(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0036165
(43) 공개일자 2021년04월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/1213 (2016.01) *H01M 4/86* (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01) *H01M 4/90* (2006.01)
H01M 8/124 (2016.01) *H01M 8/1246* (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 8/1213 (2013.01)
H01M 4/861 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0118285
(22) 출원일자 2019년09월25일
심사청구일자 2019년09월25일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
김건태
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김선아
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
전용준

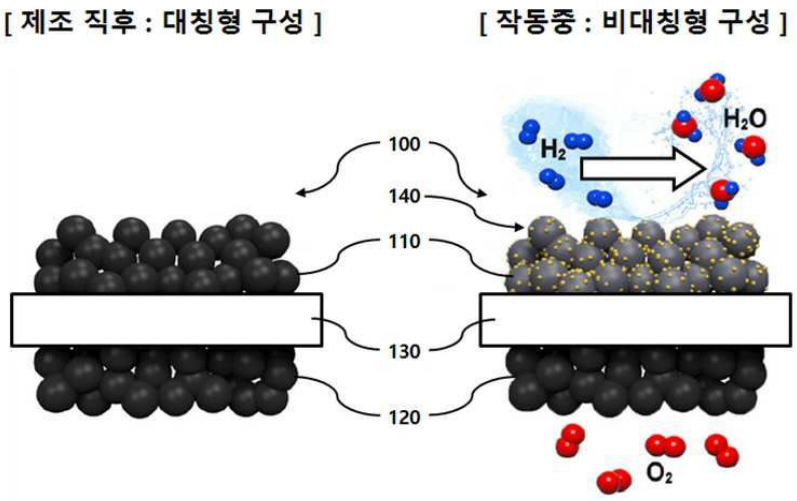
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **자가 변환 고체 산화물 전지 및 그 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은, 전기화학 성능이 우수하고, 열적 안정성이 높으며 제조 공정과 비용을 감소시킬 수 있는 자가 변환 고체 산화물 전지 및 그 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 일실시예에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지는, 애노드; 상기 애노드를 마주보고 배치되는 캐소드; 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치되는 전해질;을 포함하고, 상기 애노드와 상기 캐소드는 동일한 고체 산화물을 포함하여 구성되고, 제조 직후에는 제1 결정 구조를 동일하게 가지고, 상기 애노드는 대기에 적응하여 이루어지는 자가 변환에 의하여 상 변이됨으로써 상기 제1 결정 구조와는 다른 제2 결정 구조를 가진다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/8621 (2013.01)
H01M 4/8803 (2013.01)
H01M 4/885 (2013.01)
H01M 4/8889 (2013.01)
H01M 4/9033 (2013.01)
H01M 8/1246 (2013.01)
H01M 2008/1293 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711092425
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명 합성 액체연료 생산을 위한 고온 공전해 스택 모듈 원천기술 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 한국에너지기술연구원
연구기간 2019.02.01 ~ 2020.01.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415164019
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원
연구사업명 신재생에너지핵심기술개발(R&D)
연구과제명 다중 탄화수소 연료 기반 금속지지체형 SOFC에 대한 원천기술 및 상용화 연구
기 여 율 1/2
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2019.05.01 ~ 2020.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

애노드; 상기 애노드를 마주보고 배치되는 캐소드; 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치되는 전해질;을 포함하고,

상기 애노드와 상기 캐소드는 동일한 고체 산화물을 포함하여 구성되고, 제조 직후에는 제1 결정 구조를 동일하게 가지고,

상기 애노드는 대기에 적응하여 이루어지는 자가 변환에 의하여 상 변이됨으로써 상기 제1 결정 구조와는 다른 제2 결정 구조를 가지는, 자가 변환 고체 산화물 전지.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 제1 결정 구조는 양이온 무규칙 배열 페로브스카이트 구조를 포함하는, 자가 변환 고체 산화물 전지.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 제2 결정 구조는 양이온 규칙 배열 페로브스카이트 구조를 포함하는, 자가 변환 고체 산화물 전지.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 대기는 수소함유가스 분위기로 구성된, 자가 변환 고체 산화물 전지.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 대기는 3 vol% 내지 10 vol% 범위의 H_2O를 포함하는, 자가 변환 고체 산화물 전지.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 자가 변환은 600℃ 내지 800℃ 범위의 온도에서 이루어지는, 자가 변환 고체 산화물 전지.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 캐소드는 $Pr_{0.5}Ba_{0.5}Mn_{0.85}Co_{0.15}O_{3-\delta}$ 를 포함하는, 자가 변환 고체 산화물 전지.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 애노드는 $PrBaMn_{1.7}Co_{0.3-x}O_{5+\delta}$ 를 포함하는, 자가 변환 고체 산화물 전지.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 애노드는 금속이 용출되어 형성된 금속 용출물을 더 포함하는, 자가 변환 고체 산화물 전지.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 금속 용출물은 코발트를 포함하는, 자가 변환 고체 산화물 전지.

