(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020 년 3 월 12 일 (12.03.2020)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2020/050604 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/86 (2006.01) *H01M 8/12* (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/011364

(22) 국제출원일: 2019 년 9 월 4 일 (04.09.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0105828 2018 년 9 월 5 일 (05.09.2018) KR
10-2019-0098035 2019 년 8 월 12 일 (12.08.2019) KR

(71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (**KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION**) [KR/KR]; 02841 서울시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).

(72) 발명자: 심준형 (**SHIM, Joonhyung**); 06004 서울시 강남구 압구정로 201, 79동 103호, Seoul (KR). 김동환 (**KIM, Donghwan**); 02842 서울시 성북구 개운사1길 36, 405호, Seoul (KR). 최형종 (**CHOI, Hyungjong**); 54920 전라북도 전주시 덕진구 견훤로 333, 106동 103호, Jeollabuk-do (KR).

(74) 대리인: 백두진 등 (**BAEK, Dujin** et al.); 06753 서울시 서초구 바우뫼로 150, 2층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

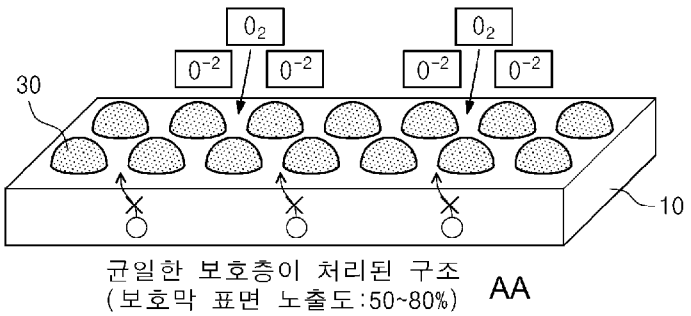
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) **Title:** POSITIVE ELECTRODE FOR FUEL CELL AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) **발명의 명칭:** 연료전지용 양극 및 이의 제조방법

[도8b]



AA ... Structure treated with uniform protection layer
(protection film surface exposure degree: 50-80%)

(57) **Abstract:** The present invention provides a positive electrode for a fuel cell and a method for manufacturing same, the positive electrode comprising: a porous positive electrode structure including a positive electrode material; and a protection layer disposed on the outer surface of the positive electrode structure, wherein the protection layer includes a plurality of protection particles having a shape of an island.

(57) 요약서: 본 발명은 양극 재료를 포함하는 다공성의 양극 구조체; 및 상기 양극 구조체 외표면에 배치된 보호층; 을 포함하고, 상기 보호층은 아일랜드(island) 형태를 갖는 복수의 보호 입자를 포함하는 연료전지용 양극 및 이의 제조방법을 제공한다.

WO 2020/050604 A1

명세서

발명의 명칭: 연료전지용 양극 및 이의 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 세라믹 연료전지에 활용되는 연료전지용 양극 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] ABO_3, $AA'B_2O_6$, A_2BO_4로 대표되는 페로브스카이트계(perovskite-type) 산화물은 외부로부터 전기장이 인가되었을 때 분극이 발생하고 전기장이 제거되어도 분극이 유지되는 히스테리시스(hysteresis) 특성을 가지며, 높은 유전상수를 가진다.

[3] 이러한 이유로 페로브스카이트계 산화물은 대용량 DRAM의 캐패시터 절연체나 비휘발성 메모리용 유전체 물질과 같은 반도체분야에서 사용되고 있으며, 또한, 페로브스카이트계 산화물은 산소이온 전도성과 전기 전도성을 동시에 가지고 있어 고온(500-800도)에서 작동되는 세라믹 연료전지의 전극에도 사용되고 있다.

[4] 하지만, 고온 세라믹 연료전지 전극에 쓰이는 페로브스카이트계 산화물은 높은 소결온도(900도 이상)를 거쳐야 전극으로 쓰임이 가능하며, 이러한 페로브스카이트계 산화물은 전기장이 크게 가해지거나, 높은 온도(양극 소결 시, 연료전지 구동 시)에 노출되면 페로브스카이트계 산화물의 표면에서 과량의 산소 결원으로 인해 물질이 표면으로 정전인력을 받게 되면서 석출(segregation)되어 표면에 석출물이 형성된다.

[5] 상대적으로 큰 크기의 양이온(strontium 등)이 표면으로 석출되면 페로브스카이트계 산화물은 본래의 특성이 약해지거나, 물질의 조성이 변화되는 현상이 발생되어 세라믹 연료전지 안정성을 감소시키는 문제가 발생한다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[6] 본 발명은 표면에 석출된 페로브스카이트계 산화물의 양극의 석출물을 제거하고 나노 단위의 박막을 균일하게 증착함으로써 추가적으로 표면에 페로브스카이트계 물질이 석출되는 것이 억제하는 것이 가능한 연료전지용 양극 및 이의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[7] 한편, 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

[8] 본 발명의 실시예에 따른 양극은 양극 재료를 포함하는 다공성의 양극 구조체; 및 상기 양극 구조체 외표면에 배치된 보호층; 을 포함하고, 상기 보호층은 아일랜드(island) 형태를 갖는 복수의 보호 입자를 포함한다.

[9] 상기 양극 구조체 외표면에서 석출되는 석출물이 제거될 수 있다.

[10] 상기 양극 구조체의 외표면 면적 대비 상기 보호층이 배치되는 면적의 비율은 50% 내지 80%일 수 있다.

[11] 상기 보호층은 상기 양극 구조체 외표면의 석출물이 제거된 이후, 상기 양극 구조체 외표면에 배치될 수 있다.

[12] 상기 양극 재료는 페로브스카이트계 산화물을 포함할 수 있다.

[13] 상기 페로브스카이트계 산화물은 (La,Sr)(x)(Co,Fe)(y)O(z), (La,Sr)(x)Co(y)O(z), (La,Sr)(x)Mn(y)O(z), (La,Ba)(x)Co(y)O(z), (La,Ba,Sr)(x)Co(y)O(z), (La,Ba)(x)(Co,Fe)(y)O(z), (Ba,Sr)(x)(Co,Fe)(y)O(z), (Sm,Sr)(x)Co(y)O(z), (Sm,Ba)(x)Co(y)O(z), (Pr,Ba,Sr)(x)(Co,Fe)(y)O(z), (Pr,Ba,Sr)(x)Co(y)O(z), (Pa,Sr)(x)Co(y)O(z) 및 (Nd,Sr)(x)Co(y)O(z)으로 이루어진 군으로부터 선택된 물질이고, x:y:z=1:1:3-d (0=<d<1) 또는 x:y:z=n:n+1:3n+1-d (0=<d<1)를 만족할 수 있다.

[14] 상기 보호층은 AlOx, ZrOx, ZnOx, HfOx, TiOx, CeOx, LaOx, SrOx 및 CoOx 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[15]

[16] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 양극의 제조 방법은 (A) 양극 재료를 포함하는 다공성의 양극 구조체를 준비하는 단계; (B) 상기 양극 구조체 외표면에 석출된 석출물을 제거하는 단계; 및 (C) 석출물이 제거된 상기 양극 구조체 외표면에 보호층을 배치하는 단계; 를 포함하고, 상기 보호층은 아일랜드(island) 형태를 갖는 복수의 보호 입자를 포함할 수 있다.

[17] 상기 (C) 단계에서, 상기 양극 구조체의 외표면 면적 대비 상기 보호층이 배치되는 면적의 비율은 50% 내지 80%일 수 있다.

[18] 상기 (B) 단계에서, 상기 석출물은 식각 용액에 식각되어 제거될 수 있다.

발명의 효과

[19] 본 발명의 실시예에 따르면, 표면에 석출된 페로브스카이트계 산화물의 양극의 석출물을 제거하고 나노 단위의 박막을 균일하게 증착함으로써 추가적으로 표면에 페로브스카이트계 물질이 석출되는 것이 억제함으로써 페로브스카이트계 산화물 본래의 특성을 유지하거나, 물질의 조성이 변화하는 현상을 막아줄 수 있다.

[20] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면 보호층에 형성된 보호 입자로 인해 표면에서 지지체의 가스와 노출되는 부분을 막아줌으로써 안정성을 높일 수 있다.

[21] 한편, 본 발명에서 얻을 수 있는 효과는 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는

기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[22] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 연료전지용 양극의 제조 방법을 나타낸 흐름도이고,

[23] 도 2는 연료전지용 양극의 표면에서 석출물이 형성된 상태를 개략적으로 나타낸 예시도이고,

[24] 도 3은 도 2의 상태를 나타내는 SEM 이미지이고,

[25] 도 4는 석출물이 제거된 연료전지용 양극의 상태를 개략적으로 나타낸 예시도이고,

[26] 도 5는 도 4의 상태를 나타내는 SEM 이미지이고,

[27] 도 6은 보호층이 배치된 연료전지용 양극의 상태를 개략적으로 나타낸 예시도이고,

[28] 도 7은 도 6의 7을 확대한 확대도이고,

[29] 도 8은 보호층 구조에 따른 특성을 개략적으로 나타낸 예시도이고,

[30] 도 9는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 양극을 포함하는 연료전지를 개략적으로 나타낸 예시도이고,

[31] 도 10 및 도 11은 본 발명의 실시예에서 식각 시간에 따른 A-site 물질(Sr) 습식 식각 전후의 특성을 비교한 그래프이고,

[32] 도 12 내지 도 14는 본 발명의 실시예에 따른 양극과 종래의 양극의 전기적 특성을 비교한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[33] 이하, 본 발명의 실시 예를 첨부된 도면들을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명의 실시 예는 여러 가지 형태로 변형할 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래의 실시 예들로 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 실시 예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 도면에서의 요소의 형상은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해 과장되었다.

[34] 본 발명이 해결하고자 하는 과제의 해결 방안을 명확하게 하기 위한 발명의 구성을 본 발명의 바람직한 실시 예에 근거하여 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명하되, 도면의 구성요소들에 참조번호를 부여함에 있어서 동일 구성요소에 대해서는 비록 다른 도면상에 있더라도 동일 참조번호를 부여하였으며 당해 도면에 대한 설명 시 필요한 경우 다른 도면의 구성요소를 인용할 수 있음을 미리 밝혀 둔다.

[35] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 연료전지용 양극의 제조 방법을 나타낸 흐름도이다.

[36] 우선, 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 연료전지용 양극의 제조 방법은 구조체 준비 단계(S10), 석출물 제거 단계(S20) 및 보호층 배치

단계(S30)를 포함할 수 있다.

[37] 도 2는 연료전지용 양극의 표면에서 석출물이 형성된 상태를 개략적으로 나타낸 예시도이고, 도 3은 도 2의 상태를 나타내는 SEM 이미지이다.

[38] 도 2 및 도 3을 참조하면, 구조체 준비(S10)에서는 양극 재료로 페로브스카이트계(perovskite-type) 산화물을 포함하는 다공성의 양극 구조체(10)를 준비한다.

[39] 양극 구조체(10)는 내부 또는 외부로 노출되는 복수의 기공(11)을 포함할 수 있다.

[40] 여기서, 페로브스카이트계 산화물은 Cubic Perovskites, Double Perovskites 및 Layered Perovskites를 포함할 수 있다.

[41] 도 4에 도시된 페로브스카이트계 산화물은 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ (LSCF)이다.

