



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년02월04일

(11) 등록번호 10-2213228

(24) 등록일자 2021년02월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/90 (2006.01) *H01M 4/86* (2006.01)
H01M 8/124 (2016.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/9033 (2013.01)
H01M 4/8652 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0010170

(22) 출원일자 2020년01월29일

심사청구일자 2020년01월29일

(56) 선행기술조사문헌

Journal of The Electrochemical Society,
 156(6) B682-B689(2009)

CN108611650 A

JP2004513867 A

(73) 특허권자

한밭대학교 산학협력단

대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)

(72) 발명자

김정현

세종특별자치시 새롬북로 13, 410동 603호(새롬동, 새롬마을4단지)

우성훈

세종특별자치시 새롬북로 13, 403동 2701호(새롬동, 새롬마을4단지)

(74) 대리인

특허법인오암

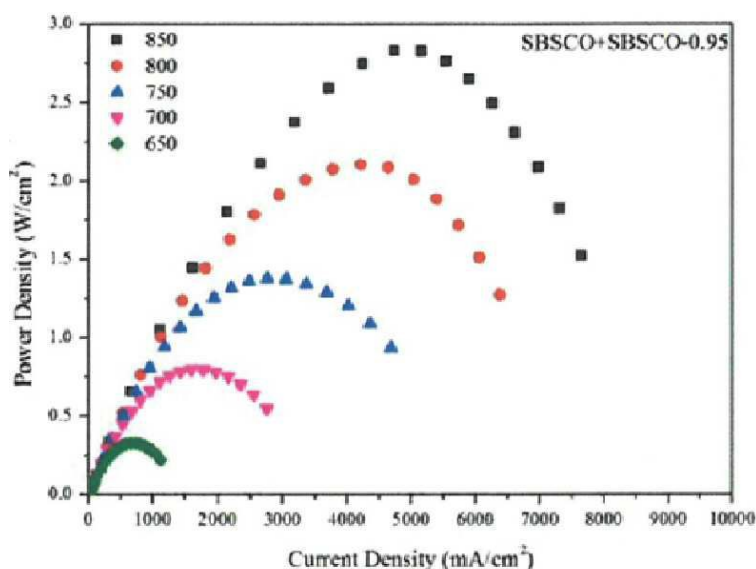
전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 송현정

(54) 발명의 명칭 비화학량론적 조성 기반의 층상 페로브스카이트 산화물을 포함하는 고체산화물 연료전지용 공기극 소재, 및 이를 포함하는 중저온 고체산화물 연료전지용 공기극

(57) 요약

본 발명은 화학량론적 조성의 제1 층상 페로브스카이트 산화물 및 비화학량론적 조성의 제2 층상 페로브스카이트 산화물을 포함함으로써 우수한 공기극 특성을 보이는 고체산화물 연료전지용 공기극 소재, 및 이를 포함하는 고체산화물 연료전지용 공기극에 관한 것이다.

대표도 - 도1

(52) CPC특허분류

H01M 2004/8689 (2013.01)

H01M 2008/1293 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711099076
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(유형1-1)중견연구(연평균연구비 1억원 이내)
연구과제명	신개념 전기전도도 측정 기술을 적용한 다공성 고체산화물 연료전지 공기극의 전기
전도도 특성 규명	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한밭대학교 산학협력단
연구기간	2019.09.01 ~ 2020.02.29
공지예외적용	: 있음

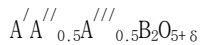
명세서

청구범위

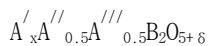
청구항 1

하기 화학식 1을 만족하는 화학량론적 조성의 제1 층상 페로브스카이트 산화물 및 하기 화학식 2를 만족하는 비 화학량론적 조성의 제2 층상 페로브스카이트 산화물을 포함하는 고체산화물 연료전지용 공기극 소재.

[화학식 1]



[화학식 2]



(상기 화학식 1 및 2에서,

A' 은 란타늄 원소이며, A'' 과 A''' 은 서로 다른 알칼리토금속 원소이고, B는 전이금속 원소이며; x는 $0.85 \leq x < 1$ 을 만족하는 실수이다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1 및 2에서, A' 은 란타늄(La), 사마륨(Sm), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr) 또는 가돌리늄(Gd)인, 고체산화물 연료전지용 공기극 소재.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1 및 2에서, A' 은 사마륨(Sm)이며, A'' 은 바륨(Ba)이고, A''' 은 스트론튬(Sr)이며, B는 코발트(Co)이고; x는 $0.85 \leq x < 1$ 을 만족하는 실수인, 고체산화물 연료전지용 공기극 소재.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 제2 층상 페로브스카이트 산화물은 $0.9 \leq x \leq 0.97$ 을 만족하는 것인, 고체산화물 연료전지용 공기극 소재.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 제1 층상 페로브스카이트 산화물 : 제2 층상 페로브스카이트 산화물의 중량비는 70:30 내지 30:70인, 고체산화물 연료전지용 공기극 소재.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 소재로 제조된 반쪽전지의 700°C 에서 면적비저항(ASR)은 $0.15 \Omega \text{cm}^2$ 이하이며, 800°C 에서 면적비저항(ASR)은 $0.06 \Omega \text{cm}^2$ 이하인, 고체산화물 연료전지용 공기극 소재.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 소재로 제조된 단전지의 700℃에서 전력밀도는 0.65 W/cm² 이상이며, 800℃에서 전력밀도는 1.8 W/cm² 이상인, 고체산화물 연료전지용 공기극 소재.

