

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2025-0082530
(43) 공개일자 2025년06월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/90 (2006.01) H01M 4/86 (2006.01)
H01M 8/12 (2016.01) H01M 8/1213 (2016.01)
H01M 8/18 (2015.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/9033 (2013.01)
H01M 4/8621 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0170969

(22) 출원일자 2023년11월30일

심사청구일자 2023년11월30일

(71) 출원인

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

박준영

경기도 성남시 분당구 판교역로 49 백현마을대림
9단지아파트 901동 901호

박광민

서울특별시 광진구 군자로15길 10-3 301호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 12 항

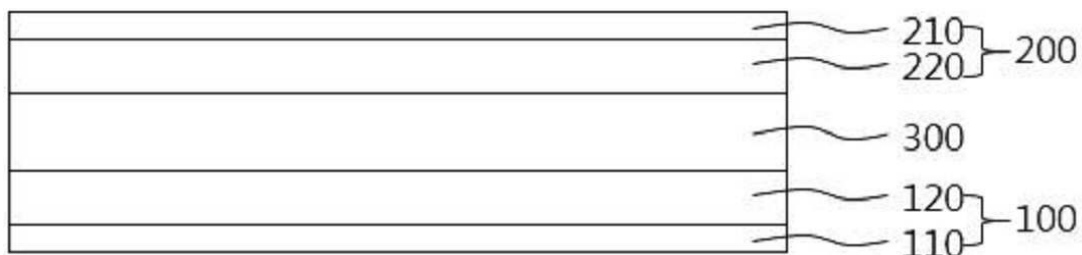
(54) 발명의 명칭 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질 및 이를 포함하는 전기화학소자

(57) 요약

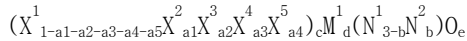
삼중층 페로브스카이트 공기극 물질 및 이를 포함하는 전기화학소자를 제공한다. 상기 공기극 물질은 하기 화학식 1로 나타낸 조성을 갖는 것으로, 서로 다른 희토류 금속 원소 다수개를 도핑하여 엔트로피를 증가시키고 이를 통해 구조적 안정성과 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



[화학식 1]



X^1 은 Y이고, X^2 , X^3 , X^4 및 X^5 는 Gd, Sm, Nd, Pr, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, La, Ce 및 Tb로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 원소이고, M^1 는 Ba, Mg, Ca 및 Sr로 이루어진 군에서 선택되는 원소이고, N^1 은 Cu이고, N^2 는 Fe, Al, Co, Pb, Ti, Ga, Li, Cr, Ge, Mo, W, Re, Se, V 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 원소이고, $a1$, $a2$, $a3$ 및 $a4$ 는 각각 $0.5 \leq a1+a2+a3+a4 < 1$ 을 만족하는 조건에서 양의 값들이고, b 는 $0 < b \leq 1$ 을 만족하고, c 는 0.9 내지 1 사이의 값이고, d 는 1.9 내지 2 사이의 값이고, e 는 6 내지 8 사이의 값이다.

(52) CPC특허분류

H01M 8/1213 (2013.01)

H01M 8/186 (2013.01)

H01M 2004/8689 (2013.01)

H01M 2008/1293 (2013.01)

Y02E 60/50 (2020.08)

(72) 발명자

박광호

경기도 시흥시 장곡남로 35 서희스타힐스 208동
1201호

조민경

서울특별시 강동구 아리수로50길 50(고덕동, 래미안힐스테이트고덕) 123동 1003호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1055001149

과제번호 2021M3I3A1084830(20230076)

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 미래수소원천기술개발사업

연구과제명 그린 수소 생산을 위한 프로톤 기반 고효율 중온 수전해 (PCEC) 고체산화물 단위전

지 및 숏스택 기술 개발

기 여 율 1/3

과제수행기관명 세종대학교

연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345366497

과제번호 2020R1A6A1A03043435(20230172)

부처명 교육부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 이공학학술연구기반구축

연구과제명 하이브리드재료응용연구소

기 여 율 1/3

과제수행기관명 세종대학교

연구기간 2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415186780

과제번호 20203010030020(20230365)

부처명 산업통상자원부

과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원

연구사업명 신재생에너지핵심기술개발

연구과제명 고품질 SOFC 스택 양산을 위한 검수 기준 및 프로토콜 개발

기 여 율 1/3

과제수행기관명 주식회사 이엔코아

연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31

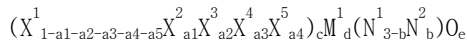
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 나타낸 조성을 갖는 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질:

[화학식 1]



X^1 은 Y이고,

X^2 , X^3 , X^4 및 X^5 는 Gd, Sm, Nd, Pr, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, La, Ce 및 Tb으로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 원소이고,

M^1 는 Ba, Mg, Ca 및 Sr로 이루어진 군에서 선택되는 원소이고,

N^1 은 Cu이고,

N^2 는 Fe, Al, Co, Pb, Ti, Ga, Li, Cr, Ge, Mo, W, Re, Se, V 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 원소이고,

$a1$, $a2$, $a3$ 및 $a4$ 는 각각 $0.5 \leq a1+a2+a3+a4 < 1$ 을 만족하는 조건의 값이고,

b 는 $0 < b \leq 1$ 을 만족하고,

c 는 0.9 내지 1 사이의 값이고,

d 는 1.9 내지 2 사이의 값이고,

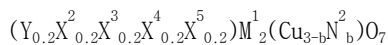
e 는 6 내지 8 사이의 값이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 공기극 물질은 하기 화학식 2로 나타낸 조성을 갖는 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, X^2 , X^3 , X^4 , X^5 , M^1 및 N^2 는 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

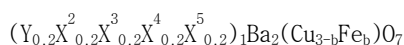
b 는 0.15 내지 0.3 사이의 값이다.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 공기극 물질은 하기 화학식 2로 나타낸 조성을 갖는 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서 X^2 , X^3 , X^4 및 X^5 는 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

b는 0.15 내지 0.27 사이의 값이다.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 공기극 물질은 $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.85}Fe_{0.15}O_7$, $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.82}Fe_{0.18}O_7$, $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.79}Fe_{0.21}O_7$ 또는 $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.76}Fe_{0.24}O_7$ 인 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 공기극 물질은 $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.79}Fe_{0.21}O_7$ 인 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질.

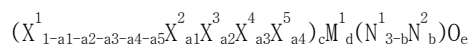
청구항 6

연료극;

하기 화학식 1로 나타낸 조성을 갖는 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질을 함유하는 공기극; 및

상기 연료극과 상기 공기극 사이에 배치된 전해질층을 포함하는 전기화학소자:

[화학식 1]



X^1 은 Y이고,

X^2 , X^3 , X^4 및 X^5 는 Gd, Sm, Nd, Pr, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, La, Ce 및 Tb으로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 원소이고,

M^1 는 Ba, Mg, Ca 및 Sr로 이루어진 군에서 선택되는 원소이고,

N^1 은 Cu이고,

N^2 는 Fe, Al, Co, Pb, Ti, Ga, Li, Cr, Ge, Mo, W, Re, Se, V 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 원소이고,

a1, a2, a3 및 a4는 각각 $0.5 \leq a1+a2+a3+a4 < 1$ 을 만족하는 조건의 양의 값들이고,

b는 $0 < b \leq 1$ 을 만족하고,

c는 0.9 내지 1 사이의 값이고,

d는 1.9 내지 2 사이의 값이고,

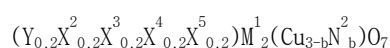
e는 6 내지 8 사이의 값이다.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질은 하기 화학식 2로 나타내어지는 전기화학소자:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, X^2 , X^3 , X^4 , X^5 , M^1 및 N^2 는 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

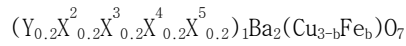
b는 0.15 내지 0.3 사이의 값이다.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질은 하기 화학식 3으로 나타내어지는 전기화학소자:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서 X^2 , X^3 , X^4 및 X^5 는 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

b는 0.15 내지 0.27 사이의 값이다.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질은 $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.85}Fe_{0.15}O_7$,
 $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.82}Fe_{0.18}O_7$, $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.79}Fe_{0.21}O_7$ 또는
 $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.76}Fe_{0.24}O_7$ 인 전기화학소자.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질은 $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.79}Fe_{0.21}O_7$ 인 전기화학소자.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 공기극은 프로톤 전도체를 더 포함하며,

상기 전기화학소자는 프로톤 전도성 세라믹 전지인, 전기화학소자.

청구항 12

제6항에 있어서,

상기 공기극은 산소 이온 전도체를 더 포함하며,

상기 전기화학소자는 산소이온 고체산화물 전지인, 전기화학소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기화학소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 공기극 물질을 구비하는 전기화학소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기화학소자 중 하나인 연료전지(fuel cell)는 연료가 가진 화학에너지를 전기화학반응을 통해 직접 전기에너지로 바꾸는 에너지 변환 장치로, 공기극(cathode)과 연료극(anode) 및 이들 사이에 삽입된 전해질로 구성된다. 연료전지는 연료가 공급되는 한 재충전 없이 계속하여 전기 생산이 가능하며 연소 과정이나 구동장치가 수반되지 않아 대기오염 물질이나 이산화탄소의 배출량이 적은 특징이 있다.

[0003] 구체적으로, 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC)는 세라믹(ceramic) 기반의 물질을 바탕으로 수소와 산소의 전기화학적 반응을 통해 전기 및 수소를 생산해 내는 친환경적인 전기화학소자이나, 높은 작동온

도로 인해 제작단가가 높아지는 단점이 있다.

[0004] 이에, 최근에는 중저온에서 작동 가능한 고체산화물 연료전지가 개발되고 있으며, 프로톤 전도성 세라믹을 사용하는 프로톤 전도성 세라믹 연료전지(protonic ceramic fuel cell, PCFC)도 개발되고 있다. 그러나, 중저온(400 내지 700℃)에서의 산소 환원 반응과 산소 발생 반응은 용이하지 않아, 이를 개선할 수 있는 촉매 능력이 우수한 공기극의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 종래의 고체산화물 연료전지와 프로톤 세라믹 연료전지의 공기극으로는 코발트(Co)를 포함한 입방정계 페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖는 소재가 주로 사용되었으나, 이러한 소재는 중저온에서의 활성화에너지(activation energy)가 커서 전극 저항이 높아지며, 코발트(Co) 이온의 전자구조 변화에 따른 높은 열팽창계수로 인해 공기극과 전해질층의 박리가 초래되어 장기적인 안정성에 문제가 있다.

[0006] 이를 해결하기 위하여 본 발명은 낮은 온도에서도 높은 전기전도도와 상(phase) 안정성을 가지는, 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질 및 이를 포함하는 전기화학소자를 제공함에 있다.

[0007] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 하기 화학식 1로 나타낸 조성을 갖는 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질을 제공한다.

