



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월13일
(11) 등록번호 10-1796575
(24) 등록일자 2017년11월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/86 (2006.01) C25B 1/10 (2006.01)
C25B 11/04 (2006.01) C25B 9/08 (2006.01)
H01M 12/08 (2015.01) H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/88 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01)
H01M 8/124 (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/8657 (2013.01)
C25B 1/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0180045
(22) 출원일자 2016년12월27일
심사청구일자 2016년12월27일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020160114997 A*
KR101611254 B1*
ADVANCED MATERIALS 24 (2012) 1439-1443*
*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
김기현
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
전용준

전체 청구항 수 : 총 8 항

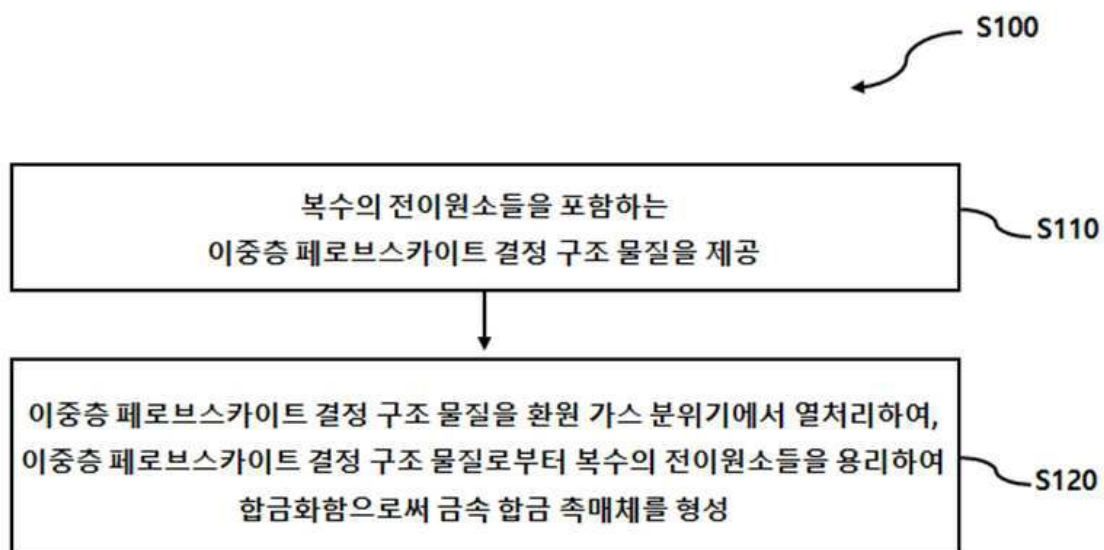
심사관 : 황인선

(54) 발명의 명칭 용리된 금속 합금 촉매체를 포함하는 전극 소재의 제조 방법 및 이를 이용하여 제조한 전극 소재를 포함하는 고체 산화물 연료전지, 금속공기전지 및 고체 산화물 수전해 셀

(57) 요약

본 발명은, 용리된 금속 합금 촉매체를 포함하여 우수한 전기 전도도를 제공하는 전극 소재의 제조 방법을 제공한다. 상기 전극 소재의 제조 방법은, 복수의 전이원소들을 포함하는 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질을 제공하는 단계; 및 상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질을 환원 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질로부터 상기 복수의 전이원소들을 용리하여 합금화함으로써 금속 합금 촉매체를 형성하는 단계;를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C25B 11/0478 (2013.01)
C25B 9/08 (2013.01)
H01M 12/08 (2013.01)
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 4/8882 (2013.01)
H01M 4/9033 (2013.01)
H01M 4/905 (2013.01)
H01M 4/9058 (2013.01)
H01M 2008/1293 (2013.01)

신지영

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

(72) 발명자

권오훈

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

센고단 시바프라카쉬

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415145464
 부처명 산업통상자원부
 연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
 연구사업명 신재생에너지핵심기술개발
 연구과제명 SOFC 스택 수명 연장(40,000시간 이상)을 위한 열화 진단 및 억제 기술 개발
 기 여 율 4/5
 주관기관 한국과학기술연구원
 연구기간 2016.02.01 ~ 2017.01.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711039507
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 개인연구지원
 연구과제명 새로운 합침법을 이용한 고성능/고신뢰성 고체산화물연료전지 나노구조 연료극 개발
 기 여 율 1/5
 주관기관 동의대학교
 연구기간 2016.06.01 ~ 2017.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

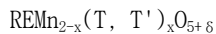
복수의 전이원소들을 포함하는 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질을 제공하는 단계; 및

상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질을 환원 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질로부터 상기 복수의 전이원소들을 용리하여 합금화함으로써 금속 합금 촉매체를 형성하는 단계를 포함하고,

상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질은 하기의 화학식 1의 화합물을 포함하고,

상기 금속합금 촉매체는 Co-Ni 합금인 전극 소재의 제조 방법:

<화학식 1>



상기 화학식 1에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, Mn은 망간이고, 상기 T는 코발트(Co)이고, T'는 니켈(Ni)이고, 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 R은, 이트륨(Y), 스칸듐(Sc), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 란타(La), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 터븀(Tb), 에르븀(Er), 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 전극 소재의 제조 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 E는, 바륨(Ba), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 전극 소재의 제조 방법.

청구항 5

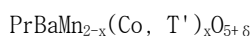
삭제

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질은 하기의 화학식 2의 화합물을 포함하는, 전극 소재의 제조 방법:

<화학식 2>



상기 T'는 니켈(Ni)이고, 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 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 환원 가스 분위기는 수소 가스를 포함하는, 전극 소재의 제조 방법.

