



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0021924

(43) 공개일자 2016년02월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/90 (2006.01) H01M 8/02 (2016.01)

H01M 8/12 (2016.01)

(21) 출원번호 10-2014-0106826

(22) 출원일자 2014년08월18일

심사청구일자 2014년08월18일

(71) 출원인

울산과학기술원 산학협력단

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

동의대학교 산학협력단

부산광역시 부산진구 업광로 176(가야동)

(72) 발명자

김건태

대구광역시 달서구 장기동 장기초록나라 813-1

(13/5)

최시혁

부산 연제구 과정로237번길 91-10

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

전용준

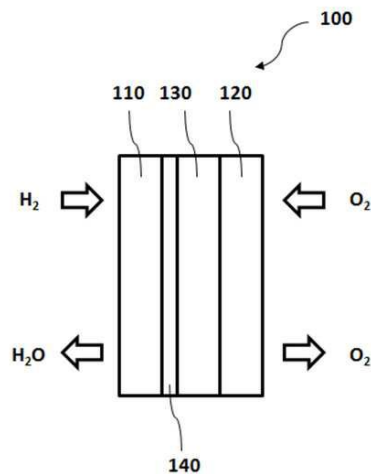
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재의 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 열적 화학적 안정성이 우수하고 전기 전도도가 높은 애노드 소재를 제공한다. 본 발명의 일실시예에 따른 애노드 소재는 $RE_{1-x}E'_xTi_2O_{5+\delta}$ 의 화합물을 포함한다. 상기 R은 희토류족 또는 란타넘족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E 및 E'는 알칼리토 금속족에서 선택된 서로 다른 원소들을 포함하고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 1 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

박선헌

울산 울주군 범서읍 점촌1길 14-5, 3동 301호 (센
텀빌)

신지영

부산 남구 분포로 111, 139동 1701호 (용호동, 엘
지메트로시티아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415121419

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 일반사업

연구과제명 제어
고효율 장기안정성을 위한 고체 산화물 연료전지용 신개념 나노 전극 재료 개발 및 공정

기 여 율 1/1

주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

연구기간 2013.01.01 ~ 2013.12.31

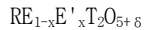
명세서

청구범위

청구항 1

하기의 화학식 1의 화합물을 포함하는, 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재:

<화학식 1>



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

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 R은, 이트륨(Y), 스칸듐(Sc), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 터븀(Tb), 에르븀(Er), 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 E 및 상기 E'는, 바륨(Ba), 칼슘(Ca), 또는 스트론튬(Sr)을 포함하는, 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 E'는 상기 화학식 1의 화합물에서 상기 E의 위치를 차지하도록 상기 E를 치환하는, 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 T는, 망간(Mn)을 포함하는, 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

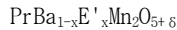
상기 화학식 1의 $\text{RE}_{1-x}\text{E}'_x\text{T}_2\text{O}_{5+\delta}$ 화합물은 이중층 페로브스카이트 구조를 가지는, 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1의 $\text{RE}_{1-x}\text{E}'_x\text{T}_2\text{O}_{5+\delta}$ 화합물은 하기의 화학식 2의 화합물을 포함하는, 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재:

<화학식 2>



상기 화학식 2에서, 상기 E'는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 1 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 8

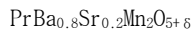
청구항 7에 있어서,

상기 화학식 2의 $\text{PrBa}_{1-x}\text{E}'_x\text{Mn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 화합물은 $\text{PrBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 의 화합물 또는 $\text{PrBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 의 화합물을 포함하는, 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재.

청구항 9

하기의 화학식 3의 화합물을 포함하는, 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재:

<화학식 3>

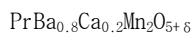


상기 화학식 3에서, 상기 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 3의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 10

하기의 화학식 4의 화합물을 포함하는, 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재:

<화학식 4>

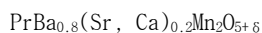


상기 화학식 4에서, 상기 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 4의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 11

하기의 화학식 5의 화합물을 포함하는, 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재:

<화학식 5>



상기 화학식 5에서, 상기 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 5의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 12

청구항 1 내지 청구항 11 중 어느 한 항의 애노드 소재를 포함하여 이루어진 애노드;

상기 애노드를 마주보고 배치되는 캐소드; 및

상기 애노드와 캐소드 사이에 배치되는 전해질을 포함하는 고체 산화물 연료전지.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

상기 전해질은 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(ScSZ), 사마리아 도핑된 세리아(SDC), 가돌리니아 도핑된 세리아(GDC), 란타넘 갈레이트, 스트론튬 또는 마그네슘이 도핑된 란타넘 갈레이트(lanthanum gallate) 및 이들의 혼합물 중 적어도 어느 하나를 포함하는, 고체 산화물 연료전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고체 산화물 연료전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 본 발명은 페로브스카이트 관련 구조를 갖는 산화물을 애노드로 하는 고체 산화물 연료전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고체 산화물 연료전지(solid oxide fuel cell: SOFC)는 연료 가스의 화학적 에너지를 전기적 에너지로 직접 변환시키는 고효율의 환경친화적인 전기화학적 발전 기술이다. SOFC는 모든 구성요소가 고체로 이루어져 있기 때문에 다른 연료전지에 비해 구조가 간단하고, 소재가 상대적으로 저렴하며, 전해질의 손실 및 보충과 부식의 문제가 없다. 고체 산화물 연료전지는 상대적으로 불순물 함량이 높은 연료도 사용할 수 있고, 복합 발전 능력(hybrid power generation capability), 높은 효율 등과 같은 많은 장점을 지니고 있다. 게다가 연료를 수소로 개질할 필요 없이 탄화수소계 연료를 직접 사용할 수 있어 연료전지 시스템의 단순화와 제작비용 감소로 이어질 수 있다.

[0003] SOFC는 수소 또는 탄화수소와 같은 연료가 산화되는 애노드(anode 또는 연료극, 음극), 산소 기체가 산소 이온(O^{2-})으로 환원되는 캐소드(cathode 또는 공기극, 양극) 및 산소 이온이 전도되는 산소 이온 전도성 고체 전해질을 포함하며, 사용되는 소재의 종류에 따라 특별한 물성이 요구된다.

[0004] 애노드 전극으로서, 니켈계 물질을 주로 사용하고 있다. 니켈은 매우 우수한 변환 촉매이며 전기 화학적 촉매(electro-catalyst)로서 우수한 전자 전도성을 나타내어 수소의 전기화학적 산화에 도움을 주는 등 장점이 있다. 현재 주로 사용되고 있는 니켈-서멧(cermet)은 가격이 저렴하고 고온의 환원 분위기에서 안정한 장점이 있다. Ni-YSZ는 열팽창 계수가 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria-stabilized zirconia, YSZ)와 비슷하며 Ni-YSZ 계면에서 전하 이동 저항이 낮은 여러 장점으로 인해 가장 널리 연구되고 있다.

