

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0084418

(43) 공개일자 2024년06월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C25B 15/023 (2021.01) *C25B 1/04* (2022.01)*C25B 13/07* (2021.01) *C25B 9/23* (2021.01)*C25B 9/60* (2021.01)

(52) CPC특허분류

C25B 15/023 (2021.01)*C25B 1/04* (2022.01)

(21) 출원번호 10-2023-0033879

(22) 출원일자 2023년03월15일

심사청구일자 2023년03월15일

(30) 우선권주장

1020220167787 2022년12월05일 대한민국(KR)

(71) 출원인

국립창원대학교 산학협력단

경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)

(72) 발명자

임형태

경상남도 창원시 성산구 원이대로 495, 202동 80
4호(반림동, 트리비아아파트)

김한휘

경상남도 창원시 성산구 창이대로464번길 2-1,
102호(용호동)

(74) 대리인

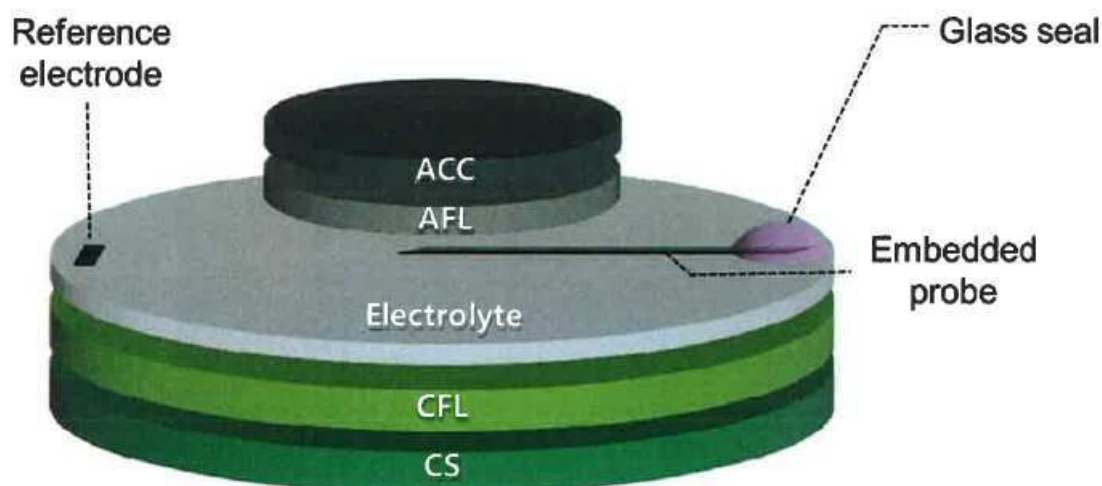
김정수

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 실시간 산소분압 측정이 가능한 고온 수전해 전지

(57) 요약

본 발명은 연료극(cathode) 층, 전해질(electrolyte) 층 및 공기극(anode) 층을 포함하는 고체산화물 수전해 전지에 있어서, 상기 연료극층과 공기극층 외에 상기 전해질 층 내의 산소분압을 실시간으로 측정하기 위해 프로브 전극과 기준 전극을 더 포함하는 4전극 구조를 가지며, 상기 기준 전극과 프로브 전극 간의 전위차가 상기 전해질층 내의 산소분압에 따라 변하는 것을 특징으로 하는 4전극 구조의 고체산화물 수전해 전지에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 4전극 구조의 고체산화물 수전해 전지는, 전해질 내 실시간 산소분압의 측정이 가능하기 때문에 고온 수전해 전지가 공기극 박리 임계 산소분압에 도달하는 것을 미연에 방지할 수 있고, 안전 운전 윈도우 내에서의 작동을 통해 단위 전지 및 스택의 수명을 크게 향상시킬 수 있다.

