



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월07일
(11) 등록번호 10-1744159
(24) 등록일자 2017년05월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/00 (2006.01) B01J 23/00 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) B01J 37/04 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) B01J 37/16 (2006.01)
H01M 12/08 (2015.01) H01M 8/12 (2016.01)
(52) CPC특허분류
B01J 37/0018 (2013.01)
B01J 23/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0008592
(22) 출원일자 2016년01월25일
심사청구일자 2016년01월25일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150117768 A*
J. MATER. CHEM. A, 2013, 1, PP. 9689-9696
JOURNAL OF POWER SOURCES 185 (2008), PP.
193-196
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
동의대학교 산학협력단
부산광역시 부산진구 엄광로 176(가야동)
(72) 발명자
김건태
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김창민
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
전용준

전체 청구항 수 : 총 8 항

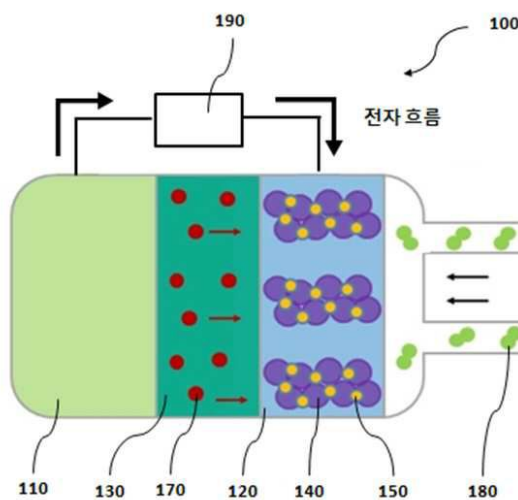
심사관 : 김란

(54) 발명의 명칭 금속공기전지의 캐소드용 촉매체의 제조 방법 및 금속공기전지

(57) 요약

본 발명은 빠른 산소환원속도와 높은 산소발생활동도를 가지는 촉매체를 제공한다. 본 발명의 일실시예에 따른 촉매체의 제조 방법은, 복수의 금속 전구체들을 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 상기 혼합물을 하소하는 단계; 상기 하소된 혼합물을 환원하는 단계; 및 상기 환원된 혼합물을 어닐링하여, 페로브스카이트 결정 구조 물질로 구성된 촉매체를 형성하는 단계;를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 35/02 (2013.01)
B01J 37/04 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)
B01J 37/16 (2013.01)
H01M 12/08 (2013.01)
H01M 8/12 (2013.01)
Y02E 60/128 (2013.01)
Y02E 60/525 (2013.01)

(72) 발명자

권오훈

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

주용완

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

신지영

부산광역시 남구 분포로 111, 139동 1701호 (용호동, LG메트로시티)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711023187
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원
연구과제명	PEM 연료전지의 내구성 향상을 위한 고전도 무기 지지체
기 여 율	1/1
주관기관	울산과학기술대학교
연구기간	2015.06.01 ~ 2016.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

금속공기전지에서 공기가 공급되는 캐소드용 촉매체의 제조 방법에 있어서,

복수의 금속 전구체들을 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계;

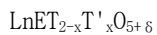
상기 혼합물을 하소하는 단계;

상기 하소된 혼합물을 환원하여 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질을 생성하고, 상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질의 표면으로 전이 금속이 용출되게 하는 단계; 및

상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질을 산화 가스 분위기에서 어닐링하여, 상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질의 표면으로 용출된 전이 금속을 산화시켜서 산화물을 형성함으로써 상기 캐소드용 촉매체를 형성하는 단계를 포함하며,

상기 촉매체는, 하기의 화학식 1의 화합물을 포함하는 촉매체의 제조 방법:

<화학식 1>



상기 화학식 1에서, 상기 Ln은 란타늄에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 T 및 T'는 전이금속에서 선택된 서로 다른 원소들을 포함할 수 있고, 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 2 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 어닐링은 550℃ 내지 700℃ 범위의 온도에서 수행되는, 촉매체의 제조 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 어닐링은 600℃ 내지 650℃ 범위의 온도에서 수행되는, 촉매체의 제조 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 어닐링은 공기 분위기 또는 산소 분위기에서 수행되는, 촉매체의 제조 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 환원하는 단계는, 환원 가스 분위기에서 700℃ 내지 900℃ 범위의 온도에서 수행되는, 촉매체의 제조 방법.

청구항 7

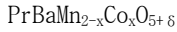
삭제

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 촉매체는, 하기의 화학식 2의 화합물을 포함하는 촉매체의 제조 방법:

<화학식 2>



상기 화학식 2에서, 상기 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 2 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 화학식2에서 상기 x는 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2 또는 0.1인, 촉매체의 제조 방법.

청구항 10

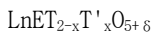
이중층 페로브스카이트 결정 구조를 가지되, 표면에는 상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조에 포함된 전이 금속이 용출되어 산화물로 형성되어 있는 촉매체를 포함하고, 공기가 공급되는 캐소드;

상기 캐소드를 마주보고 배치되는 애노드; 및

상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 배치되는 전해질을 포함하고,

상기 촉매체는, 하기의 화학식 1의 화합물을 포함하는 금속공기전지:

<화학식 1>



상기 화학식 1에서, 상기 Ln은 란타늄에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 T 및 T'는 전이금속에서 선택된 서로 다른 원소들을 포함할 수 있고, 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 2 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 캐소드 또는 애노드에 사용되는 촉매체 및 촉매체의 제조 방법에 관한 것이다. 구체적으로 본 발명은 페로브스카이트 결정 구조 물질로 구성된 촉매체를 제조하는 방법으로 형성된 촉매체를 포함하는 금속공기전지, 상기 촉매체를 포함하는 고체 산화물 연료전지, 및 상기 촉매체를 포함하는 고체 산화물 수전해 셀에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 금속공기전지는 현재 쓰이는 이차전지 중 에너지 밀도가 가장 높은 리튬이온전지보다 에너지 밀도가 훨씬 높은

이차전지 기술로, 전기 자동차 등의 차세대 에너지원으로서 활발하게 연구되는 전지이다.

[0003] 삭제

[0004] 삭제

[0005] 삭제

[0006] 삭제

[0007] 삭제

[0008] 삭제

[0009] 이러한, 금속공기전지는 금속을 음극으로, 공기 중의 산소를 양극 물질로 이용한다. 음극에 사용하는 금속은 아연, 리튬, 알루미늄, 마그네슘 등 여러 종류가 있으며, 예를 들어 이론적으로 아연을 이용한 금속공기전지는 상용화된 리튬 폴리머 전지에 비하여 약 3배, 리튬을 이용한 금속공기전지는 50배 정도 더 많은 에너지를 같은 부피에 저장할 수 있다.

[0010] 그러나, 현재 상용화된 금속공기전지는 공기가 공급돼야 하고, 수분에 취약하고, 출력이 낮은 한계가 있다. 또한, 느린 산소환원반응으로 백금과 같은 귀금속 촉매가 요구되므로, 제조 단가가 높은 한계가 있다. 또한, 캐소드의 부반응으로 형성되는 Li_2CO_3 화합물 등은 전지 성능을 악화시키고, 전지 수명을 단축시킬 우려가 있다. 또한, 금속공기전지의 성능을 향상시키기 위하여 빠른 산소환원속도와 높은 산소발생활동도를 가지는 캐소드 물질 개발이 요구된다.