청구항 8

제 1항 내지 제 7항에서 선택되는 어느 한 항의 고체산화물 연료전지용 공기극 소재를 포함하는 고체산화물 연료전지용 공기극.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 고체산화물 연료전지용 공기극은 중저온 고체산화물 연료전지용 또는 고온 고체산화물 연료전지용인, 고체산화물 연료전지용 공기극.

청구항 10

제 8항의 고체산화물 연료전지용 공기극;

상기 공기극을 마주보고 배치되는 연료극; 및

상기 공기극과 연료극 사이에 배치되는 전해질;

을 포함하는 고체산화물 연료전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비화학량론적 조성 기반의 층상 페로브스카이트 산화물을 포함하는 고체산화물 연료전지용 공기극 소재, 및 이를 포함하는 중저온 고체산화물 연료전지용 공기극에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고체 산화물 연료전지(SOFC, Solid Oxide Fuel Cells)는 산소와 수소의 화학에너지를 이용하여 고온에서 직접 전기에너지로 바꾸는 에너지 변환장치이다. 고체 산화물 연료전지는 세라믹으로 구성되어 높은 온도(600-1000℃)에서 구동되기 때문에 추가적인 귀금속 촉매가 필요하지 않다는 장점이 있으나 높은 온도에서 구동 시 전극의 화학반응 및 크롬(Cr)의 피독 등 장기적 성능에 문제점이 있다.

[0003] 이러한 문제점을 해결하기 위해서 많은 국내외 연구기관에서 중저온 고체산화물 연료전지(IT-SOFC, Intermediate Temperature-operating Solid Oxide Fuel Cells)의 연구 및 개발에 주력하고 있다.

[0004] 그러나 IT-SOFC의 경우 비교적 낮은 온도에서 구동 시 공기극의 낮은 이온 전도성 및 산소 환원 반응(ORR, Oxygen Reduction Reaction) 등의 문제점이 보고됨에 따라 보다 우수한 공기극 특성을 보이는 공기극 소재에 대한 연구 및 개발이 필요한 실정이다.

[0005] 이에 대한 유사 선행문헌으로는 대한민국 등록특허공보 제10-1213060호가 제시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1213060호 (2012.12.11.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 우수한 공기극 특성을 보이는 비화학량론적 조성 기반의 층상 페로브스카이트 산화물을 포함하는 고체산화물 연료전지용 공기극 소재, 및 이를 포함하는 중저온 고체산화물