[42] 또한, 페로브스카이트계 산화물은 (La,Sr)(x)(Co,Fe)(y)O(z), (La,Sr)(x)Co(y)O(z), (La,Sr)(x)Mn(y)O(z), (La,Ba)(x)Co(y)O(z), (La,Ba,Sr)(x)Co(y)O(z), (La,Ba)(x)(Co,Fe)(y)O(z), (Ba,Sr)(x)(Co,Fe)(y)O(z), (Sm,Sr)(x)Co(y)O(z), (Sm,Ba)(x)Co(y)O(z), (Pr,Ba,Sr)(x)(Co,Fe)(y)O(z), (Pr,Ba,Sr)(x)Co(y)O(z), (Pa,Sr)(x)Co(y)O(z), (Nd,Sr)(x)Co(y)O(z)으로 이루어진 군으로부터 선택된 물질일 수 있다.

[43] 여기서, x:y:z=1:1:3-d (0=<d<1) 또는 x:y:z=n:n+1:3n+1-d (0=<d<1)를 만족할 수 있다.

[44] 한편, 이러한 페로브스카이트계 산화물은 소결 과정 등의 제조 과정에서 특정 온도 및 특정 전기장 이상의 가해지면 양극 구조체(10)의 표면에 적어도 하나의 석출물(20)이 석출(segregation)되어 형성될 수 있다.

[45] 여기서, 양극 구조체(10)의 표면은 양극 구조체(10)의 외표면 또는 기공(11)이 형성된 영역의 내표면을 포함할 수 있다.

[46] 석출물(20)은 상대적으로 큰 크기의 양이온(strontium 등)이 양극 구조체(10)의 표면에서 산화되어 형성되는 것으로, 양극 구조체(10)로 제조되는 양극의 전기화학적 특성을 약화시키며, 양극 구조체(10)의 표면 조성을 변화시켜 연료전지의 안정성을 감소시킬 수 있다.

[47] 도 4는 석출물이 제거된 연료전지용 양극의 상태를 개략적으로 나타낸 예시도이고, 도 5는 도 4의 상태를 나타내는 SEM 이미지이다.

[48] 도 4 및 도 5를 참조하면, 석출물 제거 단계(S20)에서는 양극 구조체(10)의 표면에 형성된 석출물(20)을 제거할 수 있다.

[49] 석출물 제거 단계(S20)에서는 화학적 습식 식각 공정 등을 통해 양극 구조체(10)의 표면에 형성된 석출물(20)을 선택적으로 제거할 수 있다.

[50] 여기서, 산소기공(Oxygen vacancy)은 표면의 계면에서 밀도가 높고, 표면 아래(bulk)로 갈수록 산소 기공의 밀도가 줄어든다. 산소기공 밀도의 차이는 페로브스카이트계 물질의 A site 물질 석출을 촉진한다고 알려져 있다.

[51] 한편, 식각 공정을 이용하여 기 석출물을 제거하고 표면의 밀집된

산소기공도까지 제거해줌으로써 이상적인 페로브스카이트 구조를 구현할 수 있다. 이상적인 페로브스카이트는 연료전지 구동 환경에서 비교적 안정적이다.

[52] 다만, 작동환경(고온, 전류인가조건)에서 작동 환경에 의해 페로브스카이트계 물질이 석출이 되게 되는데, 이를 제거하는 것이 효과적이다.

[53] 한편, 석출물 제거 단계(S20)는 습식 식각 용액 도포 단계, 세척 단계 및 건조 단계를 포함한다.

[54] 습식 식각 용액 도포 단계에서는 양극 구조체(10)의 표면에 습식 식각 용액이 고르게 도포 되도록 분사한 후, 소정 시간을 유지하여 양극 구조체(10)의 표면에 형성된 석출물(20)을 제거한다.

[55] 여기서, 식각 용액은 HCl, HF, HNO_3, CH_3COOH, KOH 및 H_3PO_4 중 어느 하나로 선택될 수 있으며, 석출물의 양에 따라 상온에서 5초 내지 60초 동안 식각 공정을 진행할 수 있다.

[56] 세척 단계에서는 세척액(예를 들어, 순수)을 통해, 양극 구조체(10)의 표면에 잔여하는 식각 용액 또는 석출물(20)을 세척할 수 있다.

[57] 건조 단계에서는 세척액이 증발되는 온도를 유지하여, 양극 구조체(10)의 표면에 잔여하는 세척액을 제거할 수 있다.

[58] 이후, 습식 식각 용액 도포 단계, 세척 단계 및 건조 단계의 사이클을 복수 회 반복하여 설정된 식각 두께를 얻을 수 있다.

[59] 도시하지 않았지만, 석출물 제거 단계(S20) 직후에는 양극 구조체(10)와 외부의 반응을 통한 석출물 형성을 억제하기 위해, 석출물(20)이 제거된 양극 구조체(10)를 진공 챔버 내에 배치하여 대기할 수 있다.

[60] 도 5에 도시된 바와 같이, 석출물 제거 단계(S20)를 거친 양극 구조체(10)는 표면의 석출물(20)이 제거되어 표면이 매끄럽게 형성됨을 확인할 수 있다.

[61] 도 6은 보호층이 배치된 연료전지용 양극의 상태를 개략적으로 나타낸 예시도이고, 도 7은 도 6의 7을 확대한 확대도이고, 도 8은 보호층 구조에 따른 특성을 개략적으로 나타낸 예시도이다.

[62] 도 6 내지 도 8을 참조하면, 보호층 배치 단계(S30)에서는 석출물(20)이 제거된 양극 구조체(10)의 표면에 보호층(30)을 배치할 수 있다.

[63] 예컨대, 보호층 배치 단계(S30)에서는 코팅 공정을 이용해, 양극 구조체(10)의 표면 전체에 걸쳐 보호층(30)을 코팅할 수 있다.

[64] 보호층(30)은 AlOx, ZrOx, ZnOx, HfOx, TiOx, CeOx, LaOx, SrOx 및 CoOx 으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나로 구성될 수 있다.

[65] 상기 물질들은 산소기공 형성 에너지(Oxygen vacancy formation energy)가 페로브스카이트계 물질보다 높다.

[66] 따라서 페로브스카이트계 물질 표면에서 상기 물질은 페로브스카이트계 양극이 산소기공을 형성하는 것을 억제해준다. 또한, 나노(서브나노) 단위의 코팅층은 표면을 보호해주며, 가스와 반응하는 반응구역을 저하시키는 것을 최소화하여준다.

[67] 그러므로 안정성을 높이고, 성능의 저하를 막아주어 이상적인 양극의 구조를 구현 가능하다.

[68] 여기서, 코팅 공정은 화학적으로 달라붙는 단원자층의 현상을 이용한 나노 박막 증착 기술인 원자층 증착(Atomic Layer Deposition, ALD)을 이용하는 것이 바람직하다.

[69] 즉, 본 발명의 실시예는 원자층 증착을 이용하여 보호층(30)을 배치함으로써, 저온에서 소재와 소재의 화학 반응을 이용하여 표면에 원자층을 층층이 '성장(Growth)'하고, 보호층(30)의 박막 두께를 수 옹스트롬(0.1㎚) 단위로 조절할 수 있고 높이가 서로 다른 부분에 소재를 균일하게 증착하는 것이 가능하다.

[70] 한편, 보호층(30)은 아일랜드(island) 형태를 갖는 복수의 보호 입자(31, 32)를 포함할 수 있다.

[71] 즉, 각각의 보호 입자(31, 32)는 상호 이격되어 양극 구조체(10)의 표면에 도트 형태로 배치될 수 있다.

[72] 예컨대, 각각의 보호 입자(31, 32)는 제1너비(W1)와 제1높이(H1)를 갖도록 양극 구조체(10)의 표면에 배치될 수 있고, 각각의 보호 입자(31, 32)는 상호 제2너비(W2) 만큼 이격되도록 배치될 수 있다.

[73] 여기서, 제1너비(W1)와 제1높이(H1) 각각은 1nm 내지 10nm로 설정되는 것이 바람직하다.

[74] 여기서, 각각의 보호 입자(31, 32)는 표면에서 지지체의 가스와 노출되는 부분을 부분적으로 막아줌으로써 안정성을 높일 수 있다. 하지만, 모든 부분이 막히면 성능이 아주 떨어지게 되어, 적절한 간격으로 보호 입자가 도포되는 것이 바람직하다. 또한, 제2너비(W2)는 양극 구조체(10)를 이루는 양극 재료의 양이온의 석출 사이즈 보다 작게 설정되는 것이 바람직하고, 양극 구조체(10)의 표면에서 산소 환원 반응이 일어나기 위한 최소 사이즈 이상으로 설정되는 것이 바람직하다.

[75] 예컨대, 제2너비(W2)는 원자층 증착법을 이용해 배치된 보호 입자(31, 32)는 수nm 내지 수십 nm 간격을 두고 코팅이 될 수 있고, 표면의 노출되는 부분은 나노단위로 설정되는 것이 안정성을 높이고 성능을 유지함에 바람직하다.

[76] 이로써, 석출물(20)이 제거된 양극 구조체(10)의 표면에서 추가적인 석출물(20) 형성을 억제할 수 있으면서, 동시에 제조된 양극의 산화 환원 반응 효율을 유지할 수 있다.

[77] 한편, 도 8을 참조하면, 양극 구조체(10)의 표면의 면적 대비 양극 구조체(10)의 표면에 배치된 보호층(30)의 배치 면적은 50% 내지 80%인 것이 바람직하다.

[78] 여기서, 도 8a는 양극 구조체(10)의 표면의 면적 대비 양극 구조체(10)의 표면에 배치된 보호층(30)의 배치 면적의 비율이 50% 미만으로 제조된 양극이고, 도 8b는 양극 구조체(10)의 표면의 면적 대비 양극 구조체(10)의 표면에 배치된 보호층(30)의 배치 면적의 비율이 50% 내지 80%로 제조된 양극이고, 도 8c는 양극 구조체(10)의 표면의 면적 대비 양극 구조체(10)의 표면에 배치된

보호층(30)의 배치 면적의 비율이 80% 초과 내지 100%로 제조된 양극이다.

[79] 도 8a를 참조하면, 보호층(30)의 입자 간의 거리가 균일한 아일랜드형 구조를 가지며 페로브스카이트계 산화물 표면에 도포되어 있지만, 부족한 커버리지(coverage, 전체 양극 구조체 표면 대비 보호층이 양극 구조체의 표면을 덮는 정도)로 인해 양이온의 이동에 의한 석출이 발생하게 된다.

[80] 또한, 도 8b를 참조하면, 보호층(30)의 입자 간의 거리가 균일한 아일랜드형 구조를 가지며 페로브스카이트계 산화물 표면에 도포되어 산소환원반응이 활발한 양극의 특성을 잘 유지하면서도 석출이 일어나지 않는 양극의 안정성을 확보할 수 있다.

[81] 또한, 도 8c를 참조하면, 보호층(30)이 양극 구조체의 표면(10)의 대부분을 덮는 고립된 구조를 보이며, 물질의 석출이 일어나지 않지만, 표면이 차단되어 산소환원반응이 일어나지 못하여 양극의 특성을 유지하지 못하게 된다.

[82] 도 9는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 양극과 비교예의 양극의 안정성 실험결과를 나타내는 그래프이다.

[83]

[84] 도 9는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 양극을 포함하는 연료전지를 개략적으로 나타낸 예시도이다.