청구항 11

전해질을 사이에 두고 배치되고, 동일한 고체 산화물을 포함하여 구성되고, 제1 결정 구조를 동일하게 가지는 애노드와 캐소드로 구성된 대칭형 전극 구조체를 형성하는 단계;

상기 대칭형 전극 구조체를 수소함유가스 분위기로 구성된 대기에서 가열하는 단계; 및

상기 애노드가 대기에 적응하여 이루어지는 자가 변환에 의하여 상 변이됨으로써 상기 제1 결정 구조와는 다른 제2 결정 구조를 가지게 되어, 비대칭형 전극 구조체를 형성하는 단계;를 포함하는, 자가 변환 고체 산화물 전지의 제조 방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 대칭형 전극 구조체를 형성하는 단계는, 상기 지지체에 전구체 용액을 침투시켜 상기 애노드와 상기 캐소드를 동시에 형성하여 수행되는, 자가 변환 고체 산화물 전지의 제조 방법.

청구항 13

청구항 11에 있어서,

상기 지지체는 다공층/밀집층/다공층의 3층 구성을 가지고,

상기 다공층들의 하나가 상기 애노드를 구성하고, 상기 다공층들의 다른 하나가 상기 캐소드를 구성하고, 상기 밀집층이 상기 전해질을 구성하는, 자가 변환 고체 산화물 전지의 제조 방법.

청구항 14

청구항 11에 있어서,

상기 전해질은 $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ 을 포함하는, 자가 변환 고체 산화물 전지의 제조 방법.

청구항 15

청구항 11에 있어서,

상기 전해질은 $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ 분말을 갈색 청어 생선 오일, 자일렌, 폴리알킬렌 글리콜, 부틸 벤질 프탈레이트, 및 폴리비닐 부틸랄을 포함하는 에탄올 용매에 투입하여 형성한 슬러리를 이용하여 형성한, 자가 변환 고체 산화물 전지의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명의 기술적 사상은 자가 변환 고체 산화물 전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 수소는 다양한 용도를 가지고, 청정하고, 효율적인 연료이며, 지구상에 매우 많이 존재하므로, 재생 가능한 에너지 전환 시스템에 대한 응용으로서 수소 에너지 시스템들에 대한 관심이 증가되고 있다. 이러한 수소 에너지 시스템의 하나로서 고체 산화물 연료 전지는 전환 효율이 높고, 오염물 배출이 적고, 연료 유연성이 우수한 장점을 가진다. 또한, 고체 산화물 연료 전지들은 가역 작동에서 H_2O를 첨가하여 고체 산화물 수전해셀로도 사용이 가능하다. 따라서, 연료 전지와 수전해셀 모두에 사용 가능한 고체 산화물 전지는 차세대 에너지 장치로 주목을

받고 있다.

[0003] 고체 산화물 전지는 전극 구성에 따라 두 가지로 분류될 수 있다. 연료 전극과 공기 전극에 서로 다른 전극 물질을 사용하는 비대칭형(asymmetrical) 구성과 동일한 전극 물질을 사용하는 대칭형(symmetrical) 구성으로 분류될 수 있다. 종래의 고체 산화물 전지들은 비대칭형 구성을 가지는 것이 일반적이고, 구체적으로 조밀한 전해질을 사이에 두고 각각 다른 물질을 포함하는 애노드와 캐소드로 구성된다. 이러한 비대칭형 구성은 각각의 작동 환경에 대하여 최적화된 물질을 포함하도록 애노드와 캐소드를 별도로 구성하므로, 우수한 성능을 가지는 장점이 있다. 그러나, 애노드와 캐소드를 다른 물질로 구성하면, 제조 공정이 복잡하고, 제조 비용이 증가될 뿐만 아니라, 다른 열팽창 계수에 의하여 열적 기계적 호환성이 감소되는 문제점이 있다. 특히, 열적 문제를 감소시키기 위하여 버퍼층을 추가로 형성할 필요가 있다. 따라서, 비대칭형 구성을 가지는 고체 산화물 전지는 우수한 전기화학 성능에도 불구하고 상용화에 한계가 있다.