연료전지용 공기극을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태는 하기 화학식 1을 만족하는 화학량론적 조성의 제1 층상 페로브스카이트 산화물 및 하기 화학식 2를 만족하는 비화학량론적 조성의 제2 층상 페로브스카이트 산화물을 포함하는 고체산화물 연료전지용 공기극 소재에 관한 것이다.
- [0009] [화학식 1]
- [0010] $A' A''_{0.5} A'''_{0.5} B_2 O_{5+\delta}$
- [0011] [화학식 2]
- [0012] $A'_x A''_{0.5} A'''_{0.5} B_2 O_{5+\delta}$
- [0013] (상기 화학식 1 및 2에서,
- [0014] A' 은 란타늄 원소이며, A'' 과 A''' 은 서로 다른 알칼리토금속 원소이고, B는 전이금속 원소이며; x는 $0.85 \leq x < 1$ 을 만족하는 실수이다.)
- [0015] 상기 일 양태에 있어, 상기 화학식 1 및 2에서, A' 은 란타늄(La), 사마륨(Sm), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr) 또는 가돌리늄(Gd)일 수 있다.
- [0016] 상기 일 양태에 있어, 상기 화학식 1 및 2에서, A' 은 사마륨(Sm)이며, A'' 은 바륨(Ba)이고, A''' 은 스트론튬(Sr)이며, B는 코발트(Co)이고; x는 $0.85 \leq x < 1$ 을 만족하는 실수일 수 있다.
- [0017] 상기 일 양태에 있어, 상기 제2 층상 페로브스카이트 산화물은 $0.9 \leq x \leq 0.97$ 을 만족하는 것일 수 있다.
- [0018] 상기 일 양태에 있어, 상기 제1 층상 페로브스카이트 산화물 : 제2 층상 페로브스카이트 산화물의 중량비는 70:30 내지 30:70일 수 있다.
- [0019] 상기 일 양태에 있어, 상기 소재로 제조된 반쪽전지의 700°C 에서 면적비저항(ASR)은 $0.15 \Omega \text{cm}^2$ 이하이며, 800°C 에서 면적비저항(ASR)은 $0.06 \Omega \text{cm}^2$ 이하일 수 있다.
- [0020] 상기 일 양태에 있어, 상기 소재로 제조된 단전지의 700°C 에서 전력밀도는 0.65 W/cm^2 이상이며, 800°C 에서 전력밀도는 1.8 W/cm^2 이상일 수 있다.
- [0021] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 전술한 고체산화물 연료전지용 공기극 소재를 포함하는 고체산화물 연료전지용 공기극에 관한 것이다.
- [0022] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 고체산화물 연료전지용 공기극은 중저온 고체산화물 연료전지용 또는 고온 고체산화물 연료전지용일 수 있다.
- [0023] 또한, 본 발명의 또 다른 일 양태는 전술한 고체산화물 연료전지용 공기극; 상기 공기극을 마주보고 배치되는 연료극; 및 상기 공기극과 연료극 사이에 배치되는 전해질;을 포함하는 고체산화물 연료전지에 관한 것이다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 공기극 소재는 화학식 1을 만족하는 화학량론적인 제1 층상 페로브스카이트 산화물과 화학식 2를 만족하는 비화학량론적인 제2 층상 페로브스카이트 산화물을 혼합함으로써 우수한 공기극 특성을 보일 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 실시예 3에 따라 제조된 단전지의 전류밀도(mA/cm^2)에 따른 전력밀도(W/cm^2) 측정 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 2는 비교예 1에 따라 제조된 단전지의 전류밀도(mA/cm^2)에 따른 전력밀도(W/cm^2) 측정 결과를 도시한 그래프이다.

도 3은 비교예 2에 따라 제조된 단전지의 전류밀도(mA/cm^2)에 따른 전력밀도(W/cm^2) 측정 결과를 도시한 그래프이다.

도 4는 비교예 3에 따라 제조된 단전지의 전류밀도(mA/cm^2)에 따른 전력밀도(W/cm^2) 측정 결과를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하 본 발명에 따른 비화학량론적 조성 기반의 층상 페로브스카이트 산화물을 포함하는 고체산화물 연료전지용 공기극 소재, 및 이를 포함하는 중저온 고체산화물 연료전지용 공기극에 대하여 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0028] 일반적으로 고체산화물 연료전지의 전기화학 반응은 하기 반응식에 나타낸 바와 같이 캐소드인 공기극의 산소가 O_2 가 산소이온 O^{2-} 으로 변하는 양극 반응과, 애노드인 연료극의 연료(H_2 또는 탄화수소)와 전해질을 통해 이동해 온 산소이온이 반응하는 음극 반응으로 이루어진다.
- [0029] <반응식>
- [0030] 양극반응: $1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$
- [0031] 음극반응: $\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
- [0032] 고체산화물 연료전지의 공기극에서는 전극 표면에 흡착된 산소가 해리 및 표면 확산을 거쳐 전해질, 캐소드, 기공이 만나는 삼상계면(triple phase boundary)으로 이동하여 전자를 얻어 산소이온으로 되고, 생성된 산소이온은 전해질을 통해 연료극으로 이동하게 되므로, 양극 반응이 일어나는 삼상계면의 면적을 증가시키면 전극의 반응속도를 향상시킬 수가 있다.
- [0033] 한편, ABO_3 로 표현되는 기본 페로브스카이트(simple perovskite) 구조는 큐빅 격자(cubic lattice)의 코너 위치한 A-사이트(A-site)에 희토류 원소, 알칼라인 희토류, 알칼라인 등의 이온반경이 큰 원소들이 위치하고 있으며, 산소이온에 의해 12배위수(CN, Coordination number)를 가진다. 큐빅 격자의 체심 위치한 B-사이트(B-site)에는 코발트(Co) 또는 철(Fe)과 같은 원자반경이 작은 전이금속이 위치하고 있으며, 산소이온에 의해서 8면체(6배위수)를 이루고 있다. 마지막으로 큐빅 격자의 각 면심에는 산소이온이 위치하고 있다.
- [0034] 이러한 페로브스카이트 구조는 일반적으로 A-사이트에 다른 물질이 치환될 경우 구조적인 변위가 발생하며, 주로 B-사이트에 위치한 원소를 중심으로 이의 최인접 산소이온(6개)으로 이루어지는 BO_6 의 8면체에서 구조적인 변이가 발생한다.
- [0035] 본 발명에 따른 페로브스카이트는 $\text{A}'\text{A}''\text{A}''' \text{B}_2\text{O}_{5+\delta}$ 의 화학 조성을 가지는 층상 페로브스카이트 산화물로, 이러한 층상 페로브스카이트 산화물은 산소 공공(oxygen vacancy) 군집이 존재하여 이온의 움직임을 보다 용이하게 함으로써, 공기극에 향상된 이온 전도성을 부여할 수 있다.
- [0036] 특히, 본 발명자는 $\text{A}'\text{A}''\text{A}''' \text{B}_2\text{O}_{5+\delta}$ 의 화학 조성을 가지는 층상 페로브스카이트 산화물에서 A' -사이트에 위치하는 원소를 일부 제거하여 비화학량론적 조성인 층상 페로브스카이트 산화물을 제조하고, 화학량론적인 층상 페로브스카이트 산화물과 비화학량론적인 층상 페로브스카이트 산화물을 혼합 사용할 시 SOFC에서 요구하는 이상의 공기극 특성을 확보할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0037] 구체적으로, 본 발명의 일 양태는 하기 화학식 1을 만족하는 화학량론적 조성의 제1 층상 페로브스카이트 산화물 및 하기 화학식 2를 만족하는 비화학량론적 조성의 제2 층상 페로브스카이트 산화물을 포함하는 고체산화물 연료전지용 공기극 소재에 관한 것이다.