[85] 이하에서는 도 9를을 참조하여, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 양극을 포함하는 연료전지에 대해 설명한다.

[86] 본 발명의 실시예에 따른 연료전지는 양극(10), 음극(40) 및 양극(10)과 음극(40) 사이에 개재된 전해질(50)을 포함할 수 있다.

[87] 양극(10)은 외부에서 공급된 전자와 공기 중의 산소 또는 산소가스가 반응하여 산소이온이 형성되는 층이고, 음극(40)은 전해질(50)을 통해 전달되는 산소이온과 연료가 전기화학 반응을 일으키고 이때 발생한 전자를 외부로 보내는 역할을 하는 층이고, 전해질(50)은 양극(10)에서 형성된 산소이온의 이동 통로이며 공기와 연료의 직접 접촉을 막고 전자의 이동을 차단하기 위한 층이다.

[88] 구체적으로 양극(10)은 공기 중의 산소 혹은 산소가스를 공급받으며 음극(40)에서 공급되는 전자를 받아 산소이온이 되고 산소이온은 전해질(50)을 통하여 이동하고 음극(40)에 도달하면 연료인 수소가스와 반응하여 물을 생성하고 전자를 방출하게 된다.

[89] 결과적으로 음극(40)에 생성된 전자를 외부 회로로 흐르게 함으로써 전류를 발생시키는 발전을 하게 된다.

[90] 여기서, 양극(10)은 상술한 바와 같이, 석출물을 제거하고, 나노 단위의 보호층을 균일하게 증착함으로써 더 이상 표면에 석출물이 석출되는 것을 억제함으로써, 양극으로써의 특성에 대한 신뢰성을 확보할 수 있다.

[91]

[92] 이하에서는 도 10 내지 도 14를 참조하여, 본 발명의 실시예에 따른 양극의 특성을 설명한다.

[93] 도 10 및 도 11은 본 발명의 실시예에서 식각 시간에 따른 A-site 물질(Sr) 습식 식각 전후의 특성을 비교한 그래프이다.

[94] 도 10을 참조하면, 0s는 기존 구조, 5s, 10s, 및 15s 는 식각 시간에 따른 A-site 물질(Sr) 제거 결과를 비교한 그래프로, 5초에 대부분의 석출물이 제거됨을 확인할 수 있고, 도 11은 XPS 분석 결과로, 식각 후 표면의 A-site 물질(Sr) 제거 후 이상적인 조성을 가짐을 확인할 수 있다.

[95] 도 12 내지 도 14는 본 발명의 실시예에 따른 양극과 종래의 양극의 전기적 특성을 비교한 그래프이다.

[96] 도 12a는 연료전지 장기구동 테스트 환경에 해당하는 0.5A/cm^{2}의 반응량을 인가했을 때 출력되는 power density에 대한 값을 온도별로 표시한 그래프이다. 식각 및 표면보호층을 도포한 샘플의 성능이 높게 나타난 것을 확인할 수 있다.

[97] 도 12b와 12c는 종래의 양극과 본 발명의 실시예에 따른 양극을 포함하는 연료전지의 각각 600와 550도에서의 IV 테스트 결과이다.

[98] 도 12a 내지 도 12c를 참조하면, 종래의 양극에 비해 본 발명의 실시예에 따른 양극은 I-V 테스트 결과 보다 우수한 성능을 나타냄을 확인할 수 있다.

[99] 도 13a와 13b는 종래의 양극과 본 발명의 실시예에 따른 양극을 포함하는 연료전지의 각각 600와 550도에서의 EIS 테스트 결과를 이용하여 각 저항 값 차이를 비교할 수 있는 Nyquist plot이다.

[100] 도 13c와 13d는 종래의 양극과 본 발명의 실시예에 따른 양극을 포함하는 연료전지의 각각 600도와 550도에서의 EIS 테스트 결과를 이용하여 각 주파수 별로 저항 차이를 비교 할 수 있는 Bode plot이다.

[101] 도 13a 내지 도 13d를 참조하면, 종래의 양극에 비해 본 발명의 실시예에 따른 양극은 표면의 석출물(Sr)을 제거함으로써 표면 반응 구역을 확장시켜주어 저항이 감소됨을 확인할 수 있다.

[102] 도 14a는 종래의 양극과 본 발명의 실시예에 따른 양극을 포함하는 연료전지의 장기 구동환경(550도, 0.5A/cm^2, 70시간)에서 출력되는 전압을 시간에 따라 표현한 그래프이다.

[103] 도 14b는 도 14a 데이터인 초기와 장기 구동환경 테스트 후의 전압 차이를 표현한 그래프이다.

[104] 도 14a 및 도 14b를 참조하면, 종래의 양극에 비해 본 발명의 실시예에 따른 양극은 식각 후 형성된 보호층(ALD막) 구조에 의해 추가적인 석출물(Sr)의 석출을 억제함으로써, 열화가 발생하지 않음을 확인할 수 있다.

[105] 이에 반해 종래의 양극 구조는 추가적인 석출물(Sr)의 석출로 인해 작동조건(온도 550도, 시간 70시간, 전류조건0.5A/cm^2)에서 점점 열화되는 문제가 있음을 확인할 수 있다.

[106] 한편, 도 14에서 본 발명 실시예의 양극은 시간이 지남에 따라 같은 전류를 뽑아내기 위한 전압이 유지되고, 이는 양극의 페로브스카이트계 산화물의 특성이 유지되어 나타나는 현상임을 확인할 수 있다. 즉, 실시예에 따라 제조된

양극은 석출물을 제거하고, 나노 단위의 보호층을 균일하게 증착함으로써 더 이상 표면에 석출물이 석출되는 것을 억제함으로써, 양극으로써의 특성에 대한 신뢰성을 확보할 수 있다.

[107]

[108] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다. 또한 전술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당업계의 기술 또는 지식의 범위내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 저술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

청구범위

[청구항 1] 양극 재료를 포함하는 다공성의 양극 구조체; 및
상기 양극 구조체 외표면에 배치된 보호층; 을 포함하고,
상기 보호층은 아일랜드(island) 형태를 갖는 복수의 보호 입자를 포함하는 연료전지용 양극.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 양극 구조체 외표면에서 석출되는 석출물이 제거된 연료전지용 양극.

[청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 양극 구조체의 외표면 면적 대비 상기 보호층이 배치되는 면적의 비율은 50% 내지 80%인 연료전지용 양극.

[청구항 4] 제2항에 있어서,
상기 보호층은
상기 양극 구조체 외표면의 석출물이 제거된 이후, 상기 양극 구조체 외표면에 배치된 연료전지용 양극.

[청구항 5] 제2항에 있어서,
상기 양극 재료는 페로브스카이트계 산화물을 포함하는 연료전지용 양극.

[청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 페로브스카이트계 산화물은
(La,Sr)(x)(Co,Fe)(y)O(z), (La,Sr)(x)Co(y)O(z), (La,Sr)(x)Mn(y)O(z), (La,Ba)(x)Co(y)O(z), (La,Ba,Sr)(x)Co(y)O(z), (La,Ba)(x)(Co,Fe)(y)O(z), (Ba,Sr)(x)(Co,Fe)(y)O(z), (Sm,Sr)(x)Co(y)O(z), (Sm,Ba)(x)Co(y)O(z), (Pr,Ba,Sr)(x)(Co,Fe)(y)O(z), (Pr,Ba,Sr)(x)Co(y)O(z), (Pa,Sr)(x)Co(y)O(z), (Nd,Sr)(x)Co(y)O(z)으로 이루어진 군으로부터 선택된 물질이고,
x:y:z=1:1:3-d (0=<d<1) 또는 x:y:z=n:n+1:3n+1-d (0=<d<1)를 만족하는 연료전지용 양극.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 보호층은 AlOx, ZrOx, ZnOx, HfOx, TiOx, CeOx, LaOx, SrOx 및 CoOx 중 적어도 하나를 포함하는 연료전지용 양극.

[청구항 8] (A) 양극 재료를 포함하는 다공성의 양극 구조체를 준비하는 단계;
(B) 상기 양극 구조체 외표면에 석출된 석출물을 제거하는 단계; 및
(C) 석출물이 제거된 상기 양극 구조체 외표면에 보호층을 배치하는 단계; 를 포함하되,
상기 보호층은 아일랜드(island) 형태를 갖는 복수의 보호 입자를 포함하는 연료전지용 양극의 제조 방법.

[청구항 9] 제8항에 있어서,

상기 (C) 단계에서,

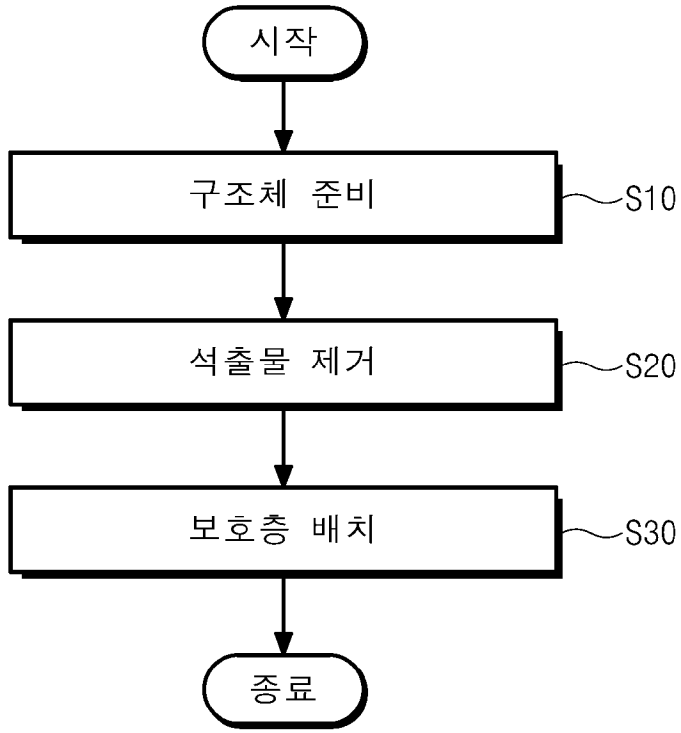
상기 양극 구조체의 외표면 면적 대비 상기 보호층이 배치되는 면적의 비율은 50% 내지 80%인 연료전지용 양극의 제조 방법.

[청구항 10] 제8항에 있어서,

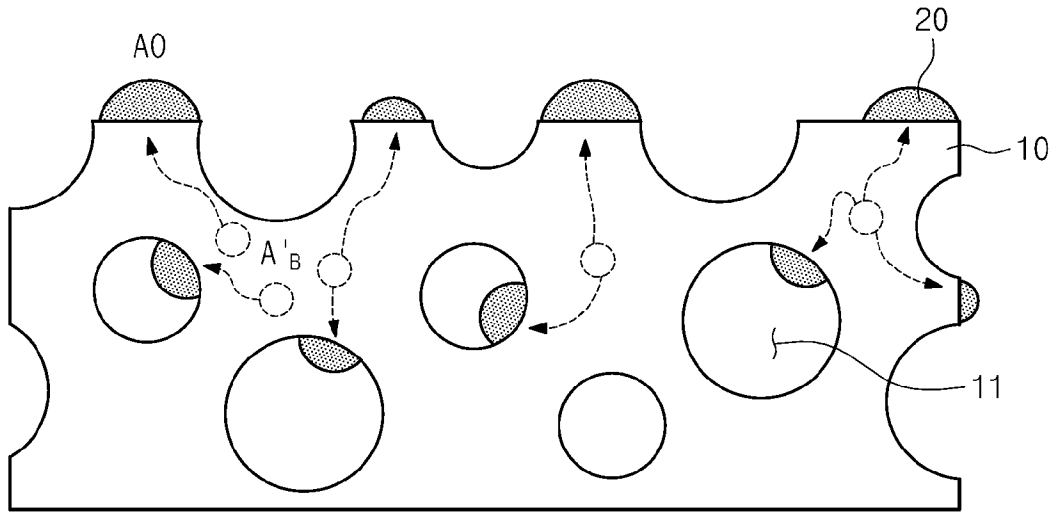
상기 (B) 단계에서,

상기 석출물은 식각 용액에 식각되어 제거되는 연료전지용 양극의 제조 방법.