[0005] 반면, 니켈-서멧은 탄화수소 계열 연료에 포함된 탄소(C)와 황(S)에 대해 저항성이 낮은 한계가 있다. 건조한 연료 가스에 수증기를 공급하지 않고, 충분히 높은 전류밀도의 인가 없이 탄화 수소와 일산화탄소를 직접 산화시키면, 니켈이 탄소-탄소 결합을 형성하는 촉매 특성을 가지기 때문에 탄소 증착(carbon deposition)에 의하여 애노드 재료가 급격히 파괴되는 문제점이 있다. 니켈은 수소의 전기화학적 산화에 대해 뛰어난 전기 화학적 촉매이지만 천연 가스 또는 탄화 수소가 직접적으로 연료로 사용되는 경우에는 탄소 증착에 의해 활동도가 저하되며, 니켈 입자에 탄소가 증착되면 활성화 분극(activation polarization)이 매우 높아지게 되어 애노드 성능이 저하되는 문제점이 있다. 또한, 수소 환경에서 구조 상이 안정해야 되며, 동시에 일정 값 이상의 전기 전도도를 유지하는 것이 매우 중요하다. 이러한 수소 환경에서 장기간 사용시 애노드의 성능 저하가 발생할 우려가 있으므로, 열적 화학적 안정성이 우수하고 전기 전도도가 높은 애노드 물질이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본등록특허번호 제422203호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 기술적 과제는 열적 화학적 안정성이 우수하고 전기 전도도가 높은 애노드 소재를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 기술적 과제는 상기 애노드 소재로 구성된 애노드를 포함하는 고체 산화물 연료전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재는, 하기의 화학식 1의 화합물을 포함한다.

- [0010] <화학식 1>
- [0011] $RE_{1-x}E'_xT_2O_{5+\delta}$
- [0012] 상기 화학식 1에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E 및 E'는 알칼리토 금속족에서 선택된 서로 다른 원소들을 포함하고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 1 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0013] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 R은, 이트륨(Y), 스칸듐(Sc), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 터븀(Tb), 에르븀(Er), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 E 및 상기 E'는, 바륨(Ba), 칼슘(Ca), 또는 스트론튬(Sr)을 포함할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 E'는 상기 화학식 1의 화합물에서 상기 E의 위치를 차지하도록 상기 E를 치환할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 T는, 망간(Mn)을 포함할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 화학식 1의 $RE_{1-x}E'_xT_2O_{5+\delta}$ 화합물은 이중층 페로브스카이트 구조를 가질 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 화학식 1의 $RE_{1-x}E'_xT_2O_{5+\delta}$ 화합물은 하기의 화학식 2의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0019] <화학식 2>
- [0020] $PrBa_{1-x}E'_xMn_2O_{5+\delta}$
- [0021] 상기 화학식 2에서, 상기 E'는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 1 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0022] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 화학식 2의 $PrBa_{1-x}E'_xMn_2O_{5+\delta}$ 화합물은 $PrBa_{1-x}Sr_xMn_2O_{5+\delta}$ 의 화합물 또는 $PrBa_{1-x}Ca_xMn_2O_{5+\delta}$ 의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0023] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재는, 하기의 화학식 3의 화합물을 포함한다.
- [0024] <화학식 3>
- [0025] $PrBa_{0.8}Sr_{0.2}Mn_2O_{5+\delta}$
- [0026] 상기 화학식 3에서, 상기 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 3의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0027] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재는, 하기의 화학식 4의 화합물을 포함한다.
- [0028] <화학식 4>
- [0029] $PrBa_{0.8}Ca_{0.2}Mn_2O_{5+\delta}$
- [0030] 상기 화학식 4에서, 상기 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 4의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0031] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재는, 하기의 화학식 5의 화합물을 포함한다.

- [0032] <화학식 5>
- [0033] $\text{PrBa}_{0.8}(\text{Sr}, \text{Ca})_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_{5+6}$
- [0034] 상기 화학식 5에서, 상기 0는 산소이고, 상기 6는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 5의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0035] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 고체 산화물 연료전지는, 상술한 애노드 소재를 포함하여 이루어진 애노드; 상기 애노드를 마주보고 배치되는 캐소드; 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 배치되는 전해질을 포함한다.
- [0036] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 전해질은 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(ScSZ), 사마리아 도핑된 세리아(SDC), 가돌리니아 도핑된 세리아(GDC), 란타넘 갈레이트 및 이들의 혼합물 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0037] 본 발명의 기술적 사상에 따른 애노드 소재는 새로운 이중층 페로브스카이트 구조를 가지는 화합물을 포함한다.
- [0038] 본 발명의 실시예는, 고온, 특히 800℃에서의 전기 전도도가 매우 높게 나타났고, 최대전력밀도도 높게 나타났다. 또한, 고온에서의 우수한 열적 화학적 안정성을 제공할 수 있다.
- [0039] 또한, 종래 기술에 따라 니켈을 애노드 물질로 사용하며 탄화 수소계를 연료로 사용하였을 경우에는, 연료에 포함된 탄소(C)와 황(S)에 대해 저항성이 낮은 한계가 있다. 그러나, 본 발명의 기술적 사상에 따른 PBSMO, PBCMO는 상기 니켈의 탄소 증착과 같은 문제점을 해결할 수 있다.
- [0040] 상술한 본 발명의 효과들은 예시적으로 기재되었고, 이러한 효과들에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

- [0041] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 고체산화물 연료전지를 개략적으로 도시하는 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 애노드 소재를 구성하는 이중층 페로브스카이트 구조를 도시하는 개략도이다.
- 도 3은 본 발명의 제1 실시예에 따라 제조된 PBSMO의 애노드의 전기 전도도를 5% H₂ 에서 측정한 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 제1 실시예에 따라 제조된 PBSMO의 애노드에 대하여 수소를 연료로 사용할 때의 온도에 따른 임피던스의 주파수 스펙트럼을 나타내는 니퀴스트 플롯을 도시하는 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 제1 실시예에 따라 제조된 PBSMO의 애노드를 포함하는 고체 산화물 연료전지에 대하여 수소를 연료로 사용할 때의 온도에 따른 연료 전지의 I-V 분극 곡선 및 최대 전력 밀도를 도시한 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 제2 실시예에 따라 제조된 PBCMO의 애노드의 전기 전도도를 5% H₂ 에서 측정한 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 제2 실시예에 따라 제조된 PBCMO의 애노드에 대하여 수소를 연료로 사용할 때의 온도에 따른 임피던스의 주파수 스펙트럼을 나타내는 니퀴스트 플롯을 도시하는 그래프이다.
- 도 8은 본 발명의 제2 실시예에 따라 제조된 PBCMO의 애노드를 포함하는 고체 산화물 연료전지에 대하여 수소를 연료로 사용할 때의 온도에 따른 연료 전지의 I-V 분극 곡선 및 최대 전력 밀도를 도시한 그래프이다.
- 도 9는 본 발명의 제2 실시예에 따라 제조된 PBCMO의 애노드에 대하여 프로판을 연료로 사용할 때의 온도에 따른 임피던스의 주파수 스펙트럼을 나타내는 니퀴스트 플롯을 도시하는 그래프이다.
- 도 10은 본 발명의 제2 실시예에 따라 제조된 PBCMO의 애노드를 포함하는 고체 산화물 연료전지에 대하여 프로판을 연료로 사용할 때의 온도에 따른 연료 전지의 I-V 분극 곡선 및 최대 전력 밀도를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0042] 이하 본 발명에 대하여 더 상세하게 설명한다. 이하 본 명세서 및 청구 범위에 사용된 용어나 단어를 해석하는

데 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.

[0043] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 고체산화물 연료전지(100)를 개략적으로 도시하는 도면이다.

[0044] 도 1을 참조하면, 고체산화물 연료전지(100)는 애노드(110), 애노드(110)를 마주보고 배치되는 캐소드(120), 및 애노드(110)와 캐소드(120) 사이에 배치되는 산소 이온 전도성 고체 산화물인 전해질(electrolyte)(130)을 포함한다. 선택적으로(optionally), 애노드(110)와 전해질(130) 사이에 배치되는 버퍼층(140)을 더 포함할 수 있다.

[0045] 고체산화물 연료전지(100)의 전기화학반응은 하기 반응식에 나타난 바와 같이, 캐소드(120)의 산소가스 O_2 가 산소이온 O^{2-} 으로 변하는 양극반응과 애노드(110)의 연료(H_2 또는 탄화수소)와 전해질을 통해 이동해 온 산소이온이 반응하는 음극반응으로 이루어진다.