청구항 10

애노드;

상기 애노드를 마주보고 배치되는 캐소드; 및

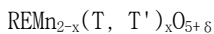
상기 애노드와 캐소드 사이에 배치되는 전해질을 포함하고,

상기 애노드는, 복수의 전이원소들을 포함하는 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질을 환원 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질로부터 상기 복수의 전이원소들을 용리하여 합금화함으로써 형성된 금속 합금 촉매체를 포함하고,

상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질은 하기의 화학식 1의 화합물을 포함하고,

상기 금속합금 촉매체는 Co-Ni 합금인 고체 산화물 연료전지:

<화학식 1>



상기 화학식 1에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, Mn은 망간이고, 상기 T는 코발트(Co)이고, T'는 니켈(Ni)이고, O는 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

캐소드;

상기 캐소드를 마주보고 배치되는 애노드; 및

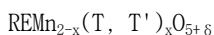
상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 배치되는 전해질을 포함하고,

상기 캐소드는 복수의 전이원소들을 포함하는 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질을 환원 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질로부터 상기 복수의 전이원소들을 용리하여 합금화함으로써 형성된 금속 합금 촉매체를 포함하고,

상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질은 하기의 화학식 1의 화합물을 포함하고,

상기 금속합금 촉매체는 Co-Ni 합금인 금속공기전지:

<화학식 1>



상기 화학식 1에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, Mn은 망간이고, 상기 T는 코발트(Co)이고, T'는 니켈(Ni)이고, O는 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 12

물이 분해되어 형성된 수소 가스를 배출하는 캐소드;

상기 캐소드를 마주보고 배치되고 상기 물이 분해되어 형성된 산소 가스를 배출하는 애노드; 및

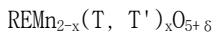
상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치되는 전해질을 포함하는, 수소 및 산소를 생성하는 고체 산화물 수전해 셀로서,

상기 캐소드 및 상기 애노드 중 적어도 어느 하나는, 복수의 전이원소들을 포함하는 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질을 환원 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질로부터 상기 복수의 전이원소들을 용리하여 합금화함으로써 형성된 금속 합금 촉매체를 포함하고,

상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질은 하기의 화학식 1의 화합물을 포함하고,

상기 금속합금 촉매체는 Co-Ni 합금인 고체 산화물 수전해 셀:

<화학식 1>



상기 화학식 1에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타넘족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, Mn은 망간이고, 상기 T는 코발트(Co)이고, T'는 니켈(Ni)이고, O는 산소이고, 상기 x는 0 초과 2 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전극 소재에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 본 발명은 용리된 금속 합금 촉매체를 포함하는 전극 소재의 제조 방법 및 이를 이용하여 제조한 전극 소재를 포함하는 고체 산화물 연료전지, 금속공기전지 및 고체 산화물 수전해 셀에 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 전극 물질 또는 촉매제가 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본공개특허 제2007-515745호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 기술적 과제는 용리된 금속 합금 촉매체를 포함하여 우수한 전기 전도도를 제공하는 전극 소재의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명의 다른 기술적 과제는 상기 전극 소재를 포함하는 고체 산화물 연료전지를 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명의 다른 기술적 과제는 상기 전극 소재를 포함하는 금속공기전지를 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 다른 기술적 과제는 상기 전극 소재를 포함하는 고체 산화물 수전해 셀을 제공하는 것이다.
- [0011] 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재의 제조 방법은, 복수의 전이원소들을 포함하는 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질을 제공하는 단계; 및 상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질을 환원 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질로부터 상기 복수의 전이원소들을 용리하여 합금화함으로써 금속 합금 촉매체를 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0013] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질은 하기의 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0014] <화학식 1>
- [0015] $\text{REMn}_{2-x}(\text{T}, \text{T}')_x\text{O}_{5+\delta}$
- [0016] 상기 화학식 1에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, Mn은 망간이고, 상기 T 및 T'는 전이원소에서 선택된 서로 다른 원소들이고, 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.
- [0017] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 R은, 이트륨(Y), 스칸듐(Sc), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 란타늄(La), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유클로프(Eu), 터븀(Tb), 에르븀(Er), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 E는, 바륨(Ba), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 T 및 T' 각각은 코발트(Co), 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu), 팔라듐(Pa), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질은 하기의 화학식 2의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0021] <화학식 2>

- [0022] $\text{PrBaMn}_{2-x}(\text{Co}, \text{T}')_x\text{O}_{5+\delta}$
- [0023] 상기 화학식 2에서, 상기 T'은 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu) 또는 팔라듐(Pa)을 포함하고, 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.
- [0024] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질은 하기의 화학식 3의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0025] <화학식 3>
- [0026] $\text{PrBaMn}_{2-x}(\text{Ni}, \text{T}')_x\text{O}_{5+\delta}$
- [0027] 상기 화학식 3에서, 상기 T'은 철(Fe), 구리(Cu) 또는 팔라듐(Pa)을 포함하고, 상기 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 2 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 3의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0028] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 금속 합금 촉매체는 Co-Ni 합금, Co-Fe 합금, Co-Cu 합금, Co-Pa 합금, Ni-Cu 합금, Ni-Fe 합금, 또는 Ni-Pd 합금을 포함할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 환원 가스 분위기는 수소 가스를 포함할 수 있다.
- [0030] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 고체 산화물 연료전지는, 애노드; 상기 애노드를 마주보고 배치되는 캐소드; 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 배치되는 전해질을 포함하고, 상기 애노드는, 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질을 환원 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질로부터 상기 복수의 전이원소들을 용리하여 합금화함으로써 형성된 금속 합금 촉매체를 포함한다,
- [0031] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 금속공기전지는, 캐소드; 상기 캐소드를 마주보고 배치되는 애노드; 및 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 배치되는 전해질을 포함하고, 상기 캐소드는 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질을 환원 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질로부터 상기 복수의 전이원소들을 용리하여 합금화함으로써 형성된 금속 합금 촉매체를 포함한다.
- [0032] 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 캐소드 및 상기 애노드 중 적어도 어느 하나는, 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질을 환원 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질로부터 상기 복수의 전이원소들을 용리하여 합금화함으로써 형성된 금속 합금 촉매체를 포함한다.

발명의 효과

- [0033] 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재의 제조 방법은 복수의 전이원소들을 포함하는 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질로부터 용리되어 합금화된 금속 합금 촉매체를 포함한다. 이와 같이 용리되어 결정화된 금속 합금 촉매체 입자들은 수소의 전기 화학적 산화에 도움을 주는 변환 촉매 기능을 수행할 수 있다. 본 발명의 실시예는, 고온, 특히 800℃에서의 전기 전도도가 매우 높게 나타났고, 최대전력밀도가 용리되지 경우에 비하여 높게 나타났다. 또한, 고온에서의 우수한 열적 화학적 안정성을 제공할 수 있다. 또한, 전극 소재에 촉매를 별도로 첨가하는 공정을 생략할 수 있으므로, 공정 단순화, 비용절감의 효과를 제공할 수 있다.
- [0034] 상술한 본 발명의 효과들은 예시적으로 기재되었고, 이러한 효과들에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 전극 소재의 제조 방법을 개략적으로 도시하는 흐름도이다.
- 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 고체산화물 연료전지의 애노드 소재를 구성하는 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질을 도시하는 개략도이다.
- 도 3 및 도 4은 본 발명의 일실시예에 따른 전극 소재의 전이원소 용리 현상을 나타내는 주사전자현미경 사진들

이다.