[0004] 대칭형 구성은 애노드와 캐소드에 동일한 물질을 사용하는 것이 특징이다. 상기 대칭형 구성에서는 전극들에 동일한 물질을 사용하므로, 전극과 전해질 사이에 형성되는 계면이 동일하게 되어, 구성 물질 간의 반응성 문제 또는 열팽창 계수 차이의 문제 등과 같은 상술한 비대칭 구성의 한계들을 극복할 수 있다. 또한, 상기 대칭형 구성은 전극 제조에서 단지 하나의 열 처리 단계를 사용하여 구현할 수 있으므로, 제조 공정이 상대적으로 간단하게 되고, 제조 비용이 감소되는 장점이 있다. 그러나, 대칭형 구성은 비대칭형 구성에 비하여 상안정성과 전기화학 성능이 낮은 한계가 있다. 그 이유는 산화와 환원에서 동시에 요구되는 구조적 안정성, 화학적 안정성, 및 높은 촉매 활성도를 가지는 물질을 찾기 어렵기 때문이다. 따라서, 전기화학 성능이 우수하고, 열적 안정성이 높으며 제조 공정과 비용을 감소시킬 수 있는 고체산화물 전지용 전극이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1549443호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는 전기화학 성능이 우수하고, 열적 안정성이 높으며 제조 공정과 비용을 감소시킬 수 있는 자가 변환 고체 산화물 전지 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0007] 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지는, 애노드; 상기 애노드를 마주보고 배치되는 캐소드; 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치되는 전해질;을 포함하고, 상기 애노드와 상기 캐소드는 동일한 고체 산화물을 포함하여 구성되고, 제조 직후에는 제1 결정 구조를 동일하게 가지고, 상기 애노드는 대기에 적응하여 이루어지는 자가 변환에 의하여 상 변이됨으로써 상기 제1 결정 구조와는 다른 제2 결정 구조를 가진다.

[0009] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 제1 결정 구조는 양이온 무규칙 배열 페로브스카이트 구조를 포함할 수 있다.

[0010] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 제2 결정 구조는 양이온 규칙 배열 페로브스카이트 구조를 포함할 수 있다.

[0011] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 대기는 수소함유가스 분위기로 구성될 수 있다.

[0012] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 대기는 3 vol% 내지 10 vol% 범위의 H_2O를 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 자가 변환은 600℃ 내지 800℃ 범위의 온도에서 이루어질 수 있다.

[0014] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 캐소드는 $Pr_{0.5}Ba_{0.5}Mn_{0.85}Co_{0.15}O_{3-\delta}$ 를 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 애노드는 $PrBaMn_{1.7}Co_{0.3-x}O_{5+\delta}$ 를 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 애노드는 금속이 용출되어 형성된 금속 용출물을 더 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 금속 용출물은 코발트를 포함할 수 있다.

[0018] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지의 제조 방법은, 전해질을 사이에 두고 배치되고, 동일한 고체 산화물을 포함하여 구성되고, 제1 결정 구조를 동일하게 가지는 애노드와 캐소드로 구성된 대칭형 전극 구조체를 형성하는 단계; 상기 대칭형 전극 구조체를 수소함유가스 분위기로 구성된 대기에서 가열하는 단계; 및 상기 애노드가 대기에 적응하여 이루어지는 자가 변환에 의하여 상 변이됨으로써 상기 제1 결정 구조와는 다른 제2 결정 구조를 가지게 되어, 비대칭형 전극 구조체를 형성하는 단계;를 포함한다.

[0019] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 대칭형 전극 구조체를 형성하는 단계는, 상기 지지체에 전구체 용액을 침투시켜 상기 애노드와 상기 캐소드를 동시에 형성하여 수행될 수 있다.

[0020] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 지지체는 다공층/밀집층/다공층의 3층 구성을 가질 수 있고, 상기 다공층들의 하나가 상기 애노드를 구성하고, 상기 다공층들의 다른 하나가 상기 캐소드를 구성하고, 상기 밀집층이 상기 전해질을 구성할 수 있다.