[0046] <반응식>

[0047] 양극반응: $1/2 O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

[0048] 음극반응: $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$

[0049] 고체산화물 연료전지(100)의 캐소드(120)에서는 전극표면에 흡착된 산소가 해리 및 표면 확산을 거쳐 전해질(130), 캐소드(120), 기공(미도시)이 만나는 삼상계면(triple phase boundary)으로 이동하여 전자를 얻어 산소이온으로 되고 생성된 산소이온은 전해질(130)을 통해 연료극인 애노드(110)로 이동하게 된다.

[0050] 고체산화물 연료전지(100)의 애노드(110)에서는 이동한 산소이온이 연료 내에 포함된 수소와 결합하여 물을 생성한다. 이때 수소는 전자를 배출하여 수소 이온(H^+)으로 변화하여 상기 산소이온과 결합한다. 배출된 전자는 배선(미도시)를 통하여 캐소드(120)로 이동하여 산소를 산소 이온으로 변화시킨다. 이러한 전자 이동을 통하여, 고체산화물 연료전지(100)는 전지 기능을 수행할 수 있다.

[0051] 본 발명의 기술적 사상은 고체산화물 연료전지(100)의 애노드(110)를 구성하는 소재에 관한 것이다. 애노드(110)를 구성하는 소재에 대하여는 하기에 상세하게 설명하기로 한다.

[0052] 캐소드(120)는 특별히 제한되지 않으며 공지의 캐소드를 사용할 수 있다. 캐소드(120)는, 예를 들어 LaSrFe-YSZ를 포함할 수 있고, 예를 들어 $La_{0.8}Sr_{0.2}Fe$ -YSZ를 포함할 수 있다. 캐소드(120)는, 예를 들어 NBSCF50-GDC($NdBa_{0.5}Sr_{0.8}Co_{1.8}Fe_{0.8}O_{5+\delta}-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$)를 포함할 수 있다.

[0053] 전해질(130)은 본 기술 분야에서 일반적으로 사용할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 전해질(130)은, 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(ScSZ) 등의 안정화 지르코니아계; 사마리아 도핑된 세리아(SDC), 가돌리니아 도핑된 세리아(GDC) 등과 같은 희토류 원소가 첨가된 세리아계; 기타 LSGM ((La, Sr)(Ga, Mg) O_3)계; 등을 포함할 수 있다. 또한, 전해질(130)은, 스트론튬 또는 마그네슘이 도핑된 란타넘 갈레이트(lanthanum gallate) 등을 포함할 수 있다. 예를 들어, 전해질(130)은, $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ 를 포함할 수 있다.

[0054] 버퍼층(140)은 애노드(110)와 전해질(130) 사이에 위치하여 원활한 접촉을 제공하는 기능을 수행할 수 있다. 버퍼층(140)은, 예를 들어 애노드(110)와 전해질(130)과의 결정 격자 뒤틀림을 완화하는 기능을 수행할 수 있다. 버퍼층(140)은, 예를 들어 LDC($La_{0.4}Ce_{0.6}O_{2-\delta}$)를 포함할 수 있다. 버퍼층(140)은 선택적인 구성요소로서 생략될 수 있다.

[0055] 고체산화물 연료전지(100)는 해당 기술 분야에서 각종 문헌에 공지되어 있는 통상적인 방법을 이용하여 제조할 수 있으므로, 여기서는 그에 대한 상세한 설명은 생략하기로 한다. 또한, 고체산화물 연료전지(100)는 원통형(tubular) 스택, 평관형(flat tubular) 스택, 평판형(planar type) 스택 등 다양한 구조에 적용될 수 있다.

[0056] 고체산화물 연료전지(100)는 단위 전지의 스택(stack) 형태일 수 있다. 예를 들어, 애노드(110), 캐소드(120), 및 전해질(130)로 구성되는 단위 전지(MEA, Membrane and Electrode Assembly)가 직렬로 적층되고 상기 단위

전지들 사이에 이들을 전기적으로 연결하는 분리판(separator)가 개재되어 단위 전지의 스택(stack)이 얻어질 수 있다.

[0057] 이하에서는, 애노드(110)에 대하여 상세하게 설명하기로 한다.

[0058] 본 발명의 기술적 사상에 따른 애노드(110)는 이중층 페로브스카이트(double perovskite) 결정 구조를 갖는 것이다.

[0059] 단일 페로브스카이트(simple perovskite)구조는 ABO_3 의 화학식을 가질 수 있다. 상기 단일 페로브스카이트 구조는, 큐빅 격자(cubic lattice)의 코너 위치인 A-자리(A-site)에는 이온반경이 상대적으로 큰 원소들이 위치할 수 있고, 산소 이온에 의해 12 배위수(CN, Coordination number)를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 A-자리에는 희토류 원소, 알칼라인 희토류 원소, 알칼라인 원소들이 위치할 수 있다. 상기 큐빅 격자의 체심(body center) 위치인 B-자리(B-site)에는 이온반경이 상대적으로 작은 원소들이 위치할 수 있고, 산소 이온에 의해 6 배위수를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 B-자리에는 코발트(Co), 철(Fe) 등과 전이금속이 위치할 수 있다. 상기 큐빅 격자의 각 면심(face center)에는 산소이온이 위치할 수 있다. 이러한 단일 페로브스카이트 구조는 일반적으로 A-자리(site)에 다른 물질이 치환될 경우 구조적인 변위가 발생할 수 있고, 주로 B-자리(site)에 위치한 원소를 중심으로 이의 최인접 산소이온(6개)으로 이루어지는 BO_6 의 8면체에서 구조적인 변이가 발생할 수 있다.

[0060] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 애노드 소재를 구성하는 이중층 페로브스카이트 구조를 도시하는 개략도이다.

[0061] 도 2를 참조하면, 이중층 페로브스카이트 구조는 A-자리(site)에 두 원소 이상이 규칙적으로 배열된 결정 격자 구조로서, $AA'B_2O_{5+\delta}$ 의 화학식을 가질 수 있다. 구체적으로, 이중층 페로브스카이트 구조를 가지는 란타늄 화합물은 기본적으로 $[BO_2]-[AO]-[BO_2]-[A'O]$ 의 적층 순열이 c축을 따라 반복될 수 있다. 예를 들어, 상기 B는 망간(Mn)이고, 상기 A는 이트륨(Y) 또는 프라세오디뮴(Pr) 등을 포함하는 란타늄일 수 있고, 상기 A'는 바륨(Ba)일 수 있다.

[0062] 수소 분위기에서 환원을 시키면 상기 애노드 소재는 페로브스카이트(simple perovskite)구조에서 이중층 페로브스카이트 구조(double perovskite)로 변화게 된다. 이런 이중층 페로브스카이트 구조가 되면 산소 이온의 움직임이 빨라지고 열적 및 화학적 안정성이 향상될 수 있다. 또한 종래의 애노드에 비하여 수소 분위기에서의 전기 전도성이 높고 열적 화학적 안정성을 가지고 우수한 성능을 나타내는 애노드를 구현할 수 있다.

[0063] 본 발명의 일 구현예에 따른 애노드는 하기의 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다.