도 5는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 전극 소재의 x-선 회절 패턴들이다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 전극 소재의 투과전자 현미경 사진들이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 전극 소재에 대하여 수소 가스 분위기에서 다양한 온도에서 열처리 한 후의 임피던스의 주파수 스펙트럼을 나타내는 니퀴스트 플롯을 도시하는 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 전극 소재를 애노드로 이용한 고체 산화물 연료전지에 대하여 수소를 연료로 사용할 때의 연료 전지의 I-V 분극 곡선 및 최대 전력 밀도를 도시한 그래프이다.

도 9는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 전극 소재로 형성된 전극을 포함하는 금속공기전지를 설명하는 개략도이다.

도 10은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 전극 소재로 형성된 전극을 포함하는 고체산화물 연료전지를 설명하는 개략도이다.

도 11은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 전극 소재로 형성된 전극을 포함하는 고체 산화물 수전해 셀을 설명하는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 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.

[0037] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 전극 소재의 제조 방법(S100)을 개략적으로 도시하는 흐름도이다.

[0038] 도 1을 참조하면, 전극 소재의 제조 방법(S100)은, 복수의 전이원소들을 포함하는 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질을 제공하는 단계(S110); 및 상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질을 환원 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질로부터 상기 복수의 전이원소들을 용리(exsolution)하여 합금화함으로써 금속 합금 촉매체를 형성하는 단계(S120);를 포함한다.

[0039] 상기 환원 가스는 상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질을 환원시킬 수 있는 가스를 포함하여 구성될 수 있고, 예를 들어 수소 가스, 암모니아 가스, 일산화탄소 가스, 메탄 가스, 프로판 가스 등을 포함하여 구성될 수 있다. 상기 열처리는, 예를 들어 약 700℃ 내지 약 800℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 열처리는, 예를 들어 약 0.1 atm 내지 약 10 atm의 수소 압력 하에서, 예를 들어 약 3 atm의 수소 압력 하에서 수행될 수 있다. 상기 전극 소재가 고체산화물 연료전지의 애노드 소재로서 사용되는 경우에는, 동작 중에 애노드가 수소 가스와 접촉되므로 상기 복수의 전이원소의 용리 및 합금화가 발생할 수 있으며, 이러한 경우에는 상술한 열처리를 수행하지 않을 수 있다.

[0040] 상기 금속 합금 촉매체는 전이 금속 합금을 포함할 수 있고, 예를 들어 Co-Ni 합금, Co-Fe 합금, Co-Cu 합금, Co-Pa 합금, Ni-Cu 합금, Ni-Fe 합금, 또는 Ni-Pd 합금을 포함할 수 있다.

[0042] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 전극 소재를 구성하는 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질을 도시하는 개략도이다.

[0043] 도 2를 참조하면, 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질이 도시되어 있다. 페로브스카이트 결정 구조 물질은 크게 단일 페로브스카이트 결정 구조 물질과 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질로 구분될 수 있다.

[0044] 단일 페로브스카이트(simple perovskite) 결정 구조 물질은 ABO_3 의 화학식을 가질 수 있다. 상기 단일 페로브스카이트 결정 구조는, 큐빅 격자(cubic lattice)의 코너 위치인 A-자리(A-site)에 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 페로브스카이

트 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.

[0045] 도 2에 도시된, 이중층 페로브스카이트(double perovskite) 결정 구조 물질은, A-자리(site)에 두 원소 이상이 규칙적으로 배열된 결정 격자 구조를 가지며, 예를 들어 $AA'B_2O_{5+\delta}$ 의 화학식을 가질 수 있다. 구체적으로, 이중층 페로브스카이트 결정 구조를 가지는 란탄족 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 란탄족일 수 있고, 상기 A'는 바륨(Ba)일 수 있다.

[0046] 수소 분위기에서 환원을 시키면 단일 페로브스카이트 결정 구조 물질에서 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질로 변하게 된다. 이러한 이중층 페로브스카이트 결정 구조가 되면 산소 이온의 움직임이 빨라지고 열적 및 화학적 안정성이 향상될 수 있다. 또한 종래의 전극 소재에 비하여 수소 분위기에서의 전기 전도성이 높고 열적 화학적 안정성을 가지고 우수한 성능을 나타내는 전극 소재를 구현할 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 구현예에 따른 전극 소재를 구성하는 상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질은 하기의 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다.

[0049] <화학식 1>

[0050] $REm_{2-x}(T, T')_xO_{5+\delta}$

[0051] 상기 화학식 1에서, 상기 R은 희토류족 또는 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, Mn은 망간이고, 상기 T 및 T'는 전이원소에서 선택된 서로 다른 원소들이고, 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.

[0052] 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. 또한, 상기 R은 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 란탄(La), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유퀴륨(Eu), 터븀(Tb), 에르븀(Er), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0053] 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 바륨(Ba), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0054] 상기 T 및 T'는 전이원소에서 선택된 서로 다른 원소들로서, 상기 T 및 T' 각각은 코발트(Co), 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu), 팔라듐(Pa), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0055] 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.

[0057] 본 발명의 일 구현예에 따른 전극 소재를 구성하는 상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질은 하기의 화학식 2의 화합물을 포함할 수 있다.

[0058] <화학식 2>

[0059] $PrBaMn_{2-x}(Co, T')_xO_{5+\delta}$

[0060] 상기 화학식 2에서, 상기 T'은 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu) 또는 팔라듐(Pa)을 포함하고, 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.

[0062] 본 발명의 일 구현예에 따른 전극 소재를 구성하는 상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질은 하기의 화학식 3의 화합물을 포함할 수 있다.

