는 페로브스카이트 구조를 가질 수 있다. 애노드(110)의 페로브스카이트 구조와 캐소드(120)의 페로브스카이트 구조는 동일할 수 있다. 상기 페로브스카이트 구조는 단일 페로브스카이트 또는 이중층 페로브스카이트 구조일 수 있다. 애노드(110)와 캐소드(120)는 서로 동일한 물질로 구성될 수 있다. 애노드(110)와 캐소드(120)가 동일한 물질로 구성되는 경우에는, 애노드(110)와 캐소드(120) 사이의 열팽창률이 차이가 없으므로, 상기 열팽창률의 차이에 의하여 발생할 수 있는 결함을 방지할 수 있다. 또한, 애노드(110)와 캐소드(120)를 동일한 공정에서 동시에 제조할 수 있으므로, 제조 공정을 단순화할 수 있고, 경제성을 증가시킬 수 있다.

[0067]

또한, 애노드(110)와 캐소드(120)는 전해질(130)에 대하여 대칭으로 이루어질 수 있다. 예를 들어, 애노드(110)와 캐소드(120)는 전해질(130)에 대하여 대칭적인 구조를 가지거나, 대칭적인 물질을 포함할 수 있다.

[0068]

애노드(110)와 캐소드(120)를 구성하는 구체적인 물질에 대하여는 하기에 상세하게 설명하기로 한다.

[0069]

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)O₃)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-δ} (LSGM9182) 을 포함할 수 있다.

[0070]

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 결정격자의 뒤틀림을 완화하는 기능을 수행할 수 있다. 버퍼층(140)은, 예를 들어 LDC(La_{0.4}Ce_{0.6}O_{2-δ}) 를 포함할 수 있다. 버퍼층(140)은 선택적인 구성요소로서 생략될 수 있다.

[0071]

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

[0072]

대칭형 고체 산화물 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)가 개재되어 단위 전지의 스택(stack)이 얻어질 수 있다.

[0074]

이하에서는, 상술한 애노드 및 캐소드를 구성하는 대칭 전극에 대하여 상세하게 설명하기로 한다.

- [0075] 애노드(110)는 하기의 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0076] <화학식 1>
- [0077] $R_{0.5}E_{0.5-x}E'_xTO_{3-\delta}$
- [0078] 상기 화학식 1에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E 및 E'는 알칼리토 금속족에서 선택된 서로 다른 원소들을 포함하고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 0.5 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0079] 상기 R은, 예를 들어 이트륨(Y), 스칸듐(Sc), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 터븀(Tb), 에르븀(Er), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0080] 상기 화학식 1에서, 상기 E'는 상기 E의 일부를 치환하여 위치할 수 있다. 상기 E는, 예를 들어 바륨(Ba)을 포함할 수 있다. 상기 E'는, 예를 들어 스트론튬(Sr)을 포함할 수 있다.
- [0081] 상기 T는, 예를 들어 철(Fe)을 포함할 수 있다.
- [0082] 상기 화학식 1에서, 상기 x는, 예를 들어 0 초과 0.5 미만의 범위를 가질 수 있고, 예를 들어 0.2 이상 0.4 이하의 범위를 가질 수 있다. 또한, 상기 δ 는 하기의 페로브스카이트 구조에서의 침입형 산소(interstitial oxygen)를 나타내고 구체적인 결정 구조에 따라 상기 δ 의 값이 정해질 수 있다.
- [0083] 애노드(110)는 하기의 화학식 2의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0084] <화학식 2>
- [0085] $R_{0.5}Ba_{0.5-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$
- [0086] 상기 화학식 2에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 0.5 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0087] 상기 R은, 예를 들어 이트륨(Y), 스칸듐(Sc), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 터븀(Tb), 에르븀(Er), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0088] 상기 화학식 2에서, 상기 스트론튬(Sr)은 상기 바륨(Ba)의 일부를 치환하여 위치할 수 있다.
- [0089] 상기 화학식 2의 화합물에서, 상기 x는 0.2 이상 0.4 이하의 범위일 수 있다. 따라서, 상기 화학식 2의 화합물로부터 애노드(110)는 다양한 화합물을 포함할 수 있다. 애노드(110)는, 예를 들어 $R_{0.5}Ba_{0.2}Sr_{0.3}FeO_{3-\delta}$ 의 화합물을 포함할 수 있고, 예를 들어 $Pr_{0.5}Ba_{0.5-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ 의 화합물을 포함할 수 있고, 예를 들어 $Pr_{0.5}Ba_{0.2}Sr_{0.3}FeO_{3-\delta}$ 의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0090] 애노드(110)는 단일 페로브스카이트(single perovskite) 또는 이중층 페로브스카이트(double perovskite) 결정 구조 물질을 가질 수 있다. 페로브스카이트 결정 구조 물질에 대하여는 도 3 및 도 4를 참조하여 하기에 상세하게 설명하기로 한다.
- [0091] 캐소드(120)는 상술한 바와 같은 애노드(110)를 구성하는 물질을 포함할 수 있다. 캐소드(120)는 상기 화학식 1의 화합물인 $R_{0.5}E_{0.5-x}E'_xTO_{3-\delta}$ 화합물을 포함하거나, 상기 화학식 2의 화합물인 $R_{0.5}Ba_{0.5-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ 화합물을 포함할 수 있다.
- [0092] 상기 화학식 2의 화합물에서, 상기 x는 0.2 이상 0.4 이하의 범위일 수 있다. 따라서, 상기 화학식 2의 화합물로부터 캐소드(120)는 다양한 화합물을 포함할 수 있다. 캐소드(120)는, 예를 들어 $R_{0.5}Ba_{0.2}Sr_{0.3}FeO_{3-\delta}$ 의 화합물을 포함할 수 있고, 예를 들어 $Pr_{0.5}Ba_{0.5-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ 의 화합물을 포함할 수 있고, 예를 들어 $Pr_{0.5}Ba_{0.2}Sr_{0.3}FeO_{3-\delta}$ 의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0093] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 대칭형 고체 산화물 연료전지는 이중층 페로브스카이트 구조를 가지는 애노드 및 단일 페로브스카이트 구조를 가지는 캐소드를 포함한다. 상기 캐소드는 상기 화학식 2의 화합물을 포함한다. 상기 애노드는 상기 화학식 2의 화합물로 구성된 후에, 수소 분위기 하에서의 환원에 의하여 상기

화학식 2의 화합물이 하기의 화학식 3의 화합물로 변화될 수 있다.

[0094] <화학식 3>

[0095] $(R_{0.5}Ba_{0.5-x}Sr_x)_3Fe_2O_{7+\delta}$

[0096] 상기 화학식 3에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타넘족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 0.5 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 3의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0097] 예를 들어, 상기 애노드와 상기 캐소드가 $Pr_{0.5}Ba_{0.2}Sr_{0.3}FeO_{3-\delta}$ 로 구성되고, 상기 애노드가 수소 분위기 하에서의 환원에 의하여 $(Pr_{0.5}Ba_{0.2}Sr_{0.3})_3Fe_2O_{7+\delta}$ 로 변화될 수 있다.

[0098] 본 발명의 기술적 사상에 따른 대칭형 고체 산화물 연료전지의 제조 방법은 상기 화학식 2의 화합물을 포함하는 애노드; 상기 애노드를 마주보고 배치되고, 상기 화학식 2의 화합물을 포함하는 캐소드; 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치되는 전해질을 포함하는 대칭형 고체 산화물 연료전지 구조체를 형성하는 단계; 및 상기 대칭형 고체 산화물 연료전지 구조체를 수소 분위기에서 환원하여, 상기 애노드의 상기 화학식 2의 화합물이 상기 화학식 3의 화합물로 변화시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0100] 또한, 상기 대칭 전극이 대칭형 고체 산화물 수전해 셀의 애노드와 캐소드에 적용되는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.

[0101] 도 2은 본 발명의 일실시예에 따른 대칭 전극을 포함한 대칭형 고체 산화물 수전해 셀(300)을 개략적으로 도시하는 도면이다.