[0009] [화학식 1]

[0010] $(X_{1-a1-a2-a3-a4-a5}^1 X_{a1}^2 X_{a2}^3 X_{a3}^4 X_{a4}^5)_c M_d^1 (N_{3-b}^1 N_b^2)_e O_e$

[0011] X^1 은 Y(이트륨)일 수 있다. X^2 , X^3 , X^4 및 X^5 는 Gd(가돌리늄), Sm(사마륨), Nd(네오디뮴), Pr(프라세오디뮴), Eu(유로퓸), Dy(디스프로슘), Ho(홀뮴), Er(에르븀), Tm(툴륨), Yb(이터븀), Lu(루테튬), La(란타넘), Ce(세륨) 및 Tb(터븀)으로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 원소일 수 있다. M^1 는 Ba(바륨), Mg(마그네슘), Ca(칼슘) 및 Sr(스트론튬)로 이루어진 군에서 선택되는 원소일 수 있다. N^1 은 Cu(구리)일 수 있다. N^2 는 Fe(철), Al(알루미늄), Co(코발트), Pb(납), Ti(티타늄), Ga(갈륨), Li(리튬), Cr(크롬), Ge(저마늄), Mo(몰리브덴), W(텅스텐), Re(레늄), Se(셀레늄), V(바나듐) 및 Bi(비스무트)로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 원소일 수 있다. a_1 , a_2 , a_3 및 a_4 는 각각 $0.5 \leq a_1+a_2+a_3+a_4 < 1$ 을 만족하는 조건에서 양의 값일 수 있고, b 는 $0 < b \leq 1$ 을 만족할 수 있고, c 는 0.9 내지 1 사이의 값일 수 있고, d 는 1.9 내지 2 사이의 값일 수 있고, e 는 6 내지 8 사이의 값일 수 있다.

[0012] 상기 공기극 물질은 하기 화학식 2로 나타낸 조성을 가질 수 있다.

[0013] [화학식 2]

[0014] $(Y_{0.2} X_{0.2}^2 X_{0.2}^3 X_{0.2}^4 X_{0.2}^5)_2 (Cu_{3-b} N_b^2)_7 O_7$

[0015] 상기 화학식 2에서, X^2 , X^3 , X^4 , X^5 , M^1 및 N^2 는 화학식 1에서 정의한 바와 같고, b 는 0.15 내지 0.3 사이의 값일 수 있다.

[0016] 상기 공기극 물질은 하기 화학식 3으로 나타낸 조성을 가질 수 있다.

[0017] [화학식 3]

[0018] $(Y_{0.2} X_{0.2}^2 X_{0.2}^3 X_{0.2}^4 X_{0.2}^5)_1 Ba_2 (Cu_{3-b} Fe_b)_7 O_7$

[0019] 상기 화학식 3에서 X^2 , X^3 , X^4 및 X^5 는 화학식 1에서 정의한 바와 같고, b 는 0.15 내지 0.27 사이의 값일 수 있

다.

[0020] 상기 공기극 물질은 $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.85}Fe_{0.15}O_7$, $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.82}Fe_{0.18}O_7$ 또는 $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.79}Fe_{0.21}O_7$, $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.76}Fe_{0.24}O_7$ 일 수 있다.

[0021] 상기 공기극 물질은 $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.79}Fe_{0.21}O_7$ 일 수 있다.

[0022] 본 발명의 다른 측면은 연료극, 하기 화학식 1로 나타낸 조성을 갖는 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질을 함유하는 공기극 및 상기 연료극과 상기 공기극 사이에 배치된 전해질층을 포함하는 전기화학소자를 제공할 수 있다.

[0023] [화학식 1]

[0024] $(X_{1-a1-a2-a3-a4-a5}^1X_{a1}^2X_{a2}^3X_{a3}^4X_{a4}^5)_cM_d^1(N_{3-b}^1N_b^2)O_e$

[0025] X^1 은 Y(이트륨)일 수 있다. X^2 , X^3 , X^4 및 X^5 는 Gd, Sm, Nd, Pr, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, La, Ce 및 Tb으로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 원소일 수 있다. M^1 은 Ba, Mg, Ca 및 Sr로 이루어진 군에서 선택되는 원소일 수 있다. N^1 은 Cu일 수 있다. N^2 는 Fe, Al, Co, Pb, Ti, Ga, Li, Cr, Ge, Mo, W, Re, Se, V 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 원소일 수 있다. $a1$, $a2$, $a3$ 및 $a4$ 는 각각 $0.5 \leq a1+a2+a3+a4 < 1$ 을 만족하는 조건에서 양의 값들일 수 있고, b 는 $0 < b \leq 1$ 을 만족할 수 있고, c 는 0.9 내지 1 사이의 값일 수 있고, d 는 1.9 내지 2 사이의 값일 수 있고, e 는 6 내지 8 사이의 값일 수 있다.

[0026] 상기 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질은 하기 화학식 2로 나타낸 조성을 가질 수 있다.

[0027] [화학식 2]

[0028] $(Y_{0.2}X_{0.2}^2X_{0.2}^3X_{0.2}^4X_{0.2}^5)_2M^1(Cu_{3-b}N_b^2)O_7$

[0029] 상기 화학식 2에서, X^2 , X^3 , X^4 , X^5 , M^1 및 N^2 는 화학식 1에서 정의한 바와 같고, b 는 0.15 내지 0.3 사이의 값일 수 있다.

[0030] 상기 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질은 하기 화학식 3으로 나타낸 조성을 가질 수 있다.

[0031] [화학식 3]

[0032] $(Y_{0.2}X_{0.2}^2X_{0.2}^3X_{0.2}^4X_{0.2}^5)_1Ba_2(Cu_{3-b}Fe_b)O_7$

[0033] 상기 화학식 3에서 X^2 , X^3 , X^4 및 X^5 는 화학식 1에서 정의한 바와 같고, b 는 0.15 내지 0.27 사이의 값일 수 있다.

[0034] 상기 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질은 $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.85}Fe_{0.15}O_7$, $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.82}Fe_{0.18}O_7$, $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.79}Fe_{0.21}O_7$ 또는 $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.76}Fe_{0.24}O_7$ 일 수 있다.

[0035] 상기 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질은 $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.79}Fe_{0.21}O_7$ 일 수 있다.

[0036] 상기 공기극은 프로톤 전도체를 더 포함할 수 있으며, 상기 전기화학소자는 프로톤 전도성 세라믹 전지일 수 있다.

[0037] 상기 공기극은 산소 이온 전도체를 더 포함할 수 있으며, 상기 전기화학소자는 고체산화물 전지일 수 있다.

발명의 효과

[0038] 본 발명에 따르면, 공기극 물질을 구성하는 삼중층 페로브스카이트 물질의 A-site에 서로 다른 희토류 금속 원소를 다수개 도핑하여 삼중층 페로브스카이트 물질의 엔트로피를 증가시킬 수 있다.

[0039] 이에, 본 발명의 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질 및 이를 포함하는 전기화학소자는 증가된 엔트로피에 의해

산소 공공이 A-site에 위치하는 희토류 금속 원소에 인접하게 위치되며 삼중층 페로브스카이트 물질의 구조적 안정성이 높아질 수 있다.

[0040] 또한, 본 발명의 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질 및 이를 포함하는 전기화학소자는 A-site에 이온 반경이 큰 희토류 금속 원소들이 다수개 도핑됨에 따라 격자 일부가 팽창하고 대칭성이 증가하면서 격자 내부의 이온들이 쉽게 이동할 수 있게 되어 이온전도도가 향상될 수 있고, 산소 발생 반응과 산소 환원 반응이 더욱 용이하게 이뤄질 수 있다.

[0041] 아울러, 본 발명의 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질 및 이를 포함하는 전기화학소자는 전이금속을 적정 수준으로 도핑하여 전기전도도를 향상시킬 수 있다.

[0042] 본 발명의 기술적 효과들은 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0043] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질을 포함하는 전기화학소자의 구조를 모식적으로 나타낸 단면도이다.

도 2는 본 발명의 물질 제조예1 내지 물질 제조예5에서 A-site 원소의 가짓수를 달리한 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질의 X선 회절 분석(XRD) 데이터를 비교한 도표이다.

도 3은 본 발명의 물질 제조예1 내지 물질 제조예5에서 A-site 원소의 가짓수를 달리한 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질의 구성 엔트로피를 비교한 도표이다.

도 4는 본 발명의 물질 제조예6 내지 물질 제조예11의 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질의 X선 회절 분석(XRD)데이터를 비교한 도표이다.

도 5는 본 발명의 반전지 제조예1 내지 반전지 제조예11에서 제조된 전해질 지지형 반전지의 모식도이다.

도 6은 본 발명의 반전지 제조예1 내지 반전지 제조예5에서 제조된 A-site 원소의 가짓수를 달리한 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질을 포함하는 전해질 지지형 반전지의 ASR 측정 결과를 나타낸 도표이다.

도 7은 본 발명의 반전지 제조예1(YBC)과 반전지 제조예5(HE)에서 제조된 반전지를 600℃, 20% 가습 분위기의 반응기에서 100시간이 경과한 후의 X선 회절 분석(XRD) 데이터를 비교한 도표이다.

도 8은 본 발명의 반전지 제조예6 내지 반전지 제조예11에서 제조된 반전지를 650℃에서 Fe 첨가량 변화에 따른 ASR 변화를 나타낸 도표이다.

도 9는 본 발명의 반전지 제조예5 내지 반전지 제조예11에서 제조된 반전지의 ASR 변화와 활성화에너지 변화를 나타낸 도표이다.

도 10은 본 발명의 반전지 제조예1(YBC), 반전지 제조예5(HE-YBC) 및 반전지 제조예8(HE-YBC(Fe7))에서 제조된 반전지의 ASR 측정 결과를 비교하여 나타낸 도표이다.

도 11은 본 발명의 반전지 제조예1(YBC), 반전지 제조예5(HE-YBC) 및 반전지 제조예8(HE-YBC(Fe7))에서 제조된 반전지의 600℃, 3%와 20%의 각각의 가습 조건에서의 시간 경과에 따른 ASR 측정 결과를 비교하여 나타낸 도표이다.

도 12는 본 발명의 반전지 제조예8에서 제조된 반전지의 500 내지 600℃, 0 내지 20%의 물 분압별 ASR 측정결과를 비교하여 나타낸 도표이다.

도 13은 본 발명의 소자 제조예1에서 제조된 연료극 지지형 프로톤 세라믹 전지의 모식도 및 이의 실제 이미지이다.

도 14는 본 발명의 물질 제조예8(HE-YBC(Fe7))의 공기극 물질을 포함하는 소자 제조예1의 가역 프로톤 세라믹 전지에 대하여 연료전지 모드에서의 I-V-P곡선 분석 결과를 나타낸 도표이다.