[0063] <화학식 3>

[0064] $PrBaMn_{2-x}(Ni, T')_xO_{5+\delta}$

- [0065] 상기 화학식 3에서, 상기 T'은 철(Fe), 구리(Cu) 또는 팔라듐(Pa)을 포함하고, 상기 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 2 미만의 수이고, 상기 δ는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 3의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0067] 이하에서는, 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재의 제조 방법을 설명하기로 한다.
- [0068] 상기 전극 소재의 제조 방법은, 상기 화학식 1 내지 상기 화학식 3 중 어느 하나의 화합물의 조성에 맞도록 계량된 각 금속 전구체를 (예를 들어 용매를 이용하여 습식) 혼합하는 단계, 상기 혼합물로부터 고형물을 얻는 단계, 상기 고형물을 공기 중에서 소성하여 소성물을 얻는 단계 및 상기 소성물을 연마하는 단계를 포함한다.
- [0069] 상기 금속 전구체는 상기 화학식의 화합물을 얻을 수 있는 화학양론적 비율로 혼합한다. 금속 전구체의 예는 상기 화학식의 상기 전극 소재를 구성하는 각 성분의 질화물, 산화물, 할로겐화물 등을 사용할 수 있지만 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 전극 소재를 형성하는 화합물이 화학식 2의 $\text{PrBaMn}_{2-x}(\text{Co}, \text{T}')_x\text{O}_{5+\delta}$ 화합물 또는 화학식 3의 $\text{PrBaMn}_{2-x}(\text{Ni}, \text{T}')_x\text{O}_{5+\delta}$ 화합물인 상기 금속 전구체는 Pr, Ba, Mn, Co, Ni 등의 적어도 하나를 포함하는 질화물, 산화물, 할로겐화물 등일 수 있다.
- [0070] 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.
- [0071] 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 상세하지 않는다.
- [0072] 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.
- [0073] 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.
- [0074] 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 전극 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 분말상의 전극 소재를 얻을 수 있다.
- [0075] 상기 전극 소재로부터 애노드 또는 캐소드의 전극을 제조할 수 있다. 예를 들어 상기 전극 소재를 기재 상에 코팅한 후 열처리하여 애노드를 형성할 수 있다. 상기 열처리는 애노드로부터 복수의 전이원소들이 용리되어 합금화되도록, 수소 분위기과 같은 환원 분위기에서 수행될 수 있다. 상기 열처리는, 예를 들어 약 700°C 내지 약 800°C 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 열처리는, 예를 들어 약 3 atm 의 수소 압력 하에서 수행될 수 있다. 상기 용리되어 합금화된 전이원소 합금은 애노드 또는 캐소드와 같은 전극의 표면 상에 형성된 금속 합금 촉매체를 형성할 수 있다.
- [0076] 상기 전극의 두께는 약 1 μm 내지 약 100 μm의 범위일 수 있다. 예를 들어, 상기 전극의 두께는 약 5 μm 내지 약 50 μm의 범위일 수 있다.
- [0078] [실시예]
- [0079] 이하에서는, 본 발명을 예시으로써 상세하게 설명하기 위하여 실시예에 대하여 설명하기로 한다. 상기 실시예는 본 발명의 범위를 제한하기 위한 의도가 아니다.

- [0080] 상기 화학식 3으로부터 도출되는 $\text{PrBaMn}_{1.7}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{5+\delta}$ 화합물을 애노드 소재로서 선택하였다. 상기 애노드 소재를 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 펠릿으로 압축시키고 공기 중에서 24시간 동안 1500℃로 소결하였다. 그리고 이중층 페로브스카이트 구조를 형성하기 위해 100% H_2 (3% H_2O 에 상응함)의 분위기에서 환원시켜 애노드 소재를 형성하였다. 상기 애노드 소재는 용리되어 합금화된 금속 합금 촉매체로서 Co-Ni 합금을 포함한다.
- [0081] 이어서, 상기 애노드 소재를 유기 바인더(Heraeus V006)와 함께 혼합하여 애노드 슬러리를 합성하였다.
- [0082] 전체 단전지(full single cell)는 LSGM 분말을 펠릿으로 압축하고 공기 중에서 5시간 동안 약 1475℃로 소결하고 폴리싱을 통해 250 μm 정도의 두께를 치밀한 전해질을 얻었다. 다음으로, $\text{NdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ - $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 를 포함하는 캐소드 슬러리, $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{2-\delta}$ (LDC)를 포함하는 버퍼층 슬러리, 및 $\text{PrBaMn}_{1.7}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{5+\delta}$ (PBMCN)를 포함하는 애노드 슬러리들을 전해질 상에 각각 스크린 인쇄한 후, 공기 중에서 약 4 시간 동안 약 950℃로 소결하여 고체 산화물 연료전지를 제조하였다.
- [0083] 상기와 같이 형성된 애노드, 캐소드, 및 전해질의 두께는 각각 약 50 μm , 약 50 μm 및 약 250 μm 이며, 전류 수집을 위해 은 와이어를 은 페이스트를 이용해 캐소드와 애노드에 부착하였다.
- [0084] 상기 제조 방법에 따라서, 애노드, LDC 버퍼층, LSGM 전해질, 및 NBSCF-GDC 캐소드로 구성된 고체 산화물 연료전지를 제작하였다.
- [0086] 이하에서는, 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질로부터 전이금속, 즉 코발트와 니켈이 용리되는 현상에 대하여 설명하기로 한다. 용리(exsolution)는, 고체 고용체 물질로부터 하나의 물질이 분리되어 별개로 결정화되는 현상을 의미한다. 분리되어 결정화된 물질은 일반적으로 상기 고체 고용체의 모상 물질의 결정학적 방향을 따라 배열될 수 있다.
- [0087] 도 3 및 도 4은 본 발명의 일실시예에 따른 전극 소재의 전이원소 용리 현상을 나타내는 주사전자현미경 사진들이다. 도 3은 전이원소 용리 전의 사진이고, 도 4는 전이원소 용리 후의 사진이다. 도 3에 나타난 물질은 수소 분위기에서 환원시키기 전의 $\text{PrBaMn}_{1.7}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{5+\delta}$ 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질이고, 도 4에 나타난 물질은 수소 분위기에서 환원시킨 후의 $\text{PrBaMn}_{1.7}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{5+\delta}$ 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질이다.
- [0088] 도 3을 참조하면, 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질로 구성된 전극 소재가 코발트 및 니켈이 용리되기 전에는 결정들이 매끈한 표면을 가진다.
- [0089] 도 4를 참조하면, 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질로 구성된 전극 소재가 수소 분위기와 같은 환원 분위기에서 환원되면, 상기 이중층 페로브스카이트 구조 물질로부터 코발트 및 니켈이 용리됨에 따라 분리되어 합금을 형성하여 입자화된다. 이와 같은 입자는 도 3의 매끈한 표면에서 돌출되도록 형성된다.
- [0090] 이와 같이 용리되어 결정화된 코발트 및 니켈은 합금을 형성할 수 있고, 수소의 전기 화학적 산화에 도움을 주는 변환 촉매 기능을 수행할 수 있다.
- [0092] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 전극 소재의 x-선 회절 패턴들이다.
- [0093] 도 5를 참조하면, (a)는 PBMCN을 공기 분위기에서 약 950℃의 온도로 약 4 시간 동안 소결 시킨 후의 x-선 회절 패턴이고, (b)는 상기 PBMCN을 추가로 수소 가스 분위기에서 약 800℃의 온도로 약 4 시간 동안 환원시킨 후의 x-선 회절 패턴이다. 도 5 (a)에 도시된 바와 같이, 수소 가스 분위기에서 환원하기 전에는 입방정 구조 피크 및 육방정 구조 피크가 나타난다. 그러나, 도 (b)에 도시된 바와 같이, 수소 가스 분위기에서 환원한 후에는 이중층 페로브스카이트 피크 및 44도 부근에서 Co-Ni 합금 피크가 나타났다. 상기 Co-Ni 합금 피크는 상술한 전이원소 용리 현상에 기인한 것으로 분석된다.
- [0095] 도 6은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 전극 소재의 투과전자 현미경 사진들이다. 도 6의 사진들은 도 5의 (b)에 해당되는 전극 소재이다. 즉, PBMCN을 수소 가스 분위기에서 약 800℃의 온도로 약 4 시간 동안 환원시킨 후의 결과들이다.
- [0096] 도 6을 참조하면, (a)는 투과전자 현미경 사진이고, (b) 내지 (g)는 각 원소에 대한 TEM-EDS 결과이다. 상기