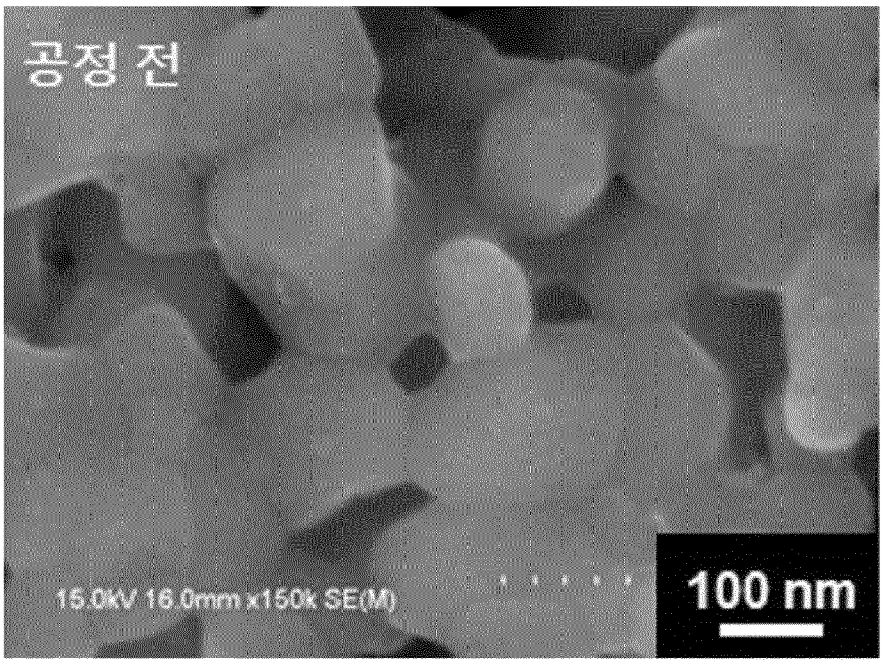
[도1]



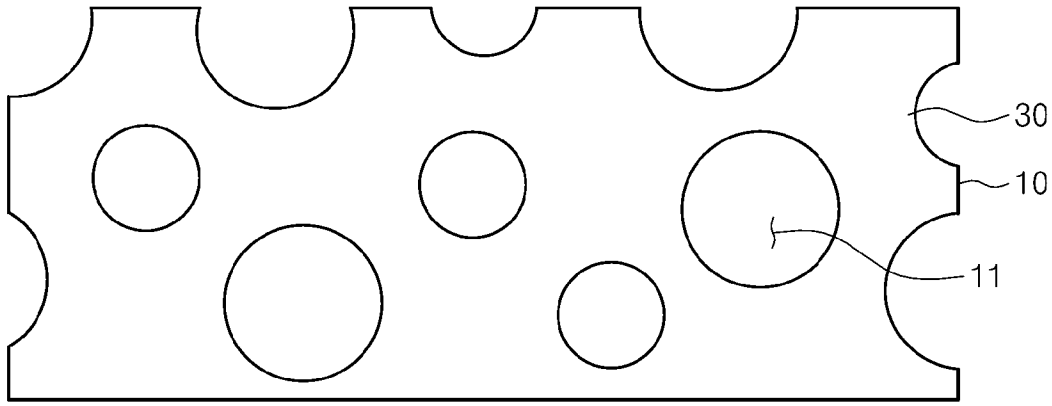
[도2]



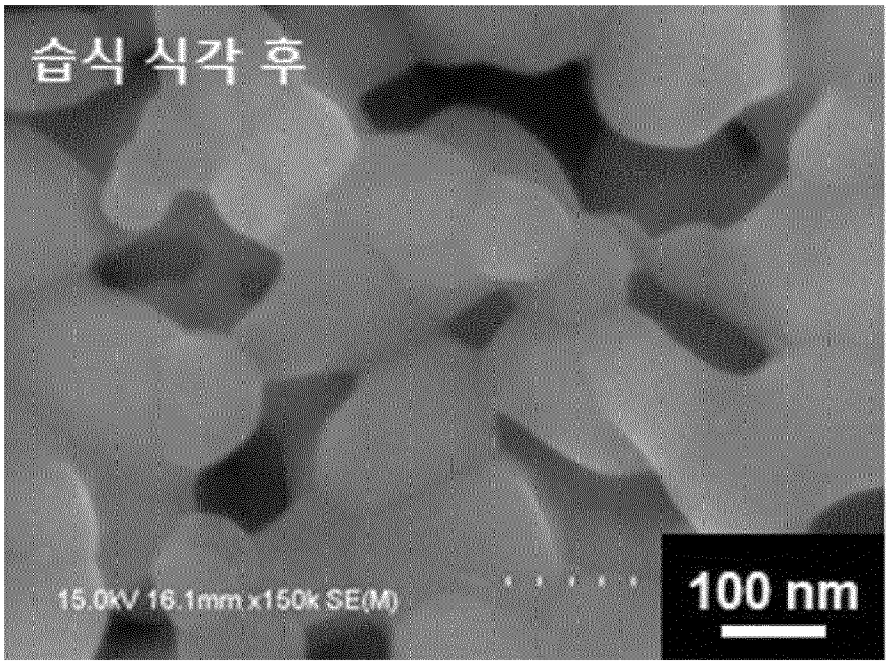
[도3]


공정 전
15.0kV 16.0mm x150k SE(M)
100 nm

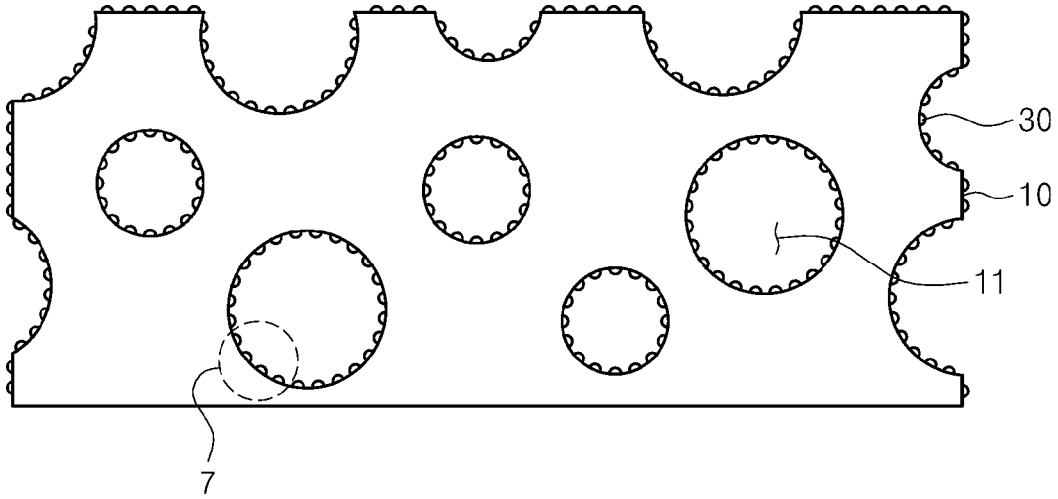
[도4]


30
10
11

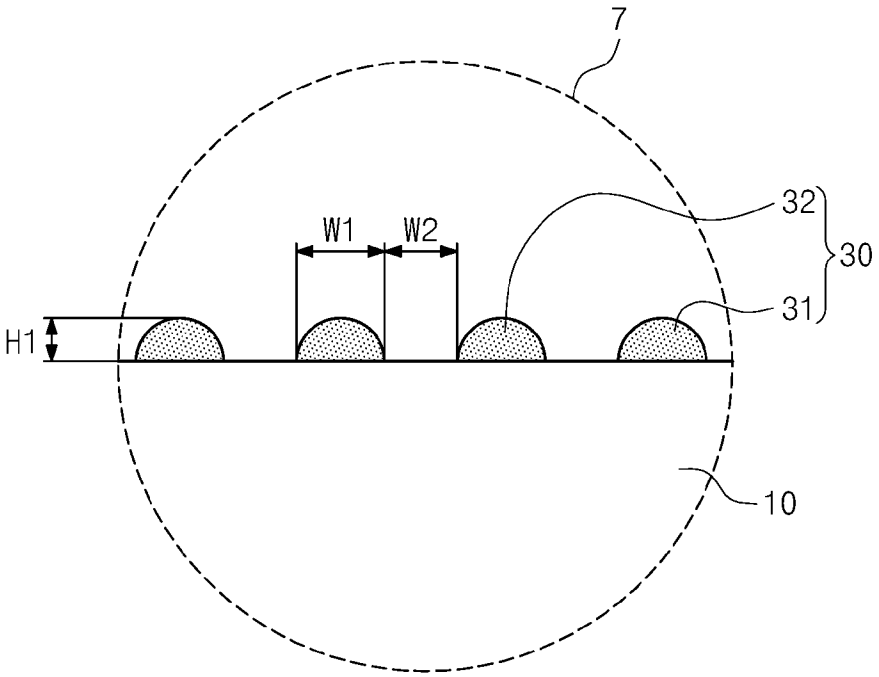
[도5]


습식 식각 후
15.0kV 16.1mm x150k SE(M)
100 nm

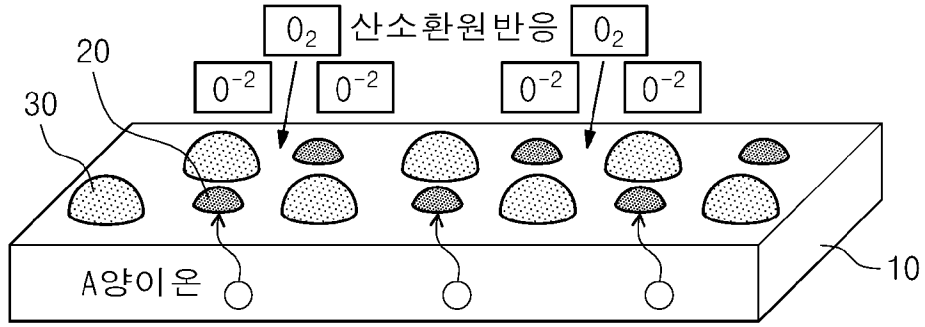
[도6]



[도7]