- [0038] [화학식 1]
- [0039] $A'A''_{0.5}A'''_{0.5}B_2O_{5+\delta}$
- [0040] [화학식 2]
- [0041] $A'_xA''_{0.5}A'''_{0.5}B_2O_{5+\delta}$
- [0042] 상기 화학식 1 및 2에서, A' 은 란탄족 원소이며, A'' 과 A''' 은 서로 다른 알칼리토금속 원소이고, B는 전이금속 원소이며; x는 $0.85 \leq x < 1$ 을 만족하는 실수이다. 이때, 상기 화학식 1 및 2에서, A' 은 란타넘(La), 사마륨(Sm), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr) 또는 가돌리늄(Gd)일 수 있다.
- [0043] 상기 화학식 1 및 2의 층상 페로브스카이트 산화물은 기본적으로 $[BO_2]-[A'O]-[BO_2]-[A''O]$ 의 적층 순열이 c축을 따라 반복되고, A'' 의 일부가 A''' 로 치환된 구조로 이해할 수 있다. 본 발명의 작동 원리에 관하여 어떠한 특정 이론에 얽매이고자 하는 의도는 아니지만, 이해를 돕기 위하여 설명하자면 $[BO_2]-[A'O]-[BO_2]-[A''O]$ 의 적층 순열이 c축을 따라 반복되면, $[A'O]$ 층 내의 산소결합력이 약화되어, 비정돈된 공공(disordered vacancy)을 제공하며, 따라서, 공기극을 형성하였을 때 공기극 벌크 속의 산소 이온의 확산율이 상당히 향상됨에 따라, 분자 산소의 산소이온으로의 환원 반응성이 향상되는 표면 결합 부위를 공급할 수 있다.
- [0044] 이때, 상기 화학식 1 및 2에서 δ 는 침입형 산소(interstitial oxygen)를 나타내는 것일 수 있으며, 이를 포함함으로써 산소 이온의 전도성이 향상될 수 있다. 구체적인 일 예로, δ 는 0 초과 0.5 이하의 값을 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 구체적인 결정 구조에 따라 δ 의 값이 정해질 수 있다.
- [0045] 보다 좋게는, 상기 화학식 1 및 2에서, A' 은 사마륨(Sm)이며, A'' 은 바륨(Ba)이고, A''' 은 스트론튬(Sr)이며, B는 코발트(Co)이고; x는 $0.85 \leq x < 1$ 을 만족하는 실수일 수 있다. 즉, 본 발명의 일 예에 따른 고체산화물 연료전지용 공기극 소재는 하기 화학식 1-1을 만족하는 화학량론적 조성의 제1 층상 페로브스카이트 산화물 및 하기 화학식 2-1을 만족하는 비화학량론적 조성의 제2 층상 페로브스카이트 산화물을 포함하는 것일 수 있다.
- [0046] [화학식 1-1]
- [0047] $Sm_1Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$
- [0048] [화학식 2-1]
- [0049] $Sm_xBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$ ($0.85 \leq x < 1$)
- [0050] 보다 바람직하게는 상기 제2 층상 페로브스카이트 산화물은 $0.9 \leq x \leq 0.97$ 을 만족하는 것일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 $0.93 \leq x \leq 0.96$ 을 만족하는 것일 수 있다.
- [0051] 이처럼, 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 공기극 소재는 상기 조성을 만족하는 두 층상 페로브스카이트 산화물을 혼합함으로써 우수한 공기극 특성을 보일 수 있다.
- [0052] 특히 바람직하게, 상기 조성을 만족하는 두 층상 페로브스카이트 산화물을 적정 비율로 혼합함으로써 더욱 우수한 공기극 특성을 확보할 수 있으며, 구체적인 일 예시로 상기 제1 층상 페로브스카이트 산화물 : 제2 층상 페로브스카이트 산화물의 중량비는 70:30 내지 30:70일 수 있으며, 보다 좋게는 60:40 내지 40:60일 수 있다.
- [0053] 상기 제1 층상 페로브스카이트 산화물 및 제2 층상 페로브스카이트 산화물을 상기 범위로 혼합에 따라, 상기 고체산화물 연료전지용 공기극 소재로 제조된 반쪽전지의 700℃에서 면적비저항(ASR)은 $0.15 \Omega \text{cm}^2$ 이하이며, 800℃에서 면적비저항(ASR)은 $0.06 \Omega \text{cm}^2$ 이하일 수 있고, 보다 좋게는 700℃에서 면적비저항(ASR)은 $0.10 \Omega \text{cm}^2$ 이하이며, 800℃에서 면적비저항(ASR)은 $0.04 \Omega \text{cm}^2$ 이하일 수 있다. 또한, 상기 고체산화물 연료전지용 공기극 소재로 제조된 단전지의 700℃에서 전력밀도는 0.65 W/cm^2 이상일 수 있으며, 800℃에서 전력밀도는 1.8 W/cm^2 이상일 수 있고, 보다 좋게는 700℃에서 전력밀도는 0.65 W/cm^2 이상일 수 있으며, 800℃에서 전력밀도는 2.0 W/cm^2 이상일 수 있다. 이때, 면적비저항(ASR)의 하한은 특별히 한정하지 않으나 $0 \Omega \text{cm}^2$ 이상일 수 있으며, 전력밀도의 상한은 5 W/cm^2 이하일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0054] 이에 따라, 본 고체산화물 연료전지용 공기극 소재는 이동형 연료전지, 발전용 연료전지 또는 고체산화물 수전해전지 등의 공기극으로서 활용이 가능할 수 있다.