전극 소재의 표면에 용리된 입자가 Co와 Ni로만 구성된 Co-Ni 합금임을 확인하였다.

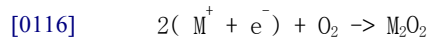
- [0098] 도 7은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 전극 소재에 대하여 수소 가스 분위기에서 다양한 온도에서 열처리 한 후의 임피던스의 주파수 스펙트럼을 나타내는 니퀴스트 플롯을 도시하는 그래프이다.
- [0099] 도 7을 참조하면, 800 °C에서 수소 가스 분위기에서 열처리하는 경우, Co-Ni 합금의 용리 현상이 발생하게 됨에 따라, Co-Ni 합금이 표면에서 촉매 작용을 하게 되어 비저항을 감소시키는 효과를 보임을 알 수 있다.
- [0101] 도 8은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 전극 소재를 애노드로 이용한 고체 산화물 연료전지에 대하여 수소를 연료로 사용할 때의 연료 전지의 I-V 분극 곡선 및 최대 전력 밀도를 도시한 그래프이다. 도 8에서, 솔리드 심볼들은 전류 밀도에 따른 전압을 나타내고, 오픈 심볼들은 전류 밀도에 따른 전력 밀도를 나타낸다. 도 8의 I-V 분극 곡선은 BioLogic사의 일정 전위 장치를 이용하여 800°C에서 측정하였다. 구체적으로, I-V 분극 곡선은 800°C서 가습 수소 기체(3% 수분)를 연료로, 정지 상태인 주위 공기를 산화제로 사용하였다.
- [0102] 도 8을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 고체 산화물 연료전지의 최대전력밀도는 800°C에서 0.97 W/cm^2 로 나타났다. 이는 기존의 $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 의 경우에서 발휘되는 0.66 W/cm^2 에 비하여 높은 최대전력밀도를 가짐을 알 수 있다.
- [0104] 상기 전극 소재가 금속공기전지의 캐소드에 적용되는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.
- [0105] 도 9는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 전극 소재로 형성된 전극을 포함하는 금속공기전지(100)를 설명하는 개략도이다.
- [0106] 도 9를 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.
- [0107] 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.
- [0108] 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 $11,140 \text{ Wh/kg}$ 으로서 $13,000 \text{ Wh/kg}$ 의 가솔린에 거의 유사한 수준을 나타낸다. 참고로, 알루미늄은 8130 Wh/kg , 칼슘은 4180 Wh/kg , 아연은 1350 Wh/kg 의 이론적인 에너지 밀도를 가진다. 또한, 애노드(110)는 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재를 이용하여 구성될 수 있다.
- [0109] 캐소드(120)는 공기 중의 산소를 이용하도록 구성되며, 상기 산소를 집전할 수 있다. 캐소드(120)는 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재를 이용하여 구성될 수 있다. 구체적으로, 캐소드(120) 중 적어도 어느 하나는 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질을 환원 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질로부터 상기 복수의 전이원소들을 용리하여 합금화함으로써 형성된 금속 합금 촉매체를 포함하는 전극 소재로 구성될 수 있다. 이 경우, 상기 금속 합금 촉매체는 촉매체(150)일 수 있다.
- [0110] 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.
- [0111] 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.
- [0112] 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 물

질로서 금속일 수 있다.

[0113] <애노드 반응>



[0115] <캐소드 반응>



[0117] 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.

[0118] 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.

[0119] 반면, 충전 시에는 상기 산화물이 분해되어 상기 양이온은 전자를 획득하여 캐소드(120)로부터 전해질(130)을 거쳐서 애노드(110)로 다시 돌아가게 된다.

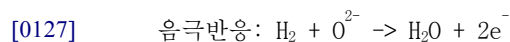
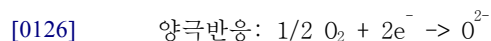
[0121] 또한, 상기 전극 소재가 고체산화물 연료전지의 애노드와 캐소드에 적용되는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.

[0122] 도 10은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 전극 소재로 형성된 전극을 포함하는 고체산화물 연료전지(200)를 설명하는 개략도이다.

[0123] 도 10을 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.

[0124] 고체산화물 연료전지(200)의 전기화학반응은 하기 반응식에 나타낸 바와 같이, 캐소드(220)의 산소가스 O_2 가 산소이온 O^{2-} 으로 변하는 양극반응과 애노드(210)의 연료(H_2 또는 탄화수소)와 전해질을 통해 이동해 온 산소이온이 반응하는 음극반응으로 이루어진다.