대 표 도 - 도1

(52) CPC특허분류

C25B 13/07 (2021.01)

C25B 9/23 (2022.01)

C25B 9/60 (2021.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415180771
과제번호	20213030030150
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지기술개발사업
연구과제명	페라이트계 스테인리스 금속지지체를 기반으로 한 금속지지형 SOFC 셀/스택 기술 개

발

기 여 율	1/3
과제수행기관명	창원대학교 산학협력단
연구기간	2021.05.01 ~ 2025.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711162445
과제번호	2021R1A2C1003392
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	고체산화물 수전해 전지의 전기-화학-기계적 파괴 현상 이해와 억제 기술 개발

기 여 율	1/3
과제수행기관명	창원대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711157928
과제번호	2021M3I3A1084830
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래수소원천기술개발사업
연구과제명	그린 수소 생산을 위한 프로톤 기반 고효율 중온 수전해 (PCEC) 고체산화물 단위전

지 및 스택 기술 개발

기 여 율	1/3
과제수행기관명	창원대학교 산학협력단
연구기간	2021.07.01 ~ 2026.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

연료극(cathode) 층;

전해질(electrolyte) 층;

공기극(anode) 층; 및

상기 전해질 층 내의 산소분압을 실시간으로 측정하기 위한 프로브 전극과 기준 전극을 포함하며,

상기 기준 전극과 프로브 전극 간의 전위차는 고체산화물 수전해 전지의 운전 중에 상기 전해질층 내의 산소분압에 따라 변하는 것을 특징으로 하는

4전극 구조의 고체산화물 수전해 전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 프로브 전극은 상기 전해질층 내에 매립되어 있으며, 상기 기준 전극은 상기 전해질층 표면에 부착되어 있는 것을 특징으로 하는 4전극 구조의 고체산화물 수전해 전지.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 프로브 전극 및 상기 기준 전극은 백금(Pt)으로 이루어진 것을 특징으로 하는 4전극 구조의 고체산화물 수전해 전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 연료극층은,

연료극 지지층(Cathode Support, CS); 및

상기 연료극 지지층 상에 형성되는 연료극 기능층(Cathode Functional Layer, CFL)을 포함하는 것을 특징으로 하는 4전극 구조의 고체산화물 수전해 전지.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 연료극 지지층 및 연료극 기능층은 NiO 및 YSZ(Yttria-stabilized zirconia)를 포함하는 것을 특징으로 하는 4전극 구조의 고체산화물 수전해 전지.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 전해질층은 YSZ를 포함하는 것을 특징으로 하는 4전극 구조의 고체산화물 수전해 전지.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 공기극층은,

상기 전해질층 상에 형성된 공기극 기능층(Anode Functional Layer, AFL); 및

상기 공기극 기능층 상에 형성된 공기극 집전층(Anode Current Collector, ACC)을 포함하는 것을 특징으로 하는 4전극 구조의 고체산화물 수전해 전지.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 공기극 기능층은 LSM(Sr-doped LaMnO₃) 및 YSZ를 포함하고,

상기 공기극 집전층은 LSM 및 카본(carbon)을 포함하는 것을 특징으로 하는 4전극 구조의 고체산화물 수전해 전지.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 4전극 구조의 고체산화물 수전해 전지 단위 셀을 복수 개 포함하는 고체산화물 수전해 전지 스택.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 운전 중에 산소분압의 실시간 측정이 가능한 구조를 가지는 고체산화물 수전해 전지(solid oxide electrolysis cell, SOEC) 등의 고온 수전해 전지에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 산화물 소재 기반의 고온 수전해 전지는 고가의 귀금속이 필요치 않고 고효율 수소 생산이 가능한 장점을 가지고 있으나, 장기 내구성이 떨어지는 단점 때문에 저온형 수전해 전지를 대체하지 못하고 연구개발 단계에 머물러 있는 실정이다.

[0003] 고온 수전해 전지의 내구성 저하의 주원인 중 하나로 공기극(perovskite oxide) / 전해질(yttria stabilized zirconia) 간의 물리적 박리 및 파괴로 알려져 있다. 고온 수전해 전지의 공기극 박리는 공기극과 가까운 전해질 내부에서 산소분압이 증대하여 발생하는 것으로 리튬 이차전지의 리튬 석출 및 덴드라이트 성장 메커니즘과 유사하다고 할 수 있다. 특히, 전류 밀도 또는 과전압이 높은 조건에서는 이러한 박리 가능성이 증가하는 것으로 알려져 있다. 하지만, 공기극 박리 및 파괴가 일어나는 작동 조건(과전압 및 수전해 전류 밀도)은 수전해 셀 및 시스템에 따라 모두 다르므로, 공기극 박리를 사전에 방지하는 것은 현실적으로 어려운 실정이다.