[0011] 상술한 바와 같은 캐소드의 요구 사항은 고체 산화물 연료전지의 캐소드 및 고체 산화물 수전해 셀의 캐소드에도 적용될 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 일본공개특허 제1995-029656호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 기술적 과제는 빠른 산소환원속도와 높은 산소발생활동도를 가지는 촉매체 및 촉매체의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 다른 기술적 과제는 상기 촉매체를 포함하는 금속공기전지를 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명의 다른 기술적 과제는 상기 촉매체를 포함하는 고체 산화물 연료전지를 제공하는 것이다.

[0016] 본 발명의 다른 기술적 과제는 상기 촉매체를 포함하는 고체 산화물 수전해 셀을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 촉매체의 제조 방법은, 복수의 금속 전구체들

을 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 상기 혼합물을 하소하는 단계; 상기 하소된 혼합물을 환원하는 단계; 및 상기 환원된 혼합물을 어닐링하여, 페로브스카이트 결정 구조 물질을 가지는 촉매체를 형성하는 단계;를 포함한다.

- [0018] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 어닐링 동안에, 상기 페로브스카이트 결정 구조 물질에 포함되고 환원에 의하여 표면으로 용출된, 전이 금속이 산화되어 산화물을 형성할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 어닐링은 550℃ 내지 700℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 어닐링은 600℃ 내지 650℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 어닐링은 공기 분위기 또는 산소 분위기에서 수행될 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 환원하는 단계는, 환원 가스 분위기에서 700℃ 내지 900℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 촉매체는, 하기의 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0024] <화학식 1>
- [0025] $\text{LnET}_{2-x}\text{T}'_x\text{O}_{5+\delta}$
- [0026] 상기 화학식 1에서, 상기 Ln은 란타늄에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 T 및 T'는 전이금속에서 선택된 서로 다른 원소들을 포함할 수 있고, 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 2 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0027] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 촉매체는, 하기의 화학식 2의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0028] <화학식 2>
- [0029] $\text{PrBaMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$
- [0030] 상기 화학식 2에서, 상기 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 2 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0031] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 촉매체는, $\text{PrBaMn}_{1.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_{5+\delta}$ 화합물, $\text{PrBaMn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ 화합물, $\text{PrBaMn}_{1.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{5+\delta}$ 화합물, $\text{PrBaMn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{5+\delta}$ 화합물, $\text{PrBaMn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{5+\delta}$ 화합물, 또는 $\text{PrBaMn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$ 화합물을 포함할 수 있다.
- [0032] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 금속공기전지는, 페로브스카이트 결정 구조를 가지되, 표면에는 상기 페로브스카이트 결정 구조에 포함된 전이 금속이 용출되어 산화물로 형성되어 있는 촉매체;를 포함하는 캐소드; 상기 캐소드를 마주보고 배치되는 애노드; 및 상기 캐소드와 상기 캐소드 사이에 배치되는 전해질을 포함한다.
- [0033] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 고체 산화물 연료전지는, 페로브스카이트 결정 구조를 가지되, 표면에는 상기 페로브스카이트 결정 구조에 포함된 전이 금속이 용출되어 산화물로 형성되어 있는 촉매체;를 포함하는 캐소드; 상기 캐소드를 마주보고 배치되는 애노드; 및 상기 캐소드와 상기 캐소드 사이에 배치되는 전해질을 포함한다.
- [0034] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 고체 산화물 수전해 셀은, 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 포함하는, 수소 및 산소를 생성하는 고체 산화물 수전해 셀로서, 상기 애노드는, 페로브스카이트 결정 구조를 가지되, 표면에는 상기 페로브스카이트 결정 구조에 포함된 전이 금속이 용출되어 산화물로 형성되어 있는 촉매체;를 포함한다.
- [0035] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 촉매체는, 페로브스카이트 결정 구조를 가지되, 표면에는 상기 페로브스카이트 결정 구조에 포함된 전이 금속이 용출되어 산화물로 형성되어 있다.

발명의 효과

- [0036] 본 발명의 기술적 사상에 따른 촉매체는 환원에 의하여 표면 용출된 코발트 금속이 어닐링에 의하여 코발트 산 화물로 변화하는 용리 현상을 이용한 것으로서, 이러한 표면 용리 화학을 이용한 산소 촉매는 보고된 적이 없다. 또한, 상기 촉매체는 산소환원반응은 물론 산소발생반응에도 뛰어나므로, 이러한 두 가지 반응을 가역적으로 일어나게 하는 캐소드로서 매우 적합하다.
- [0037] 상기 촉매체는, 페로브스카이트 구조를 유지하면서 원하지 않는 부반응을 방지하므로 장기 안정성을 제공할 수 있으며, 또한, 우수한 성능의 산소환원반응 및 산소발생반응을 나타내므로, 전지의 활성을 증가시킬 수 있고, 안정성을 증가시킬 수 있고, 가격을 절감시킬 수 있다.
- [0038] 상기 촉매체는 금속공기전지, 고체 산화물 연료전지, 및 고체 산화물 수전해 셀의 캐소드 및 애노드로 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0039] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 촉매체를 포함하는 금속공기전지를 설명하는 개략도이다.
- 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른, 도 1의 촉매체를 구성하는 이중층 페로브스카이트 결정 구조를 도시한 개략도이다.
- 도 3은 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른, 도 1의 촉매체를 구성하는 이중층 페로브스카이트 결정 구조에서, 일부 원자가 치환된 경우를 도시하는 개략도이다.
- 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 촉매체의 제조 방법을 도시하는 흐름도이다.
- 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 촉매체의 제조 방법의 공정 단계에 따른 촉매체의 결정 구조 변화를 나타내는 X-선 패턴을 도시하는 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 촉매체의 제조 방법의 공정 단계에 따른 촉매체의 산소환원반응을 측정한 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 촉매체의 제조 방법의 공정 단계에 따른 촉매체의 산소발생활동도를 측정한 그래프이다.
- 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 촉매체를 포함하는 고체산화물 연료전지를 개략적으로 도시하는 도면이다.
- 도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 촉매체를 포함하는 고체 산화물 수전해 셀을 개략적으로 도시하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 이하 본 발명에 대하여 더 상세하게 설명한다. 이하 본 명세서 및 청구 범위에 사용된 용어나 단어를 해석하는데 있어서는, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 반드시 통상적이거나 사전적인 의미로만 한정해서 해석할 것이 아니며, 본 명세서에서 기재하는 바에 따라 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석하여야 한다는 것을 밝혀 둔다.
- [0042] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 촉매체를 포함하는 금속공기전지(100)를 설명하는 개략도이다.
- [0043] 도 1을 참조하면, 금속공기전지(100)는, 음극인 애노드(110), 양극인 캐소드(120) 및 애노드(110)와 캐소드(120) 사이에 위치하는 전해질(130)을 포함한다. 캐소드(120)는 집전체(140)와 촉매체(150)를 더 포함할 수 있다.
- [0044] 금속공기전지(100)는 금속과 산소의 반응을 이용하여 전력을 생성한다. 금속공기전지(100)의 최대 장점은 자연계에 무한히 존재하는 산소를 활물질로 이용하며, 다른 이차전지에 비하여 매우 높은 이론 에너지 밀도를 가지고, 또한 친환경적인 특성을 보유하는 것이다. 또한, 금속공기전지(100)는 내부에 화학 산화제를 포함하지 않으므로 폭발이나 화재의 우려가 없으며 무게를 크게 감소시킬 수 있다. 또한, 수소나 알코올을 사용하는 연료전지에 비하여 매우 경제적이고 안정성이 우수하고 낮은 온도에서의 작동능력도 우수하다.
- [0045] 애노드(110)는, 방전 시에 전자를 잃어 양이온이 되는 물질을 포함할 수 있고, 예를 들어 금속을 포함할 수 있고, 예를 들어 리튬, 아연, 마그네슘, 알루미늄, 칼슘을 포함할 수 있다. 특히, 리튬은 이론적인 에너지 밀도가 11,140 Wh/kg으로서 13,000 Wh/kg의 가솔린에 거의 유사한 수준을 나타낸다. 참고로, 알루미늄은 8130 Wh/kg, 칼슘은 4180 Wh/kg, 아연은 1350 Wh/kg의 이론적인 에너지 밀도를 가진다.