[0125] <반응식>



[0128] 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.

[0129] 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.

[0130] 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.

[0131] 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.

- [0132] 애노드(210)는 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재를 이용하여 형성될 수 있다. 구체적으로, 애노드(210)는 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질을 환원 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질로부터 상기 복수의 전이원소들을 용리하여 합금화함으로써 형성된 금속 합금 촉매체를 포함하는 전극 소재로 구성될 수 있다.
- [0133] 캐소드(220)는 특별히 제한되지 않으며 공지의 캐소드를 사용할 수 있다. 캐소드(220)는, 예를 들어 LaSrFe-YSZ를 포함할 수 있고, 예를 들어 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe-YSZ}$ 를 포함할 수 있다. 캐소드(220)는, 예를 들어 NBSCF-40GDC ($\text{NdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$)를 포함할 수 있다. 또한, 캐소드(220)가 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재를 이용하여 형성되는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.
- [0134] 전해질(230)은 본 기술 분야에서 일반적으로 사용할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 전해질(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.
- [0135] 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($\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{2-\delta}$)를 포함할 수 있다. 버퍼층(240)은 선택적인 구성요소로서 생략될 수 있다.
- [0137] 또한, 상기 전극 소재가 고체 산화물 수전해 셀의 애노드와 캐소드에 적용되는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.
- [0138] 도 11은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 전극 소재로 형성된 전극을 포함하는 고체 산화물 수전해 셀(300)을 설명하는 개략도이다.
- [0139] 도 11을 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.
- [0140] 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.
- [0141] <반응식>
- [0142] 음극반응: $\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}_2$
- [0143] 양극반응: $\text{O}^{2-} \rightarrow 1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^-$
- [0144] 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.
- [0145] 애노드(310) 및 캐소드(320) 중 적어도 어느 하나는 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재를 이용하여 형성될 수 있다. 구체적으로, 애노드(310) 및 캐소드(320) 중 적어도 어느 하나는 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질을 환원 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질로부터 상기 복수의 전이원소들을 용리하여 합금화함으로써 형성된 금속 합금 촉매체를 포함하는 전극 소재로 구성될 수 있다.

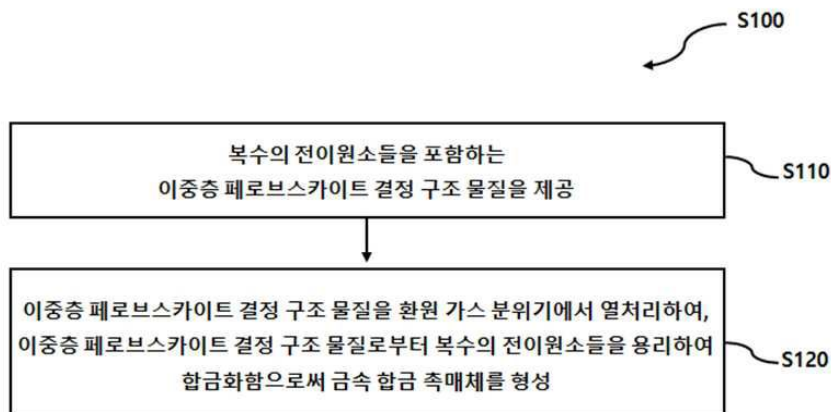
- [0146] 전해질(330)은 본 기술 분야에서 일반적으로 사용할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 전해질(330)은 상술한 고체 산화물 연료전지(200)의 전해질(230)과 동일한 물질을 포함하거나 동일한 구조를 가질 수 있다.
- [0148] 전술한 바와 같이 특정 내용과 일부 실시예를 들어 본 발명을 설명하였으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 구체적인 예로써 제시한 설명일 뿐임을 밝혀 둔다. 본 발명은 전술한 실시 형태들로만 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 실시 형태에 대하여 다양한 수정 및 변형을 할 수 있고, 이러한 수정 및 변형도 본 발명의 기술 사상 속에서 망라하고 있다.
- [0149] 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

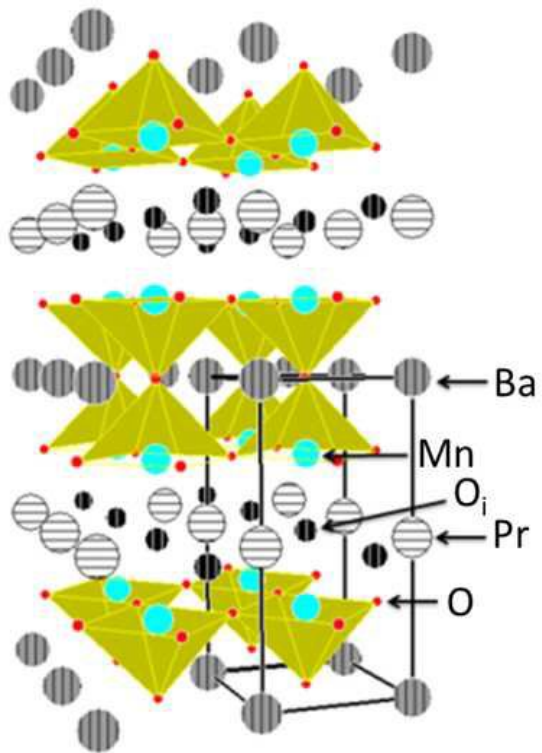
- [0150] 100: 금속공기전지, 110: 애노드, 120: 캐소드, 130: 전해질,
140: 집전체, 142: 탄소체, 144: 전도성 고분자 물질,
150: 촉매체, 170: 양이온, 180: 산소, 190: 부하,
200: 고체산화물 연료전지, 210: 애노드,
220: 캐소드, 230: 전해질, 240: 버퍼층,
300: 고체 산화물 수전해 셀, 310: 애노드, 320: 캐소드,
330: 전해질, 340: 외부 전원,