[0102] 도 2를 참조하면, 대칭형 고체 산화물 수전해 셀(300)은 애노드(310), 애노드(310)를 마주보고 배치되는 캐소드(320), 및 애노드(310)와 캐소드(320) 사이에 배치되는 산소 이온 전도성 고체 산화물인 전해질(electrolyte)(330)을 포함한다. 캐소드(320)는 수소 가스와 접촉하므로 수소 전극으로 지칭될 수 있고, 애노드(310)는 산소 가스와 접촉하므로 산소 전극으로 지칭될 수 있다.

[0103] 대칭형 고체 산화물 수전해 셀(300)의 전기화학반응은 하기 반응식에 나타난 바와 같이, 캐소드(320)의 물(H_2O)이 수소 가스(H_2)와 산소 이온(O^{2-})으로 변하는 음극반응과 전해질(330)을 통해 이동해 온 상기 산소 이온이 산소 가스(O_2)로 변하는 양극반응으로 이루어진다. 이러한 반응은 통상적인 연료 전지의 반응 원리와는 반대이다.

[0104] <반응식>

[0105] 음극반응: $H_2O + 2e^- \rightarrow O^{2-} + H_2$

[0106] 양극반응: $O^{2-} \rightarrow 1/2 O_2 + 2e^-$

[0107] 대칭형 고체 산화물 수전해 셀(300)에 외부 전원(340)으로부터 전력이 인가되면, 외부 전원(340)으로부터 대칭형 고체 산화물 수전해 셀(300)에 전자가 제공된다. 상기 전자는 캐소드(320)에 제공되는 물과 반응하여 수소 가스와 산소 이온을 생성한다. 상기 수소 가스는 외부로 배출되고, 상기 산소 이온은 전해질(330)을 통과하여 애노드(310)로 이동된다. 애노드(310)로 이동된 상기 산소 이온은 전자를 잃고 산소 가스로 변환하여 외부로 배출된다. 상기 전자는 외부 전원(340)으로 흐르게 된다. 이러한 전자 이동을 통하여, 대칭형 고체 산화물 수전해 셀(300)은 물을 전기 분해하여, 캐소드(320)에서 수소 가스를 형성하고, 애노드(310)에서 산소 가스를 형성할 수 있다.

[0108] 애노드(310) 및 캐소드(320) 중 적어도 어느 하나는 본 발명의 기술적 사상에 따른 대칭 전극을 이용하여 형성될 수 있다.

[0109] 전해질(330)은 본 기술 분야에서 일반적으로 사용할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 전해질(330)은 상술한 고체 산화물 연료전지(200)의 전해질(230)과 동일한 물질을 포함하거나 동일한 구조를 가질 수 있다.

- [0110] 본 발명의 기술적 사상에 따른 상기 전극 소재는 상기 캐소드 및 상기 애노드의 전극 기재를 구성하거나 또는 상기 전극 기재에 부착되는 촉매체를 구성할 수 있다.
- [0111] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 대칭형 고체 산화물 수전해셀은 단일 페로브스카이트 구조를 가지는 애노드 및 이중층 페로브스카이트 구조를 가지는 캐소드를 포함한다. 상기 애노드는 상기 화학식 2의 화합물을 포함한다. 상기 캐소드는 상기 화학식 2의 화합물로 구성된 후에, 물로부터 배출된 수소 분위기 하에서의 환원에 의하여 상기 화학식 2의 화합물이 상기 화학식 3의 화합물로 변화될 수 있다. 예를 들어, 상기 애노드와 상기 캐소드가 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ 로 구성되고, 상기 캐소드가 수소 분위기 하에서의 환원에 의하여 $(\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.3})_3\text{Fe}_2\text{O}_{7+\delta}$ 로 변화될 수 있다.
- [0112] 본 발명의 기술적 사상에 따른 대칭형 고체 산화물 수전해셀은 상기 화학식 2의 화합물을 포함하는 애노드; 상기 애노드를 마주보고 배치되고, 상기 화학식 2의 화합물을 포함하는 캐소드; 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치되는 전해질을 포함하는 대칭형 고체 산화물 수전해셀 구조체를 형성하는 단계; 및 상기 대칭형 고체 산화물 수전해셀 구조체를 수소 분위기에서 환원하여, 상기 캐소드의 상기 화학식 2의 화합물이 상기 화학식 3의 화합물로 변화시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0114] 이하에서는 대칭 전극을 구성하는 페로브스카이트 결정 구조 물질을 설명하기로 한다.
- [0115] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 대칭 전극을 구성하는 페로브스카이트 결정 구조 물질을 도시하는 개략도이다.
- [0116] 도 3을 참조하면, 페로브스카이트 결정 구조 물질이 도시되어 있다. 페로브스카이트 결정 구조 물질은 크게 단일 페로브스카이트 결정 구조 물질과 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질로 구분될 수 있다.
- [0117] 단일 페로브스카이트(simple perovskite) 결정 구조 물질은 ABO_3 의 화학식을 가질 수 있다. 상기 단일 페로브스카이트 결정 구조 물질은, 큐빅 격자(cubic lattice)의 코너 위치인 A-자리(A-site)에 이온반경이 상대적으로 큰 원소들이 위치할 수 있고, 산소 이온에 의해 12 배위수(CN, Coordination number)를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 A-자리에는 희토류 원소, 알칼라인 희토류 원소, 알칼라인 원소들이 위치할 수 있다. 상기 큐빅 격자의 체심(body center) 위치인 B-자리(B-site)에는 이온반경이 상대적으로 작은 원소들이 위치할 수 있고, 산소 이온에 의해 6 배위수를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 B-자리에는 전이금속이 위치할 수 있다. 상기 큐빅 격자의 각 면심(face center)에는 산소이온이 위치할 수 있다. 이러한 단일 페로브스카이트 구조는 일반적으로 A-자리에 다른 물질이 치환될 경우 구조적인 변위가 발생할 수 있고, 주로 B-자리에 위치한 원소를 중심으로 이의 최인접 산소이온(6개)으로 이루어지는 BO_6 의 8면체에서 구조적인 변이가 발생할 수 있다.
- [0118] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 대칭 전극을 구성하는 페로브스카이트 결정 구조 물질에서, 일부 원자가 치환된 경우를 도시하는 개략도이다.
- [0119] 도 4를 참조하면, 이중층 페로브스카이트 구조는 A-자리에 두 원소 이상이 규칙적으로 배열된 결정 격자 구조로서, $\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_{5+\delta}$ 의 화학식을 가질 수 있다. 구체적으로, 이중층 페로브스카이트 구조를 가지는 란탄족 화합물은 기본적으로 $[\text{BO}_2]-[\text{AO}]-[\text{BO}_2]-[\text{A}'\text{O}]$ 의 적층 순열이 c축을 따라 반복될 수 있다. 예를 들어, 상기 B는 망간(Mn) 또는 철(Fe)이고, 상기 A는 이트륨(Y) 또는 란탄족일 수 있고, 상기 A'는 바륨(Ba)일 수 있다.
- [0120] 또한, 상기 바륨은, 예를 들어 스트론튬 등에 의하여 일부 치환될 수 있다. 또한, 상기 망간은 코발트(Co), 철(Fe), 구리(Cu), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 티타늄(Ti), 또는 니오븀(Nb) 등과 같은 전이 금속에 의하여 일부 치환될 수 있다.
- [0121] 수소 분위기에서 환원을 시키면, 단일 페로브스카이트(simple perovskite)구조 물질은 이중층 페로브스카이트 구조(double perovskite) 물질로 변하게 된다. 이런 이중층 페로브스카이트 구조가 되면 산소 이온의 움직임이 빨라지고 열적 및 화학적 안정성이 향상될 수 있다. 또한 종래의 애노드에 비하여 수소 분위기에서의 전기 전도성이 높고 열적 화학적 안정성을 가지고 우수한 성능을 나타내는 애노드를 구현할 수 있다.
- [0122] 본 발명의 기술적 사상에 따른 대칭형 고체 산화물 연료전지용 대칭 전극은 실제 연료 전지 제품을 제조한 직후 시운전 또는 전처리 시에 수소 분위기에 노출된 애노드가 단일 페로브스카이트 결정 구조 물질로부터 러들러스텐-포퍼(Ruddlesden-Popper) 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질로 변화된다. 상기 변화 과정은 하기의 식

과 같다.