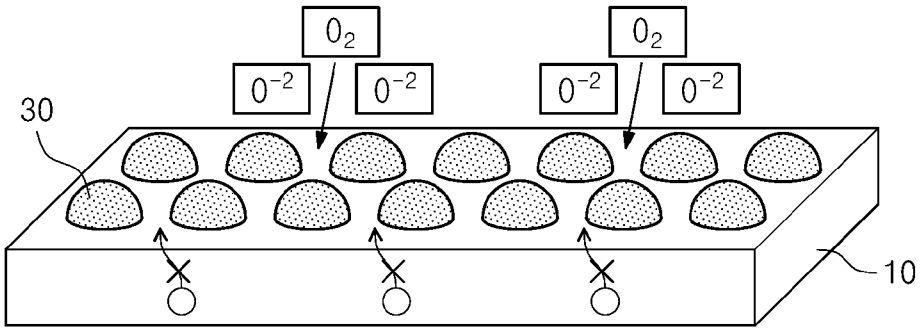


[도8a]



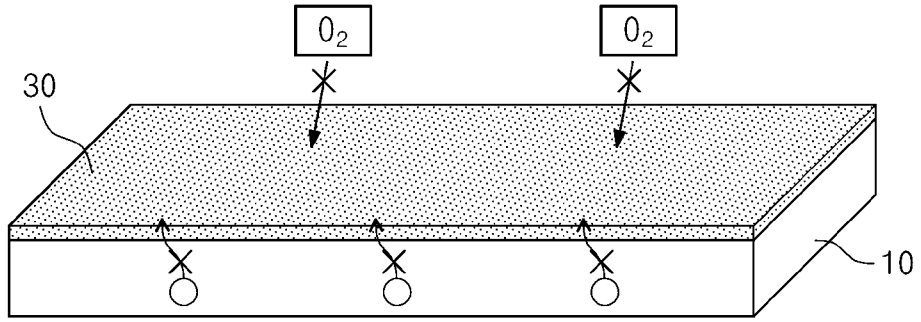
균일하지만 부족한 보호층이 처리된 구조
(보호막 표면 노출도<50%)

[도8b]



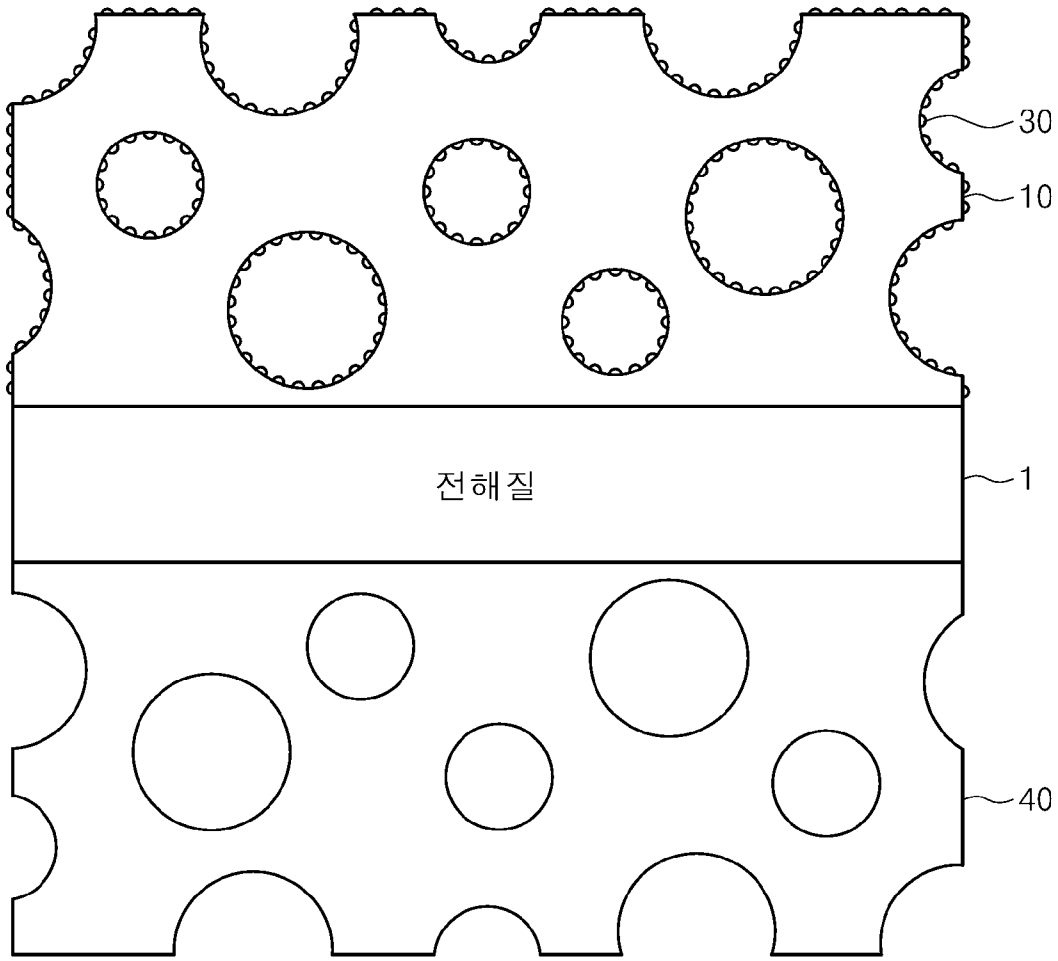
균일한 보호층이 처리된 구조
(보호막 표면 노출도:50~80%)

[도8c]

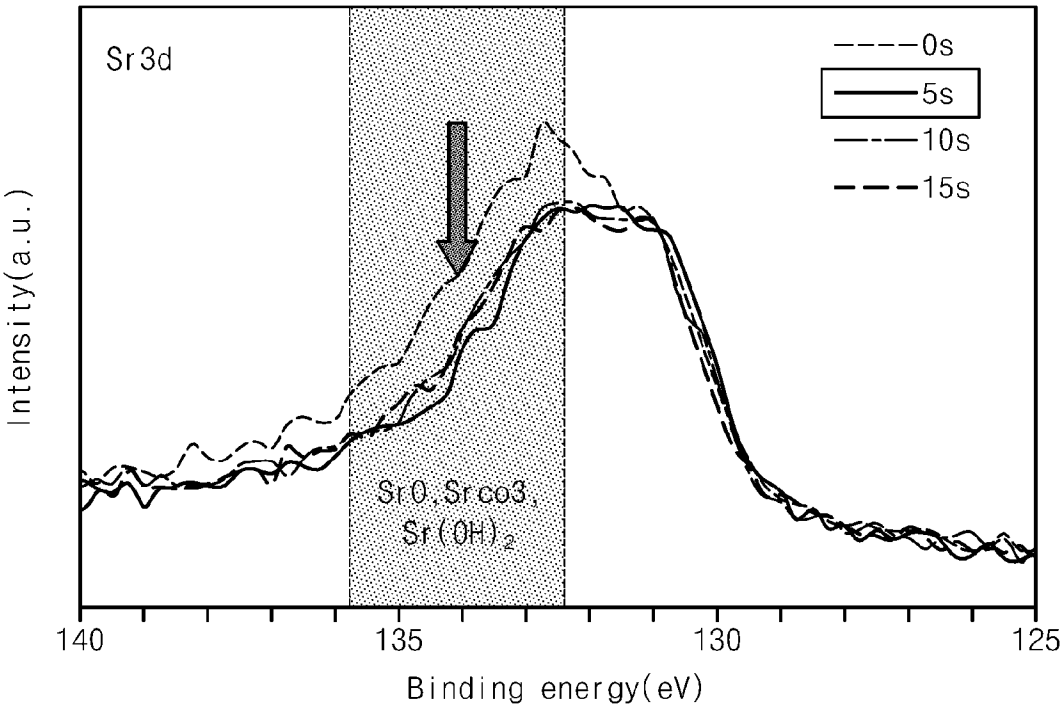


보호층으로 표면이 막힌 구조
(보호막 표면 노출도:>80%)

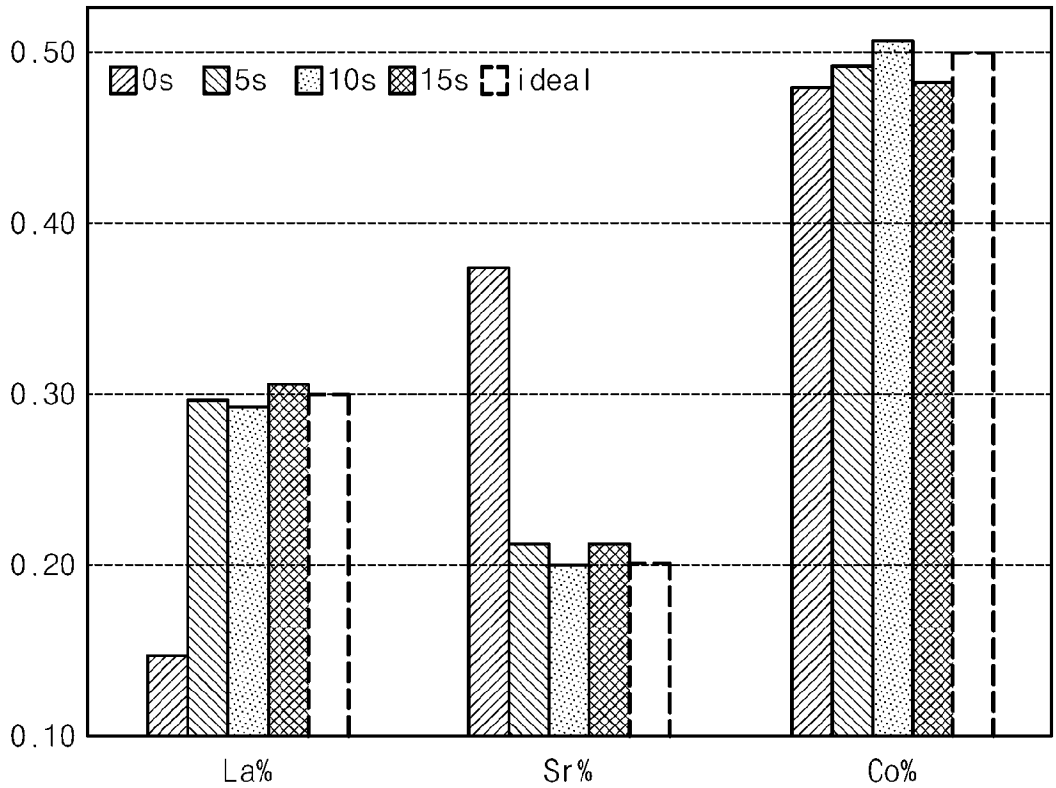
[도9]