- [0046] 캐소드(120)는 공기 중의 산소를 이용하도록 구성되며, 상기 산소의 집전을 위하여 다공성 물질의 집전체(140)를 포함할 수 있다. 집전체(140)는, 예를 들어 탄소체를 포함할 수 있다. 또한, 캐소드(120)는 상기 산소의 환원반응을 활성화하는 촉매체(150)를 더 포함할 수 있다. 촉매체(150)는, 페로브스카이트 결정 구조를 가지되, 표면에는 상기 페로브스카이트 결정 구조에 포함된 전이 금속이 용출되어 산화물로 형성되어 있다. 본 발명의 기술적 사상은 촉매체(150)에 관한 것으로서, 촉매체(150)에 대하여는 하기에 상세하게 설명하기로 한다. 또한, 본 명세서에서는 촉매체(150)가 캐소드에 적용된 경우에 대하여 설명하고 있으나, 이는 예시적이며 이에 한정되는 것은 아니며, 촉매체(150)가 애노드에 적용되는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.
- [0047] 금속공기전지(100)는 캐소드(120)를 공기 중의 산소를 이용할 수 있으므로, 이론적으로는 캐소드(120)의 무게를 0으로 또는 비약적으로 감소시킬 수 있다. 그러므로, 캐소드(120)의 무게를 감소시킴에 따라 애노드(110)의 무게를 증가시킬 수 있으므로, 금속공기전지(100)의 전체 무게에 대한 애노드(110)의 무게 비율이 증가되어, 결과적으로 전지 단위 무게 당 높은 에너지 밀도를 제공할 수 있다.
- [0048] 전해질(130)은 애노드(110)와 캐소드(120) 사이에 위치하고, 전해 물질을 포함할 수 있다. 전해질(130)은, 예를 들어 수산화나트륨(NaOH) 용액이나 수산화칼슘(KOH) 용액을 포함할 수 있다. 또한, 전해질(130)은 고상의 매체로 구성될 수 있다.
- [0049] 이하에서는, 금속공기전지(100)에서의 전력 생성에 대하여 설명하기로 한다. 애노드(110)와 캐소드(120)에서는 방전 반응과 충전 반응이 이루어질 수 있다. 애노드(110)와 캐소드(120)에서의 방전 반응은 다음과 같다. 충전 반응은 하기의 반응들이 반대 방향으로 향하게 된다. 아래의 반응식에서 "M"은 애노드(110)를 구성하는 물질로서 금속일 수 있다.
- [0050] <애노드 반응>
- [0051] $M \rightarrow M^{+} + e^{-}$
- [0052] <캐소드 반응>
- [0053] $2(M^{+} + e^{-}) + O_2 \rightarrow M_2O_2$
- [0055] 이러한 방전 반응에 의하여 애노드(110)에서 형성된 양이온(170)은 전해질(130)을 통과하여 캐소드(120)로 향하게 된다. 이때, 상기 양이온이 잃어버린 전자는 별도의 도선을 거쳐 부하(190)를 통과함으로써, 결과적으로 부하(190)에 전력을 공급하게 된다.
- [0056] 외부로부터 산소(180)가 캐소드(120)에 제공되고, 양이온(170)은 산소(180)와 캐소드(120)에서 반응하여 산화물을 형성한다. 이때에, 부하(190)를 통과한 전자가 캐소드(120)에 제공되어 상기 산화물을 함께 형성한다.
- [0057] 반면, 충전 시에는 상기 산화물이 분해되어 상기 양이온은 전자를 획득하여 캐소드(120)로부터 전해질(130)을 거쳐서 애노드(110)로 다시 돌아가게 된다.
- [0059] 이하에서는, 금속공기전지(100)의 캐소드(120)를 구성하는 구성 요소인 촉매체(150)에 대하여 상세하게 설명하기로 한다. 본 발명의 기술적 사상에 따른 촉매체(150)는 페로브스카이트 구조를 가질 수 있다.
- [0060] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른, 도 1의 촉매체를 구성하는 이중층 페로브스카이트 결정 구조를 도시한 개략도이다.
- [0061] 도 2를 참조하면, 촉매체(150)는 페로브스카이트 결정 구조 물질로 구성될 수 있고, 예를 들어 단일 페로브스카이트 결정 구조 물질 또는 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질로 구성될 수 있다.
- [0062] 이하에서는, 페로브스카이트 결정 구조 물질에 대하여 설명하기로 한다.
- [0063] ABO_3 로 표현되는 단일 페로브스카이트(simple perovskite) 결정 구조는 큐빅 격자(cubic lattice)의 코너 위치인 A-자리(A-site)에 희토류 원소, 알칼라인 희토류, 알칼라인 등의 이온반경이 큰 원소들이 위치하고 있으며, 산소이온에 의해 12 배위수(CN, Coordination number)를 가진다. 큐빅 격자의 체심 위치인 B-자리(B-site)에는 Co 및 Fe와 같은 원자반경이 작은 전이금속이 위치하고 있으며, 산소이온에 의해서 8면체(6배위수)를 이루고 있다. 마지막으로 큐빅 격자의 각 면심에는 산소이온이 위치하고 있다.
- [0064] 이러한 단일 페로브스카이트(simple perovskite) 결정 구조는 일반적으로 A-자리(site)에 다른 물질이 치환될 경우 구조적인 변위가 발생하며, 주로 B-자리(site)에 위치한 원소를 중심으로 이의 최인접 산소이온(6개)으로

이루어지는 BO_6 의 8면체에서 구조적인 변이가 발생한다.