[0004] 공기극 박리는 해당 단위 전지의 급격한 열화를 일으킬 뿐 아니라 여러 장의 단위 전지가 직렬로 연결된 수전해 스택의 수명을 크게 단축시킬 수 있다. 전해질 소재마다 박리 및 파괴가 일어나는 임계 파괴 강도(critical fracture toughness) 및 임계 산소분압이 존재하므로, 수전해 전지가 해당 임계값에 도달하지 않도록 안전하게 운전하는 기술이 필요하다. 이러한 운전 기술을 확보하기 위해서는 수전해 작동시 각 단위 전지의 전해질 내의 산소분압을 실시간으로 측정할 수 있는 모니터링 기술이 뒷받침되어야 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국 등록특허 제10-2341207호 (등록일: 2021.12.15)

(특허문헌 0002) 국제 공개특허 WO 2017-216031 (공개일: 2017.12.21)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 고온 수전해 셀 및 시스템마다 각기 다른 공기극 박리 및 파괴가 일

어나는 작동 조건에 상관없이 공기극 박리 임계 산소 분압에 도달하는 것을 미연에 방지할 수 있고, 안전 운전 윈도우 내에서 작동할 수 있도록 실시간 산소분압 측정이 가능한 고온 수전해 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기 기술적 과제를 달성하기 위해, 본 발명은 연료극(cathode) 층, 전해질(electrolyte) 층 및 공기극(anode) 층을 포함하는 고체산화물 수전해 전지에 있어서, 상기 연료극층과 공기극층 외에 상기 전해질 층 내의 산소분압을 실시간으로 측정하기 위해 프로브 전극과 기준 전극을 더 포함하는 4전극 구조를 가지며, 상기 기준 전극과 프로브 전극 간의 전위차가 상기 전해질층 내의 산소분압에 따라 변하는 것을 특징으로 하는 4전극 구조의 고체산화물 수전해 전지를 제안한다.
- [0008] 이때, 상기 프로브 전극은 그 전위(electric potential)가 상기 전해질층 내의 산소분압에 따라 변화도록 전해질층 내에 매립되는 것이 바람직하다. 반면, 상기 기준 전극은 전해질층 내의 산소분압에 영향을 받지 않고 고정된 전위를 갖도록 전해질층 표면에 형성되는 것이 바람직하다.
- [0009] 나아가, 상기 프로브 전극 및 기준 전극은 백금(Pt)으로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0010] 본 발명에 따른 4전극 구조의 고체산화물 수전해 전지에 있어서, 상기 연료극층은, 연료극 지지층(Cathode Support, CS) 및 상기 연료극 지지층 상에 형성되는 연료극 기능층(Cathode Functional Layer, CFL)을 포함해 구성될 수 있다. 일례로, 상기 연료극 지지층 및 연료극 기능층은 NiO 및 YSZ(Yttria-stabilized zirconia)를 포함할 수 있다.
- [0011] 또한, 상기 공기극층은, 상기 전해질층 상에 형성된 공기극 기능층(Anode Functional Layer, AFL) 및 상기 공기극 기능층 상에 형성된 공기극 집전층(Anode Current Collector, ACC)을 포함할 수 있으며, 일례로, 상기 공기극 기능층은 LSM(Sr-doped LaMnO₃) 및 YSZ를 포함하고, 상기 공기극 집전층은 LSM 및 카본(carbon)을 포함할 수 있다.
- [0012] 그리고, 본 발명은 발명의 다른 측면에서 상기 4전극 구조의 고체산화물 수전해 전지 단위 셀을 복수 개 포함하는 고체산화물 수전해 전지 스택을 제공한다.

발명의 효과

- [0013] 본 발명에 따른 4전극 구조의 고체산화물 수전해 전지는, 전해질 내 실시간 산소분압의 측정이 가능하기 때문에 고온 수전해 전지가 공기극 박리 임계 산소분압에 도달하는 것을 미연에 방지할 수 있고, 안전 운전 윈도우 내에서의 작동을 통해 단위 전지 및 스택의 수명을 크게 향상시킬 수 있다.
- [0014]

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 본원 실시예에 따른 4전극 고체산화물 수전해 셀의 모식도이다.
- 도 2는 본원 실시예에 따른 4전극 고체산화물 수전해 셀 제조 과정의 각 단계를 나타낸 모식도이다.
- 도 3은 본원 실시예에 따른 Pt probe가 삽입된 4전극 고체산화물 수전해 셀의 단면 미세구조를 보여주는 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- 도 4는 본원 실시예에 따른 4전극 고체산화물 수전해 셀의 과전압 및 전해질 내 산소분압을 측정하기 위한 전기 회로 구성을 나타낸 모식도이다.
- 도 5는 본원 실시예에 따른 4전극 고체산화물 수전해 셀의 작동 중 수전해 전류 밀도에 따른 V#1 (air electrode - Fuel electrode 간의 전압) 및 V#2 (Pt probe - reference electrode 간의 전압)의 변화를 측정한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.
- [0017] 본 발명의 개념에 따른 실시예는 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시예

를 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명의 개념에 따른 실시 예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0018] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0019] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세히 설명하도록 한다.