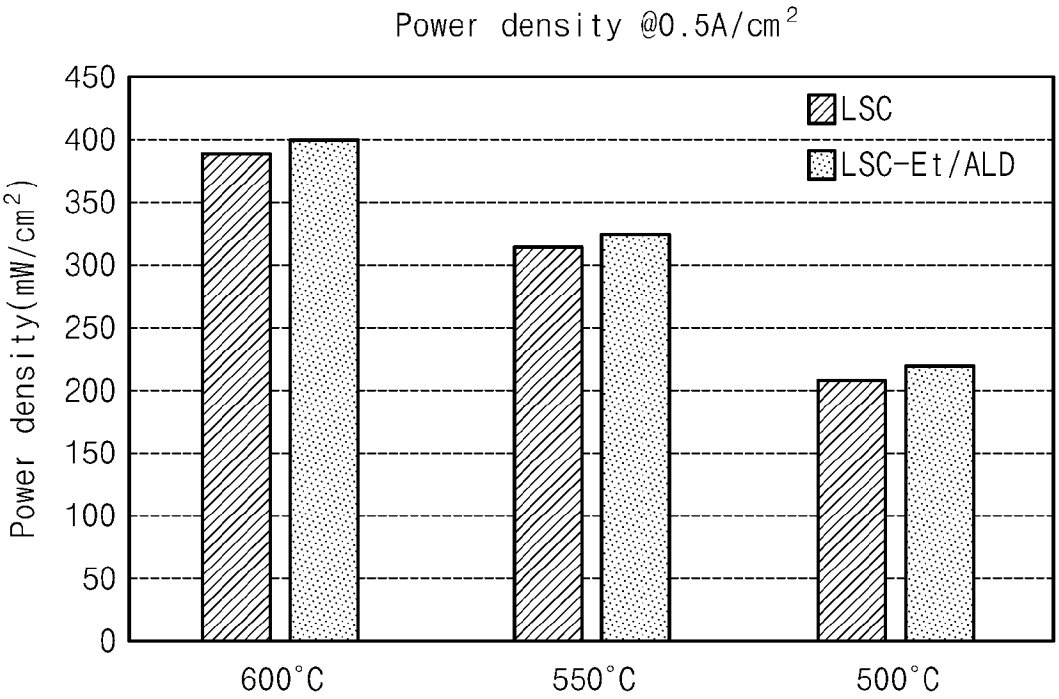
[도10]


Sr3d
0s
5s
10s
15s
Intensity(a.u.)
SrO,Srco3,
Sr(OH)2
140
135
130
125
Binding energy(eV)

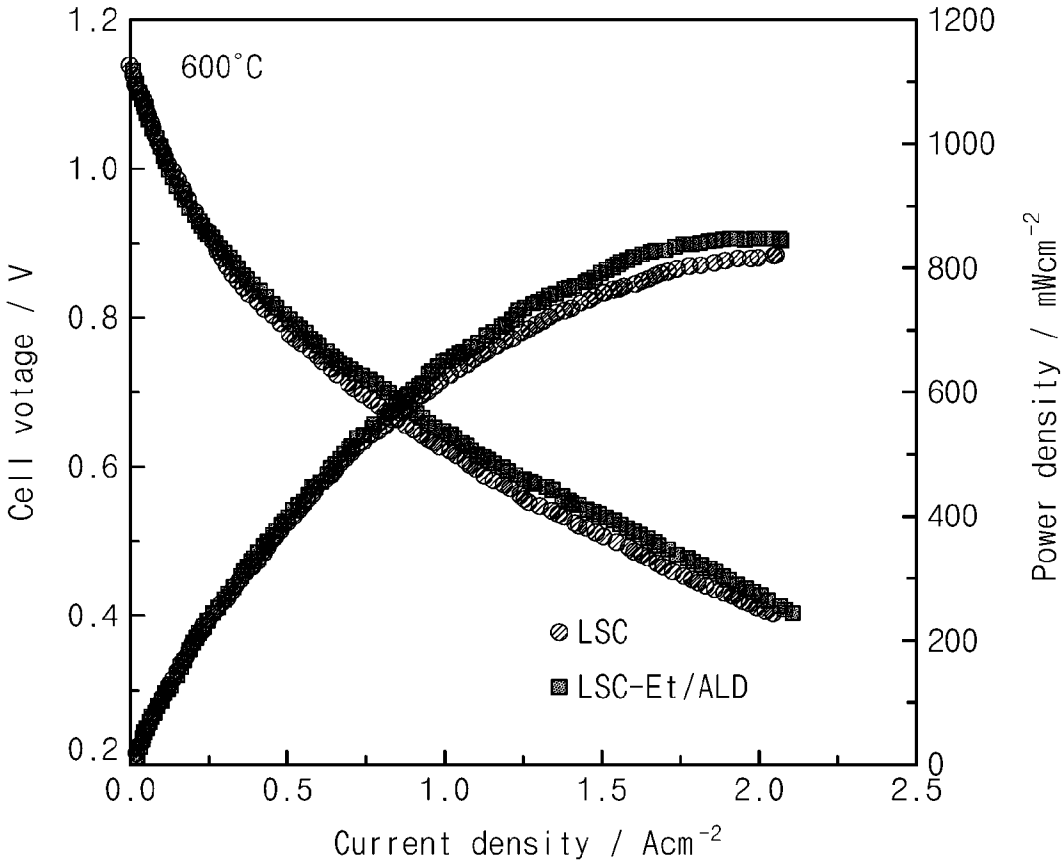
[도11]


0.50
0.40
0.30
0.20
0.10
0s
5s
10s
15s
ideal
La%
Sr%
Co%

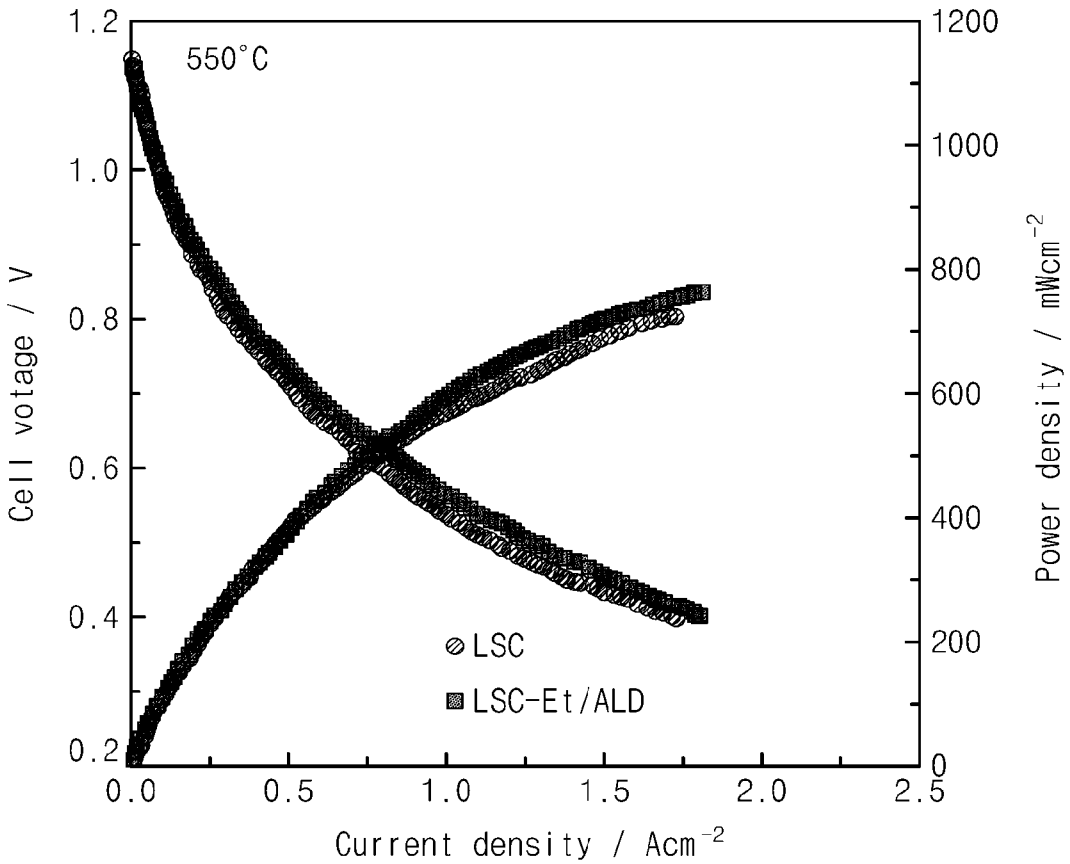
[도12a]


Power density @0.5A/cm2
Power density(mW/cm2)
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
LSC
LSC-Et/ALD
600°C
550°C
500°C

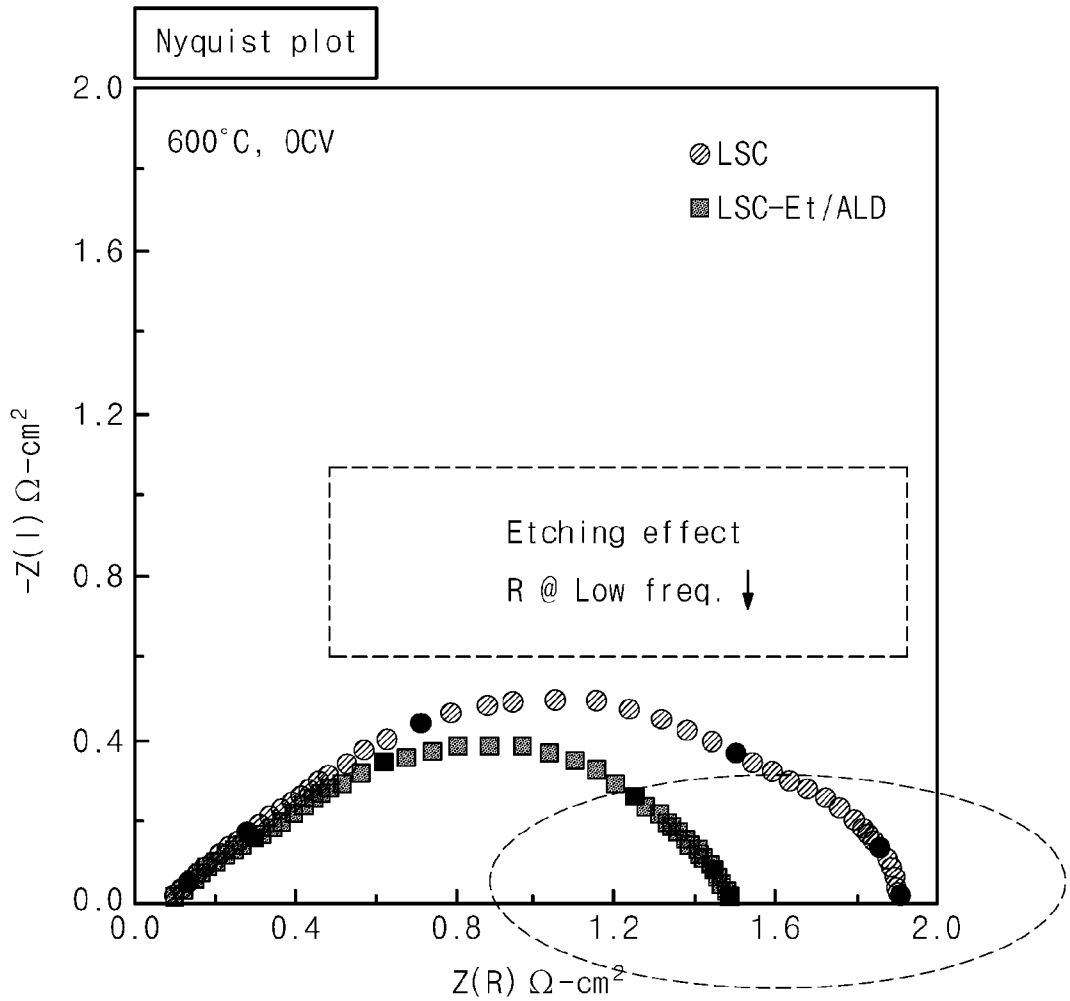
[도12b]