[0064] <화학식 1>

[0065] $RE_{1-x}E'_xT_2O_{5+\delta}$

[0066] 상기 화학식 1에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 E 및 E'는 알칼리토 금속족에서 선택된 서로 다른 원소들을 포함할 수 있고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 1 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0067] 상기 R은 희토류족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 이트륨(Y), 스칸듐(Sc), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0068] 또한, 상기 R은 란타늄에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유토프(Eu), 터븀(Tb), 에르븀(Er), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0069] 상기 E 및 E'는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 바륨(Ba), 칼슘(Ca), 또는 스트론튬(Sr)을 포함할 수 있다. 상기 E'는, 상기 화학식 1의 화합물에서, 상기 E의 위치를 차지하도록 상기 E를 치환하는 원소일 수 있고, 이러한 치환에 의하여 상기 애노드의 열적 안정성 및 화학적 안정성을 증가시킬 수 있다.

- [0070] 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 망간(Mn)을 포함할 수 있다.
- [0071] 상기 O는 산소이다. 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 $\text{QBaMnO}_{5+\delta}$ 의 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.
- [0072] 본 발명의 일 구현예에 따른 애노드는 하기의 화학식 2의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0073] <화학식 2>
- [0074] $\text{PrBa}_{1-x}\text{E}'_x\text{Mn}_2\text{O}_{5+\delta}$
- [0075] 상기 화학식 2에서, 상기 E'는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 칼슘(Ca), 또는 스트론튬(Sr)을 포함할 수 있다. 상기 O는 산소이고, 상기 x는 0 초과 1 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0076] 상기 화학식 2의 화합물은, $\text{PrBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 의 화합물 또는 $\text{PrBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0077] 본 발명의 일 구현예에 따른 애노드는 하기의 화학식 3의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0078] <화학식 3>
- [0079] $\text{PrBa}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_{5+\delta}$
- [0080] 상기 화학식 3에서, 상기 O는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 3의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0081] 본 발명의 일 구현예에 따른 애노드는 하기의 화학식 4의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0082] <화학식 4>
- [0083] $\text{PrBa}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_{5+\delta}$
- [0084] 상기 화학식 4에서, 상기 O는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 4의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0085] 본 발명의 일 구현예에 따른 애노드는 하기의 화학식 5의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0086] <화학식 5>
- [0087] $\text{PrBa}_{0.8}(\text{Sr}, \text{Ca})_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_{5+\delta}$
- [0088] 상기 화학식 5에서, 상기 O는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 5의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다. 상기 (Sr, Ca)은 스트론튬과 칼슘을 함께 포함하고, 화학식 3의 구조에서 스트론튬이 차지하는 위치들의 일부를 칼슘이 대체하여 차지하거나, 화학식 4의 구조에서 칼슘이 차지하는 위치들의 일부를 스트론튬이 대체하여 차지하는 것을 의미한다.
- [0089] 이하에서는, 본 발명의 기술적 사상에 따른 고체 산화물 연료전지용 애노드 소재의 제조 방법을 설명하기로 한다.
- [0090] 상기 애노드 소재의 제조 방법은, 상기 화학식 1의 $\text{RE}_{1-x}\text{E}'_x\text{T}_2\text{O}_{5+\delta}$ 화합물의 조성에 맞도록 계량된 각 금속 전구체를 (예를 들어 용매를 이용하여 습식) 혼합하는 단계, 상기 (습식) 혼합물로부터 고형물을 얻는 단계, 상기

고형물을 공기 중에서 소성하여 소성물을 얻는 단계 및 상기 소성물을 연마하는 단계를 포함한다.

[0091] 상기 금속 전구체는 상기 화학식의 화합물을 얻을 수 있는 화학양론적 비율로 혼합한다. 금속 전구체의 예는 상기 화학식의 상기 애노드 소재를 구성하는 각 성분인 R, E, E', T, 등의 질화물, 산화물, 할로겐화물 등을 사용할 수 있지만 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 애노드를 형성하는 화합물이 화학식 3의 $\text{PrBa}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 화합물이고, 상기 금속 전구체는 Pr, Ba, Ca, Mn, 등의 적어도 하나를 포함하는 질화물, 산화물, 할로겐화물 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 애노드를 형성하는 화합물이 화학식 4의 $\text{PrBa}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 화합물이고, 상기 금속 전구체는 Pr, Ba, Sr, Mn, 등의 적어도 하나를 포함하는 질화물, 산화물, 할로겐화물 등일 수 있다.

[0092] 상기 금속 전구체를 상기 용매와 혼합하는 단계에서는, 물을 용매로서 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 금속 전구체를 용해시킬 수 있는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 부탄올 등의 총 탄소수가 5 이하의 저급 알코올; 질산, 염산, 황산, 구연산 등의 산성 용액; 물; 톨루엔, 벤젠, 아세톤, 디에틸에테르, 에틸렌 글리콜 등의 유기용매; 등을 단독으로 혹은 혼합하여 사용할 수 있다.

[0093] 상기 금속 전구체를 상기 용매와 혼합하는 단계는, 약 100 °C 내지 약 200°C 범위의 온도에서 수행될 수 있고, 각 성분이 충분히 혼합될 수 있도록 교반하여 소정 시간 동안 수행할 수 있다. 상기 혼합 과정과 용매 제거 및 이를 위하여 필요한 첨가제 부가는 예를 들어 페치니법(pechini method) 등으로 잘 알려져 있으니 여기서는 상술하지 않는다.

[0094] 상기 혼합 과정을 거친 후, 자발 연소 과정에 의해 초미세 고형물을 얻을 수 있다. 이어서, 약 400°C 내지 약 950°C의 온도 범위로 약 1 시간 내지 약 5 시간 범위 동안, 예를 들어 약 600°C에서 약 4시간 동안 상기 초미세 고형물을 열 처리(하소, 소결)할 수 있다.

[0095] 필요한 경우 상기 소성 후 제 2의 열 처리(하소, 소결)를 할 수도 있다. 이 제 2 열처리 공정은 공기 중에서 소성하는 공정으로서 약 950°C 내지 약 1500°C 범위의 온도에서 약 1 시간 내지 약 24 시간 범위 동안, 예를 들어 약 950 내지 약 1500°C 범위 의 온도에서 약 12 시간 동안 수행하여 분말상의 결과물을 얻게 된다.

[0096] 이어서, 상기 소성된 결과물은 연마하거나 분쇄하여 일정 크기의 미세 분말상을 얻을 수 있다. 예를 들어, 약 24 시간 동안 아세톤 내에서 볼 밀링 하여 분쇄 및 혼합한다. 다음으로, 혼합된 분말을 금속몰드에 넣고 프레스한 후, 가압된 펠렛(Pellet)을 대기 중에서 소결하여 애노드 소재를 제조할 수 있다. 소결은 약 950°C 내지 약 1500°C 범위의 온도로 약 12 시간 내지 약 24 시간 범위 동안, 예를 들어 약 950 내지 약 1500°C 범위의 온도에서 약 24 시간 동안 수행할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 소성된 결과물은 연마하거나 분쇄하여 일정 크기의 미세 분말상을 얻을 수 있다.

[0097] 상기 애노드용 조성물로부터 애노드를 제조할 수 있다. 예를 들어 상기 애노드 형성재용 조성물을 기재 상에 코팅한 후 열처리하여 애노드를 형성할 수 있다.

[0098] 상기 애노드의 두께는 통상 고체 산화물 연료전지에서 약 1 μm 내지 약 100 μm 의 범위일 수 있다. 예를 들어, 상기 애노드의 두께는 약 5 μm 내지 약 50 μm 의 범위일 수 있다.

[0099] [제1 실시예]

[0100] 이하에서는, 본 발명을 예시으로써 상세하게 설명하기 위하여 제1 실시예에 대하여 설명하기로 한다. 본 제1 실시예는 애노드 소재에 스트론튬이 포함되는 특징이 있다. 상기 제1 실시예는 본 발명의 범위를 제한하기 위한 의도가 아니다.