도 15는 이의 전해전지 모드에서의 I-V-P곡선 분석 결과를 나타낸 도표이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0044] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명에 의한 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0045] 본 발명이 여러 가지 수정 및 변형을 허용하면서도, 그 특정 실시예들이 도면들로 예시되어 나타내어지며, 이하에서 상세히 설명될 것이다. 그러나 본 발명을 개시된 특별한 형태로 한정하려는 의도는 아니며, 오히려 본 발명은 청구항들에 의해 정의된 본 발명의 사상과 합치되는 모든 수정, 균등 및 대용을 포함한다.
- [0046] 층, 영역 또는 기판과 같은 요소가 다른 구성요소"상(on)"에 존재하는 것으로 언급될 때, 이것은 직접적으로 다른 요소 상에 존재하거나 또는 그 사이에 중간 요소가 존재할 수도 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.
- [0047] 비록 제1, 제2 등의 용어가 여러 가지 요소들, 성분들, 영역들, 층들 및/또는 지역들을 설명하기 위해 사용될 수 있지만, 이러한 요소들, 성분들, 영역들, 층들 및/또는 지역들은 이러한 용어에 의해 한정되어서는 안 된다는 것을 이해할 것이다.
- [0049] 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질
- [0050] 본 발명의 일 측면은 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질을 제공할 수 있다. 상기 공기극 물질은 전기화학소자 내 공기극에 구비될 수 있다. 상기 전기화학소자의 종류에 따라 상기 공기극 물질은 상기 공기극의 산소 환원 및/또는 산소 발생 반응을 촉진시키는 물질일 수 있다.
- [0051] 본 발명의 일 실시예에 따른 공기극 물질은 하기 화학식 1로 나타낸 조성을 가질 수 있다.
- [0052] [화학식 1]
- [0053] $(X_{1-a1-a2-a3-a4-a5}^1 X_{a1}^2 X_{a2}^3 X_{a3}^4 X_{a4}^5)_c M_d^1 (N_{3-b}^1 N_b^2)_e O_e$
- [0054] 상기 화학식 1에서, 상기 X^1 , X^2 , X^3 , X^4 및 X^5 는 서로 다른 희토류 금속 원소일 수 있다. 구체적으로, 상기 X^1 , X^2 , X^3 , X^4 및 X^5 는 3가 양이온을 갖는 희토류 금속 원소일 수 있다. 일 실시예에서, 상기 X^1 은 Y(이트륨, yttrium)일 수 있다. X^2 , X^3 , X^4 및 X^5 는 Gd(가돌리늄, gadolinium), Sm(사마륨, samarium), Nd(네오디뮴, neodymium), Pr(프라세오디뮴, praseodymium), Eu(유로퓸, europium), Dy(디스프로슘, dysprosium), Ho(홀뮴, holmium), Er(에르븀, erbium), Tm(툴륨, thulium), Yb(이터븀, ytterbium), Lu(루테튬, lutetium), La(란타넘, lanthanum), Ce(세륨, cerium) 및 Tb(터븀, terbium)로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 원소일 수 있다. 바람직하게는, 상기 X^2 , X^3 , X^4 및 X^5 는 각각 Gd, Sm, Nd 및 Pr 중에서 선택되는 서로 다른 원소일 수 있다.
- [0055] 상기 화학식 1에서, 상기 M^1 은 알칼리 토금속 원소일 수 있다. 구체적으로 M^1 은 2가 양이온을 갖는 알칼리 토금속 원소일 수 있다. 일 실시예에서, 상기 M^1 은 Ba(바륨), Mg(마그네슘), Ca(칼슘) 및 Sr(스트론튬)로 이루어진 군에서 선택되는 금속일 수 있다. 바람직하게는, 상기 M^1 은 Ba일 수 있다.
- [0056] 상기 화학식 1에서, 상기 N^1 및 N^2 는 전이금속 원소일 수 있다. 구체적으로 상기 N^1 은 Cu(구리)일 수 있고, 상기 N^2 는 Al(알루미늄), Co(코발트), Pb(납), Ti(티타늄), Ga(갈륨), Li(리튬), Cr(크롬), Ge(저마늄), Mo(몰리브덴), W(텅스텐), Re(레늄), Se(셀레늄), V(바나듐) 및 Bi(비스무트)로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 원소일 수 있다. 바람직하게는, N^1 은 Cu, N^2 는 Fe일 수 있다.
- [0057] 상기 화학식 1에서, 상기 $a1$, $a2$, $a3$ 및 $a4$ 는 각각 $0.5 \leq a1+a2+a3+a4 < 1$ 을 만족하는 조건에서 양의 값들일 수 있다. 구체적으로, 상기 $a1$, $a2$, $a3$ 및 $a4$ 는 각각 $a1+a2+a3+a4=0.8$ 을 만족하는 조건에서의 양의 값들일 수 있다. 바람직하게는, 상기 $a1$, $a2$, $a3$ 및 $a4$ 는 각각 0.2일 수 있다.
- [0058] 상기 화학식 1에서, 상기 b 는 $0 < b \leq 1$ 을 만족할 수 있다. 일 실시예에서, 상기 b 는 0.15 내지 0.3 사이의 값을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 b 는 0.15 내지 0.27 사이의 값을 가질 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 b 는 0.15 내지 0.24 사이의 값을 가질 수 있다. 바람직하게는, 상기 b 는 0.21일 수 있다.
- [0059] 상기 화학식 1에서, 상기 c 는 0.9 내지 1 사이의 값일 수 있고, 상기 d 는 1.9 내지 2 사이의 값일 수 있으며, 상기 e 는 6 내지 8 사이의 값일 수 있다.

- [0060] 본 발명의 공기극 물질에 구비되는 삼중층 페로브스카이트 물질은 단위 결정이 희토류 금속 원소의 존재로 인해 층상 구조를 가질 수 있고 나아가 삼중층을 가질 수 있다. 이러한 삼중층 페로브스카이트 물질은 단위 결정 내에 3층의 페로브스카이트층들이 적층된 물질로서, 구체적으로는 이온 반경에 따라 z축(c축) 길이가 x축과 y축(a와 b축) 길이의 3배 정도인 약 9 내지 12Å을 보이는 정방정계(tetragonal) 결정 구조일 수 있다. 상기 삼중층 페로브스카이트 물질은 일반적인 ABO_x 구조를 갖는 페로브스카이트의 A-site에 상기 X^1 , X^2 , X^3 , X^4 및 X^5 와 같이, 이온 반경이 큰 희토류 금속 원소들이 다수개 도핑시킴으로써 격자 일부가 팽창하고 대칭성이 증가하면서 격자 내부의 이온들이 쉽게 이동할 수 있게 된다. 이에, 산소 발생 반응과 산소 환원 반응이 더욱 용이하게 이뤄질 수 있다.
- [0061] 또한, 본 발명의 공기극 물질에 구비되는 삼중층 페로브스카이트 물질은 A-site에 상기 X^1 , X^2 , X^3 , X^4 및 X^5 와 같이, 3가 양이온을 구성하고, 상기 3가 양이온을 구성하는 원소의 종류를 늘려 상기 삼중층 페로브스카이트 물질의 엔트로피(entropy)를 증가시킬 수 있다. 엔트로피가 증가할수록 깃스 자유에너지가 감소되며, 깃스 자유에너지의 감소는 물질의 구조적 안정성 증가를 의미할 수 있다. 즉, 본 발명은 상기 삼중층 페로브스카이트 물질 내 양이온을 구성하는 원소의 종류를 늘려 엔트로피를 증가시킴으로써 삼중층 페로브스카이트 물질의 구조적 안정성을 높일 수 있다.
- [0062] 구체적으로 이는, 증가된 엔트로피에 의해 삼중층 페로브스카이트 물질 내에서 무분별하게 분포되어 있던 산소 공공(oxygen vacancy)이 에너지적으로 안정한 위치인 A-site에 인접하게 위치되고, 산소 공공과 A-site에 배치되는 3가 양이온 원소 일부가 결합되면서 상기 삼중층 페로브스카이트 물질의 구조적 안정성이 높아지는 것일 수 있다.
- [0063] 아울러, 본 발명의 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질은 상술한 산소 공공과 3가 양이온 원소의 결합체에 의해 수소이온의 이동이 자유로워질 수 있어, 수소이온 전도도를 향상시킬 수 있다.
- [0064] 구체적으로, 상기 공기극 물질은 하기 화학식 2로 나타낸 조성을 가질 수 있다. 하기 화학식 2로 나타낸 삼중층 페로브스카이트 물질은 상기 화학식 1에서 a1, a2, a3 및 a4는 각각 0.2, c는 1, d는 2, e는 7인 경우에 해당할 수 있다.
- [0065] [화학식 2]
- [0066] $(Y_{0.2}X_{0.2}^2X_{0.2}^3X_{0.2}^4X_{0.2}^5)M_2(Cu_{3-b}N_b^2)O_7$
- [0067] 상기 화학식 2에서, X^2 , X^3 , X^4 , X^5 , M^1 및 N^2 는 화학식 1에서 정의한 바와 같다. 상기 화학식 2에서, b는 0.15 내지 0.3 사이의 값일 수 있다.
- [0068] 더욱 구체적으로, 상기 공기극 물질은 하기 화학식 3으로 나타낼 수 있다. 상기 화학식 3으로 나타낸 삼중층 페로브스카이트 물질은 상기 화학식 2에서 M^1 이 Ba이며, N^2 는 Fe인 경우에 해당할 수 있다.
- [0069] [화학식 3]
- [0070] $(Y_{0.2}X_{0.2}^2X_{0.2}^3X_{0.2}^4X_{0.2}^5)_1Ba_2(Cu_{3-b}Fe_b)O_7$
- [0071] 상기 화학식 3에서, X^2 , X^3 , X^4 및 X^5 는 화학식 1에서 정의한 바와 같다. 상기 화학식 3에서, b는 0.15 내지 0.27 사이의 값일 수 있다. 상기 X^2 , X^3 , X^4 및 X^5 는 각각 Gd, Sm, Nd 또는 Pr일 수 있다.
- [0072] 구체적으로, 본 발명의 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질은 일반적으로 ABO_x 구조를 갖는 페로브스카이트 산화물의 A-site에 희토류 금속 원소인 Y(이트륨)을 구성하고, 상기 Y(이트륨)과 비슷한 이온 반경을 갖는 서로 다른 희토류 금속 원소들 4개를 첨가하여 구성할 수 있다. 이 때, 상기 서로 다른 희토류 금속 원소들을 같은 비율로 도핑할 수 있다. 이에, 상기 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질은 본래의 결정 구조를 유지하면서도 상기 삼중층 페로브스카이트 물질의 엔트로피를 효과적으로 높일 수 있다. 이를 통해, 종래의 이트륨 바륨 구리 산화물(YBCO)이 많은 산소 공공으로 인해 2차원적인 평면 사각형 형태를 갖는 구리-산소(Cu-O) 결합이 구조적으로 불안정해지는 문제를 효과적으로 개선할 수 있다.
- [0073] 아울러, 본 발명의 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질은 전이금속 원소인 Cu와 Fe를 도핑하여 구성하고, 도핑

량의 적정 범위를 제공하여 전기전도도를 효과적으로 향상시킬 수 있다.