- [0056] 한편, 상기 화학식 1을 만족하는 제1 층상 페로브스카이트 산화물 및 상기 화학식 2를 만족하는 제2 층상 페로브스카이트 산화물의 제조방법은 전통적인 고상합성(Solid State Reaction, SSR)법을 통해 수행될 수 있으며, 일 예로 $\text{Sm}_x\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5.6}$ 층상 페로브스카이트 산화물을 제조하고자 하는 경우, Sm_2O_3 분말, Co_3O_4 분말, BaCO_3 분말 및 SrCO_3 분말을 제조하고자 하는 페로브스카이트 산화물의 조성에 따라 칭량한 후 혼합하여 분말혼합물을 제조하는 단계; 상기 분말혼합물을 950 내지 1050℃에서 5 내지 7시간 동안 1차 열처리하는 단계; 및 1차 열처리된 분말혼합물을 1050 내지 1150℃에서 7 내지 9시간 동안 2차 열처리하는 단계;를 포함하여 수행될 수 있다. 이처럼 2차 열처리 공정을 거침으로써 전기전도도 및 면적비저항 특성이 우수한 층상 페로브스카이트 산화물을 제조할 수 있다.
- [0058] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 전술한 고체산화물 연료전지용 공기극 소재를 포함하는 고체산화물 연료전지용 공기극에 관한 것이다.
- [0059] 구체적으로, 본 발명의 일 예에 따른 고체산화물 연료전지용 공기극은 상기 고체산화물 연료전지용 공기극 소재, 유기 바인더 및 용제를 포함하는 공기극용 잉크로부터 제조된 것일 수 있으며, 각 성분의 함량은 통상적인 수준이라면 특별히 제한하지 않으나, 예를 들면 상기 공기극용 잉크는 고체산화물 연료전지용 공기극 소재 100 중량부에 대하여 유기 바인더 1 내지 10 중량부 및 용제 50 내지 500 중량부를 포함하는 것일 수 있다.
- [0060] 상기 유기 바인더는 상기 고체산화물 연료전지용 공기극 소재 파립과 전해질층 간 접착력을 높이기 위해 사용되는 것으로, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적인 일 예시로 폴리비닐부티랄, 폴리비닐아세탈, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리비닐알코올, 폴리부틸아세테이트 및 폴리비닐피롤리돈 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.
- [0061] 상기 용제는 각 구성 성분이 잘 혼합될 수 있도록 하기 위한 것으로, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적인 일 예시로 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 아세톤 및 톨루엔 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합용제일 수 있다.
- [0062] 전술한 바와 같이 공기극용 잉크가 준비되면, 전해질층 상에 스크린 프린팅 방식으로 공기극용 잉크를 코팅한 후 800 내지 1500℃에서 30분 내지 3시간 동안 열처리하여 고체산화물 연료전지용 공기극을 제조할 수 있으나, 이는 하나의 예시일 뿐 반드시 이에 제한되는 것은 아님은 물론이다.
- [0064] 또한, 본 발명의 또 다른 일 양태는 전술한 고체산화물 연료전지용 공기극을 포함하는 고체산화물 연료전지에 관한 것으로, 상세하게 고체산화물 연료전지용 공기극; 상기 공기극을 마주보고 배치되는 연료극; 및 상기 공기극과 연료극 사이에 배치되는 전해질;을 포함하는 고체산화물 연료전지에 관한 것이다. 이때, 상기 연료극 및 전해질은 공지된 어떤 것을 사용해도 무방하다.
- [0066] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 비화학량론적 조성 기반의 층상 페로브스카이트 산화물을 포함하는 고체산화물 연료전지용 공기극 소재, 및 이를 포함하는 중저온 고체산화물 연료전지용 공기극에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [0067] 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.
- [0069] **[제조예 1 내지 6] 층상 페로브스카이트 산화물의 합성**
- [0070] $\text{Sm}_x\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5.6}$ 층상 페로브스카이트 산화물은 전통적인 고상합성(Solid State Reaction, SSR)법을 통해 합성되었다.
- [0071] 정확한 실험을 위해서 시약급의 Sm_2O_3 분말, Co_3O_4 분말, BaCO_3 분말 및 SrCO_3 분말을 150℃의 전기로에서 1시간 동안 열처리하여 수분을 제거한 뒤, 목표 조성에 맞게 오차범위 $\pm 0.001 \text{ g}$ 까지 정확한 무게를 칭량하였다.
- [0072] 칭량된 각 분말을 에탄올 용매와 함께 볼밀링을 통해 혼합한 뒤 대기 분위기 하 1000℃에서 6시간, 1100℃에서