[0101] 상기 화학식 1의 $\text{RE}_{1-x}\text{E}'_x\text{T}_2\text{O}_{5+\delta}$ 의 화합물 중에서, $\text{PrBa}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 을 애노드 소재로서 선택하였다. 이하에서는 상기 $\text{PrBa}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 를 "PBSMO"로 지칭하기로 한다.

[0102] 상기 PBSMO를 형성하기 위하여, 해당 금속 전구체들을 에틸렌글리콜, 시트르산, 및 증류수가 혼합된 용매에 용해하였다. 용해 후에는 자발 연소(Self-combustion) 과정을 통해 초미세 고형물을 얻을 수 있다. 상기 초미세 고형물을 600°C에서 4시간 동안 열처리 한 후, 아세톤 내에서 24시간 동안 볼밀(ball mill) 하여 분쇄 및 혼합한 다음, 건조 후, 5 MPa에서 펠렛으로 압축시키고 공기 중에서 24시간 동안 1500°C로 소결하였다. 그리고 이

중층 페로브스카이트 구조를 형성하기 위해 100% H₂ (3% H₂O에 상응함)의 분위기에서 환원된 후 PBSMO 애노드 소재를 형성하였다. 상기 애노드 소재를 분쇄한 후, 유기 바인더(Heraeus V006)과 함께 혼합하여 애노드 슬러리를 합성하였다.

[0103] 전체 단전지(full single cell)는 LSGM 분말을 펠렛으로 압축하고 공기 중에서 5시간 동안 약 1475℃로 소결하고 폴리싱을 통해 300μm 정도의 두께를 치밀한 전해질을 얻었다. 다음으로, PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}-GDC (PBSCF-GDC)를 포함하는 캐소드 슬러리, La_{0.4}Ce_{0.6}O_{2-δ} (LDC)를 포함하는 버퍼층 슬러리, 및 PrBa_{0.8}Sr_{0.2}Mn₂O_{5+δ} (PBSMO)를 포함하는 애노드 슬러리를 전해질 상에 각각 스크린 인쇄한 후, 공기 중에서 약 4 시간 동안 약 950℃로 소결하여 연료전지를 제조하였다.

[0104] 상기와 같이 형성된 애노드, 캐소드, 및 전해질의 두께는 각각 약 50μm, 약 50μm 및 약 300μm이며, 전류 수집을 위해 은 와이어를 은 페이스트를 이용해 캐소드와 애노드에 부착하였다. 또한, PBSMO 애노드에 촉매 효과를 보기 위해 Co-Fe의 촉매를 15 wt% 첨가 하였다.

[0105] 상기 제조 방법에 따라서, PBSMO 애노드, LDC 버퍼층, LSGM 전해질, 및 PBSCF-GDC 캐소드로 구성된 고체 산화물 연료전지를 제작하였다.

[0106] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 PBSMO의 애노드의 전기 전도도를 5% H₂ 에서 측정한 그래프이다.

[0107] 상기 전기 전도도는 해당 애노드를 5% H₂ (나머지는 N₂) 분위기에서 4 단자 직류 배치 (four terminal DC arrangement) 하여 측정하였다. 상기 4 개의 단자의 프로브(Probe)로는 은 전선을 이용하였다. 전류와 전압은 약 100 ℃ 내지 약 900℃의 측정 구간에서 약 50℃ 간격으로 BioLogic 사의 일정 전위 장치(Potentiaostat)를 사용하여 측정하였다.

[0108] 도 3을 참조하면, 본 발명의 제1 실시예에 따른 PBSMO의 애노드의 전기 전도도는 온도가 증가함에 따라(즉, 왼쪽으로 이동함) 증가되는 경향을 나타냈다. 측정된 PBSMO의 애노드의 전기 전도도는 750℃에서 2.14 s/cm 이었다. 비교예로서, La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{5+δ} 를 이용하여 형성한 애노드의 측정된 전기 전도도는 750℃에서 0.54 s/cm, 850℃에서 1.5 s/cm 이었다. 따라서, 본 발명의 제1 실시예에 따른 PBSMO의 애노드의 전기 전도도가 비교예에 비하여 높게 나타났다.

[0109] 도 4는 본 발명의 제1 실시예에 따라 제조된 PBSMO의 애노드에 대하여 수소를 연료로 사용할 때의 온도에 따른 임피던스의 주파수 스펙트럼을 나타내는 니퀴스트 플롯을 도시하는 그래프이다.

[0110] 도 4를 참조하면, 단위셀의 온도에 따른 옴릭 비저항(ohmic resistance), 비옴릭 비저항(non-ohmic resistance), 및 전체 비저항을 계산할 수 있고, 상기 저항값들로부터 전력 밀도를 도출할 수 있다. 예를 들어, x-축을 기준으로 좌측에서 우측으로 갈수록 저주파수에 해당하며, 고주파수의 x 절편 값이 옴릭 비저항(R_{ohm})이고, 저주파수쪽의 x 절편 값이 옴릭 비저항과 전체 비저항(R_p) 값의 합에 해당된다. 단위 면적에 대한 비저항값(R)은 전체 비저항을 전체 면적(도 4에서는 0.36 cm²)으로 나눈 값으로 도출할 수 있다. 이어서, 하나의 단위셀의 전력 밀도는 "P = VI = I²R" 식으로부터 구할 수 있으며, 단위 면적당 전력밀도는 상기 전력 밀도를 전체 면적으로 나누어서 구할 수 있다. 이러한 방식으로 하기의 도 5의 그래프에 나타난 전력 밀도를 구할 수 있다.

[0111] 도 5는 본 발명의 제1 실시예에 따라 제조된 PBSMO의 애노드를 포함하는 고체 산화물 연료전지에 대하여 수소를 연료로 사용할 때의 온도에 따른 연료 전지의 I-V 분극 곡선 및 최대 전력 밀도를 도시한 그래프이다.

[0112] 도 5에서, 솔리드 심볼들은 전류 밀도에 따른 전압을 나타내고, 오픈 심볼들은 전류 밀도에 따른 전력 밀도를 나타낸다.

[0113] 도 5의 I-V 분극 곡선은 BioLogic사의 일정 전위 장치를 이용하여 700℃ 내지 800℃에서 측정하였다. 구체적으로, I-V 분극 곡선은 700℃ 내지 800℃에서 가습 수소 기체(3% 수분)를 연료로, 정지 상태인 주위 공기를 산화제로 사용하였다. 참고로, 도 5의 그래프는, Co-Fe (15 wt%) 촉매를 첨가한 경우이다.

[0114] 표 1은 도 5로부터 도출한 온도에 따른 최대 전력밀도(W/cm²)를 나타내는 표이다.

표 1

온도	700℃	750℃	800℃
최대전력밀도	0.443	0.646	1.014

표 1을 참조하면, 본 발명의 제1 실시예에 따른 PBSMO의 애노드를 포함하는 고체 산화물 연료전지의 최대전력밀도는 800℃에서 1.014 W/cm²로 나타났다.

반면, 비교예로서, 애노드를 SrTi_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-δ}-GDC로 구성하는 경우에는 800℃에서 최대전력밀도가 0.339 W/cm²로 나타났고, 애노드를 Sr₂MgMoO_{6-δ}로 구성하는 경우에는 800℃에서 최대전력밀도가 0.838 W/cm²로 나타났고, 애노드를 Sr₂MnMoO_{6-δ}로 구성하는 경우에는 800℃에서 최대전력밀도가 0.650 W/cm²로 나타났고, 애노드를 Pr_{0.8}Sr_{1.2}(Co, Fe)_{0.8}Nb_{0.2}O_{4+δ}로 구성하는 경우에는 800℃에서 최대전력밀도가 0.900 W/cm²로 나타났다.