[0074] 일 실시예에서, 상기 공기극 물질은 $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.85}Fe_{0.15}O_7$, $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.82}Fe_{0.18}O_7$, $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.79}Fe_{0.21}O_7$ 또는 $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.76}Fe_{0.24}O_7$ 일 수 있다.

[0075] 바람직하게는, 상기 공기극 물질은 $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.79}Fe_{0.21}O_7$ 일 수 있다.

[0076] 상기 공기극 물질은 고상법(solid state method)을 통해 제조할 수 있다. 구체적으로, 상기 공기극 물질을 구성하는 삼중층 페로브스카이트 물질은 각 금속 성분의 산화물, 탄화물, 할로겐화물, 탄산염, 질산염 또는 아세트산염 등의 전구체 분말을 금속 원소 비율에 맞게 혼합하여 밀링(milling)한 후, 펠렛(pellet) 등으로 성형, 소성, 그리고 분쇄 과정을 거쳐 얻을 수 있다. 이 외에도 상기 삼중층 페로브스카이트 물질은 공침법, 수열합성법, 용액연소법, 졸-겔법 또는 화학적 기상 증착법(chemical vapor deposition, CVD) 등의 화학적 합성법, RF 마그네트론 스퍼터링(RF magnetron sputtering), 물리적 기상 증착법(physical vapor deposition, PVD), 아크 플라즈마 증착(arc plasma deposition, APD) 등의 물리적 합성법을 사용하여 제조할 수 있다.

[0078] 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질을 포함하는 전기화학소자

[0079] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질을 포함하는 전기화학소자의 구조를 모식적으로 나타낸 단면도이다.

[0080] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질을 포함하는 전기화학소자는 연료극(100), 공기극(200) 및 상기 연료극(100)과 상기 공기극(200) 사이에 배치된 전해질층(300)을 포함할 수 있다.

[0081] 상기 전기화학소자는 전지로서 상기 공기극(200)을 포함하는 전기화학소자라면 어느 것이든 가능할 수 있다. 구체적으로, 상기 전기화학소자는 연료전지(fuel cell), 이의 역반응에 의해 동작하는 전해전지, 금속-공기 전지(metal air battery), 물 전기분해 장치(water electrolysis device), 가스 센서(gas sensor), 또는 커패시터(capacitor)일 수 있다. 일 실시예에서, 상기 전기화학소자는 가역고체산화물 전지 또는 가역프로톤 전도성 세라믹 전지일 수 있다.

[0082] 도 1을 참조하면, 상기 연료극(100)은 연료극 집전체(110)와 상기 연료극 집전체(110) 상에 배치된 연료극 촉매층(130)을 포함할 수 있다.

[0083] 상기 연료극 집전체(110)는 다수의 기공을 함유하는 전도체로서, 금속 메쉬(metal mesh), 금속 폼(metal foam), 또는 다공성 탄소 구조체(porous carbon architecture)를 포함할 수 있다. 상기 연료극 집전체(110)가 금속 메쉬 또는 금속 폼인 경우, Ni(니켈), Co(코발트), Mn(망간), 또는 이들 각각의 합금을 포함할 수 있다. 또는, 상기 연료극 집전체(110)가 금속 메쉬 또는 금속 폼인 경우, 표면에 Ni(니켈), Co(코발트), Mn(망간), 또는 이들 각각의 합금으로 코팅된 스테인리스 강(stainless steel)을 포함할 수 있다.

[0084] 상기 연료극 촉매층(130)은 이온전도체와 촉매금속을 포함할 수 있다. 상기 연료극(100)에서 산화되는 연료의 종류는 상기 전기화학소자의 종류에 따라 달라질 수 있다. 상기 이온전도체로는 프로톤 전도체 또는 산소 이온전도체를 구비할 수 있다.

[0085] 상기 촉매금속은 상기 연료극 촉매층(130)의 전자전도성을 향상시킬 수 있고, 연료로부터 프로톤 및 전자를 발생시키거나, 또는 프로톤 및 전자로부터의 연료 생성을 촉진할 수 있다. 일 실시예에서, 상기 촉매금속은 산화물 형태일 수 있다. 구체적으로, 상기 촉매금속은 Ni(니켈), Ru(루테튬), Cu(구리), Pd(팔라듐), Rh(로듐) 및 Pt(백금)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0086] 일 실시예에서, 상기 전기화학소자가 프로톤 전도성 세라믹 전지(PCFC)일 경우, 상기 연료극 촉매층(130)은 프로톤 전도체와 상술한 촉매금속을 구비할 수 있다.

[0087] 구체적으로, 상기 프로톤 전도체는 BZY(이트륨이 도핑된 바륨 지르코네이트, yttrium-doped barium zirconate), BCY(이트륨이 도핑된 바륨 시레이트, yttrium-doped barium cerate), BZCY(이트륨이 도핑된 바륨 지르코네이트 시레이트, yttrium-doped barium-zirconate-cerate) 및 BCZYb(이트륨과 이터븀이 도핑된 바륨 시레이트 리즈코네이트, yttrium and ytterbium-doped barium-cerate-zirconate) 중에서 선택되는 어느 하나

이상의 프로톤 전도성 화합물을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 프로톤 전도체는 BCZYb($\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-6}$)를 포함할 수 있다. 상기 연료극 촉매층(130)에 구비되는 프로톤 전도체는 상기 프로톤 전도성 세라믹 전지 내 전해질층의 프로톤 전도체와 같거나 다른 종류일 수 있다.

[0088] 다른 실시예에서, 상기 전기화학소자가 산소이온 전도성 고체산화물 전지(SOFC)일 경우, 상기 연료극 촉매층(130)은 산소 이온 전도체와 상술한 촉매금속을 구비할 수 있다.

[0089] 구체적으로, 상기 산소 이온 전도체는 YSZ(이트리아 안정화 지르코니아, yttria Stabilized Zirconia), ScSZ(Scandia Stabilized Zirconia) 및 GDC(Gadolinium doped Ceria) 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 산소 이온 전도성 금속산화물을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 산소 이온 전도체는 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia)를 포함할 수 있다. 상기 연료극 촉매층(130)에 구비되는 산소 이온 전도체는 상기 산소이온 전도성 고체산화물 전지 내 전해질층의 산소 이온 전도체와 같거나 다른 종류일 수 있다.

[0090] 도 1을 참조하면, 상기 공기극(200)은 공기극 집전체(210)와 상기 공기극 집전체(210) 상에 배치된 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질을 함유한 공기극 물질층(230)을 포함할 수 있다.

[0091] 상기 공기극 집전체(210)는 다수의 기공을 함유하는 전도체로서, 금속 메쉬(metal mesh), 금속 폼(metal foam), 또는 다공성 탄소 구조체(porous carbon architecture)일 수 있다.

[0092] 상기 공기극 물질층(230)은 상술한 본 발명의 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질을 포함할 수 있다. 상기 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질에 대해서는 앞서 설명한 부분을 참고하기로 한다. 상기 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질은 층상구조를 가지고 있어, 이를 구비하는 상기 공기극 물질층(230) 내 산소 분자의 이동이 원활해질 수 있고, 격자 내 산소원자 비율이 증가할 수 있다. 이에, 산소원자 내 전자구조의 차이가 발생함에 따라 산소 환원 반응과 산소 발생 반응이 촉진될 수 있다.

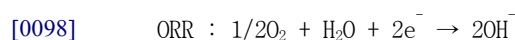
[0093] 실시예에 따라, 상기 공기극 물질층(230)은 상술한 산소 이온 전도체 또는 상술한 프로톤 전도체를 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 일 실시예에서, 상기 전기화학소자는 프로톤 전도성 세라믹 전지이며, 상기 공기극에 구비되는 상기 공기극 물질층(230)은 상기 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질과 함께 프로톤 전도체를 더 포함할 수 있다. 다른 실시예에서, 상기 소자는 산소 이온 고체산화물 전지이며, 상기 공기극에 구비되는 상기 공기극 물질층(230)은 상기 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질과 함께 산소 이온 전도체를 더 포함할 수 있다.

[0094] 상기 공기극 물질층(230)은 상기 삼중층 페로브스카이트 공기층 촉매를 상기 공기극 집전체(210) 상에 배치하기 위한 점착력을 제공하는 바인더(binder)를 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 바인더는 카본 블랙(carbon black), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVdF), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethyl methacrylate, PMMA), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE), 스티렌(styrene), 부타디엔(butadiene), 폴리비닐알코올(polyvinylalcohol), 카르복시메틸셀룰로오스(carboxymethylcellulose, CMC), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 에틸렌 프로필렌디엔 폴리머(ethylene propylene diene polymer, EPDM), 스티렌 부타디엔 고무(styrene butadiene rubber), 불소 고무(fluoro elastomer) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 물질을 포함할 수 있다.

[0095] 일 실시예에서, 상기 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질과 상기 바인더를 혼합하여 슬러리(slurry)를 제조하고, 제조된 슬러리를 상기 공기극 집전체(210) 상에 코팅한 후 열처리하여 상기 공기극 물질층(230)을 형성할 수 있다.

[0096] 상기 공기극(200)은 이를 포함하는 전기화학소자의 종류에 따라 하기 반응식 1로 나타낸 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction, ORR), 하기 반응식 2로 나타낸 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction, OER), 또는 이들 두 반응이 모두 일어날 수 있다.