- [0065] 예를 들어, 수소 분위기에서 환원을 시키면, 단일 페로브스카이트 구조체는 이중층 페로브스카이트 구조체로 변화하게 된다. 이런 이중층 페로브스카이트 구조체가 되면 산소 이온의 움직임이 빨라지고 열적 및 화학적 안정성이 향상될 수 있다.
- [0066] 도 2에 도시된 바와 같이 이중층 페로브스카이트 결정 구조는, A-자리(site)에 두 원소 이상이 규칙적으로 배열된 결정 격자 구조로서, $\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_{5+\delta}$ 의 화학식을 가질 수 있다. 이러한 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질은 산소 공공 군집이 존재하여 이온의 움직임을 보다 용이하게 함으로써, 캐소드에 향상된 이온 전도성을 부여할 수 있다. 본 명세서에서 정렬 이중 페로브스카이트란 ABO_3 형태의 일반적인 비정렬 단순 페로브스카이트에서 A 자리 또는 B 자리 이온이 두 원소 이상으로 치환되어 있는 결정 격자 구조를 의미한다.
- [0067] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른, 도 1의 촉매체를 구성하는 이중층 페로브스카이트 결정 구조에서, 일부 원자가 치환된 경우를 도시하는 개략도이다.
- [0068] 도 3에 나타난 것과 같이, 이중층 페로브스카이트 구조는 A-자리(site)에 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)이고, 상기 A는 프라세오디뮴(Pr) 등을 포함하는 란탄족일 수 있고, 상기 A'는 바륨(Ba)일 수 있다. 또한, 상기 망간은 다른 전이 금속, 예를 들어 코발트로 치환될 수 있다. 이러한 치환이 발생하는 경우에는, 상기 이중층 페로브스카이트 구조는 $\text{AA}'\text{B}_{2-x}\text{B}'_x\text{O}_{5+\delta}$ 의 화학식을 가질 수 있고, 예를 들어 $\text{PrBaMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ 의 화학식을 가질 수 있고, 예를 들어, $\text{PrBaMn}_{1.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{5+\delta}$ 의 화학식을 가질 수 있다.
- [0070] 본 발명의 일 구현예에 따른 촉매체는 하기의 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0071] <화학식 1>
- [0072] $\text{LnET}_{2-x}\text{T}'_x\text{O}_{5+\delta}$
- [0073] 상기 화학식 1에서, 상기 Ln은 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 T 및 T'는 전이금속에서 선택된 서로 다른 원소들을 포함할 수 있고, 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 2 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0074] 상기 Ln은 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유토폴(Eu), 터븀(Tb), 에르븀(Er), 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0075] 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 바륨(Ba), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0076] 상기 T 및 T'는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 망간(Mn), 코발트(Co), 철(Fe), 구리(Cu), 니켈(Ni), 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 T'는, 상기 화학식 1의 화합물에서, 상기 T의 위치를 차지하도록 상기 T를 치환하는 원소일 수 있고, 이러한 치환에 의하여 상기 애노드의 열적 안정성 및 화학적 안정성을 증가시킬 수 있다.
- [0077] 상기 0는 산소이다. 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다. 상기 δ 는 하기의 이중층 페로브스카이트 구조에서의 침입형 산소(interstitial oxygen)를 나타내고 구체적인 결정 구조에 따라 상기 δ 의 값이 정해질 수 있다.
- [0079] 본 발명의 일 구현예에 따른 촉매체는 하기의 화학식 2의 화합물을 포함할 수 있다. 즉, 상기 화학식 1의 화합물에서, 상기 Ln은 프라세오디뮴(Pr), 상기 E는 바륨(Ba), T는 망간(Mn), 및 T'는 코발트(Co)인 경우가 화학식 2로 나타난다.
- [0080] <화학식 2>
- [0081] $\text{PrBaMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$

- [0082] 상기 화학식 2에서, 상기 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 2 미만의 수이고, 상기 δ는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0083] 상기 화학식 2의 $\text{PrBaMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ 화합물은, 상기 x가 0 초과 0.6 이하의 범위를 가지는 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 화학식 2의 $\text{PrBaMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ 화합물은, $\text{PrBaMn}_{1.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_{5+\delta}$ 화합물, $\text{PrBaMn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ 화합물, $\text{PrBaMn}_{1.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{5+\delta}$ 화합물, $\text{PrBaMn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{5+\delta}$ 화합물, $\text{PrBaMn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{5+\delta}$ 화합물, 또는 $\text{PrBaMn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$ 화합물을 포함할 수 있다.
- [0085] 이하에서는, 본 발명의 일실시예에 따른 촉매체의 제조 방법을 설명하기로 한다.
- [0086] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 촉매체의 제조 방법을 도시하는 흐름도이다.
- [0087] 상기 촉매체는 하기의 방법으로 제조될 수 있다. 상기 촉매체의 일례로서, 상기 화학식 2의 화합물을, 구체적으로 $\text{PrBaMn}_{1.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{5+\delta}$ 화합물을 포함하는 촉매체의 제조 방법을 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0088] 도 4를 참조하면, 상기 촉매체의 제조 방법(S100)은 복수의 금속 전구체들을 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계(S110), 상기 혼합물을 하소하는 단계(S120), 상기 하소된 혼합물을 환원하는 단계(S130), 및 상기 환원된 혼합물을 어닐링하여, 페로브스카이트 결정 구조 물질을 가지는 촉매체를 형성하는 단계(S140)를 포함한다.
- [0089] 상기 복수의 금속 전구체들을 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계(S110)는 하기와 같이 수행될 수 있다.
- [0090] 먼저, 원하는 페로브스카이트 결정 구조 물질, 예를 들어 상기 화학식 2의 화합물의 조성에 맞도록 복수의 금속 전구체들을 혼합한다. 이러한 혼합은 건식 방법을 이용하여 수행되거나 용매에 금속 전구체들을 혼합하는 습식 방법을 이용하여 수행될 수 있다.
- [0091] 상기 복수의 금속 전구체의 예는 화학식 2의 상기 촉매체를 구성하는 각 금속 성분인 Pr, Ba, Mn, Co는 각각의 질화물, 산화물, 할로겐화물 등을 사용할 수 있지만 이에 한정되는 것은 아니다. 여기에서, Mn의 화학양론 계수 x를, 예를 들어 1.4 이상 내지 2.0 미만으로 다양하게 변화시킬 수 있다. 예를 들어, 원하는 페로브스카이트 결정 구조 물질이 $\text{PrBaMn}_{1.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{5+\delta}$ 인 경우에는, Mn의 화학양론 계수 x를 1.6에 맞게 Mn 및 Co의 양을 조정할 수 있다.
- [0092] 상기 습식 방법에서 용매로서는 물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 금속 전구체들을 용해 또는 혼합시킬 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. 상기 혼합 공정은, 예를 들어 약 100℃ 내지 약 200℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 혼합 공정은, 상기 금속 전구체들이 충분히 혼합될 수 있도록 교반하면서 약 1 시간 내지 약 12 시간 동안 수행할 수 있다. 상기 혼합 과정을 거친 후, 자발 연소 과정에 의해 초미세 고형물을 얻을 수 있다. 상기 혼합 과정과 용매 제거 및 이를 위하여 필요한 첨가제 부가는 예를 들어 글리신-질산염법(glycine nitrate process) 또는 페치니법(pechini method) 등으로 잘 알려져 있으니 여기서는 상술하지 않는다.
- [0093] 상기 혼합물을 하소하는 단계(S120)는, 공기 분위기에서, 예를 들어 약 800℃ 내지 약 1300℃ 범위의 온도에서, 예를 들어 약 900℃ 내지 약 1000℃ 범위의 온도에서, 예를 들어 약 950℃의 온도에서 약 1 시간 내지 약 12 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0094] 상기 하소된 혼합물을 환원하는 단계(S130)는, 환원 가스 분위기에서, 예를 들어 약 700℃ 내지 약 900℃ 범위의 온도에서, 예를 들어 약 800℃의 온도에서, 약 1 시간 내지 약 12 시간 동안 수행될 수 있다. 상기 환원 가스는 상기 하소된 혼합물을 환원하는 모든 종류의 가스를 포함할 수 있고, 예를 들어 수소 가스를 포함할 수 있다. 이러한 환원 공정을 통하여 촉매체에 포함된 페로브스카이트 결정 구조 물질을 구성하는 전이 금속이 표면으로 용출될 수 있다. 예를 들어, $\text{PrBaMn}_{1.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{5+\delta}$ 의 코발트가 표면으로 용출되면서 금속으로서 존재할 수 있다.
- [0095] 상기 환원된 혼합물을 어닐링하여 촉매체를 형성하는 단계(S140)는, 산화 가스 분위기에서, 예를 들어 공기 분위기 또는 산소 분위기에서, 예를 들어 약 550℃ 내지 약 700℃ 범위의 온도에서, 예를 들어 약 600℃ 내지 약 650℃ 범위의 온도에서, 예를 들어 650℃의 온도에서, 약 1 시간 내지 약 12 시간 동안 수행될 수 있다. 상기

산화 가스는 상기 환원된 혼합물을 산화하는 모든 종류의 가스를 포함할 수 있고, 예를 들어 공기(질소와 산소의 혼합 가스) 또는 산소 가스를 포함할 수 있다. 상기 어닐링 동안에, 상기 페로브스카이트 결정 구조 물질에 포함되고 환원에 의하여 표면으로 용출된, 전이 금속이 산화되어 산화물을 형성될 수 있다. 구체적으로, 상기 환원 공정에 의하여 표면으로 용출된 코발트가 산화되어 코발트 산화물을 형성할 수 있다.