따라서, 본 발명의 제1 실시예에 따른 PBSMO의 애노드를 포함하는 고체 산화물 연료전지의 최대전력밀도가 비교예들에 비하여 가장 높게 나타났다.

[제2 실시예]

이하에서는, 본 발명을 예시로써 상세하게 설명하기 위하여 제2 실시예에 대하여 설명하기로 한다. 본 제2 실시예는 애노드 소재에 상술한 제1 실시예의 스트론튬을 대신하여 칼슘이 포함되는 상이점이 있다. 상기 제2 실시예는 본 발명의 범위를 제한하기 위한 의도가 아니다.

상기 화학식 1의 RE_{1-x}E'_xT₂O_{5+δ}의 화합물 중에서, PrBa_{0.8}Ca_{0.2}Mn₂O_{5+δ}을 애노드 소재로서 선택하였다. 이하에서는 상기 PrBa_{0.8}Ca_{0.2}Mn₂O_{5+δ}를 "PBCMO"로 지칭하기로 한다.

상기 PBCMO를 형성하기 위하여, 해당 금속 전구체들을 에틸렌글리콜, 시트르산, 및 증류수가 혼합된 용매에 용해하였다. 용해 후에는 자발 연소(Self-combustion) 과정을 통해 초미세 고형물을 얻을 수 있다. 상기 초미세 고형물을 600℃에서 4시간 동안 열처리 한 후, 아세톤 내에서 24시간 동안 볼밀(ball mill) 하여 분쇄 및 혼합한 다음, 건조 후, 5 MPa에서 펠렛으로 압축시키고 공기 중에서 24시간 동안 1500℃로 소결하였다. 그리고 이중층 페로브스카이트 구조를 형성하기 위해 100% H₂ (3% H₂O에 상응함)의 분위기에서 환원된 후 PBCMO 애노드 소재를 형성하였다. 상기 애노드 소재를 분쇄한 후, 유기 바인더(Heraeus V006)과 함께 혼합하여 애노드 슬러리를 합성하였다.

전체 단전지(full single cell)는 LSGM 분말을 펠렛으로 압축하고 공기 중에서 5시간 동안 약 1475℃로 소결하고 폴리싱을 통해 250μm 정도의 두께를 치밀한 전해질을 얻었다. 다음으로, PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}-GDC (PBSCF-GDC)를 포함하는 캐소드 슬러리, La_{0.4}Ce_{0.6}O_{2-δ} (LDC)를 포함하는 버퍼층 슬러리, 및 PrBa_{0.8}Ca_{0.2}Mn₂O_{5+δ} (PBCMO)를 포함하는 애노드 슬러리를 전해질 상에 각각 스크린 인쇄한 후, 공기 중에서 약 4 시간 동안 약 950℃로 소결하여 연료전지를 제조하였다.

상기와 같이 형성된 애노드, 캐소드, 및 전해질의 두께는 각각 약 20μm, 약 20μm 및 약 250μm이며, 전류 수집을 위해 은 와이어를 은 페이스트를 이용해 캐소드와 애노드에 부착하였다. 또한, PBCMO 애노드에 촉매 효과를 보기 위해 Co-Fe의 촉매를 15 wt% 첨가 하였다.

상기 제조 방법에 따라서, PBCMO 애노드, LDC 버퍼층, LSGM 전해질, 및 PBSCF-GDC 캐소드로 구성된 고체 산화물 연료전지를 제작하였다.

도 6은 본 발명의 제2 실시예에 따라 제조된 PBCMO의 애노드의 전기 전도도를 5% H₂에서 측정한 그래프이다.

상기 전기 전도도는 해당 애노드를 5% H₂ (나머지는 N₂) 분위기에서 4 단자 직류 배치 (four terminal DC

arrangement) 하여 측정하였다. 상기 4 개의 단자의 프로브(Probe)로는 은 전선을 이용하였다. 전류와 전압은 약 100 ℃ 내지 약 900℃의 측정 구간에서 약 50℃ 간격으로 BioLogic 사의 일정 전위 장치(Potentialostat)를 사용하여 측정하였다.

[0128] 도 6을 참조하면, $\text{PrBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 에서, x의 함량에 따라 전기전도도가 변화됨을 나타냈다. 상기 x가 0인 경우에는(즉, $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$, 밀도 77%), 전기전도도의 범위가 2.456 내지 0.099 (s/cm)로 나타났고, 상기 x가 1인 경우에는(즉, $\text{PrBa}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}_2\text{O}_{5+\delta}$, 밀도 88%), 전기전도도의 범위가 3.878 내지 0.122 (s/cm)로 나타났고, 상기 x가 2인 경우에는(즉, $\text{PrBa}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_{5+\delta}$, 밀도 80%), 전기전도도의 범위가 5.477 내지 0.164 (s/cm)로 나타났고, 상기 x가 3인 경우에는(즉, $\text{PrBa}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_2\text{O}_{5+\delta}$, 밀도 87%), 전기전도도의 범위가 4.309 내지 0.147 (s/cm)로 나타났다. 따라서, x가 2인 경우, 즉, $\text{PrBa}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 가 다른 칼슘 함량 비율에 비하여 가장 높은 전기전도도를 나타냈다.

[0129] 본 발명의 제2 실시예에 따른 PBCMO의 애노드의 전기 전도도는 온도가 증가함에 따라(즉, 왼쪽으로 이동함) 증가되는 경향을 나타냈다. 또한, 측정된 PBCMO의 애노드의 전기 전도도는 750℃에서 4.298 s/cm 이었다. 비교예로서, $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ 를 이용하여 형성한 애노드의 측정된 전기 전도도는 750℃에서 0.54 s/cm, 850℃에서 1.5 s/cm 이었다. 따라서, 본 발명의 제2 실시예에 따른 PBCMO의 애노드의 전기 전도도가 비교예에 비하여 높게 나타났다.

[0130] 도 7은 본 발명의 제2 실시예에 따라 제조된 PBCMO의 애노드에 대하여 수소를 연료로 사용할 때의 온도에 따른 임피던스의 주파수 스펙트럼을 나타내는 니퀴스트 플롯을 도시하는 그래프이다.

[0131] 도 7을 참조하면, 도 4를 참조하여 설명한 바와 같이, 하기의 도 8의 그래프에 나타난 전력 밀도를 구할 수 있다.

[0132] 도 8은 본 발명의 제2 실시예에 따라 제조된 PBCMO의 애노드를 포함하는 고체 산화물 연료전지에 대하여 수소를 연료로 사용할 때의 온도에 따른 연료 전지의 I-V 분극 곡선 및 최대 전력 밀도를 도시한 그래프이다.

[0133] 도 8에서, 솔리드 심볼들은 전류 밀도에 따른 전압을 나타내고, 오픈 심볼들은 전류 밀도에 따른 전력 밀도를 나타낸다.

[0134] 도 8의 I-V 분극 곡선은 BioLogic사의 일정 전위 장치를 이용하여 700℃ 내지 800℃에서 측정하였다. 구체적으로, I-V 분극 곡선은 700℃ 내지 800℃에서 가습 수소 기체(3% 수분)를 연료로, 정지 상태인 주위 공기를 산화제로 사용하였다. 참고로, 도 8의 그래프는, Co-Fe (15 wt%) 촉매를 첨가한 경우이다.

[0135] 표 2은 도 8로부터 도출한 온도에 따른 최대 전력밀도(W/cm^2)를 나타내는 표이다.