[0097] [반응식 1]



[0099] [반응식 2]



- [0101] 도 1을 참조하면, 상기 전해질층(300)은 상기 전기화학소자의 종류에 따라 달라질 수 있다. 상기 전해질층(300)은 산소 이온 전도체, 프로톤 전도체 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0102] 일 실시예에서, 상기 전기화학소자가 프로톤 전도성 세라믹 전지(PCFC)일 경우, 상기 전해질층(300)은 프로톤 전도체를 구비할 수 있다. 구체적으로 상기 프로톤 전도체는 BZY(yttrium-doped barium zirconate), BCY(yttrium-doped barium cerate), BZCY(yttrium-doped barium-zirconate-cerate) 및 BCZYYb(Yttrium-and ytterbium-doped barium-cerate-zirconate) 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 프로톤 전도성 산화물을 포함할 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 프로톤 전도체는 BCZYYb($\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$)일 수 있다.
- [0103] 다른 실시예에서, 상기 전기화학소자가 산소 이온 전도성 고체산화물 전지(SOFC)일 경우, 상기 전해질층(300)은 산소 이온 전도체를 구비할 수 있다. 구체적으로, 상기 산소 이온 전도체는 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia), ScSZ(Scandia Stabilized Zirconia) 및 GDC(Gadolinium doped Ceria) 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 산소 이온 전도성 금속산화물을 포함할 수 있다.
- [0104] 상기 전기화학소자는 상기 연료극에 연료를 공급하고, 상기 공기극에 공기를 공급하여 전기를 생산하는 연료전지 모드(mode)로 운전할 수 있다. 또한, 상기 연료극과 상기 공기극 사이에 전계를 인가하여 상기 연료극에서 연료를 생산하는 연료발생 모드로 운전할 수 있다. 상기 연료발생 모드, 구체적으로는 수소발생 모드는 물분해 모드 또는 전기분해 모드로도 불리워질 수 있다.
- [0105] 일 실시예에서, 상기 전기화학소자가 프로톤 전도성 세라믹 전지인 경우, 하기와 같은 반응식을 통해 연료전지 모드와 물분해 모드의 듀얼(dual) 모드로 운전될 수 있다.
- [0106] 연료전지 모드
- [0107] 연료극 : $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
- [0108] 공기극 : $2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (산소 환원반응)
- [0109] 전해전지(물분해) 모드
- [0110] 연료극 : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
- [0111] 공기극 : $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^-$ (산소 발생반응)
- [0112] 다른 실시예에서, 상기 전기화학소자가 상기 산소이온 전도성 고체산화물 전지인 경우, 하기와 같은 반응식을 통해 연료전지 모드와 물분해 모드의 듀얼 모드로 운전될 수 있다.
- [0113] 연료전지 모드
- [0114] 연료극 : $\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
- [0115] 공기극 : $1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ (산소 환원반응)
- [0116] 전해전지(물분해) 모드
- [0117] 연료극 : $\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^{2-}$
- [0118] 공기극 : $\text{O}^{2-} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^-$ (산소 발생반응)
- [0119] 상기와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 전기화학소자는 공기극 내에 상기 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질을 구비함으로써 산소 환원 반응이 일어나는 연료전지 모드와 산소 발생 반응이 일어나는 전해전지 모드(물분해 또는 전기분해 모드)를 모두 수행할 수 있다. 즉, 본 발명의 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질을 포함하는 전기화학소자는 하나의 소자로 2가지 기능을 구현할 수 있다. 이러한 2가지 기능의 구현이 가능한 전기화학소자는 예를 들어, 전력소모량이 많은 낮 시간의 경우 상기 연료전지를 연료전지 모드로 운전하여 전기를 생산하고, 전력소모량이 적은 밤 시간의 경우 상기 연료전지를 전해전지 모드로 운전하여 연료를 생산할 수 있다.

- [0120] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0121] <물질 제조예1>
- [0122] 물질 합성시 고상법을 사용하였다.
- [0123] Y_2O_3 , $BaCO_3$ 와 CuO 을 준비한 다음, 지르코니아 볼(zirconia ball)과 에탄올(ethanol)을 함께 넣고 24시간 동안 볼밀링을 한다. 이 후, 에탄올을 제거하기 위해 오븐에 건조시켜 검은재를 얻은 후, 검은재를 $900^{\circ}C$ 에서 10시간에서 하소하였다. 그 결과, $YBa_2Cu_3O_7((Y)BC)$ 의 조성을 갖는 공기극 물질을 제조하였다.
- [0124] <물질 제조예2>
- [0125] 물질 제조예1의 공기극 물질 제조시, Gd_2O_3 을 첨가하여 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_1Ba_2Cu_3O_7((YG)BC)$ 의 조성을 갖는 공기극 물질을 제조하였다.
- [0126] <물질 제조예3>
- [0127] 물질 제조예2의 공기극 물질에 Sm_2O_3 을 첨가하여 $(Y_{0.33}Gd_{0.33}Sm_{0.33})_1Ba_2Cu_3O_7((YGS)BC)$ 의 조성을 갖는 공기극 물질을 제조하였다.
- [0128] <물질 제조예4>
- [0129] 물질 제조예3의 공기극 물질에 Nd_2O_3 을 첨가하여 $(Y_{0.25}Gd_{0.25}Sm_{0.25}Nd_{0.25})_1Ba_2Cu_3O_7((YGSN)BC)$ 의 조성을 갖는 공기극 물질을 제조하였다.
- [0130] <물질 제조예5>
- [0131] 물질 제조예4의 공기극 물질에 Pr_6O_{11} 을 첨가하여 $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_3O_7((YGSNP)BC)$ 의 조성을 갖는 공기극 물질을 제조하였다.
- [0132] 도 2는 본 발명의 물질 제조예1 내지 물질 제조예5에서 A-site 원소의 가짓수를 달리한 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질의 X선 회절 분석(XRD) 데이터를 비교한 도표이다.
- [0133] 도 2를 참조하면, A-site 자리에 희토류 금속 원소 가짓수(종류 수)가 늘어나도 XRD 결과는 모든 샘플들이 거의 유사하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 본 발명의 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질은 A-site의 희토류 금속 원소 다수개를 도핑시에도 하나의 단일상(single phase)을 갖는 것을 알 수 있다.
- [0134] 도 3은 본 발명의 물질 제조예1 내지 물질 제조예5에서 A-site 원소의 가짓수를 달리한 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질의 구성 엔트로피를 비교한 도표이다.
- [0135] 도 3과 같이, A-site를 구성하는 희토류 금속 원소 가짓수에 따른 구성 엔트로피를 계산한 결과, A-site에 5가지의 원소가 도핑된 $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_3O_7$ 의 조성을 갖는 ((YGSNP)BC)가 가장 높은 엔트로피를 나타내었다. ((YGSNP)BC)는 고엔트로피(High entropy, HE) 물질에 해당되는 것으로 판단된다(고엔트로피 : $x > 1.5R$, 중엔트로피 : $1.5R > x > 1R$, 저엔트로피 $1R > x$)
- [0136] <물질 제조예6>
- [0137] 물질 제조예5의 $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_3O_7$ 의 조성을 갖는 공기극 물질에 Fe_2O_3 를 첨가하였다. 첨가시, Cu와 Fe의 총 몰 수에 대한 Fe의 몰 비율은 5mol%였다. 이에, $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.85}Fe_{0.15}O_7$ 의 조성을 갖는 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질을 제조하였다.
- [0138] <물질 제조예7>
- [0139] 물질 제조예5의 $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_3O_7$ 의 조성을 갖는 공기극 물질에 Fe_2O_3 를 첨가하였다. 첨가시, Cu와 Fe의 총 몰 수에 대한 Fe의 몰 비율은 6mol%였다. 이에, $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.82}Fe_{0.18}O_7$ 의 조성을 갖는 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질을 제조하였다.
- [0140] <물질 제조예8>

- [0141] 물질 제조예5의 $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_3O_7$ 의 조성을 갖는 공기극 물질에 Fe_2O_3 를 첨가하였다. 첨가시, Cu와 Fe의 총 몰 수에 대한 Fe의 몰 비율은 7mol%였다. 이에, $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.79}Fe_{0.21}O_7$ 의 조성을 갖는 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질을 제조하였다.
- [0142] <물질 제조예9>
- [0143] 물질 제조예5의 $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_3O_7$ 의 조성을 갖는 공기극 물질에 Fe_2O_3 를 첨가하였다. 첨가시, Cu와 Fe의 총 몰 수에 대한 Fe의 몰 비율은 8mol%였다. 이에, $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.76}Fe_{0.24}O_7$ 의 조성을 갖는 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질을 제조하였다.
- [0144] <물질 제조예10>
- [0145] 물질 제조예5의 $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_3O_7$ 의 조성을 갖는 공기극 물질에 Fe_2O_3 를 첨가하였다. 첨가시, Cu와 Fe의 총 몰 수에 대한 Fe의 몰 비율은 9mol%였다. 이에, $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.73}Fe_{0.27}O_7$ 의 조성을 갖는 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질을 제조하였다.
- [0146] <물질 제조예11>
- [0147] 물질 제조예5의 $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_3O_7$ 의 조성을 갖는 공기극 물질에 Fe_2O_3 를 첨가하였다. 첨가시, Cu와 Fe의 총 몰 수에 대한 Fe의 몰 비율은 10mol%였다. 이에, $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.7}Fe_{0.3}O_7$ 의 조성을 갖는 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질을 제조하였다.
- [0148] 도 4는 본 발명의 물질 제조예6 내지 물질 제조예11의 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질의 X선 회절 분석(XRD)데이터를 비교한 도표이다.
- [0149] 도 4를 참조하면, 물질 제조예6 내지 물질 제조예11에서 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질의 Cu-site에 Fe의 도핑 농도를 다르게 하여 도핑시킨 결과, Fe의 도핑 농도가 높아질수록 일부 피크의 강도가 상승하였고, 새로운 피크가 나타나지는 않았다. 이를 통해 Fe이 Cu-site에 잘 도핑된 것을 알 수 있다.
- [0151] <반전지 제조예1 내지 제조예11>
- [0152] 도 5는 본 발명의 반전지 제조예1 내지 반전지 제조예11에서 제조된 전해질 지지형 반전지의 모식도이다.
- [0153] 도 5와 같이, BCZYYb($BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$) 기반의 전해질 지지형 반전지를 제조하였다. 전해질 지지체는 BCZYYb 2g을 코인 형태로 압축 성형하고 1,550℃에서 10시간 소결시켜 제작하였다.
- [0154] 하기 표 1과 같이, 물질 제조예1 내지 제조예11에서 제조된 조성이 각기 다른 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질들을 각각 용매와 바인더의 혼합물인 ESL(Electroscience Laboratories)社의 441 제품에 혼합하여, 잉크(ink) 형태를 갖는 11개의 공기극 물질 샘플들을 제작하였다.
- [0155] 제작된 전해질 지지체의 양면에 상기 11개의 공기극 물질 샘플들을 각각 도포한 후, 950℃에서 4시간 동안 열처리하여 11개의 반전지(제조예1 내지 제조예11)를 제조하였다.