- [0097] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 촉매체의 제조 방법의 공정 단계에 따른 촉매체의 결정 구조 변화를 나타내는 X-선 패턴을 도시하는 그래프이다.
- [0098] 도 5에서, 상기 촉매체는 $\text{PrBaMn}_{1.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{5+\delta}$ 이고, "PBMCO"로 표시하였다. 또한, "PBMCO calcined at 950°C Air"로 표시된 그래프는 공기 분위기에서 950°C로 하소한 후를 나타내고, "PBMCO reduced at 800°C H₂"로 표시된 그래프는 수소 분위기에서 800°C로 환원한 후를 나타내고, "PBMCO annealed at 650°C Air"로 표시된 그래프는 공기 분위기에서 650°C로 어닐링한 후를 나타낸다. 이러한 표시에 대한 설명은 도 6 및 도 7에도 동일하게 적용된다.
- [0099] 도 5를 참조하면, 상기 촉매체의 환원 공정이 수행된 후에, 상기 촉매체는 입방정계(cubic)과 육방정계(hexagonal)이 혼합된 구조에서 입방정 적층 페로브스카이트 구조(cubic layered perovskite) 구조로 변화됨을 알 수 있다. 또한, B-위치의 코발트 양이온이 표면으로 용출되면서 코발트 금속으로 존재하게 된다. 이와 같이 용출된 코발트는 44도 부근에서 피크를 나타낸다.
- [0100] 이어서, 상기 촉매체의 어닐링 공정이 수행된 후에, 상기 표면으로 용출된 코발트가 산화되어 코발트 산화물로 변화하며, 이는 44도 부근의 피크가 사라지고, 28도와 37도 부근에 피크가 발생하는 것으로 알 수 있다. 또한, 상기 어닐링에 의하여 피크들의 강도가 증가하였으며, 이는 결정성이 증가됨을 나타낸다.
- [0101] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 촉매체의 제조 방법의 공정 단계에 따른 촉매체의 산소환원반응을 측정한 그래프이다. 도 6의 그래프는 0.1M KOH 전해질에서 회전 고리 원판 전극(Rotating Ring Disk Electrode; RRDE) 측정 방법으로 측정하였다. 도 6에서, "Pt/C"는 탄소 전극 및 백금 촉매를 사용한 경우를 나타낸다.
- [0102] 도 6을 참조하면, 상기 촉매체가 환원 공정을 수행한 후에는, 하소 공정을 수행한 후에 비하여 산소환원반응 전류 거동에 거의 변화가 없으나, 어닐링 공정을 수행한 후에는 산소환원반응 전류가 큰 폭으로 달라져 이전보다 절대값이 큰 산소환원반응 전류(i_{ORR})값을 나타내었다. 상기 촉매체가 어닐링 공정을 수행한 후에, 귀금속 촉매인 Pt/C 전극의 경우와 유사한 거동을 나타내며, 산소환원반응 전류(i_{ORR})값의 경향도 Pt/C 전극과 가장 가까운 값을 나타내었다. 즉, 어닐링 공정 후에는 상기 촉매체는 매우 증가된 산소 환원 활동도를 가지게 되며, 이에 따라 빠른 산소환원반응을 제공할 수 있음을 의미한다. 또한, 본 발명의 촉매체는 이전에 보고된 어떠한 페로브스카이트 구조의 물질들에 비하여 우수한 산소환원반응 성능을 나타내고 있고, 또한 탄소에 비하여도 우수한 성능을 나타낸다.
- [0103] 산소환원반응에 대한 우수한 촉매가 갖추어야 할 조건은 산소환원 반응이 좀 더 높은 전압에서 시작되고, 또한 동일한 전압 하에서 많은 전류를 발생해야 한다. 따라서, 본 발명의 일실시예에 따라, 어닐링 공정을 수행한 후의 상기 촉매체는 산소환원반응에 대한 우수한 성능을 제공할 수 있다.
- [0104] 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 촉매체의 제조 방법의 공정 단계에 따른 촉매체의 산소발생활동도를 측정한 그래프이다. 도 7의 그래프는 0.1M KOH 전해질에서 회전 고리 원판 전극 측정 방법으로 측정하였다.
- [0105] 도 7을 참조하면, 상기 촉매체가 환원 공정을 수행한 후에는, 하소 공정을 수행한 후에 비하여 산소발생활동도 거동에 거의 변화가 없으나, 어닐링 공정을 수행한 후에는 동일한 전압 하에서 발생하는 전류량이 큰 폭으로 증가되었다. 이러한 산소발생활동도의 증가는 표면으로 용출된 코발트 금속이 코발트 산화물로 변화함에 따라 야기된 것으로 분석된다.
- [0106] 따라서, 본 발명의 일실시예에 따라, 어닐링 공정을 수행한 후의 상기 촉매체는 산소발생반응에 대한 우수한 성능을 제공할 수 있다.
- [0107] 도 6와 도 7을 함께 참조하면, 본 발명의 기술적 사상에 따른 촉매체는 환원에 의하여 표면 용출된 코발트 금속이 어닐링에 의하여 코발트 산화물로 변화하는 용리 현상을 이용한 것으로서, 이러한 표면 용리 화학을 이용한 산소 촉매는 보고된 적이 없다. 또한, 상기 촉매체는 산소환원반응은 물론 산소발생반응에도 뛰어나므로, 이러한 두 가지 반응을 가역적으로 일어나게 하는 캐소드로서 매우 적합하다.
- [0108] 대부분의 산화물 촉매를 사용하는 경우 산소 발생반응에 대한 약한 촉매 효과로 낮은 충전전 효율이 야기되어,

금속공기전지가 가진 에너지 밀도 측면에서의 장점을 퇴색되는 한계가 있다. 주로 사용하는 종래의 산화물 촉매로는 망간 산화물(MnO₂) 등이 있다.