8시간 열처리를 진행하여 $\text{Sm}_x\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 를 합성하였으며, 각 층상 페로브스카이트 산화물의 조성은 하기 표 1에 기재하였다.

[0073] [제조예 7 내지 12] 층상 페로브스카이트 산화물의 합성

[0074] $\text{Pr}_x\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 층상 페로브스카이트 산화물은 전통적인 고상합성법을 통해 합성되었다.

[0075] 정확한 실험을 위해서 시약급의 Pr_6O_{11} 분말, Co_3O_4 분말, BaCO_3 분말 및 SrCO_3 분말을 150°C 의 전기로에서 1시간 동안 열처리하여 수분을 제거한 뒤, 목표 조성에 맞게 오차범위 ± 0.001 g까지 정확한 무게를 칭량하였다.

[0076] 칭량된 각 분말을 에탄올 용매와 함께 볼밀링을 통해 혼합한 뒤 대기 분위기 하 1000°C 에서 6시간, 1100°C 에서 8시간 열처리를 진행하여 $\text{Pr}_x\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 를 합성하였으며, 각 층상 페로브스카이트 산화물의 조성은 하기 표 1에 기재하였다.

표 1

[0077]

	약어	조성
제조예 1	SBSCO	$\text{Sm}_1\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$
제조예 2	SBSCO-0.95	$\text{Sm}_{0.95}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$
제조예 3	SBSCO-0.90	$\text{Sm}_{0.90}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$
제조예 4	SBSCO-0.85	$\text{Sm}_{0.85}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$
제조예 5	SBSCO-0.80	$\text{Sm}_{0.80}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$
제조예 6	SBSCO-0.75	$\text{Sm}_{0.75}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$
제조예 7	PBSCO	$\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$
제조예 8	PBSCO-0.95	$\text{Pr}_{0.95}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$
제조예 9	PBSCO-0.90	$\text{Pr}_{0.90}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$
제조예 10	PBSCO-0.85	$\text{Pr}_{0.85}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$
제조예 11	PBSCO-0.80	$\text{Pr}_{0.80}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$
제조예 12	PBSCO-0.75	$\text{Pr}_{0.75}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$

[0078] [실시예 1 내지 14, 및 비교예 1 내지 6]

[0079] 제조예 1에서 제조된 SBSCO와, 제조예 2 내지 6에서 각각 제조된 $\text{Sm}_x\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 를 하기 표 2에 기재된 중량 비율로 혼합하여 혼합 층상 페로브스카이트 산화물을 준비하였으며, 제조예 7에서 제조된 PBSCO와, 제조예 8 내지 12에서 각각 제조된 $\text{Pr}_x\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 를 하기 표 2에 기재된 중량 비율로 혼합하여 혼합 층상 페로브스카이트 산화물을 준비하였다.