표 1

구분	사용된 공기극 물질	공기극 물질의 조성
반전지 제조예1	물질 제조예1	$YBa_2Cu_3O_7((Y)BC)$
반전지 제조예2	물질 제조예2	$(Y_{0.5}Gd_{0.5})_1Ba_2Cu_3O_7$
반전지 제조예3	물질 제조예3	$(Y_{0.33}Gd_{0.33}Sm_{0.33})_1Ba_2Cu_3O_7$
반전지 제조예4	물질 제조예4	$(Y_{0.25}Gd_{0.25}Sm_{0.25}Nd_{0.25})_1Ba_2Cu_3O_7$
반전지 제조예5	물질 제조예5	$(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_3O_7$
반전지 제조예6	물질 제조예6	$(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.85}Fe_{0.15}O_7$
반전지 제조예7	물질 제조예7	$(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.82}Fe_{0.18}O_7$

반전지 제조예8	물질 제조예8	$(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.79}Fe_{0.21}O_7$
반전지 제조예9	물질 제조예9	$(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.76}Fe_{0.24}O_7$
반전지 제조예10	물질 제조예10	$(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.73}Fe_{0.27}O_7$
반전지 제조예11	물질 제조예11	$(Y_{0.2}Gd_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Pr_{0.2})_1Ba_2Cu_{2.7}Fe_{0.3}O_7$

[0157] 도 6은 본 발명의 반전지 제조예1 내지 반전지 제조예5에서 제조된 A-site 원소의 가짓수를 달리한 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질을 포함하는 전해질 지지형 반전지의 ASR 측정 결과를 나타낸 도표이다.

[0158] 면적비저항(area specific resistance, ASR)은 저항에 면적을 곱해준 것으로, 이러한 ASR 측정법을 통해 공기극 물질의 형상적 특성을 포함하여 고유의 물성도 알 수 있다. 건조 분위기 또는 가습 분위기에서의 ASR 측정을 수행하였다. 구체적으로, 제조된 반전지는 쿼츠(quartz) 반응기에 배치하여 400 내지 700℃에서 전기화학분석(Biologic社, VSP)을 실시하였다. 실험예에 따라, 건조된 공기, 3% 수분 함유 가습 공기 또는 20% 수분 함유 가습 공기를 사용하였다.

[0159] 도 6에서 A-site 원소의 가짓수를 달리한 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질을 포함하는 각각의 반전지의 ASR 측정 결과를 살펴보면, A-site 원소의 가짓수가 늘어날수록 삼중층 페로브스카이트 물질의 구성 엔트로피가 증가하고, ASR 측정값은 감소하는 것을 확인할 수 있다. ASR은 이온전도도에 반비례하므로, 낮은 ASR값은 이온전도도가 높음을 의미할 수 있다.

[0160] 또한, A-site 원소의 가짓수가 늘어날수록 활성화에너지도 감소하는 것으로 나타났다. 이는, A-site에 이온 환경이 큰 원소들이 도핑되면서 격자 팽창과 대칭성 증가로 인해 격자 내부의 이온들이 쉽게 이동하게 된 결과로 판단된다.

[0161] 도 7은 본 발명의 반전지 제조예1(YBC)과 반전지 제조예5(HE)에서 제조된 반전지를 600℃, 20% 가습 분위기의 반응기에서 100시간이 경과한 후의 X선 회절 분석(XRD) 데이터를 비교한 도표이다.

[0162] 도 7을 참조하면, 반전지 제조예1의 경우 가습 분위기 조성 전과 조성 후의 XRD 결과가 일부 달라진 것을 확인할 수 있다. 이는, 가습 분위기로 인해 반전지 제조예1의 공기극 물질이 단일 상(phase)을 유지하지 못한 결과로 볼 수 있다. 반면, 반전지 제조예5의 A-site에 희토류 금속 원소가 5가지로 도핑된 경우에는 가습 분위기 조성 전과 조성 후의 XRD 결과가 동일하게 나타나고 있어, 가습에 의한 영향이 없이 제조예1의 삼중층 페로브스카이트 물질이 단일상을 잘 유지하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 가습 환경은 전지의 공기극에서 물이 발생되거나 소모되는 것을 고려하여 설정한 환경이다. 이를 통해, 본 발명의 삼중층 페로브스카이트 공기극 촉매는 구성 엔트로피를 증가시킴으로써 가습과 같이 공기극에서 물이 발생되거나 소모되는 상황에서도 물질의 상 안정성을 유지하는 것을 알 수 있다.

[0163] 도 8은 본 발명의 반전지 제조예6 내지 반전지 제조예11에서 제조된 반전지를 650℃에서 Fe 첨가량 변화에 따른 ASR 변화를 나타낸 도표이며, 도 9는 본 발명의 반전지 제조예5 내지 반전지 제조예11에서 제조된 반전지의 ASR 변화와 활성화에너지 변화를 나타낸 도표이고, 도 10은 본 발명의 반전지 제조예1(YBC), 반전지 제조예5(HE-YBC) 및 반전지 제조예8(HE-YBC(Fe7))에서 제조된 반전지의 ASR 측정 결과를 비교하여 나타낸 도표이다.

[0164] 도 8을 참조하면, Fe의 도핑농도가 7mol%인 반전지 제조예8의 반전지의 ASR값이 가장 낮은 것을 확인할 수 있다. 도 9에서도 Fe의 도핑농도가 7mol%인 HE-Fe 7 샘플이 가장 낮은 ASR 측정값을 나타냈고, 활성화 에너지도 감소한 것을 알 수 있다.

[0165] 또한, 도 10을 참조하면, 반전지 제조예8(HE-YBC(Fe7))이 가장 낮은 ASR 값을 나타냈다. 도 8 내지 도 10에서의 이러한 결과는 본 발명의 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질은 A-site의 원소 가짓수를 늘려 구성 엔트로피의 증가시킴에 따라 페로브스카이트 격자 팽창 및 대칭성이 증가하고, Cu보다 큰 산화수를 갖는 Fe을 적정 수준으로 도핑함으로써 생겨난 홀(hole)과 산소 공공에 의해 삼중층 페로브스카이트 물질의 이온 전도성이 증가한 영향으로 판단된다.

[0166] 도 11은 본 발명의 반전지 제조예1(YBC), 반전지 제조예5(HE-YBC) 및 반전지 제조예8(HE-YBC(Fe7))에서 제조된 반전지의 600℃, 3%와 20%의 각각의 가습 조건에서의 시간 경과에 따른 ASR 측정 결과를 비교하여 나타낸 도표이다.

[0167] 도 11을 참조하면, 반전지 제조예1(YBC)은 3% 가습 조건에서 ASR 값이 크게 증가하였고, 이를 약 100시간 정도

유지한 것으로 나타났다. 반면, 반전지 제조예5(HE-YBC)는 3% 가습 조건에서 반전지 제조예1(YBC)에 비해 상대적으로 매우 낮은 ASR값을 나타내었으며, 이러한 ASR값을 200시간 가까이 유지하였다. 또한, 반전지 제조예8(HE-YBC(Fe7))은 20%의 가습 조건에서도 가장 낮은 ASR값을 나타내었으며, 이를 150시간 동안 유지하였다. 상기와 같이, 본 발명의 삼중층 페로브스카이트 공기극 촉매는 가습 조건에서도 낮은 ASR 값을 장시간 유지할 수 있어, 높은 안정성을 갖는 것으로 볼 수 있다.

[0168] 도 12는 본 발명의 반전지 제조예8에서 제조된 반전지의 500 내지 600℃, 0 내지 20%의 물 분압별 ASR 측정결과를 비교하여 나타낸 도표이다.

[0169] 도 12와 같이, 모든 온도에서 물 분압이 증가할수록 ASR 값이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는, 물에 의한 수화 반응으로 생긴 수소 이온의 전도성으로 인해 이온전도도가 높아지면서 ASR값이 감소한 결과로 볼 수 있다. 상기와 같이, 본 발명의 삼중층 페로브스카이트 공기극 촉매는 수소 이온 전도성을 가질 수 있어, 프로톤 세라믹 전지의 공기극으로서 효과적으로 작용할 수 있을 것으로 기대된다.

[0170] <소자 제조예1>

[0171] 도 13은 본 발명의 소자 제조예1에서 제조된 연료극 지지형 프로톤 세라믹 전지의 모식도 및 이의 실제 이미지이다.

[0172] 도 13과 같이, NiO-BCZYYb($\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$) 기반의 연료극 지지형 프로톤 세라믹 전지를 코인 형태의 단위전지로 제작하였다. 연료극은 음극(anode)으로 배치하였으며, 공기극은 양극(cathode)으로 배치하였다. 도 13의 AFL은 연료극 촉매층을 의미한다.

[0173] 먼저, NiO-BCZYYb 기반의 연료극 지지체는 테이프캐스팅(tape-casting)기법을 사용하여 제작되었다. 65wt% 산화니켈(NiO)과, 35wt%의 바륨 지르코늄 이트륨 이테르븀 세라이트(BCZYYb)와, 기공제로 폴리메틸메타크릴레이트(polymethyl methacrylate, PMMA)와, 가소제로 디부틸펜탈레이트(dibutyl penthalate, DBP) 및 폴리에틸렌글리콜(polyethylene Glycol, PEG)과, 바인더로 폴리비닐부티랄(polyvinyl butyral, PVB)을 준비하였고, 이들을 에탄올(ethanol)과 톨루엔(toluene)에 혼합하여 연료극 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 테이프캐스팅하여 두께 40 내지 50 μm , 직경 25mm의 원(circle) 형태로 연료극 지지체를 형성하였다. 상기 연료극 지지체를 약 900℃에서 가소결(pre-sintering)하였다.

[0174] 상기 가소결된 연료극 지지체의 상부면 상에 상기 연료극 슬러리를 드랍 코팅법을 사용하여 2회 코팅한 후, 400℃에서 2시간 동안 소결하여 연료극 촉매층(두께: 10 μm)을 형성하였다.

[0175] 이어서 상기 연료극 촉매층의 상에 BCZYYb($\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$), 바인더인 PVB(Polyvinyl Butyral) 및 용매인 에탄올(99.9%)을 포함하는 전해질 슬러리를 드랍 코팅법을 사용하여 3회 코팅한 후, 1,450℃에서 4시간 동안 소결하여 전해질층(두께: 7-15 μm)/연료극 촉매층/지지체 구조를 얻었다.

[0176] 공기극은 상기 물질 제조예8에서 제조된 삼중층 페로브스카이트 공기극 물질에 용매와 바인더의 혼합물인 ESL(Electroscience Laboratories)社의 441 제품을 사용하여 잉크 제작 후, 이 잉크를 상기 전해질층 상에 도포한 후, 950℃에서 4시간 동안 소결하여 공기극(30-40 μm)/전해질층(7-15 μm)/연료극 촉매층(10 μm)/연료극 지지체 구조(400-500 μm)의 단위전지를 얻었다. 단위전지의 반응면적은 0.2827 cm^2 였다.

[0177] 소자 제조예1의 완전전지(가역 프로톤 세라믹 연료전지)의 성능 측정은 세라믹 반응기를 실링(sealing)하여 연료극과 공기극의 산소 분압차를 유지한 채로 측정하였다. 또한, 해당 반응기를 고온용 전기로에 위치시켜 각 온도별(450 내지 700℃) 연료전지 및 전해전지로서의 성능 측정을 수행하였다.