600°C
Cell votage / V
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
Power density / mWcm-2
1200
1000
800
600
400
200
0
LSC
LSC-Et/ALD
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
Current density / Acm-2

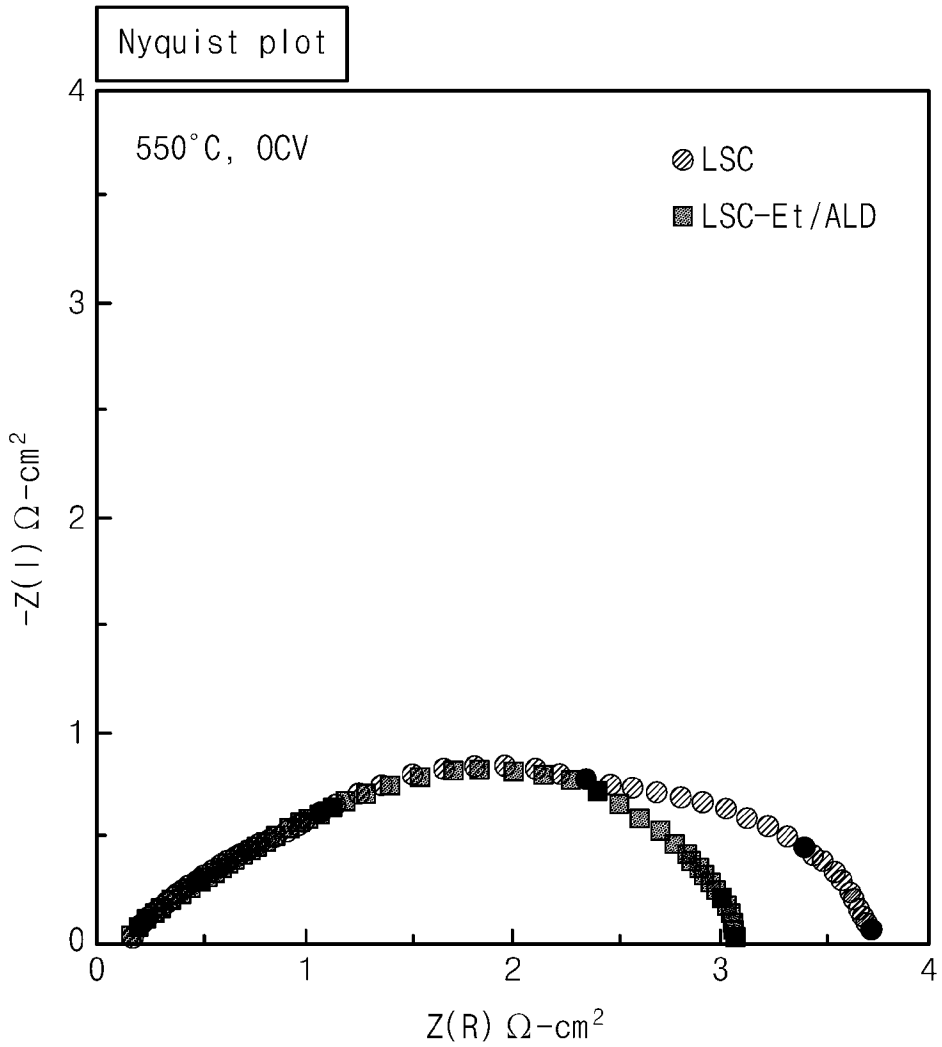
[도12c]


550°C
Cell votage / V
Power density / mWcm^{-2}
Current density / Acm^{-2}
LSC
LSC-Et/ALD
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
1200
1000
800
600
400
200
0
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5

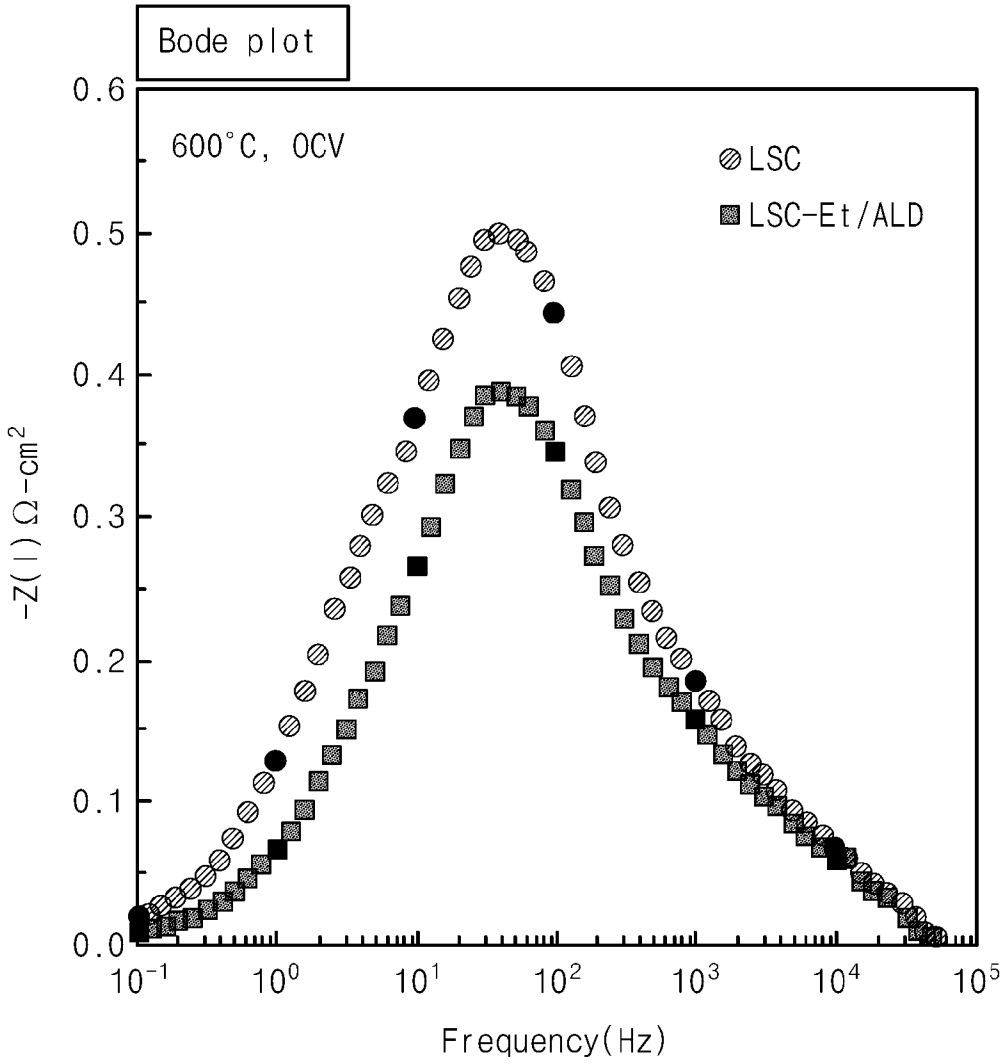
[도13a]


Nyquist plot
600°C, OCV
LSC
LSC-Et/ALD
Etching effect
R @ Low freq.
-Z(I) Ω-cm^2
Z(R) Ω-cm^2
2.0
1.6
1.2
0.8
0.4
0.0
0.0
0.4
0.8
1.2
1.6
2.0

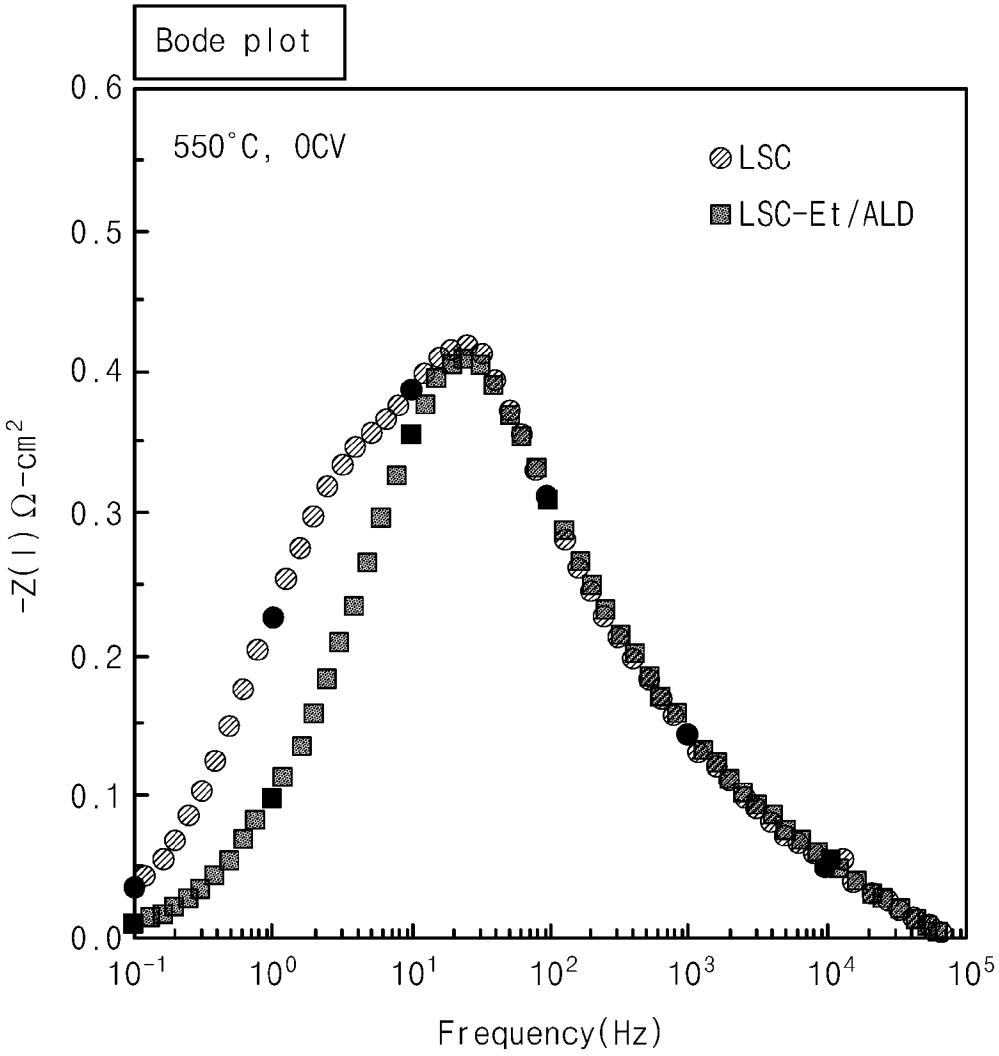
[도13b]