- [0109] 현재 상용화된 금속공기전지의 공기극은 느린 산소환원반응으로 인하여, 백금과 같은 귀금속 촉매가 요구되므로, 제조 단가가 높은 한계가 있다. 따라서, 본 발명에 따른 촉매체는 상온에서 충분한 전기적 특성을 가지고 산소 환원 활성이 높으며, 귀금속 대비 가격을 절감할 수 있는 캐소드로 사용할 수 있다.
- [0111] 상술한 바와 같이, 본 발명의 기술적 사상에 따른 촉매체가 금속공기전지에 적용되는 경우에 대하여 설명하였으나, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 촉매체가 고체 산화물 연료전지에 적용되는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.
- [0112] 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 촉매체를 포함하는 고체산화물 연료전지(200)를 개략적으로 도시하는 도면이다.
- [0113] 도 8을 참조하면, 고체산화물 연료전지(200)는 애노드(210), 애노드(210)를 마주보고 배치되는 캐소드(220), 및 애노드(210)와 캐소드(220) 사이에 배치되는 산소 이온 전도성 고체 산화물인 전해질(electrolyte)(230)을 포함한다. 선택적으로(optionally), 애노드(210)와 전해질(230) 사이에 배치되는 버퍼층(240)을 더 포함할 수 있다.
- [0114] 고체산화물 연료전지(200)의 전기화학반응은 하기 반응식에 나타낸 바와 같이, 캐소드(220)의 산소가스 O₂가 산소이온 O²⁻으로 변하는 양극반응과 애노드(210)의 연료(H₂ 또는 탄화수소)와 전해질을 통해 이동해 온 산소이온이 반응하는 음극반응으로 이루어진다.
- [0115] <반응식>
- [0116] 양극반응: $1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$
- [0117] 음극반응: $\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
- [0118] 고체산화물 연료전지(200)의 캐소드(220)에서는 전극표면에 흡착된 산소가 해리 및 표면 확산을 거쳐 전해질(230), 캐소드(220), 기공(미도시)이 만나는 삼상계면(triple phase boundary)으로 이동하여 전자를 얻어 산소이온으로 되고 생성된 산소이온은 전해질(230)을 통해 연료극인 애노드(210)로 이동하게 된다.
- [0119] 고체산화물 연료전지(200)의 애노드(210)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(220)로 이동하여 산소를 산소 이온으로 변화시킨다. 이러한 전자 이동을 통하여, 고체산화물 연료전지(200)는 전지 기능을 수행할 수 있다.
- [0120] 고체산화물 연료전지(200)는 해당 기술 분야에서 각종 문헌에 공지되어 있는 통상적인 방법을 이용하여 제조할 수 있으므로, 여기서는 그에 대한 상세한 설명은 생략하기로 한다. 또한, 고체산화물 연료전지(200)는 원통형(tubular) 스택, 평판형(flat tubular) 스택, 평판형(planar type) 스택 등 다양한 구조에 적용될 수 있다.
- [0121] 고체산화물 연료전지(200)는 단위 전지의 스택(stack) 형태일 수 있다. 예를 들어, 애노드(210), 캐소드(220), 및 전해질(230)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.
- [0122] 애노드(210)는 특별히 제한되지 않으며 공지의 애노드를 사용할 수 있다. 애노드(210)는, 예를 들어 LaSrFe-YSZ를 포함할 수 있고, 예를 들어 La_{0.8}Sr_{0.2}Fe-YSZ를 포함할 수 있다. 애노드(210)는, 예를 들어 이중층 페로브스카이트 구조를 가지는 물질을 포함할 수 있다.
- [0123] 캐소드(220)는 상술한 바와 같은, 본 발명의 기술적 사상에 따른 촉매체를 포함하여 구성될 수 있다.
- [0124] 또한, 애노드(210)가 본 발명의 기술적 사상에 따른 촉매체를 포함하여 구성되는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.
- [0125] 전해질(230)은 본 기술 분야에서 일반적으로 사용할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 전

해질(230)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(230)은, 스트론튬 또는 마그네슘이 도핑된 란타넘 갈레이트(lanthanum gallate) 등을 포함할 수 있다.

[0126] 버퍼층(240)은 애노드(210)와 전해질(230) 사이에 위치하여 원활한 접촉을 제공하는 기능을 수행할 수 있다. 버퍼층(240)은, 예를 들어 애노드(210)와 전해질(230) 사이의 결정 격자 뒤틀림을 완화하는 기능을 수행할 수 있다. 버퍼층(240)은, 예를 들어 LDC(La_{0.4}Ce_{0.6}O_{2-δ})를 포함할 수 있다. 버퍼층(240)은 선택적인 구성요소로서 생략될 수 있다.

[0128] 또한, 상기 촉매체가 고체 산화물 수전해 셀에 적용되는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.

[0129] 도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 촉매체를 포함하는 고체 산화물 수전해 셀(300)을 개략적으로 도시하는 도면이다.

[0130] 도 9를 참조하면, 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 gas와 접촉하므로 수소 전극으로 지칭될 수 있고, 애노드(310)는 산소 gas와 접촉하므로 산소 전극으로 지칭될 수 있다.

[0131] 고체 산화물 수전해 셀(300)의 전기화학반응은 하기 반응식에 나타난 바와 같이, 캐소드(320)의 물(H₂O)이 수소 가스(H₂)와 산소 이온(O²⁻)으로 변하는 음극반응과 전해질(330)을 통해 이동해 온 상기 산소 이온이 산소 가스(O₂)로 변하는 양극반응으로 이루어진다. 이러한 반응은 통상적인 연료 전지의 반응 원리와는 반대이다.

[0132] <반응식>

[0133] 음극반응: $\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}_2$

[0134] 양극반응: $\text{O}^{2-} \rightarrow 1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^-$

[0136] 고체 산화물 수전해 셀(300)에 외부 전원(340)으로부터 전력이 인가되면, 외부 전원(340)으로부터 고체 산화물 수전해 셀(300)에 전자가 제공된다. 상기 전자는 캐소드(320)에 제공되는 물과 반응하여 수소 gas와 산소 이온을 생성한다. 상기 수소 gas는 외부로 배출되고, 상기 산소 이온은 전해질(330)을 통과하여 애노드(310)로 이동된다. 애노드(310)로 이동된 상기 산소 이온은 전자를 잃고 산소 gas로 변환하여 외부로 배출된다. 상기 전자는 외부 전원(340)으로 흐르게 된다. 이러한 전자 이동을 통하여, 고체 산화물 수전해 셀(300)은 물을 전기 분해하여, 캐소드(320)에서 수소 gas를 형성하고, 애노드(310)에서 산소 gas를 형성할 수 있다.

[0137] 애노드(310)는 상술한 바와 같은, 본 발명의 기술적 사상에 따른 촉매체를 포함하여 구성될 수 있다.

[0138] 캐소드(320)는 특별히 제한되지 않으며 공지의 캐소드를 사용할 수 있다. 캐소드(320)는 상술한 고체 산화물 연료전지(200)의 애노드(210)와 동일한 물질을 포함하거나 동일한 구조를 가질 수 있다. 또한, 캐소드(320)가 본 발명의 기술적 사상에 따른 촉매체를 포함하여 구성되는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.

[0139] 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.

[0141] 전술한 바와 같이 특정 내용과 일부 실시예를 들어 본 발명을 설명하였으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 구체적 예로써 제시한 설명일 뿐임을 밝혀 둔다. 본 발명은 전술한 실시 형태들로만 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 실시 형태에 대하여 다양한 수정 및 변형을 할 수 있고, 이러한 수정 및 변형도 본 발명의 기술 사상 속에서 망라하고 있다.