[0123] $ABO_{3-\delta} \rightarrow 1/3 (A_3B_2O_{7+\delta}) + 1/3 B$

[0124] $R_{0.5}Ba_{0.5-x}Sr_xFeO_{3-\delta} \rightarrow 1/3 (R_{0.5}Ba_{0.5-x}Sr_x)_3Fe_2O_{7+\delta} + 1/3 Fe$

[0125] $Pr_{0.5}Ba_{0.2}Sr_{0.3}FeO_{3-\delta} \rightarrow 1/3 (Pr_{0.5}Ba_{0.2}Sr_{0.3})_3Fe_2O_{7+\delta} + 1/3 Fe$

[0127] 이하에서는, 본 발명의 기술적 사상에 따른 대칭형 고체 산화물 연료전지용 대칭 전극의 제조 방법을 설명하기로 한다. 하기에 설명하는 대칭 전극은 애노드(110, 310) 또는 캐소드(120, 320)를 지칭하는 의미로 사용되며, 상기 대칭 전극의 제조 방법에 의하여 애노드(110, 310) 및 캐소드(120, 320)를 제조할 수 있다.

[0128] 본 발명의 기술적 사상에 따른 대칭 전극의 제조 방법은 $Pr_{0.5}Ba_{0.5-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ 또는 0.4) 화합물의 조성에 맞도록 계량된 각 금속 전구체를 (예를 들어 용매를 이용하여 습식) 혼합하는 단계, 상기 (습식) 혼합물로부터 고형물을 얻는 단계, 상기 고형물을 공기 중에서 소성하여 소성물을 얻는 단계 및 상기 소성물을 연마하는 단계를 포함한다.

[0129] 금속 전구체의 예는 상기 삼원 촉매제를 구성하는 각 금속 성분인 Pr, Ba, Sr, Fe은 각각의 질화물, 산화물, 할로겐화물 등을 사용할 수 있지만 이에 한정되는 것은 아니다. 바륨과 스트론튬은 원하는 조성 범위가 되도록 상기 금속 전구체의 양을 적절하게 조절할 필요가 있다.

[0130] 상기 금속 전구체를 상기 용매와 혼합하는 단계에서는, 물을 용매로서 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이러한 용매로는 상기 금속 전구체를 용해시킬 수 있는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 부탄올 등의 총 탄소수가 5 이하의 저급 알코올; 질산, 염산, 황산, 구연산 등의 산성 용액; 물; 톨루엔, 벤젠, 아세톤, 디에틸에테르, 에틸렌 글리콜 등의 유기용매; 등을 단독으로 혹은 혼합하여 사용할 수 있다.

[0131] 상기 금속 전구체를 상기 용매와 혼합하는 단계는, 약 100℃ 내지 약 200℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있고, 각 성분이 충분히 혼합될 수 있도록 교반하에 소정 시간 동안 수행할 수 있다. 상기 혼합 과정과 용매 제거 및 이를 위하여 필요한 첨가제 부가는 예를 들어 페치니법(pechini method) 등으로 잘 알려져 있으니 여기서는 생략하지 않는다.

[0132] 상기 혼합 과정을 거친 후, 자발 연소 과정에 의해 초미세 고형물을 얻을 수 있다. 이어서, 약 400℃ 내지 약 950℃의 온도 범위로 약 1 시간 내지 약 5 시간 범위 동안, 예를 들어 약 600℃에서 약 4시간 동안 상기 초미세 고형물을 열 처리(하소, 소결)할 수 있다.

[0133] 필요한 경우 상기 소성 후 제 2의 열 처리(하소, 소결)를 할 수도 있다. 이러한 제 2 열처리 공정은 공기 중에서 소성하는 공정으로서 약 950℃ 내지 약 1500℃ 범위의 온도에서 약 1 시간 내지 약 24 시간 범위 동안, 예를 들어 약 950 내지 약 1500℃ 범위 의 온도에서 약 12 시간 동안 수행하여 분말상의 결과물을 얻게 된다.

[0134] 이어서, 상기 소성된 결과물은 연마하거나 분쇄하여 일정 크기의 미세 분말상을 얻을 수 있다. 예를 들어, 약 24 시간 동안 아세톤 내에서 볼 밀링 하여 분쇄 및 혼합한다. 다음으로, 혼합된 분말을 금속 몰드에 넣고 프레스한 후, 가압된 펠렛(Pellet)을 대기 중에서 소결하여 소결체를 제조할 수 있다. 소결은 약 950℃ 내지 약 1500℃ 범위의 온도로 약 12 시간 내지 약 24 시간 범위 동안, 예를 들어 약 950 내지 약 1500℃ 범위의 온도에서 약 24 시간 동안 수행할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 소성된 결과물은 연마하거나 분쇄하여 일정 크기의 미세 분말상을 얻을 수 있다.

[0136] [실시예]

[0137] 이하에서는, 본 발명을 예시로써 상세하게 설명하기 위하여 실시예에 대하여 설명하기로 한다. 상기 실시예는 본 발명의 범위를 제한하기 위한 의도가 아니다.

[0138] 먼저, 대칭 전극 물질로서 $Pr_{0.5}Ba_{0.5-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ 또는 0.4) 화합물을 선택하였다. 바륨과 스트론튬의 비율을 $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ 또는 0.4 이 되도록 변화시켜 대칭 전극을 각각 형성하였다.