도면

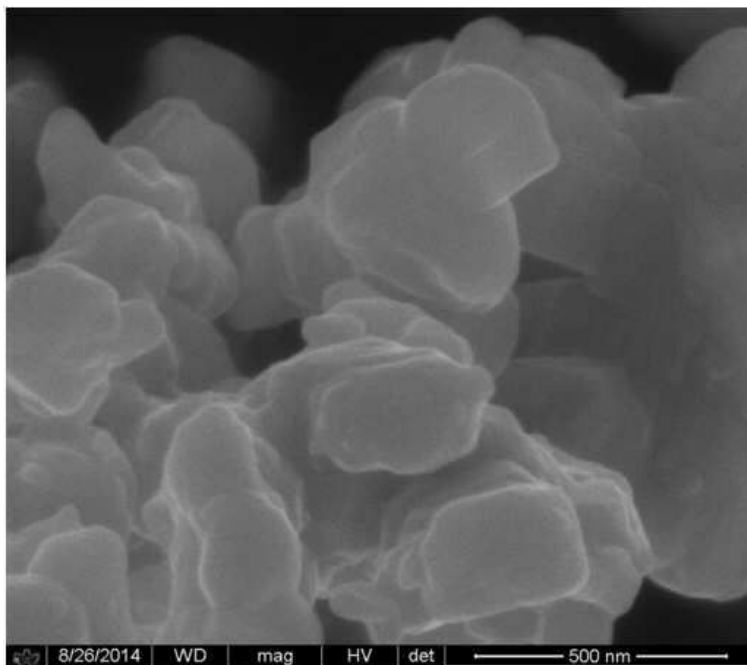
도면1



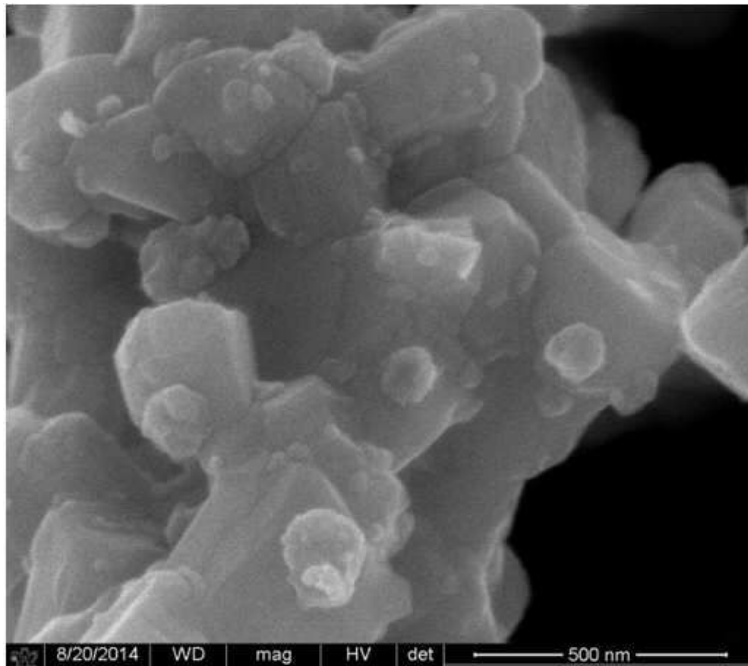
도면2



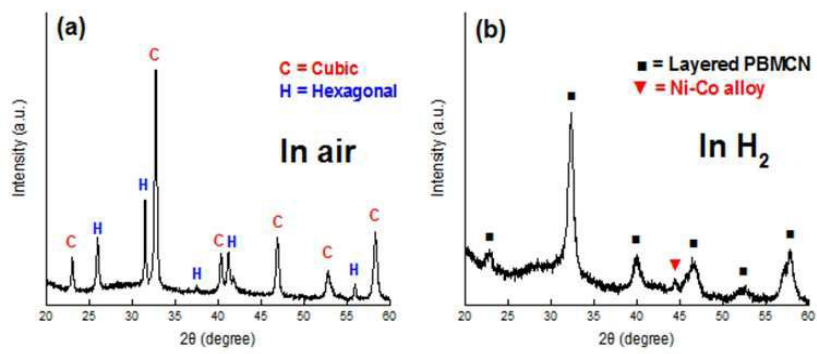
도면3



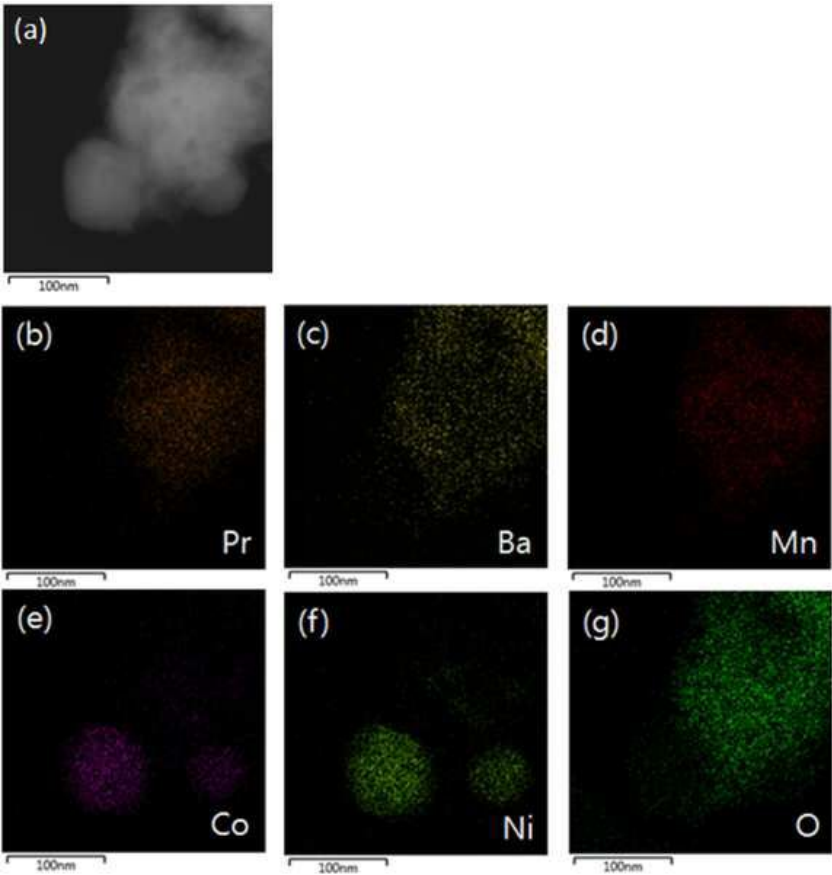
도면4