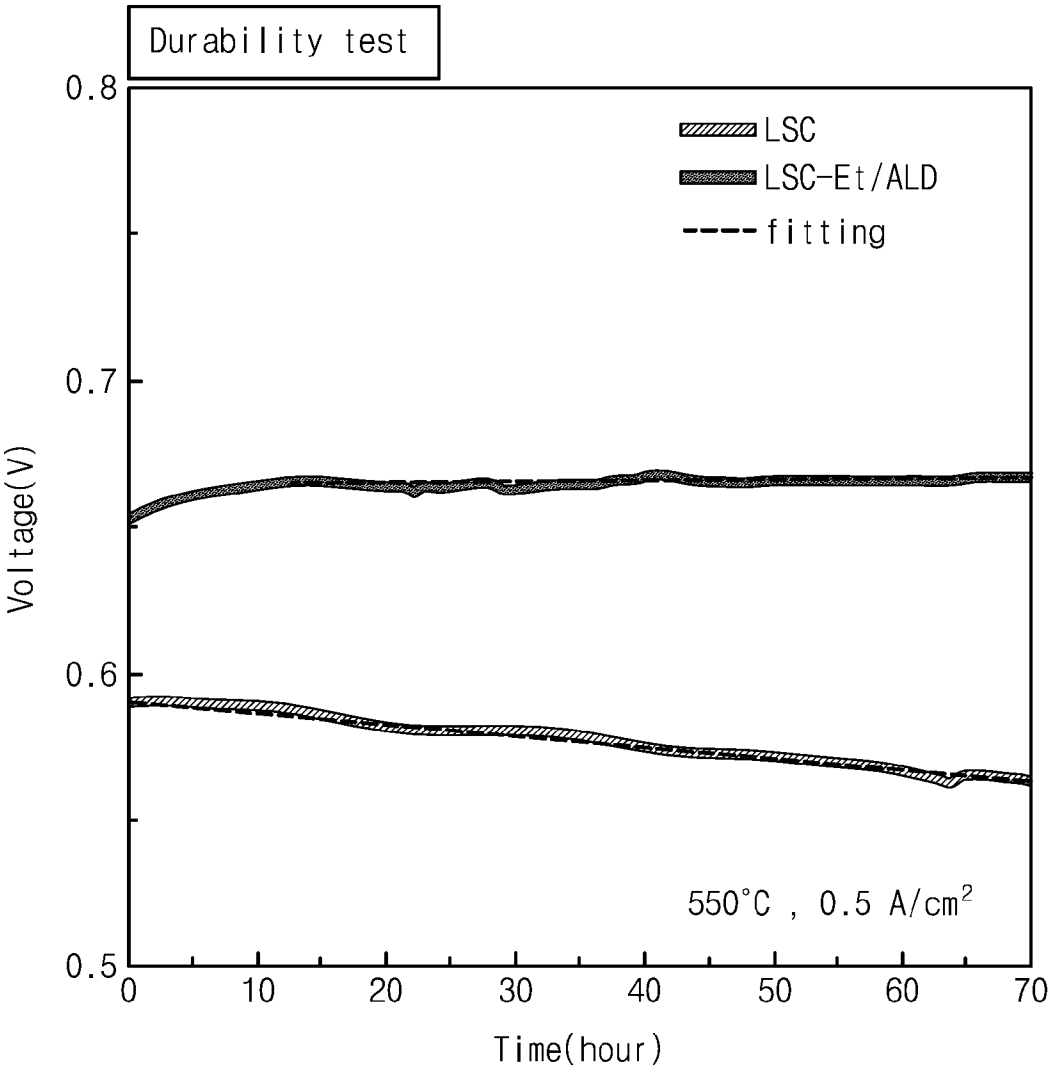
[도13c]


Bode plot
600°C, OCV
LSC
LSC-Et/ALD
-Z(I) Ω-cm²
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
10⁻¹
10⁰
10¹
10²
10³
10⁴
10⁵
Frequency(Hz)

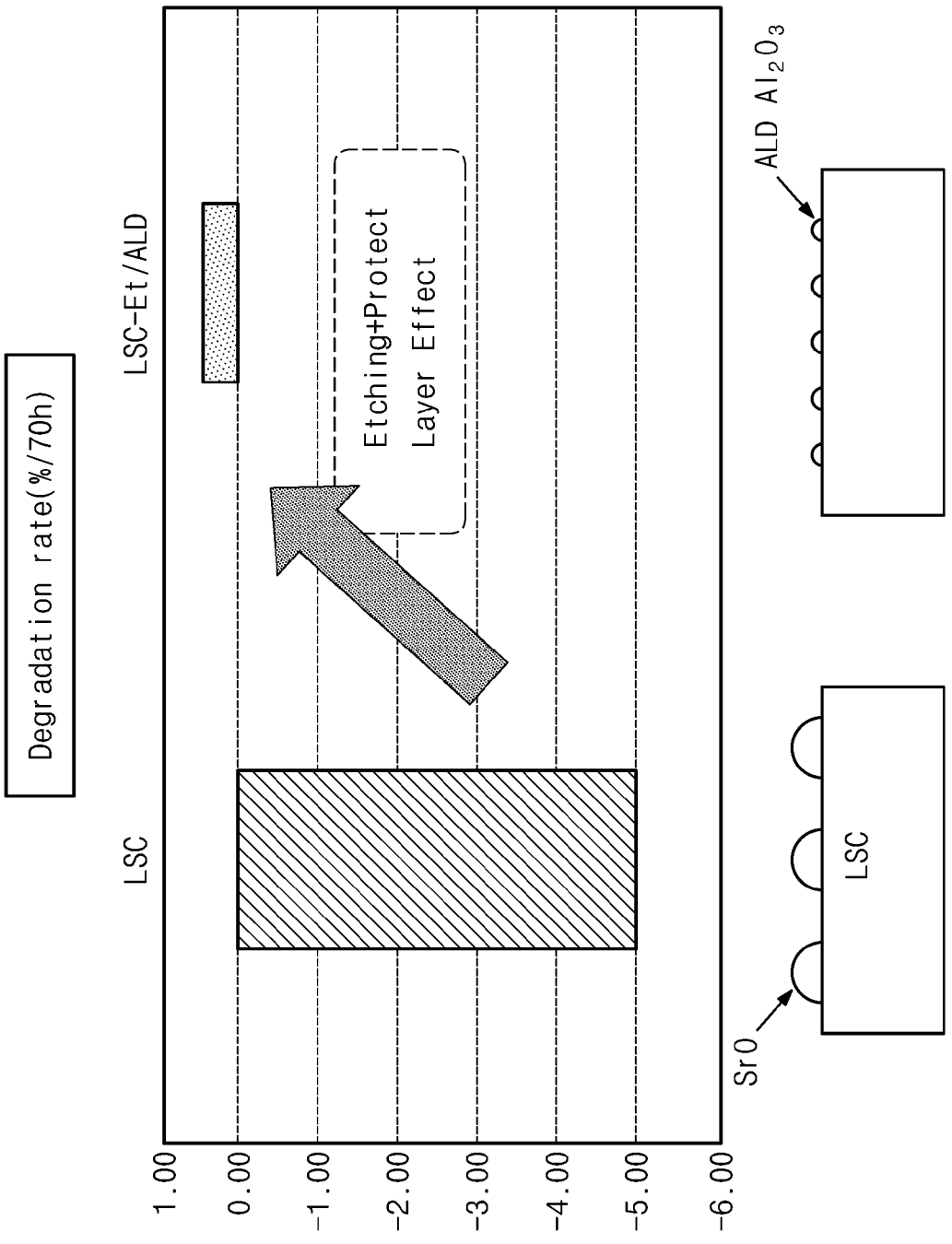
[도13d]


Bode plot
550°C, OCV
LSC
LSC-Et/ALD
-Z(I) Ω-cm²
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
10⁻¹
10⁰
10¹
10²
10³
10⁴
10⁵
Frequency(Hz)

[도14a]


Durability test
LSC
LSC-Et/ALD
fitting
0.8
0.7
0.6
0.5
Voltage(V)
550°C , 0.5 A/cm2
0
10
20
30
40
50
60
70
Time(hour)

[도14b]


Degradation rate(%/70h)
LSC-Et/ALD
LSC
Etching+Protect
Layer Effect
1.00
0.00
-1.00
-2.00
-3.00
-4.00
-5.00
-6.00
ALD Al_2O_3
LSC
SrO

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2019/011364

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/86(2006.01)i, H01M 4/90(2006.01)i, H01M 8/12(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M 4/86; H01M 4/04; H01M 8/12; H01M 4/90

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: solid oxide fuel cell(SOFC), cathode, island, segregation, protect layer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GONG, Yunhui et al. Stabilizing Nanostructured Solid Oxide Fuel Cell Cathode with Atomic Layer Deposition. Nano Letters. 07 August 2013, vol. 13, pages 4340-4345 See pages 4341-4343 and figures 2, 5.	1,7
Y		2-6,8-10
Y	KUBICEK, Markus et al. Relationship between Cation Segregation and the Electrochemical Oxygen Reduction Kinetics of La0.6Sr0.4CoO3-δ Thin Film Electrodes. Journal of The Electrochemical Society. 21 April 2011, vol. 158, no. 6, pages B727-B734 See abstract and page B728.	2-6,8-10
A	CHEN, Yan et al. Impact of Sr segregation on the electronic structure and oxygen reduction activity of SrTi1-xFexO3 surfaces. Energy & Environmental Science. 03 April 2012, vol. 5, pages 7979-7988 See abstract and pages 7980-7981.	1-10
A	CHOI, Hyung Jong et al. Performance Degradation of Lanthanum Strontium Cobaltite after Surface Modification. Journal of The Electrochemical Society. 23 March 2015, vol. 162, no. 6, pages F622-F626 See abstract and Fig. 4.	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 DECEMBER 2019 (11.12.2019)	**11 DECEMBER 2019 (11.12.2019)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2019/011364

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2017-0062799 A1 (WEST VIRGINIA UNIVERSITY) 02 March 2017 See claims 1-20.	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2019/011364

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2017-0062799 A1	02/03/2017	WO 2016-099607 A1	23/06/2016

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2019/011364

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/86(2006.01)i, H01M 4/90(2006.01)i, H01M 8/12(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 4/86; H01M 4/04; H01M 8/12; H01M 4/90

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 고체산화물 연료전지(solid oixde fuel cell; SOFC), 양극(cathode), 아일랜드(island), 석출(segregation), 보호층(protect layer)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	GONG, YUNHUI 등, "Stabilizing Nanostructured Solid Oxide Fuel Cell Cathode with Atomic Layer Deposition", Nano Letters, 2013.08.07., 13권, 페이지 4340-4345 페이지 4341-4343 및 Fig 2, 5 참조.	1,7
Y		2-6,8-10
Y	KUBICEK, MARKUS 등, "Relationship between Cation Segregation and the Electrochemical Oxygen Reduction Kinetics of La0.6Sr0.4Co032d Thin Film Electrodes", Journal of The Electrochemical Society, 2011.04.21., 158권, 6호, 페이지 B727-B734 요약 및 페이지 B728 참조.	2-6,8-10
A	CEHN, YAN 등, "Impact of Sr segregation on the electronic structure and oxygen reduction activity of SrTi1-xFex03 surfaces", Energy & Environmental Science, 2012.04.03., 5권, 페이지 7979-7988 요약 및 페이지 7980-7981 참조.	1-10
A	CHOI, HYUNG JONG 등, "Performance Degradation of Lanthanum Strontium Cobaltite after Surface Modification", Journal of The Electrochemical Society, 2015.03.23., 162권, 6호, 페이지 F622-F626 요약 및 Fig 4 참조.	1-10

☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2019년 12월 11일 (11.12.2019)	2019년 12월 11일 (11.12.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
권용경
전화번호 +82-42-481-3371

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2019/011364

C (계속). 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	US 2017-0062799 A1 (WEST VIRGINIA UNIVERSITY) 2017.03.02 청구항 1-20 참조.	1-10

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2019/011364

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2017-0062799 A1	2017/03/02	WO 2016-099607 A1	2016/06/23