[0020] 본 명세서에 따른 실시 예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시 예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시 예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0021] <실시예>

[0022] 본 발명은 기존 two-electrode system 및 three-electrode system과는 차별화된 four-electrode system이 적용된 고온 수전해 전지이며, 대략적인 구성은 도 1과 같다. 도 1을 참조하면, 해당 고온 수전해 전지는 공기극(anode)과 연료극(cathode) 외에 수전해 전지의 전해질(YSZ) 내부에 백금(Pt) 전극을 삽입하고, 전해질 표면에 백금 기준전극(Pt reference electrode)을 코팅함으로써 4전극을 구성하고, 이러한 전극 구성을 통해 전해질 내부의 산소분압을 실시간으로 측정할 수 있다.

[0023] 도 1에 개략적으로 도시된 본 발명에 따른 고온 수전해 전지는 아래 1) 내지 4)의 단계를 순차적으로 실시해 제조하였다.

[0024] 1) Cathode (NiO+YSZ) 제조

[0025] Cathode Support (CS) powder - NiO와 YSZ를 7:3의 무게 비율로 혼합한 후, 에탄올과 10φ의 zirconia ball과 다공성 구조를 만들기 위해 carbon을 10:1의 무게 비율로 첨가하여 볼밀링했다. 볼밀링된 용액을 핫플레이트에 50℃, 200rpm 조건으로 건조시켰다. 건조된 벌크를 파우더 형태로 만들기 위해 150μm 체로 체가름(sieving) 하였다.

[0026] Cathode Functional Layer slurry (CFL) - 삼상 계면의 증가를 위해 NiO, YSZ를 3:2의 무게 비율로 혼합한 후 고른 분산을 위해 planetary ball milling 방법을 채택하였다. milling pot에 분말 형태의 각 구성 요소와 증류수, 1φ의 zirconia ball을 넣고 planetary ball milling 함으로써 균일한 분포를 가지는 CFL powder를 제조하였다. 제조된 CFL powder를 butanol에 첨가하여 CFL slurry를 제조하였다.

[0027] 2) 전해질 (Y_{0.08}Zr_{0.92}O_{2-d}) 제조

[0028] 고온에서 높은 안정성과 이온전도도로 가장 많이 사용되고 있는 YSZ를 사용하였다. 가장 높은 이온 전도도를 가지는 8YSZ powder와 butanol을 혼합한 후 sonicator를 사용하여 분산시켜 제조했다.

[0029] 3) Anode (La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-d}) 제조

[0030] Anode Functional Layer paste (AFL) - 고온에서 높은 전자전도도와 YSZ와 안정한 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-d}(LSM)을 사용하였다. 반응 면적 증가를 위해 LSM과 YSZ를 1:1 무게 비율로 혼합한 후, ethylen glycol과 5φ의 zirconia ball을 첨가해 ball milling을 통해 제조했다.

[0031] Anode Current Collector paste (ACC) - 다공성 구조를 만들어주기 위해 LSM과 carbon을 10:1의 무게 비율로 혼합한 후, ethylen glycol과 5φ의 zirconia ball을 첨가해 ball milling을 통해 제조했다.

[0032] 4) 4전극 cell 제조 (도 2)

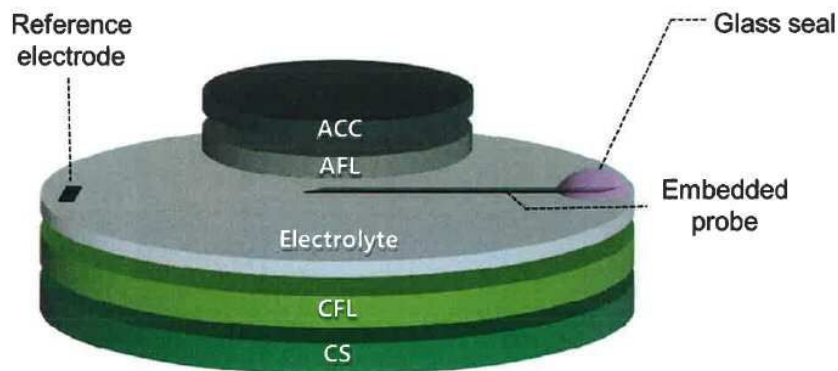
[0033] - 지름 30φ로 제작된 몰드에 NiO+YSZ 파우더를 2.5g 넣고 oil pressure machine으로 압력을 가해 disc pellet 형태로 성형한 후 furnace에서 950℃로 열처리했다.