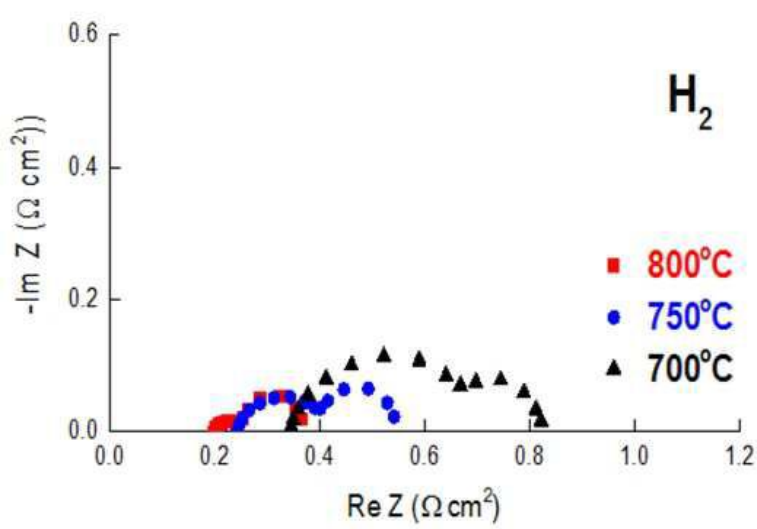
도면5



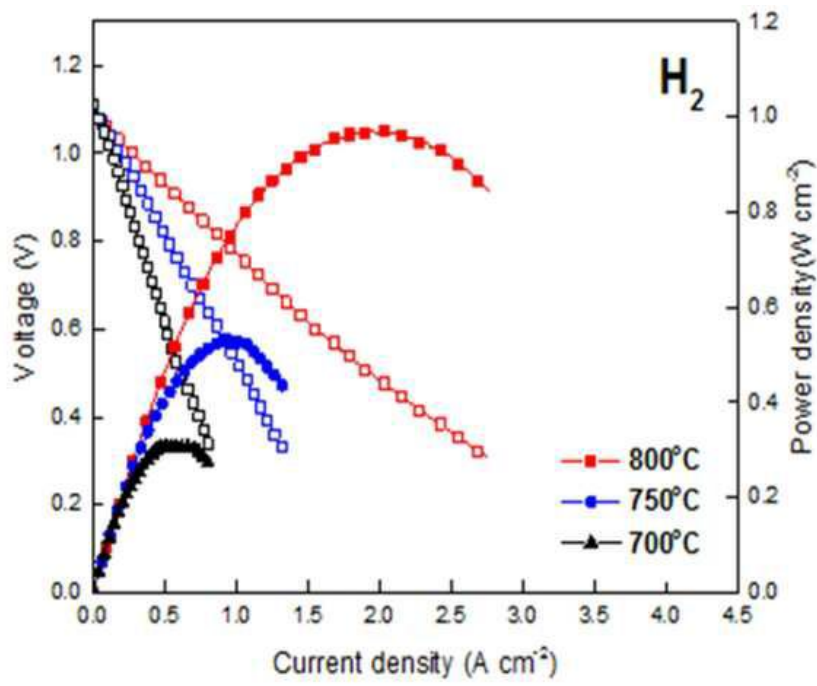
도면6



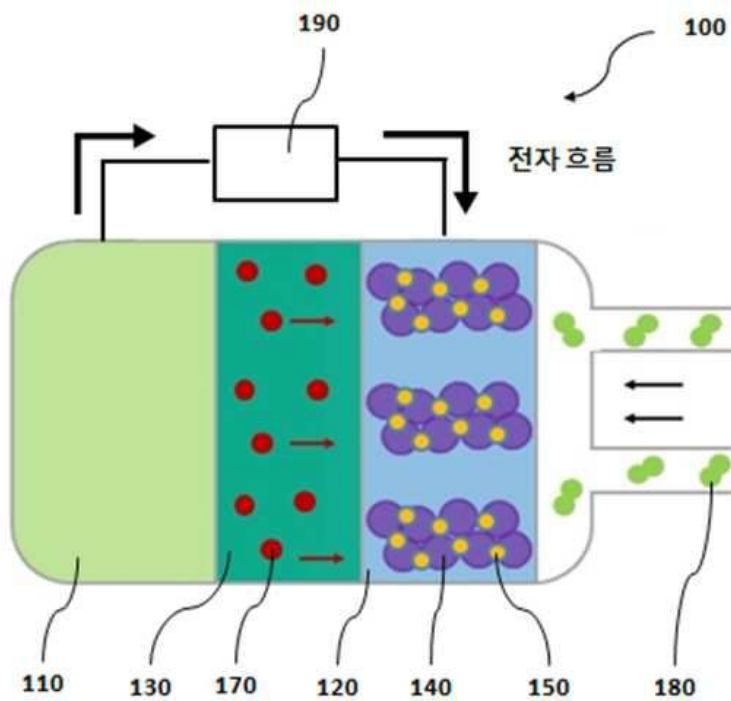
도면7



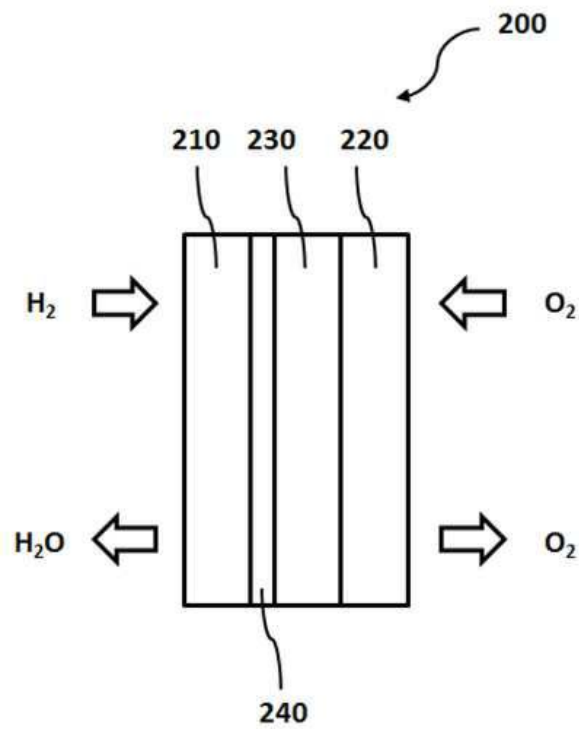
도면8



도면9



도면10



도면11