표 2

[0080]

	혼합 층상 페로브스카이트 산화물		중량비
	1	2	
실시예 1	SBSCO	SBSCO-0.95	80 : 20
실시예 2			70 : 30
실시예 3			50 : 50
실시예 4			30 : 70
실시예 5			20 : 80
실시예 6	SBSCO	SBSCO-0.85	50 : 50
실시예 7		SBSCO-0.75	

실시예 8	PBSCO	PBSCO-0.95	80 : 20
실시예 9			70 : 30
실시예 10			50 : 50
실시예 11			30 : 70
실시예 12			20 : 80
실시예 13	PBSCO	PBSCO-0.85	50 : 50
실시예 14		PBSCO-0.75	
비교예 1	SBSCO	x	100 : 0
비교예 2	x	SBSCO-0.95	0 : 100
비교예 3	x	SBSCO-0.85	0 : 100
비교예 4	PBSCO	x	100 : 0
비교예 5	x	PBSCO-0.95	0 : 100
비교예 6	x	PBSCO-0.85	0 : 100

[0082] [특성 평가]

[0083] 1) 면적비저항 ($\Omega \text{ cm}^2$) 분석:

[0084] 전기화학 분석을 위해서 실시예 1 내지 14 및 비교예 1 내지 6에서 각각 준비된 혼합 층상 페로브스카이트 산화물과 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ (CGO91, Rhodia) 분말 및 비히클(vehicle, fuelcell materials 사)을 혼합하여 공기극 잉크로 제작한 후 지지체 상에 스크린 프린팅 방식으로 코팅한 뒤 1000℃에서 1시간 동안 소결하여 반쪽전지(half cell)를 제작하였다.

[0085] 상기 반쪽전지의 전기화학 특성을 전기화학분석기(Model nStat, HS Technologies)를 이용하여 대기 상태 및 500 내지 900℃의 온도구간에서 주파수 0.05 Hz 내지 2.5 MHz 범위의 임피던스 결과를 확인하였으며, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[0086] 2) 전력밀도 (W/cm^2) 분석:

[0087] $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ (CGO91, Rhodia) 분말과 비히클 (vehicle, fuelcell materials 사) 을 이용하여 버퍼층 잉크를 제작한 후, 전해질층 상에 상기 버퍼층 잉크를 스크린 프린팅 방식으로 코팅한 뒤 1300℃에서 2시간 동안 소결하여 버퍼층을 제조하였다.

[0088] 다음으로, 전기화학 분석을 위해서 실시예 1 내지 14 및 비교예 1 내지 6에서 각각 준비된 혼합 층상 페로브스카이트 산화물과 비히클(vehicle, fuelcell materials 사)을 혼합하여 공기극 잉크로 제작한 후, 상기 버퍼층 상에 스크린 프린팅 방식으로 코팅한 뒤 1000℃에서 1시간 동안 소결하여 단전지를 제작하였다.

[0089] 전력밀도 측정은 최종 소결된 원형 상태의 단전지를 이용하여 650 내지 850℃의 온도 범위에서 결과를 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0090]

	면적비저항 ($\Omega \text{ cm}^2$)		전력밀도 (W/cm^2)	
	700℃	800℃	700℃	800℃
실시예 1	0.15	0.04	0.66	1.72
실시예 2	0.10	0.03	0.66	1.86
실시예 3	0.06	0.02	0.69	2.11
실시예 4	0.08	0.04	0.65	1.78
실시예 5	0.10	0.04	0.63	1.71
실시예 6	0.06	0.02	0.43	1.15
실시예 7	0.08	0.04	0.35	0.93
실시예 8	0.21	0.07	0.61	1.65
실시예 9	0.16	0.06	0.65	1.77
실시예 10	0.10	0.03	0.67	2.02
실시예 11	0.13	0.05	0.61	1.66

실시예 12	0.16	0.07	0.58	1.60
실시예 13	0.10	0.04	0.31	1.23
실시예 14	0.12	0.05	0.29	1.01
비교예 1	0.22	0.05	0.66	1.75
비교예 2	0.10	0.03	0.62	1.69
비교예 3	0.06	0.03	0.32	1.02
비교예 4	0.29	0.08	0.61	1.64
비교예 5	0.16	0.07	0.57	1.58
비교예 6	0.10	0.04	0.26	0.95

[0092] 상기 표 1을 통해 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1 내지 14의 혼합 페로브스카이트 산화물을 사용하여 제작된 공기극이 단일 페로브스카이트 산화물을 사용하여 제작된 공기극보다 우수한 면적비저항 및 전력밀도 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