[0178] 도 14는 본 발명의 물질 제조예8(HE-YBC(Fe7))의 공기극 물질을 포함하는 소자 제조예1의 가역 프로톤 세라믹 전지에 대하여 연료전지 모드에서의 I-V-P곡선 분석 결과를 나타낸 도표이며, 도 15는 이의 전해전지 모드에서의 I-V-P곡선 분석 결과를 나타낸 도표이다.

[0179] 도 14 및 도 15와 같이, 실제 운전 조건에서의 성능 평가를 위해 본 발명의 소자 제조예1의 연료극 지지형 가역 프로톤 세라믹 전지에서 연료전지 및 전해전지 모드로 구분하여 성능을 평가하였다. 연료전지 모드에서는 3%의 가습 수소(H_2)와 건조한 공기를 각각 연료극과 공기극에 주입하여 450 내지 700℃에서 측정하였다.

[0180] 도 14의 연료전지 모드에서는 3%의 가습 수소(H_2)와 건조한 공기를 각각 연료극과 공기극에 주입하여 450 내지 700℃에서 측정하였다. 도 14를 살펴보면, 450 내지 700℃에서 높은 OCV(개방회로전압, open circuit voltage)

e)를 나타내었다. 이는 전지 내 전해질층이 치밀하게 형성되었음을 의미할 수 있다. 또한, 각 온도별로 0.28, 0.55, 0.91, 1.43, 2.00, 2.62 W/cm²의 출력밀도를 나타내었으며, 저온으로 갈수록 출력밀도 감소폭이 적게 나타났다.

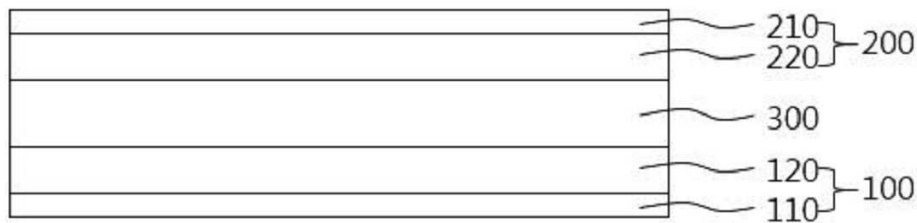
[0181] 도 15의 전해전지 모드에서는 공기:H₂O=80:20으로 사용하였으며, 수소는 연료전지와 마찬가지로 3% 가습 수소를 사용하였다. 도 15를 살펴보면, 450 내지 700℃, 1.4V에서 각각 -0.58, -0.64, -1.69, -4.28, -6.84, -9.32A/cm²의 우수한 출력밀도를 나타내었다. 이는, 코발트가 포함되지 않는 공기극 물질 중에서 가장 우수한 결과로 판단된다.

[0182] 상기와 같이, 본 발명의 Fe가 7mol%로 도핑된 HE-YBC(Fe7)의 공기극 물질은 중저온에서 사용하는 가역프로톤세라믹전지의 공기극 물질로 적용시 우수한 성능을 나타낼 수 있을 것으로 기대된다.

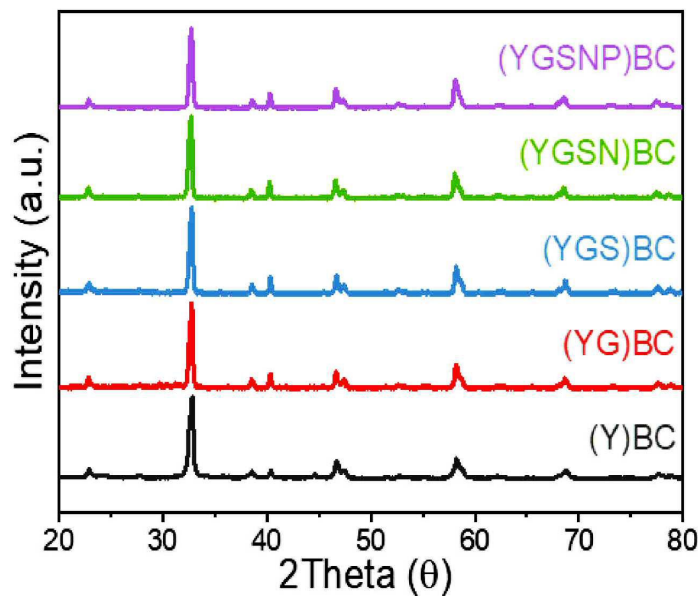
[0183] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