- [0139] 대칭형 고체 산화물 연료전지를 형성하기 위하여, 해당 금속 전구체들을 에틸렌글리콜, 시트르산, 및 증류수가 혼합된 용매에 용해하였다. 용해 후에는 자발 연소(Self-combustion) 과정을 통해 초미세 고형물을 얻을 수 있다. 상기 초미세 고형물을 600℃에서 4시간 동안 열처리 한 후, 아세톤 내에서 24시간 동안 볼밀(ball mill)하여 분쇄 및 혼합한 다음, 건조 후, 5 MPa에서 펠렛으로 압축시키고 공기 중에서 24시간 동안 1500℃로 소결하였다. 그리고 이중층 페로브스카이트 구조를 형성하기 위해 100% H₂ (3% H₂O에 상응함)의 분위기에서 환원된 후 환원 물질을 형성하였다. 상기 환원 물질을 분쇄한 후, 유기 바인더(Heraeus V006)과 함께 혼합하여 전극용 슬러리를 합성하였다.
- [0140] 전체 단전지(full single cell)는 LSGM 분말을 펠렛으로 압축하고 공기 중에서 5시간 동안 약 1475℃로 소결하고 폴리싱을 통해 300 μm 정도의 두께를 치밀한 전해질을 얻었다. 다음으로, 상기 전해질의 양면에 상기 대칭 전극용 슬러리를 각각 스크린 인쇄한 후, 공기 중에서 약 4 시간 동안 약 950℃로 소결하여 상기 전해질의 양면에 대칭 전극인 애노드와 캐소드를 형성하였다. 이어서, 이중층 페로브스카이트 구조를 형성하기 위해 약 800℃ 온도에서 97% H₂ (3% H₂O에 상응함)의 분위기에서 환원하였다. 이에 따라, 대칭형 고체 산화물 연료전지를 제조하였다.
- [0141] 상기와 같이 형성된 애노드, 캐소드, 및 전해질의 두께는 각각 약 30 μm, 약 30 μm 및 약 300 μm이며, 전류 수집을 위해 은 와이어를 은 페이스트를 이용해 캐소드와 애노드에 부착하였다. 또한, 애노드와 캐소드에의 촉매 효과를 보기 위해 애노드와 캐소드에 각각 Co-Fe의 촉매를 15 wt% 첨가 하였다.
- [0143] 이하에서는, 제조된 Pr_{0.5}Ba_{0.5-x}Sr_xFeO_{3-δ} (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3 및 0.4) 화합물의 특성을 분석한 결과를 설명하기로 한다. 하기의 도면들에서 대칭 전극은 Pr_{0.5}Ba_{0.5-x}Sr_xFeO_{3-δ} (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3 및 0.4) 화합물을 포함하여 구성되었다. 하기의 도면들에서, "PBF"는 Pr_{0.5}Ba_{0.5}FeO_{3-δ} 화합물을 지칭하고, "PBSF10"은 Pr_{0.5}Ba_{0.4}Sr_{0.1}FeO_{3-δ} 화합물을 지칭하고, "PBSF20"은 Pr_{0.5}Ba_{0.3}Sr_{0.2}FeO_{3-δ} 화합물을 지칭하고, "PBSF30"은 Pr_{0.5}Ba_{0.2}Sr_{0.3}FeO_{3-δ} 화합물을 지칭하고, "PBSF40"은 Pr_{0.5}Ba_{0.1}Sr_{0.4}FeO_{3-δ} 화합물을 지칭한다.
- [0144] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 대칭 전극의 공기 중에서 소결한 후의 X-선 회절 패턴 결과를 도시한 그래프이다.
- [0145] 도 5를 참조하면, 상기 X선 회절 패턴 결과는 일본 리카쿠사(Rigaku)의 회절 장치를 이용하고, Cu Kα 복사의 분말 분산법을 이용하여 수행되었다. 각각의 샘플들은 950℃에서 4 시간 동안 공기 중에서 소결하였다. 모든 샘플에서 공기 중에서 소결을 한 후에 바륨을 스트론튬으로 치환되는 지 여부에 관계없이 동일한 각도에서 피크들이 나타났으며, 불순물이 형성되지 않고, 단일상 페로브스카이트 상을 형성함을 알 수 있다.
- [0146] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 대칭 전극의 수소 분위기에서 소결한 후의 X-선 회절 패턴 결과를 도시한 그래프이다.
- [0147] 도 6을 참조하면, 상기 X선 회절 패턴 결과는 상술한 방법을 이용하여 측정하였다. 각각의 샘플들은 800℃에서 4 시간 동안 5%의 수소 분위기에서 환원하며 소결하였다. 바륨을 스트론튬으로 치환되면 페로브스카이트 상 피크가 분리되고, 철 금속(Fe metal)이 형성되며, 스트론튬으로 치환 정도가 커짐에 따라 피크 분리 경향과 철 금속 형성 경향이 증가된다. 특히, 바륨과 스트론튬 비율이 2:3 이상인 경우에는, 즉 PBSF30 및 PBSF40의 경우에는 거의 완전한 이중층 페로브스카이트 상(즉, Ruddlesden-Popper layered perovskite phase, R-P phase)으로 상변화가 발생한다.
- [0148] 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 대칭 전극의 초기 산소 함유량을 도시한 그래프이다.
- [0149] 도 7을 참조하면, 열 중량 측정 분석(Thermogravimetric analysis)을 수행하기 전에 간접 요오드 방법(Iodometric titration method)을 이용하여 통해 상온 (25℃)에서의 페로브스카이트 구조(ABO_{3-δ})에 대한 초기 산소 함유량(initial oxygen contents), 즉 δ 값을 도출하였다. 바륨을 스트론튬으로 치환하면, 산소의 배위수가 증가하였다. 온도를 증가시킴에 따른 중량 변화 비율(weight change percentage)을 산소의 무게 변화만 고려해서 관찰하면, 온도가 증가됨에 따라 상기 δ 값이 증가되며, 상기 중량 변화 비율은 모든 샘플에서 900℃까지 약 1%의 중량 감소가 발생하였다. 스트론튬에 의한 치환이 산소의 배위수(oxygen coordination number)를 증가시키므로, 동일한 온도에서 스트론튬에 의한 치환이 많은 샘플이 산소 함유량이 더 많으며, 그에 따라 공기

분위기에서 전기 전도도가 증가할 것을 예상할 수 있다.

- [0150] 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 대칭 전극에 대하여 공기 중에서 소결한 후의 전기 전도도와 온도의 상관 관계를 나타내는 아레니우스 그래프이다.
- [0151] 도 8을 참조하면, 각각의 샘플들은 1400℃에서 4 시간 동안 공기 중에서 소결하여 겔밀도(Apparent density)를 90%에 가깝게 만든 이후 직육면체 형상으로 형성한 후 4단자 직류 배치(four terminal DC arrangement) 하여 전기 전도도를 측정하였다. 상기 네 개의 단자의 프로브로는 은 전선을 이용하였다. 전류와 전압은 100℃ 내지 900℃의 측정 구간에서 50℃ 간격으로 바이오로직사(BioLogic)의 일정 전위 장치(potentiostat)를 써서 측정하였다. 모든 샘플들은 온도가 증가함에 따라(즉, 왼쪽으로 이동함) 전기 전도도가 증가하였고, 500℃ 이상에서는 전기 전도도가 감소되었다. 또한, 바륨과 스트론튬의 비율이 1:4인 PBSF40 샘플이 모든 온도 범위에 대하여 가장 큰 전기 전도도를 나타내었다.
- [0152] 도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 대칭 전극에 대하여 수소 분위기에서 소결한 후의 전기 전도도와 온도의 상관 관계를 나타내는 아레니우스 그래프이다.
- [0153] 도 9를 참조하면, 각각의 샘플들은 800℃에서 4 시간 동안 5%의 수소 분위기에서 환원하며 소결하여 겔밀도를 90%에 가깝게 만든 이후 직육면체 형상으로 형성한 후 상술한 방법에 따라 전기 전도도를 측정하였다. 모든 샘플들은 온도가 증가함에 따라(즉, 왼쪽으로 이동함) 전기 전도도가 증가하였다. 저온 범위에서는 증가 기울기가 작지만, 550℃ 이상의 고온 범위에서는 증가 기울기가 크게 나타났다. 또한, 바륨과 스트론튬의 비율이 2:3인 PBSF30 샘플이 모든 온도 범위에 대하여 가장 큰 전기 전도도를 나타내었다. 이는, 철 금속의 형성됨에 따라, 환원 분위기 (5% H₂) 상대적으로 높은 전기 전도도를 가지는 것으로 분석된다.
- [0154] 도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 대칭 전극을 이용하여 구성한 연료 전지에 대하여 수소 가스를 연료로 사용할 때의 온도에 따른 연료 전지의 I-V 분극 곡선 및 전력 밀도를 도시한 그래프이다.
- [0155] 도 10을 참조하면, PBSF30 샘플에 대한 I-V 분극 곡선 및 전력 밀도가 나타나있다. 상기 연료 전지는 Pr_{0.5}Ba_{0.2}Sr_{0.3}FeO_{3-δ} /La_{0.4}Ce_{0.6}O_{2-δ} (LDC)/LSGM9182 /LDC/Pr_{0.5}Ba_{0.2}Sr_{0.3}FeO_{3-δ} 의 구성을 가진다. 도 10의 I-V 분극 곡선은 BioLogic사의 일정 전위 장치를 이용하여 50℃ 간격으로 700℃ 부터 800℃ 까지 측정하였다. 구체적으로, I-V 분극 곡선은 700℃ 내지 800℃에서 3% H₂O 가 포함된 연료로 사용하고, 정지 상태인 주위 공기를 산화제로 사용하였다. 솔리드 심볼들은 전압에 따른 전력 밀도(즉, I-V 분극 곡선)를 나타내고, 오픈 심볼들은 전압에 따른 전류 밀도를 나타낸다. 온도가 증가됨에 따라 최대 전력 밀도가 증가되었고, 800℃에서 최대 전력 밀도가 가장 크게 나타났다. 또한, 모든 샘플에서 전력 밀도는 전압이 1.1 V 부터 0.6 V를 스캔할 때 최대 전력 밀도값을 보이고 그이후 감소하였다. 온도가 증가됨에 따라 전력 밀도가 증가되었고, 800℃에서 1.23 W/cm²의 높은 최대 전력 밀도값을 보였다.
- [0156] 도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 대칭 전극을 이용하여 구성한 연료 전지에 대하여, 최대 전력 밀도를 도시한 그래프이다.
- [0157] 도 11을 참조하면, 스트론튬으로 치환하지않는 경우(즉, PBF)의 최대 전력 밀도는 0.654 W/cm² 으로 나타났고, 스트론튬으로 치환됨에 따라 최대 전력 밀도가 증가되었다. 최대 전력 밀도는 PBSF10의 경우에는 0.727 W/cm² 으로 나타났고, PBSF20의 경우에는 0.830 W/cm² 으로 나타났고, PBSF30의 경우에는 1.233 W/cm² 으로 나타났고, PBSF40의 경우에는 1.130 W/cm² 으로 나타났다. 따라서, PBSF30의 경우가 최대 전력 밀도가 가장 크게 나타났다.
- [0158] 도 12는 본 발명의 일실시예에 따른 대칭 전극을 이용하여 구성한 연료 전지에 대하여, 내구성을 도시한 그래프이다.
- [0159] 도 12를 참조하면, PBSF30을 대칭형 고체 산화물 연료 전지의 양쪽 전극 물질로 사용하고, 연료로서 수소를 사용한 경우, 700℃에서 200시간 동안 전류 밀도가 거의 변화하지 않으므로 균일한 내구성을 가짐을 알 수 있다.
- [0161] 본 발명의 기술적 사상에 따른 대칭형 고체 산화물 연료전지는 바륨의 일부를 스트론튬으로 치환하고, 페로브스카이트 구조를 각각 가지는 애노드와 캐소드를 포함한다. 또한, 애노드의 페로브스카이트 구조와 캐소드의 페