표 2

온도	700℃	750℃	800℃
최대전력밀도	0.897	1.258	1.907

[0137] 표 2를 참조하면, 본 발명의 제2 실시예에 따른 PBCMO의 애노드를 포함하는 고체 산화물 연료전지의 최대전력밀도는 800℃에서 $1.907 \text{ W}/\text{cm}^2$ 로 나타났다. 반면, 비교예로서, 애노드를 $\text{SrTi}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ -GDC로 구성하는 경우에는 800℃에서 최대전력밀도가 $0.339 \text{ W}/\text{cm}^2$ 로 나타났고, 애노드를 $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ 로 구성하는 경우에는 800℃에서 최대 전력밀도가 $0.838 \text{ W}/\text{cm}^2$ 로 나타났고, 애노드를 $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}(\text{Co}, \text{Fe})_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ 로 구성하는 경우에는 800℃에서 최대 전력밀도가 $0.900 \text{ W}/\text{cm}^2$ 로 나타났다. 따라서, 본 발명의 제2 실시예에 따른 PBCMO의 애노드를 포함하는 고체 산화물 연료전지의 최대전력밀도가 비교예들에 비하여 가장 높게 나타났다.

[0138] 도 9는 본 발명의 제2 실시예에 따라 제조된 PBCMO의 애노드에 대하여 프로판을 연료로 사용할 때의 온도에 따른 임피던스의 주파수 스펙트럼을 나타내는 니퀴스트 플롯을 도시하는 그래프이다.

[0139] 도 9를 참조하면, 도 4를 참조하여 설명한 바와 같이, 하기의 도 10의 그래프에 나타난 전력 밀도를 구할 수 있다.

다.

[0140] 도 10은 본 발명의 제2 실시예에 따라 제조된 PBCMO의 애노드를 포함하는 고체 산화물 연료전지에 대하여 프로판을 연료로 사용할 때의 온도에 따른 연료 전지의 I-V 분극 곡선 및 최대 전력 밀도를 도시한 그래프이다.

[0141] 도 10에서, 솔리드 심볼들은 전류 밀도에 따른 전압을 나타내고, 오픈 심볼들은 전류 밀도에 따른 전력 밀도를 나타낸다.

[0142] 도 10의 I-V 분극 곡선은 BioLogic사의 일정 전위 장치를 이용하여 700℃ 내지 800℃에서 측정하였다. 구체적으로, I-V 분극 곡선은 700℃ 내지 800℃에서 가습 프로판 기체(3% 수분)를 연료로, 정지 상태인 주위 공기를 산화제로 사용하였다. 참고로, 도 10의 그래프는, Co-Fe (15 wt%) 촉매를 첨가한 경우이다.

[0143] 표 3은 도 10로부터 도출한 온도에 따른 최대 전력밀도(W/cm²)를 나타내는 표이다.

표 3

온도	700℃	750℃	800℃
최대전력밀도	0.120	0.369	0.970

[0145] 표 3을 참조하면, 본 발명의 제2 실시예에 따른 PBCMO의 애노드를 포함하는 고체 산화물 연료전지의 최대전력밀도는 800℃에서 1.907 W/cm²로 나타났다. 반면, 비교예로서, 애노드를 Pr_{0.8}Sr_{1.2}(Co, Fe)_{0.8}Nb_{0.2}O_{4+δ}로 구성하는 경우에는 800℃에서 최대전력밀도가 0.970 W/cm²로 나타났다. 따라서, 본 발명의 제2 실시예에 따른 PBCMO의 애노드를 포함하는 고체 산화물 연료전지의 최대전력밀도가, 프로판을 연료로 사용하는 경우에도, 비교예에 비하여 높게 나타났다.

[0146] 종래 기술에 따라 니켈을 애노드 물질로 사용하며 탄화 수소계를 연료로 사용하였을 경우에는, 연료에 포함된 탄소(C)와 황(S)에 대해 저항성이 낮은 한계가 있다. 건조한 연료 가스에 수증기를 공급하지 않고, 충분히 높은 전류밀도의 인가 없이 탄화 수소와 일산화탄소를 직접 산화시키면, 니켈이 탄소-탄소 결합을 형성하는 촉매 특성을 가지기 때문에 탄소 증착(carbon deposition)에 의하여 애노드 재료가 급격히 파괴되는 문제점이 있다. 니켈은 수소의 전기화학적 산화에 대해 뛰어난 전기 화학적 촉매이지만 천연 가스 또는 탄화 수소가 직접적으로 연료로 사용되는 경우에는 탄소 증착에 의해 활동도가 저하되며, 니켈 입자에 탄소가 증착되면 활성화 분극(activation polarization)이 매우 높아지게 되어 애노드 성능이 저하되는 문제점이 있다. 그러나, 본 발명의 기술적 사상에 따른 PBSMO 및 PBCMO는 상기 니켈의 탄소 증착과 같은 문제점을 해결할 수 있다.

[0147] 전술한 바와 같이 특정 내용과 일부 실시예를 들어 본 발명을 설명하였으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 구체적인 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.

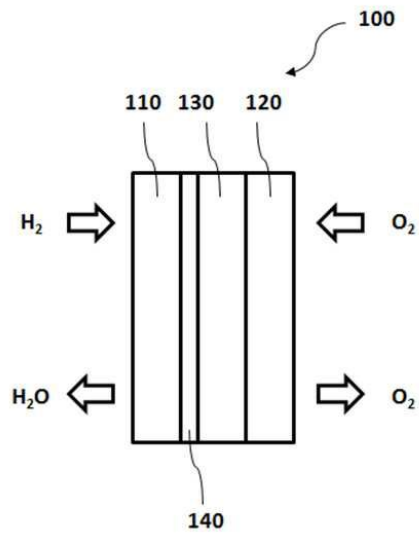
[0148] 따라서 앞에서 설명한 실시 형태들과 후술하는 특허 청구의 범위는 물론, 이 특허 청구 범위의 모든 균등물이나 등가인 변경 실시 형태들도 본 발명 기술 사상의 범주에 속한다.

부호의 설명

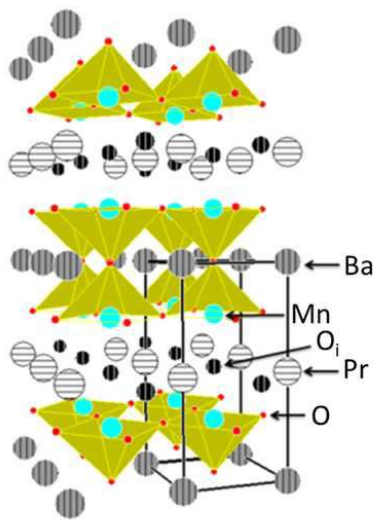
[0149] 100: 고체산화물 연료전지, 110: 애노드,
120: 캐소드, 130: 전해질, 140: 버퍼층