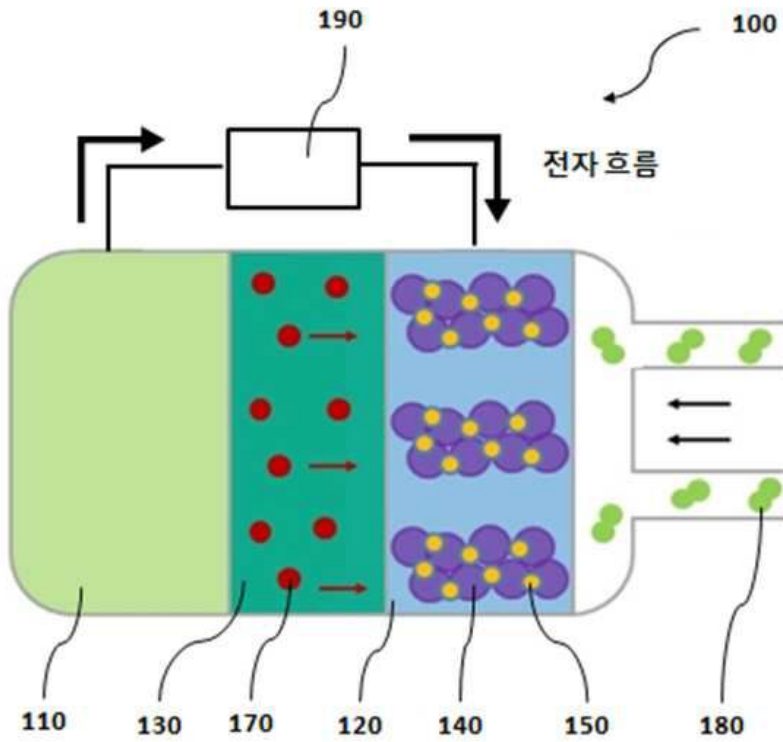
[0142] 따라서 앞에서 설명한 실시 형태들과 후술하는 특허 청구의 범위는 물론, 이 특허 청구 범위의 모든 균등물이나 등가인 변경 실시 형태들도 본 발명 기술 사상의 범주에 속한다.

부호의 설명

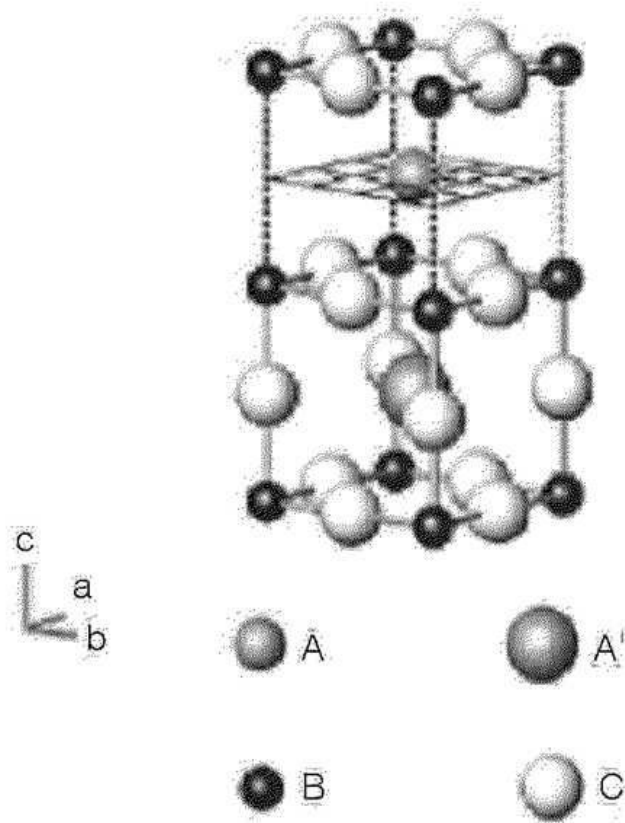
[0143] 100: 금속공기전지, 110: 애노드,
120: 캐소드, 130: 전해질,
140: 집전체, 150: 촉매체,
170: 양이온, 180: 산소, 190: 부하,
200: 고체산화물 연료전지, 210: 애노드,
220: 캐소드, 230: 전해질, 240: 버퍼층,
300: 고체 산화물 수전해 셀, 310: 애노드, 320: 캐소드,
330: 전해질, 340: 외부 전원,