로브스카이트 구조는 동일할 수 있고, 더 나아가 애노드와 캐소드는 서로 동일한 물질로 구성될 수 있다.

[0162] 본 발명의 기술적 사상에 따른 대칭형 고체 산화물 연료전지는 특정한 전해질 ($\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM9182))을 사용하는 경우, $x=0.3$ (즉, $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$)에서 최대 전력밀도를 가지므로 최적 값을 가진다고 볼 수 있고, 또한, 스트론튬이 첨가되지 않은 경우(즉, $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$)와 비교하면 전력밀도가 증가되는 범위인 $x=0.2$ (즉, $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$) 이상 내지 $x=0.4$ (즉, $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.1}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$)이하의 범위에서 임계적 의의를 가지게 된다. 그러나, 상기 범위는 예시적이며 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 다른 전해질을 사용하는 경우에는 상기 범위가 변화될 수 있다.

[0163] 본 발명의 기술적 사상에 따른 대칭형 고체 산화물 연료전지는 하기와 같은 효과를 제공할 수 있다.

[0164] 상기 대칭형 고체 산화물 연료전지는 바륨을 대신하여 스트론튬으로 치환함에 따라 의한 전기 전도도를 증가시킬 수 있다. 종래의 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ (PBF) 물질은 양극 및 음극 분위기에서 안정하지만 다른 물질에 비해 공기 및 수소 분위기에서의 전기 전도도가 상대적으로 낮은 한계가 있다. 안정성이라는 장점을 보유함과 동시에 낮은 전기 전도도의 단점을 보완하기 위해서 페로브스카이트 결정 구조의 A-자리에 바륨(Ba^{2+})의 일부를 스트론튬(Sr^{2+})으로 치환하였다. 페로브스카이트($\text{ABO}_{3-\delta}$) 결정 구조의 전기 전도는 B-O-B 네트워크에서 전자 도약(electron hopping)에 의해 발생한다. 스트론튬으로 치환하는 경우에는 산소 배위수(oxygen coordination number)를 증가시킬 수 있으므로 페로브스카이트 구조 안에서 B-O-B 네트워크 수가 증가되며, 이에 따라 더 많은 전자 도약이 일어날 수 있고, 또한 더 높은 전기 전도도를 예상할 수 있다.

[0165] 또한, 상기 치환에 의하여 페로브스카이트 A-자리에서의 바륨 원소가 감소됨에 따라 연료극에서의 안정성을 증가시킬 수 있다. BSCF와 같은 많은 비율의 바륨 원소를 페로브스카이트의 A-자리에 포함하는 물질들은 환원 분위기에서 상이 안정하게 나오지 않는 것을 확인하였다. Ba-O의 결합 세기(bond strength)보다 Sr-O의 결합 세기가 더 강하기 때문에, 바륨을 스트론튬으로 치환하는 경우에 환원 분위기에서 상의 안정성을 보완할 수 있다.

[0166] 또한, 연료극에서 높은 촉매적 활성도를 가지는 철 금속 형성으로 인한 고체 산화물 연료 전지의 전기화학적 성능을 증가시킬 수 있다. 연료극의 환원 분위기에서 전이 금속(transition metal)이 페로브스카이트 상으로부터 배출되어 형성이 되면 연료극에서 반응을 빠르게 촉진할 수 있는 촉매 역할을 한다고 알려져 있다. 종래의 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ (PBF) 물질에서 바륨을 스트론튬으로 치환하면, 페로브스카이트 B 자리에 존재하는 철 이온이 촉매적 활성도가 높은 금속을 형성하게 되고, 따라서, 고체 산화물 연료 전지 시스템에서 높은 전기화학적 성능을 증가시킬 수 있다.

[0167] 또한, 페로브스카이트 B-자리에서 코발트가 없는 전극 물질을 사용할 수 있으므로, 안정성을 증가시킬 수 있다. 페로브스카이트 B-자리에 코발트 원소가 대체적으로 많이 존재하면 많은 연구에 쓰이는 YSZ나 LSGM9182와 같은 물질들과의 열팽창 계수(Thermal expansion coefficient)가 많이 차이므로, 연료극 분위기에서 상이 불안정하게 된다. 이러한 문제를 개선하기 위해서 B 자리에 코발트가 없고 열팽창 계수를 낮출 수 있는 철을 B 자리에 도핑하면, 전극과 전해질 사이의 열역학적 호환성(Thermo-mechanical compatibility)을 향상시키고 그에 따른 안정성 증가도 기대할 수 있다.

[0168] 또한, 애노드와 캐소드가 동일한 물질로 구성되는 경우에는, 애노드와 캐소드 사이의 열팽창률이 차이가 없으므로, 상기 열팽창률의 차이에 의하여 발생할 수 있는 결함을 방지할 수 있다. 또한, 애노드와 캐소드를 동일한 공정에서 동시에 제조할 수 있으므로, 제조 공정을 단순화할 수 있고, 경제성을 증가시킬 수 있다.

[0169] 또한, 상기 대칭 전극 물질을 애노드와 캐소드의 물질이 다른 일반적인 고체 산화물 연료전지 또는 수전해셀에 적용하여, 애노드 또는 캐소드를 상기 대칭 전극 물질로 구성하는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.

[0170] 이상에서 설명한 본 발명의 기술적 사상이 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은, 본 발명의 기술적 사상이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다.