[0034] - CS 위에 CFL slurry를 마이크로 피펫으로 500 μl 도포하여 코팅한 후, furnace에서 950℃로 열처리했다.

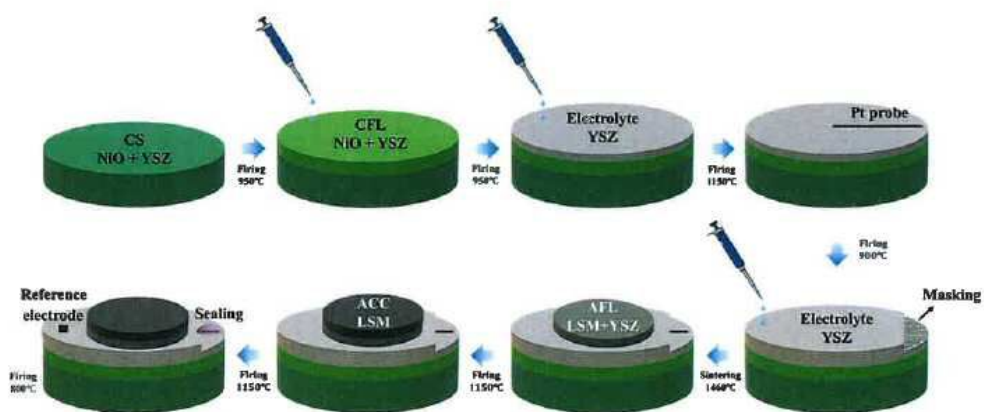
- [0035] - 전해질 위에 Pt paste를 사용해 probe 형태로 코팅한 후, furnace에서 900℃로 열처리했다.
- [0036] - Pt probe의 일부는 masking 한 후, YSZ 전해질 슬러리를 마이크로 피펫으로 500 μ l 도포하여 코팅하고 sintering furnace에서 1460℃로 소결했다.
- [0037] - 소결된 cell 위에 screen printer를 이용하여 AFL paste를 코팅한 후 furnace에서 1150℃로 열처리했다.
- [0038] - AFL 위에 screen printer를 이용하여 ACC paste를 코팅한 후 furnace에서 1150℃로 열처리했다.
- [0039] - 전해질 표면 가장자리에 Pt 전극(reference electrode)을 paste를 이용해 제조했다. Voltage wire (silver wire)를 masking 되었던 (YSZ 전해질이 도포되지 않은) Pt probe 부분과 reference 전극에 각각 부착한다. 외부 분위기 및 분압의 영향을 배제하기 위해 Voltage wire가 부착된 Pt probe 부분을 유리 밀봉재를 이용하여 sealing 한 후 furnace에서 800℃로 열처리했다.
- [0040] - 완성된 4전극 셀의 구성도 및 사진은 도 1과 같으며, 전해질 내부의 삽입된 Pt probe의 미세 구조 사진은 도 3과 같다.
- [0041] 도 4는 4전극 셀의 electric circuit 구성도이며, 4개의 전극을 이용하여 air electrode - Fuel electrode 간의 전압 (V#1) 뿐 아니라 Pt probe - reference electrode 간의 전압 (V#2)의 측정이 가능하다. reference electrode의 산소분압은 작동 조건에 상관없이 0.21 atm 이라 할 수 있으므로, Nernst Equation을 이용하여 Pt probe가 삽입된 위치의 전해질 내부의 산소분압을 계산할 수 있다.
- [0042]
- [0043] 도 5는 다양한 수전해 전류밀도 조건에서 4전극 셀의 V#1과 V#2를 측정한 결과이다. OCV 조건에서 0.25 ~ 1.0A/cm²로 수전해 전류밀도가 증가하게 됨에 따라 과전압이 발생하여 V#1 값이 1 V 에서 1.4 V 로 점차적으로 상승하였고, V#2 도 같이 상승한 것을 볼 수 있다. reference 전극의 전위는 고정이므로, 수전해 전류밀도 증가에 의한 V#2 값의 상승은 Pt Probe 에서의 전극 전위가 상승한 결과라 할 수 있으며, Nernst equation을 이용해 전해질 내부의 산소분압을 계산하면 10⁻¹ atm (OCV 조건) 에서 10⁶ atm 수준으로 크게 상승하였음을 알 수 있다, 수전해 전류밀도를 1.5 ~ 1.75 A/cm²로 증가하였을 때 V#2는 상승과 동시에 안정되지 못한 거동을 보이는데, 이러한 불안정한 거동은 전해질 내부에서 산소분압이 10⁹ ~ 10¹⁸ atm 수준으로 크게 증가하게 됨으로써 Air electrode 와 전해질 계면에서의 박리가 진행되고 있다는 신호로 볼 수 있다. 이처럼 4전극 시스템은 수전해 작동 시 실시간으로 전해질 내부의 산소분압을 측정/모니터링을 가능케 할 뿐 아니라 박리가 일어나는 임계 작동 조건을 확인함으로써 박리에 의한 열화를 사전에 방지할 수 있다.
- [0044] 이상, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