도면

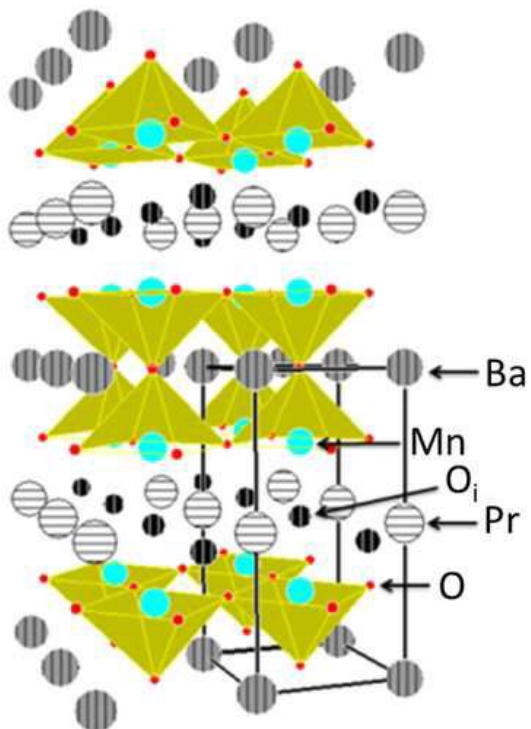
도면1



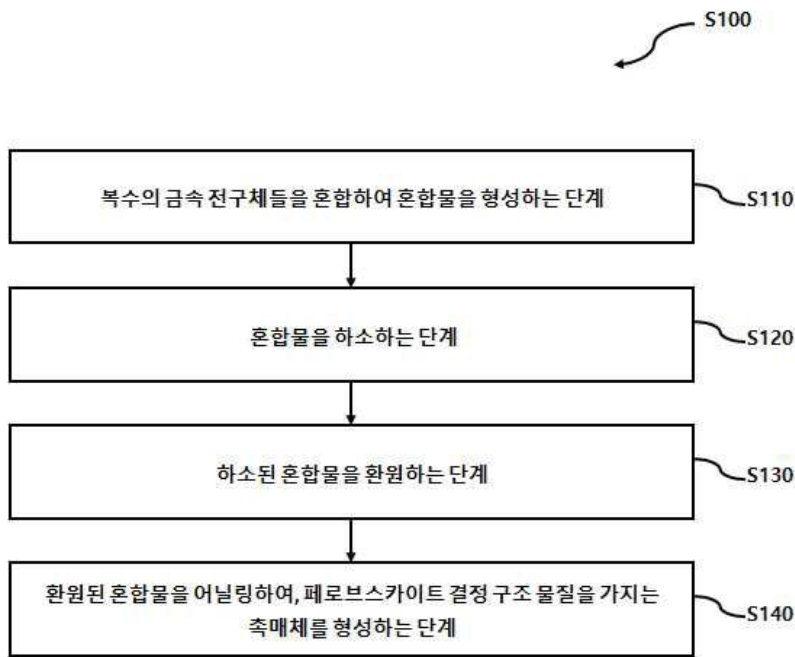
도면2



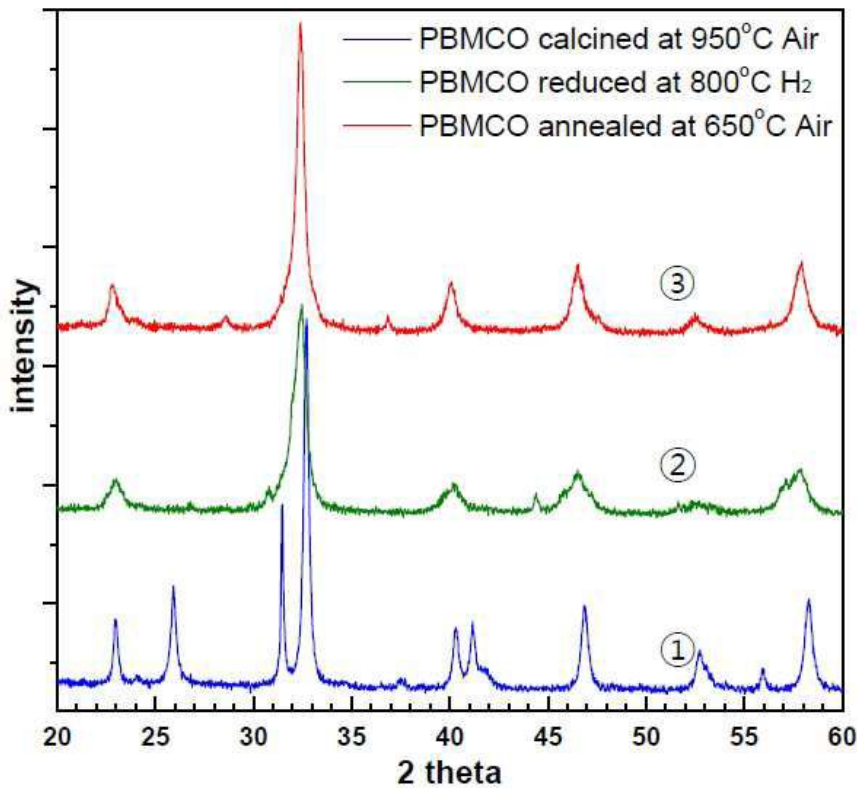
도면3



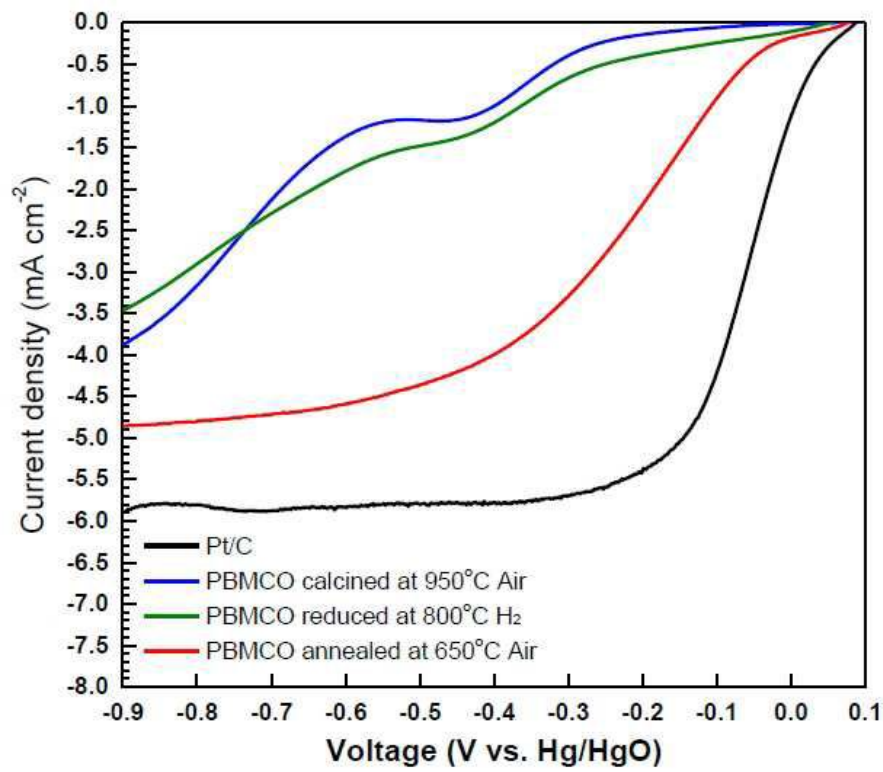
도면4



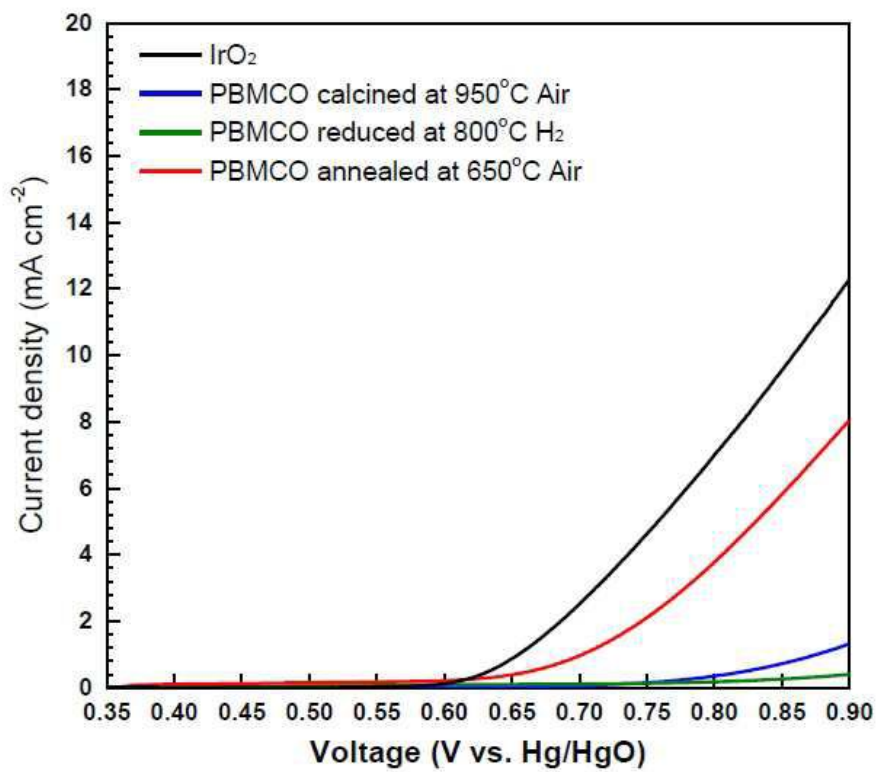
도면5



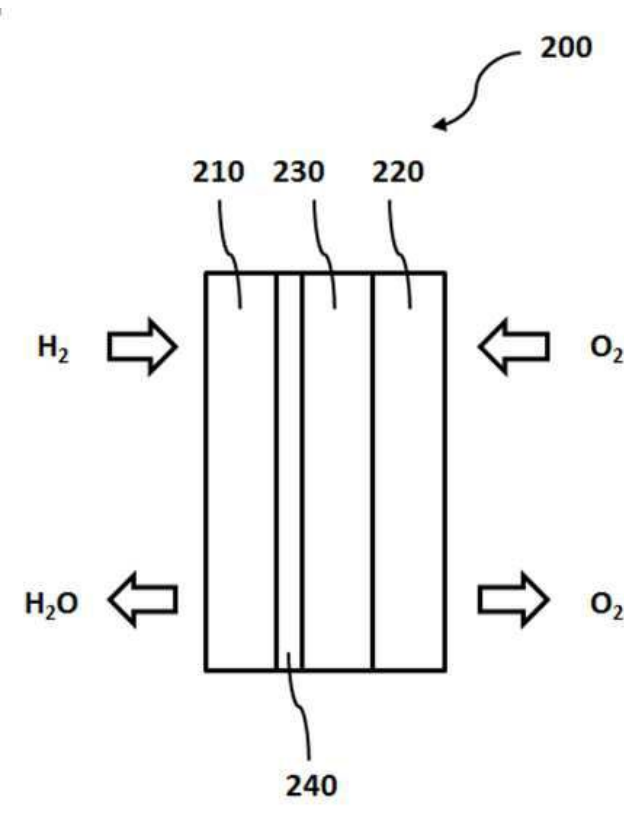
도면6



도면7



도면8



도면9