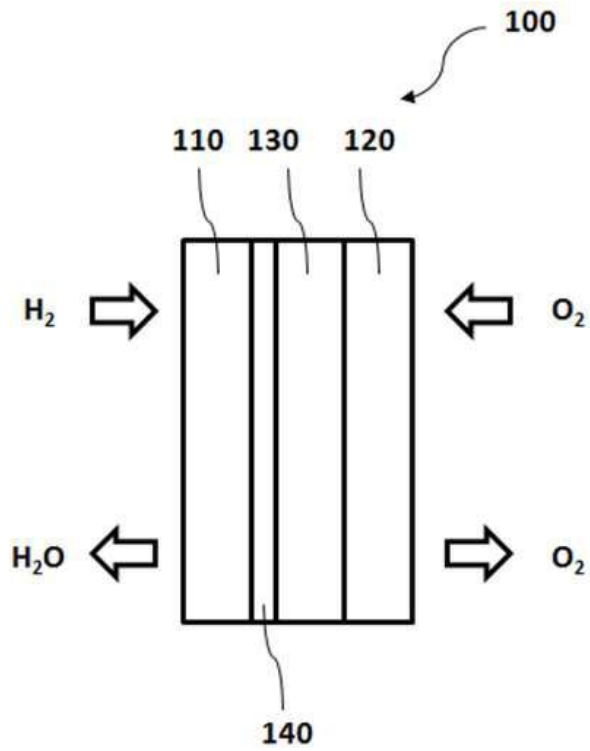
부호의 설명

[0171] 100: 대칭형 고체 산화물 연료전지, 110: 애노드,

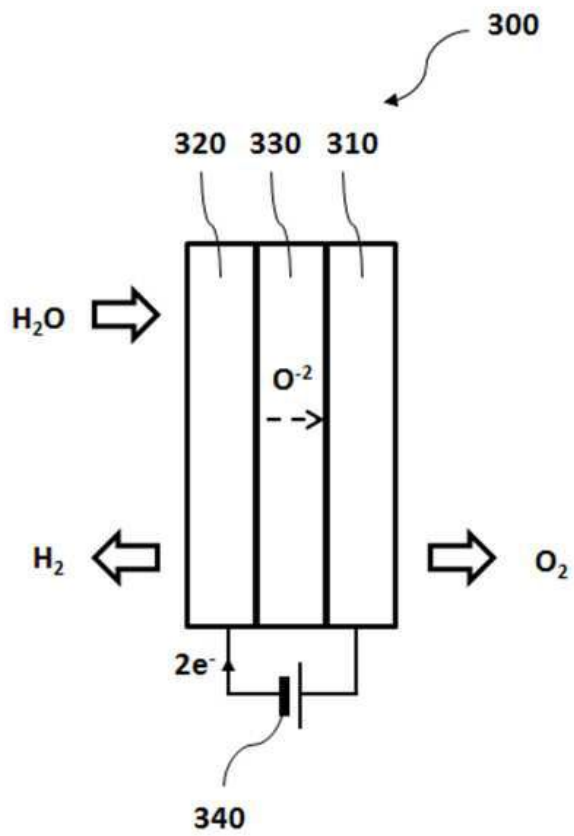
120: 캐소드, 130: 전해질, 140: 버퍼층,
 300: 대칭형 고체 산화물 수전해 셀, 310: 애노드,
 320: 캐소드, 330: 전해질, 340: 외부 전원,