도면

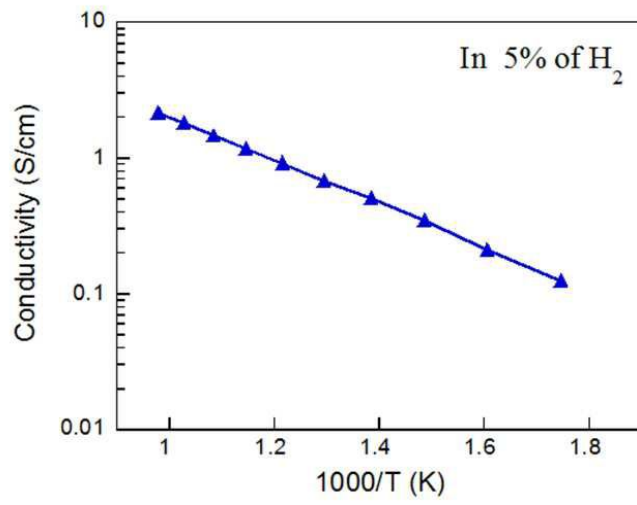
도면1



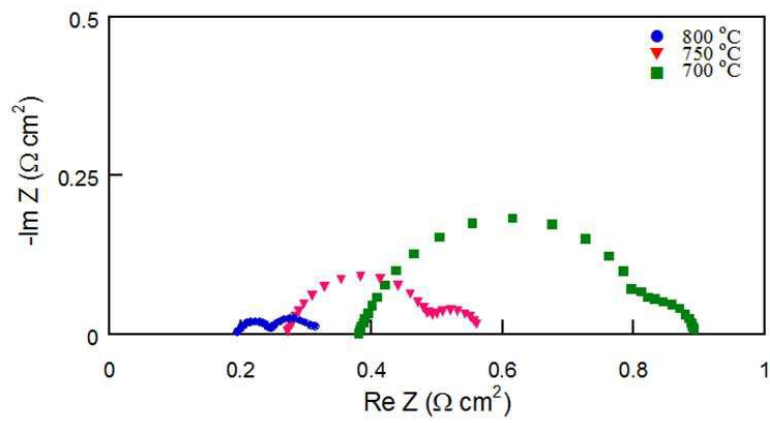
도면2



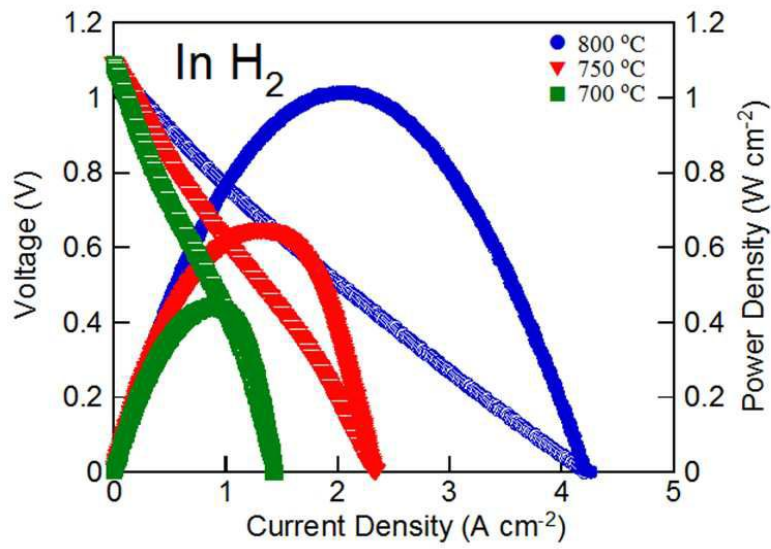
도면3



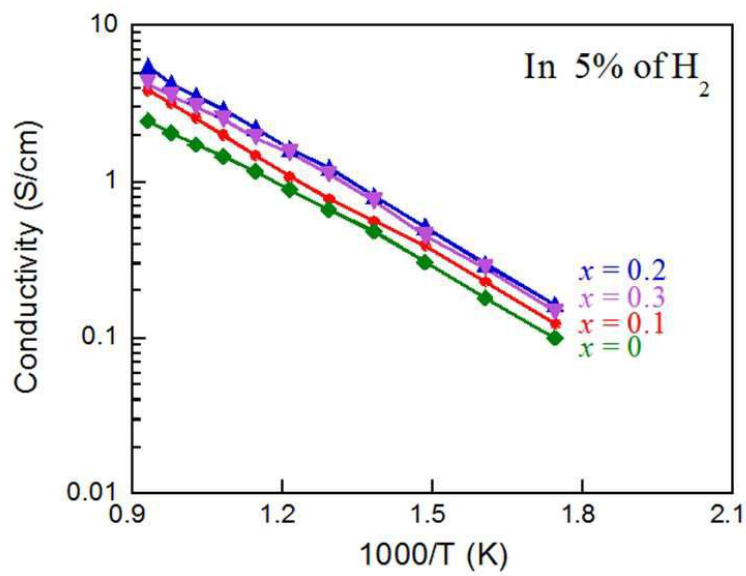
도면4



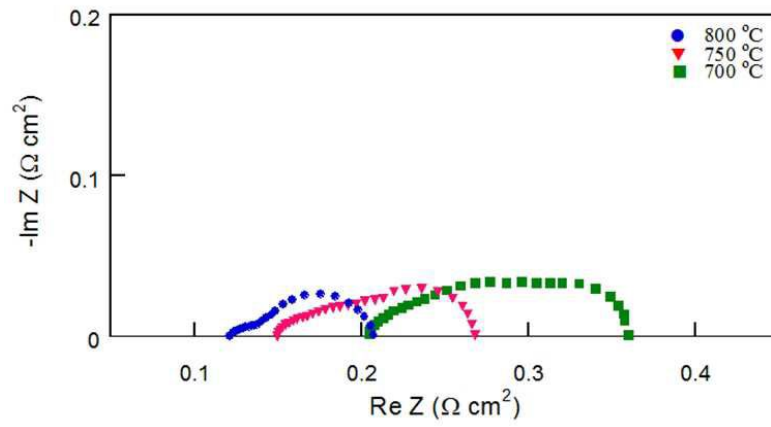
도면5



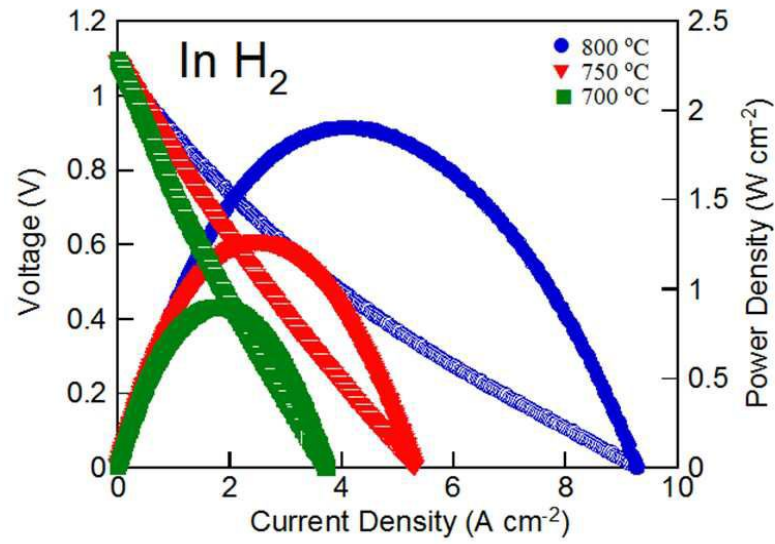
도면6



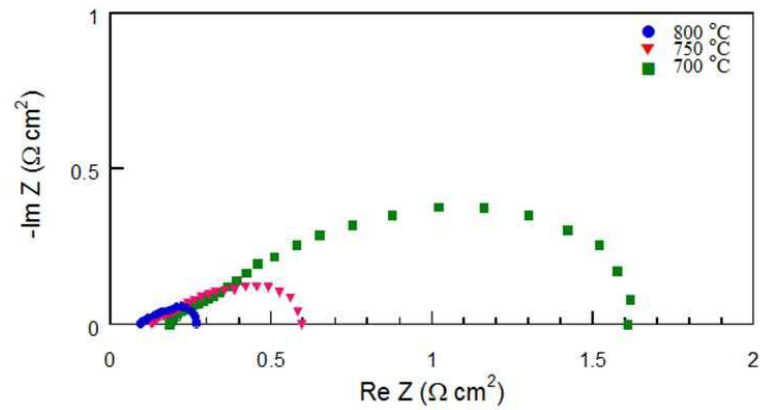
도면7



도면8



도면9



도면10