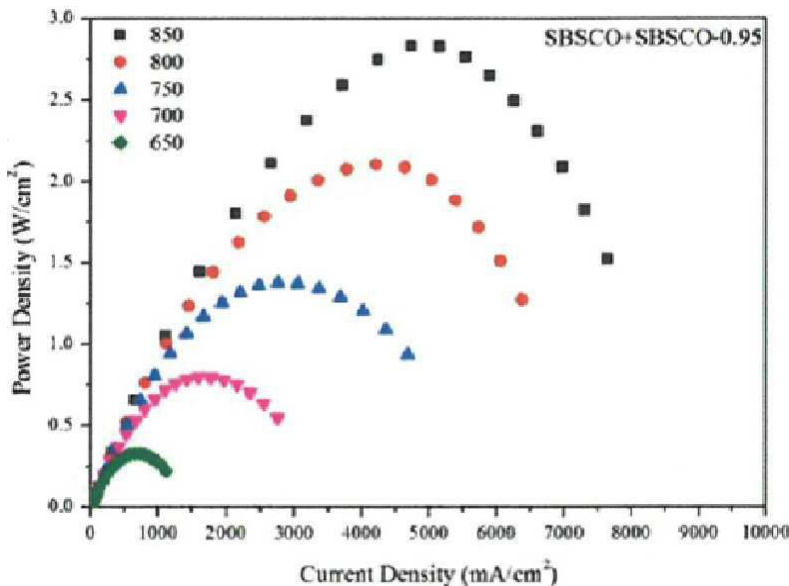
[0093] 특히, 화학양론적 조성의 페로브스카이트 산화물과 $A'_{0.95}Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$ ($A'=Sm$ or Pr)인 비화학양론적 조성의 페로브스카이트 산화물을 50 : 50으로 혼합한 실시예 3 및 10은 면적비저항 및 전력밀도 두 특성이 특히 더 우수하여, 중저온 고체산화물 연료전지 또는 고온 고체산화물 연료전지에 적합할 수 있다.

[0095] 이상과 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 본 발명이 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

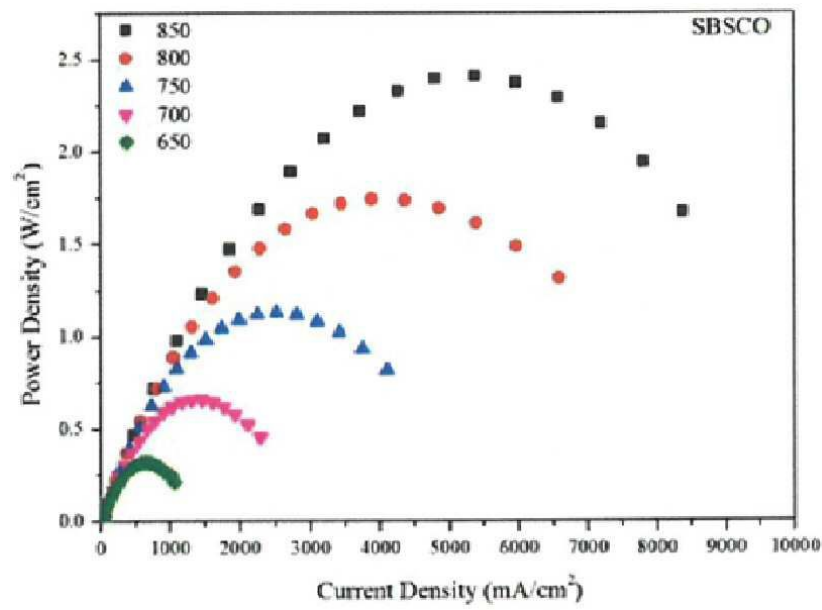
[0096] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

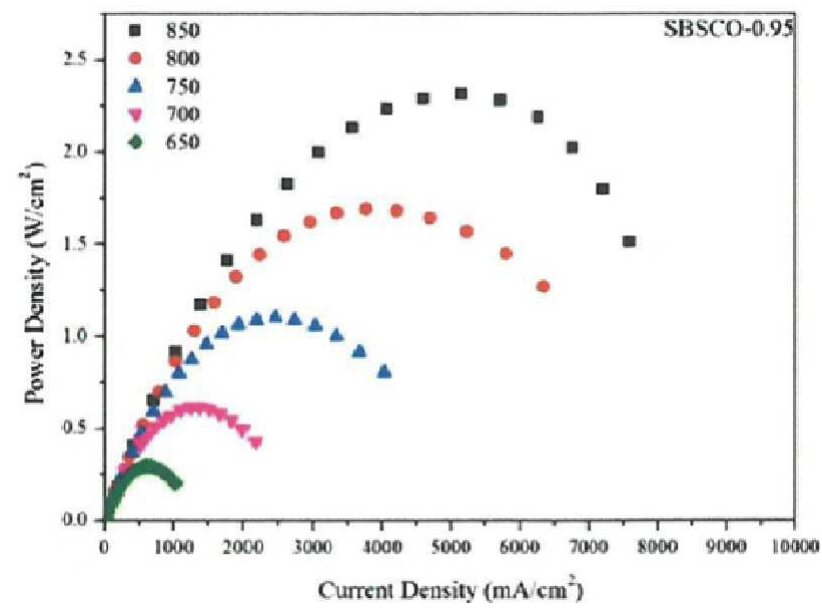
도면1



도면2



도면3



도면4