도면

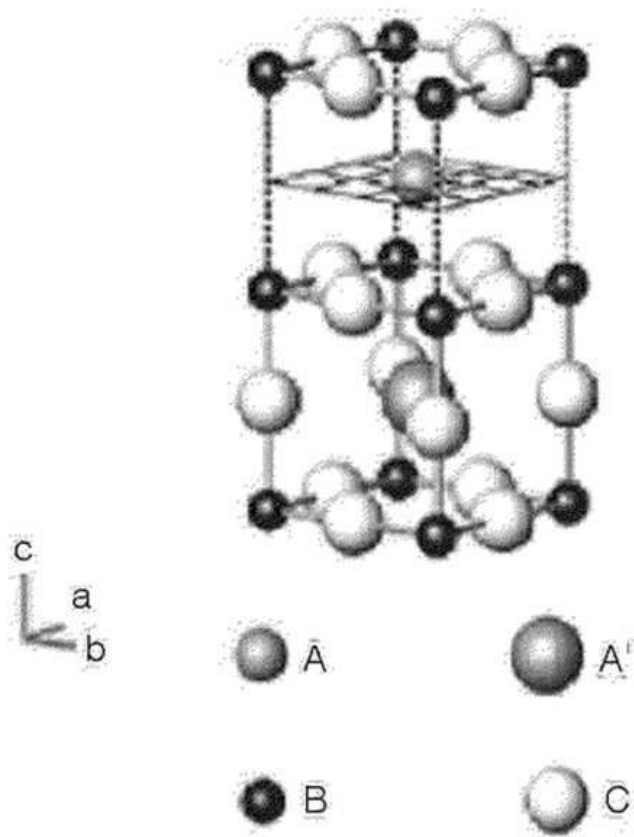
도면1



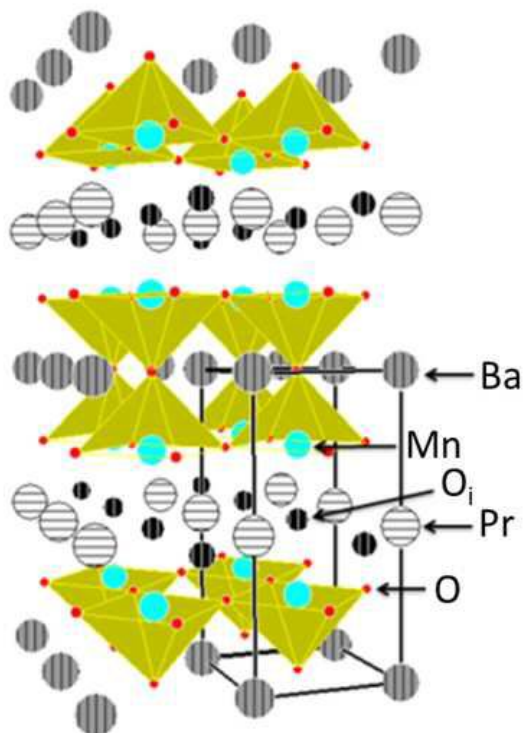
도면2



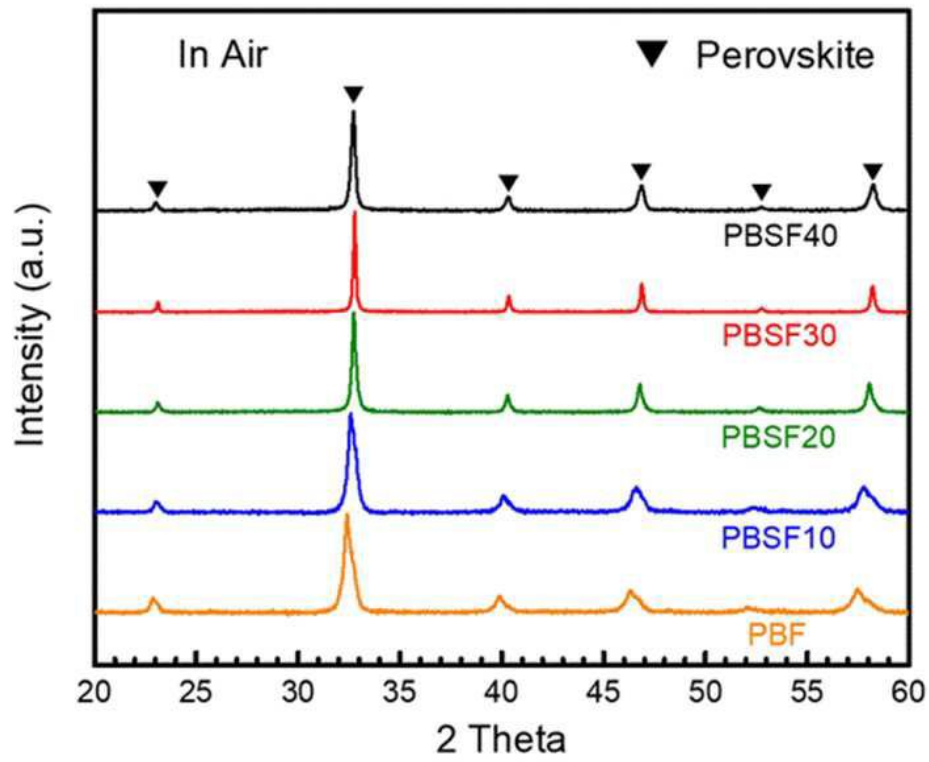
도면3



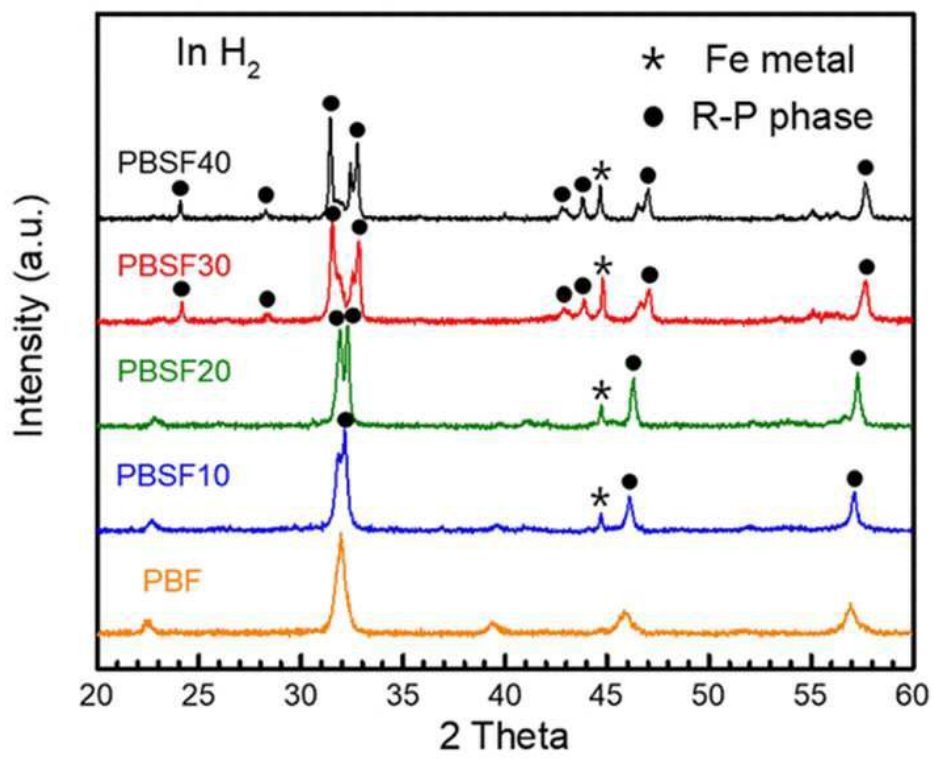
도면4



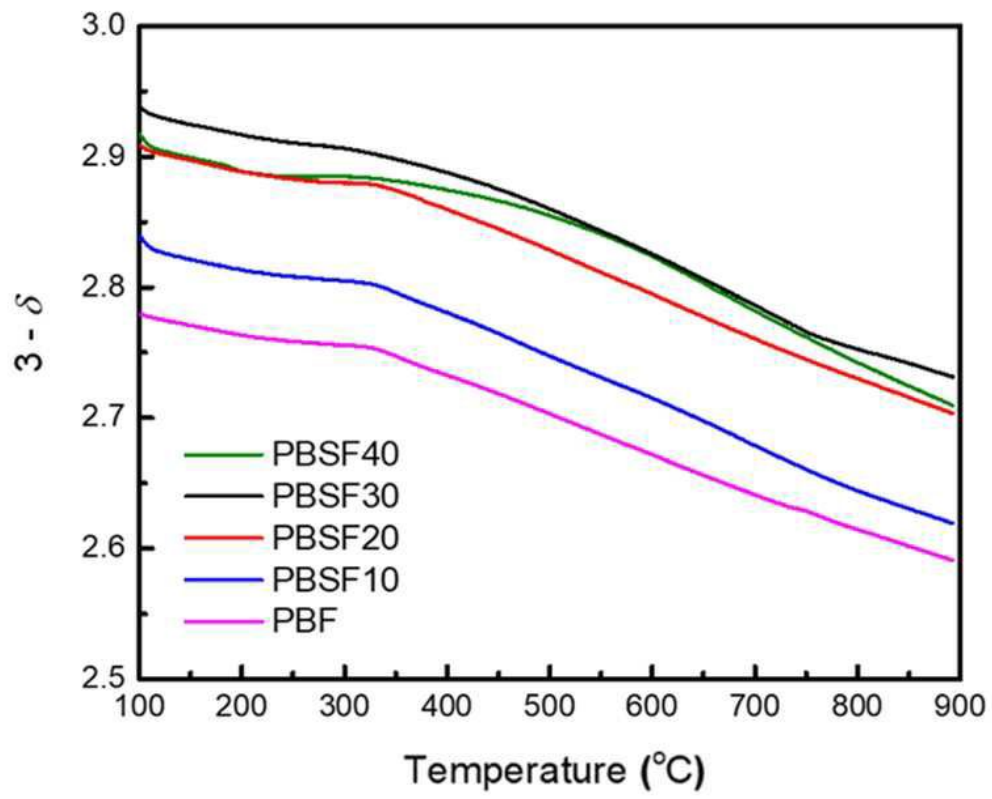