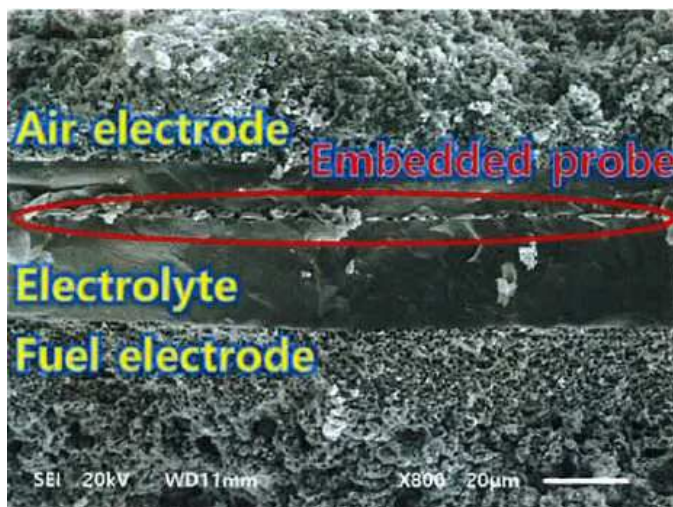
도면1



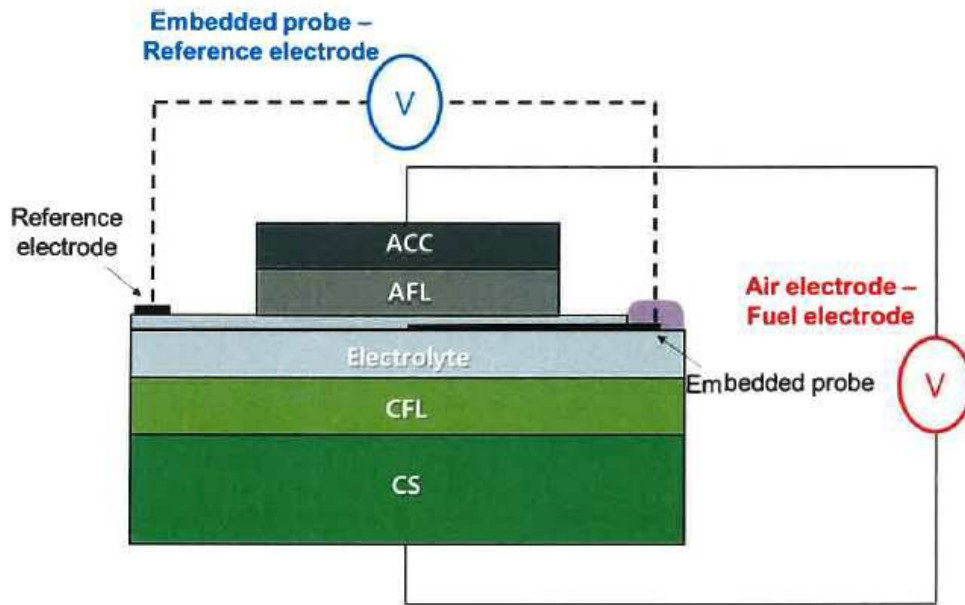
도면2



도면3



도면4



도면5