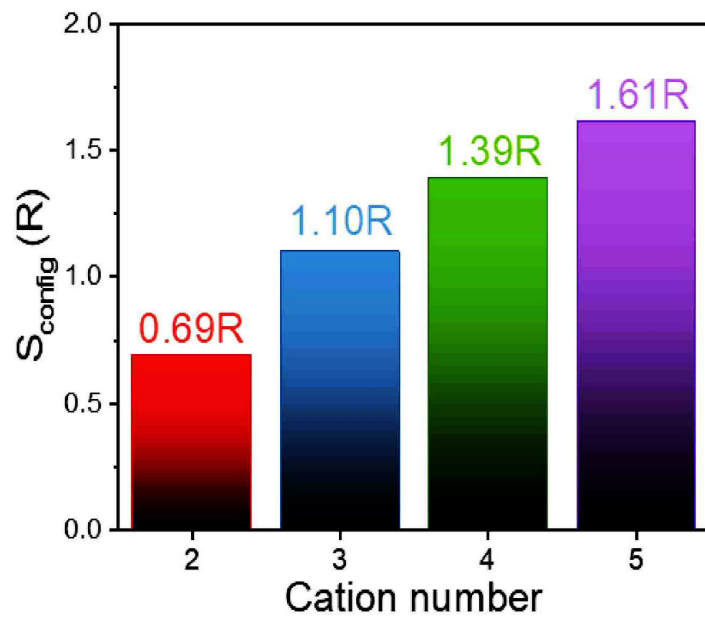
도면1



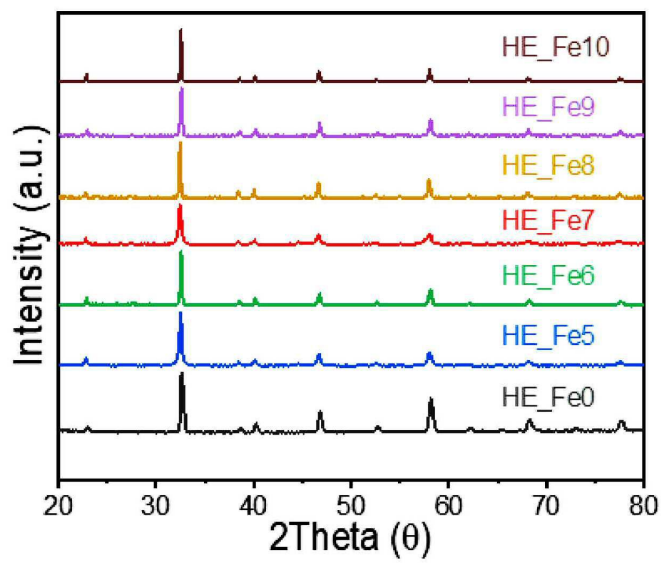
도면2



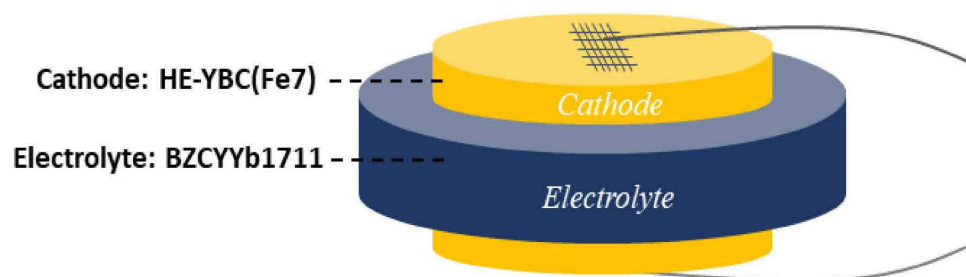
도면3



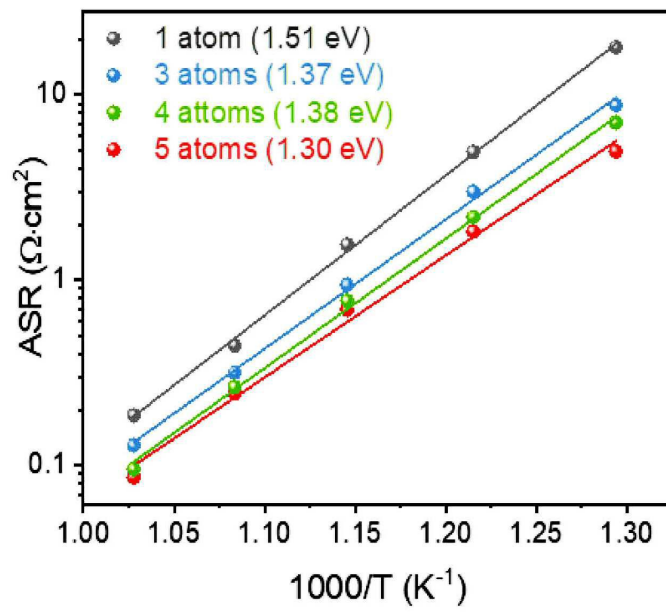
도면4



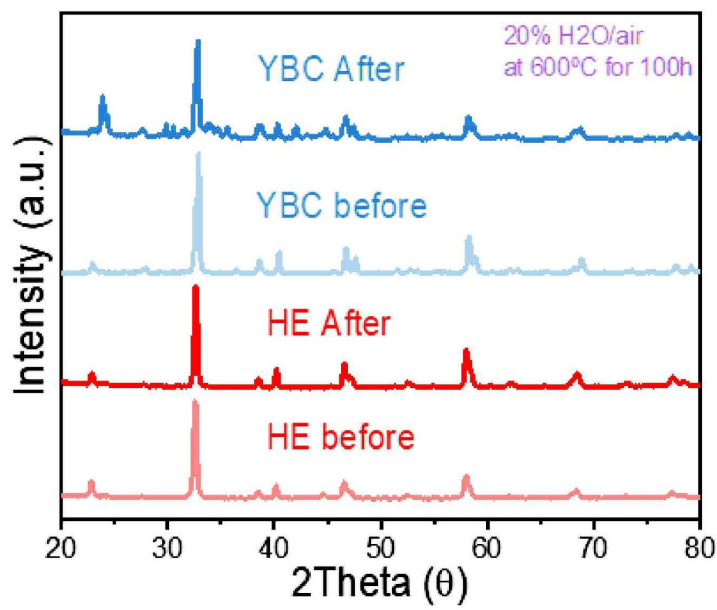
도면5



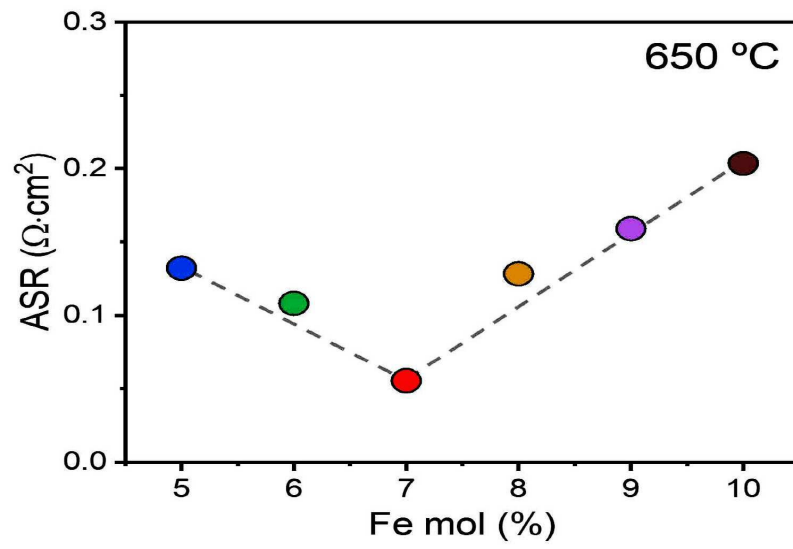
도면6



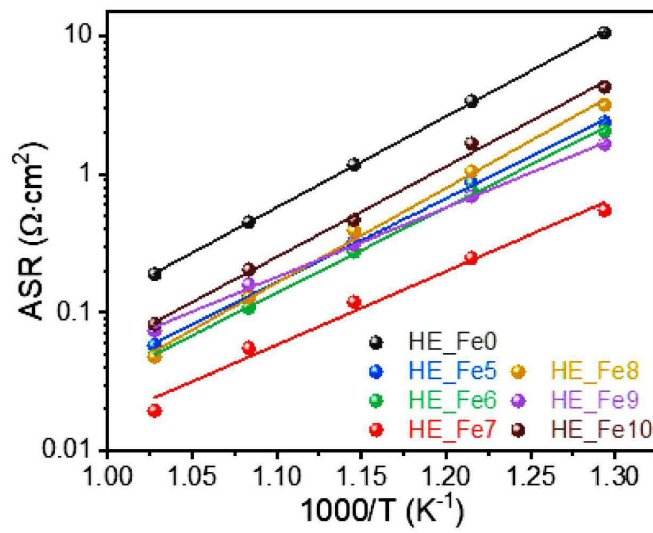
도면7



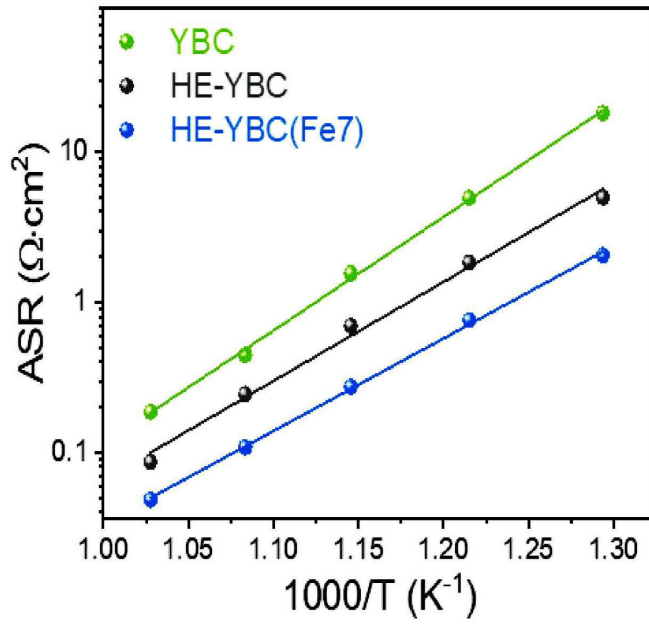
도면8



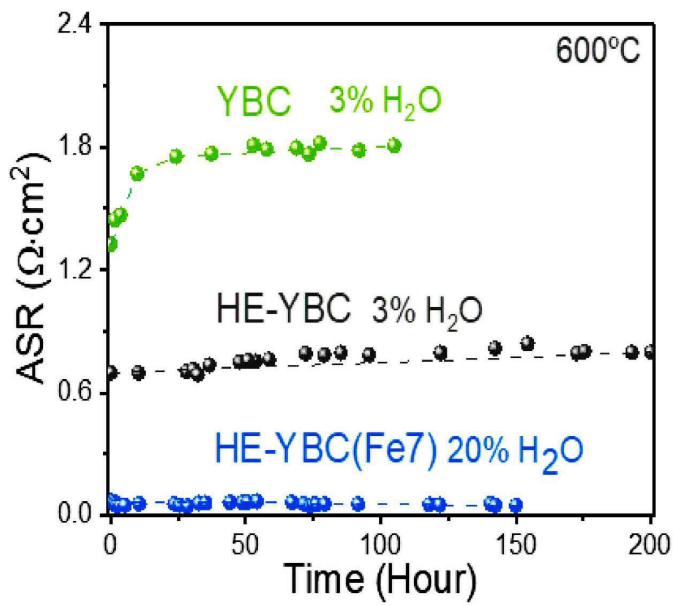
도면9



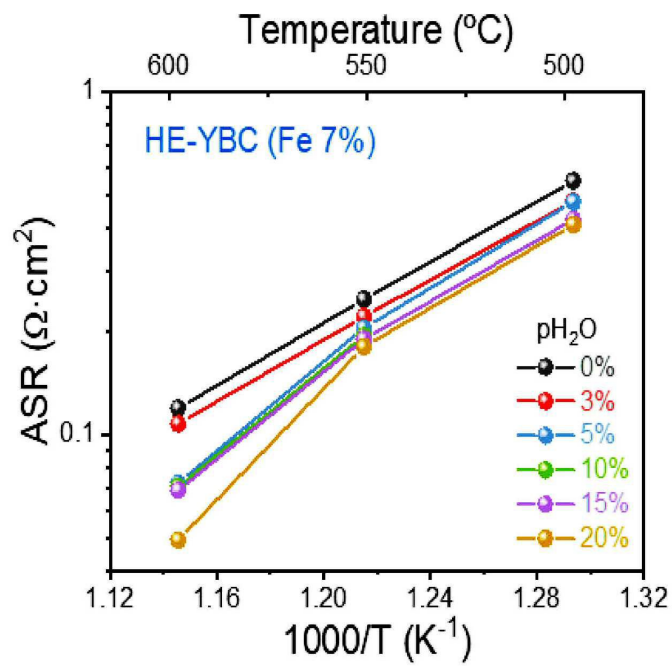
도면10



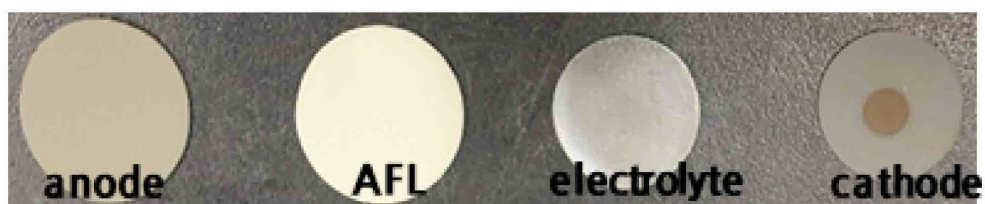
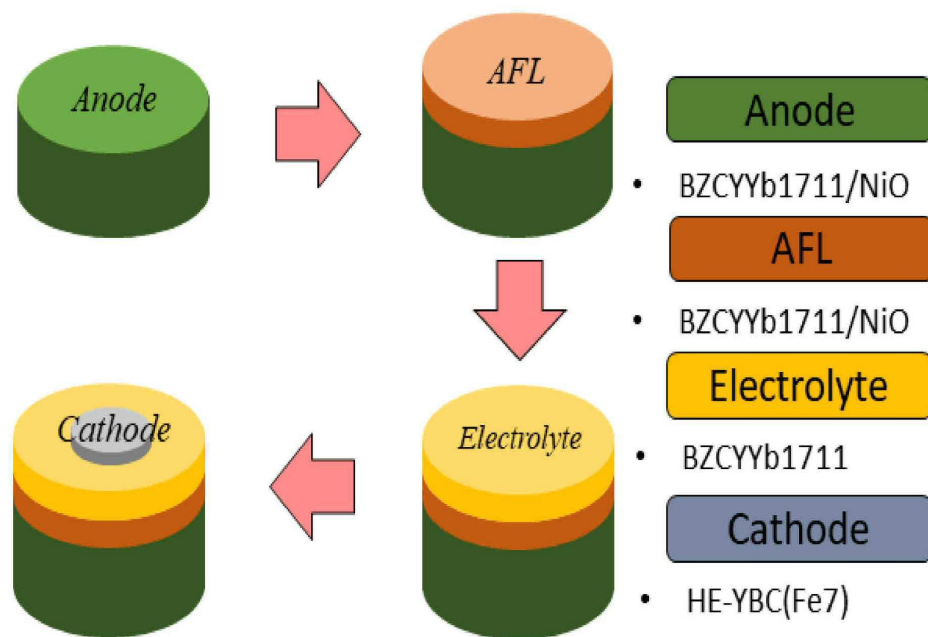
도면11



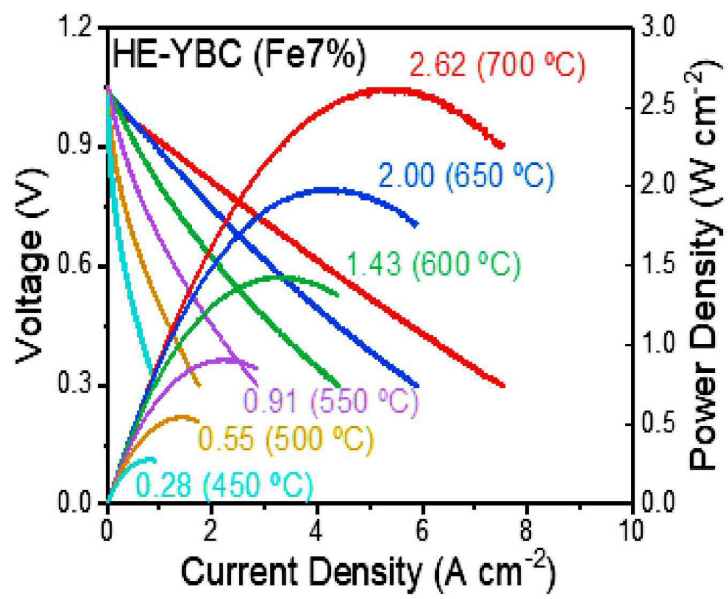
도면12



도면13



도면14



도면15