도면5



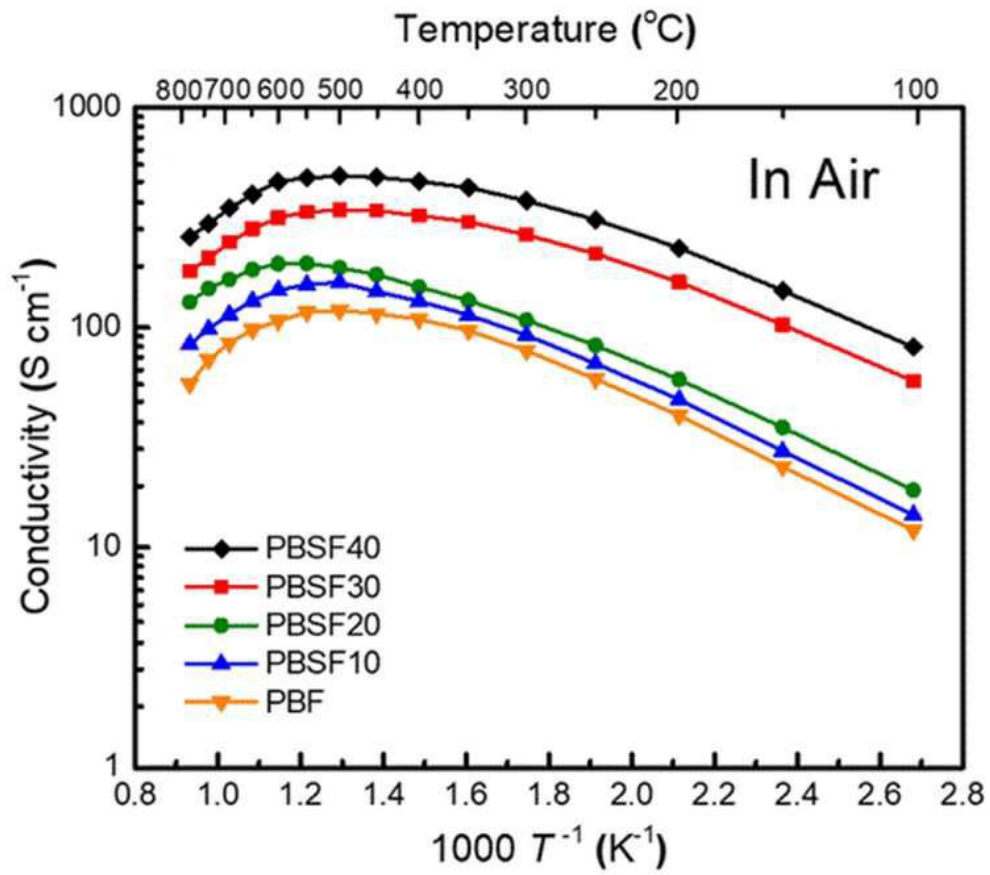
도면6



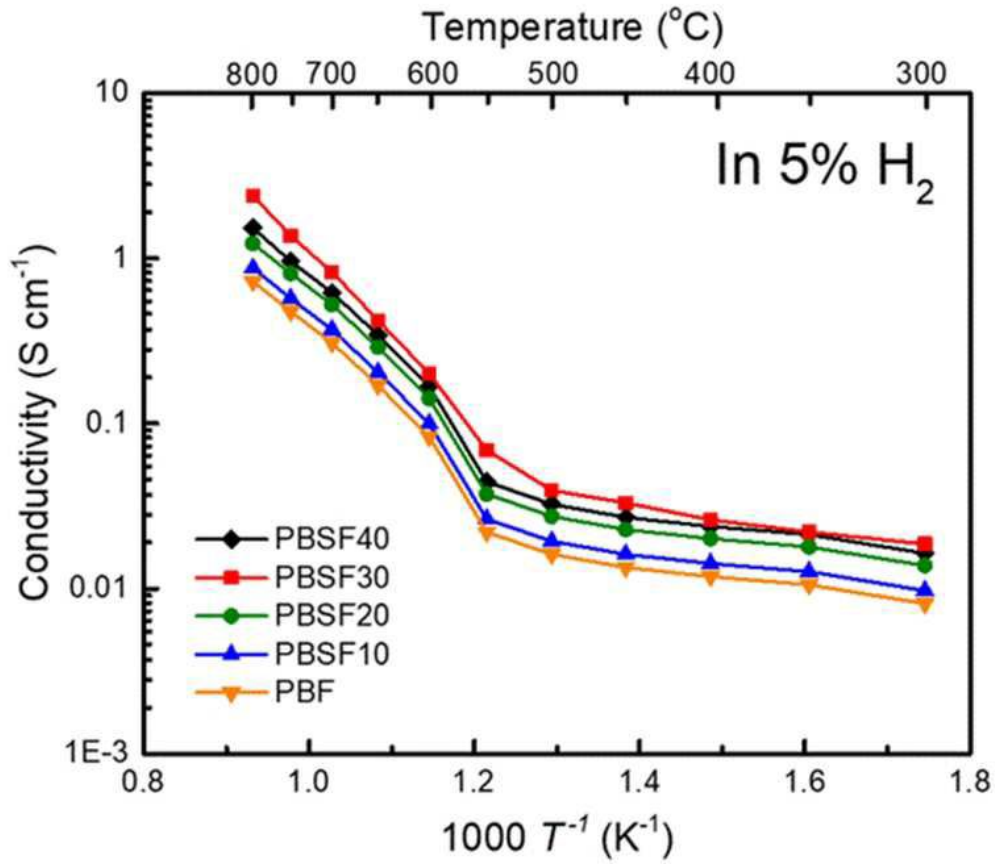
도면7



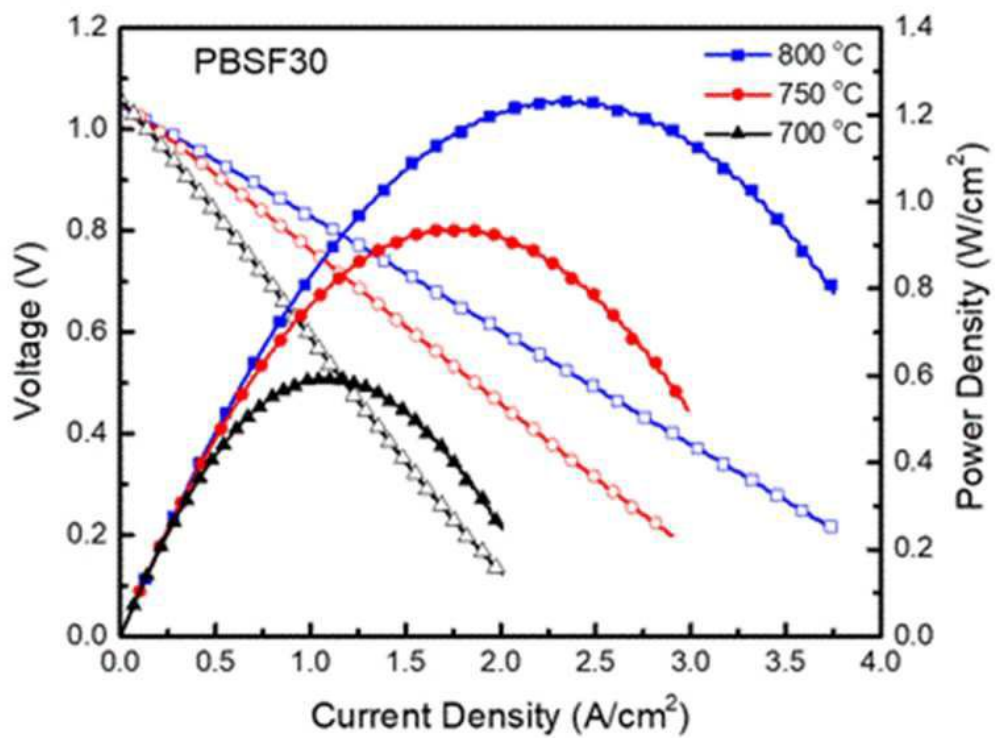
도면8



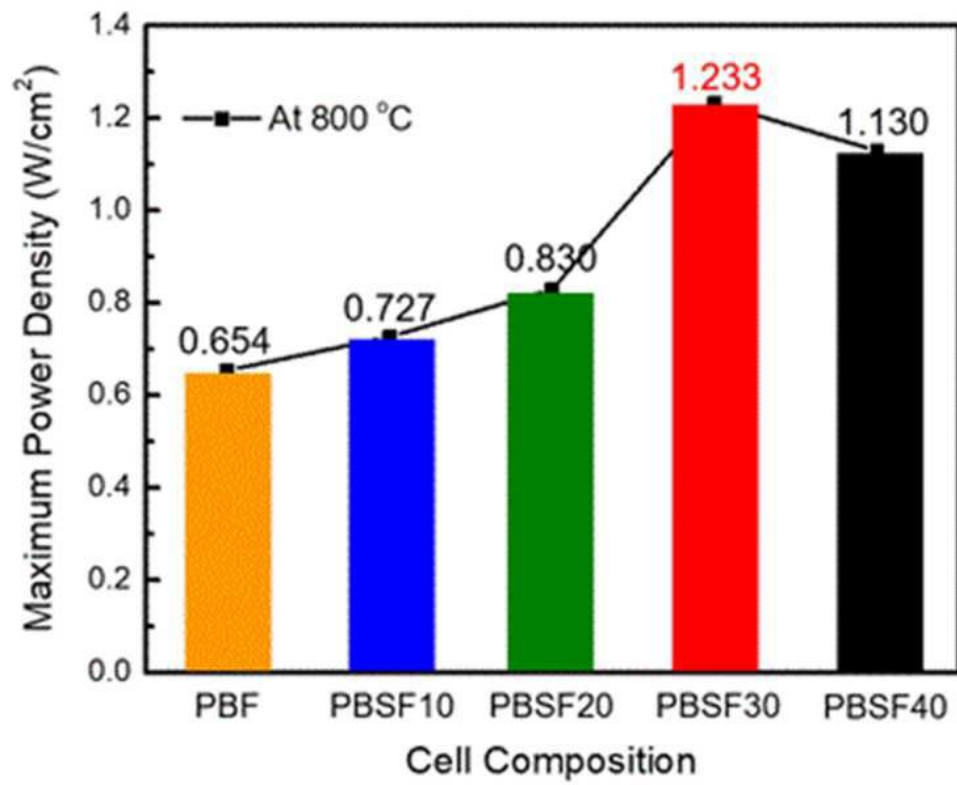
도면9



도면10



도면11



도면12