[0021] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 전해질은 $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ 을 포함할 수 있다.

[0022] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 전해질은 $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ 분말을 갈색 청어 생선 오일, 자일렌, 폴리알킬렌 글리콜, 부틸 벤질 프탈레이트, 및 폴리비닐 부틸랄을 포함하는 에탄올 용매에 투입하여 형성한 슬러리를 이용하여 형성할 수 있다.

발명의 효과

[0023] 본 발명의 기술적 사상에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지는 대기 적응형 물질로서 페로브스카이트 $Pr_{0.5}Ba_{0.5}Mn_{0.85}Co_{0.15}O_{3-\delta}$ (PBMCO) 를 애노드와 캐소드에 적용하였다. 상기 PBMCO는 연료 분위기에서는 층상화된 페로브스카이트 및 금속으로 변화되고, 공기 분위기에서는 원래의 구조를 유지한다. 연료 전지 모드에서는, 상기 자가 변환 고체 산화물 전지는 800É에서 1.10 W cm^{-2} 의 높은 최대 전력 밀도를 가지는 우수한 전기화학 성능을 나타내었고, 촉매를 사용하지 않고도 200 시간 동안 매우 우수한 안정성을 나타낸다. 수전해 모드에서는, 3 vol.% H_2O 에 대하여 -0.42 A cm^{-2} 의 전류밀도를 나타내고, 10 vol.% H_2O에 대하여 -0.62 A cm^{-2} 의 전류밀도를 나타내었다. 또한, 800É에서 1.3 V의 전지 전압을 나타내었다. 가역 싸이클 테스트에서는, 상기 변환 전지는 10 vol % H_2O 에 대하여 +/- 0.2 A cm^{-2} 에서 30 시간 동안 균일한 전압을 유지할 수 있다.

[0024] 따라서, 상기 자가 변환 고체 산화물 전지는 우수한 전기화학 성능 및 높은 열적 안정성을 제공할 수 있고, 애노드와 캐소드를 동일한 물질로 구성함으로서 제조 공정을 단순화할 수 있고, 제조 비용을 감소시킬 수 있는 효과를 제공할 수 있다.

[0025] 상술한 본 발명의 효과들은 예시적으로 기재되었고, 이러한 효과들에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 기술적 사상에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지를 도시하는 개략도이다.

도 2는 본 발명의 기술적 사상에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지의 제조 방법을 도시하는 흐름도이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지를 구성하는 페로브스카이트 구조 물질로서 이중층 페로브스카이트 구조를 도시하는 개략도이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지를 구성하는 전극에 대하여 작동 조건에서 상 변

이 및 금속 용출을 도시하는 개략도이다.

도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지를 구성하는 전극에 대하여 작동 조건에서의 X-선 회절 분석을 나타내는 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지를 구성하는 전극에 대하여 X-선 회절 분석을 나타내는 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지를 구성하는 전극에 대하여 X-선 광전자 스펙트럼 분석을 나타내는 그래프이다.

도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지의 단면을 나타내는 주사전자현미경 사진이다.

도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지의 각각의 구성에 대한 주사전자현미경 사진들이다.

도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지의 임피던스 스펙트럼을 도시하는 그래프이다.

도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지의 전기화학 특성을 나타내는 그래프이다.

도 12는 본 발명의 일실시예에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지의 전류 밀도에 대한 전압 및 전력 밀도를 나타내는 그래프이다.

도 13은 본 발명의 일실시예에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지의 전기화학적 성능을 종래의 전지와 비교한 표이다.

도 14는 본 발명의 일실시예에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지에 대하여 수전해 모드에서 대기 분위기에 따른 전류 밀도에 따른 전압 변화를 나타내는 그래프이다.

도 15는 본 발명의 일실시예에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지의 안정성을 나타내는 그래프이다.

도 16은 본 발명의 일실시예에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지의 장기 안정성을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 기술적 사상을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 기술적 사상의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 기술적 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다. 본 명세서에서 동일한 부호는 시종 동일한 요소를 의미한다. 나아가, 도면에서의 다양한 요소와 영역은 개략적으로 그려진 것이다. 따라서, 본 발명의 기술적 사상은 첨부한 도면에 그려진 상대적인 크기나 간격에 의해 제한되지 않는다.

[0028] 비대칭형 구성의 고체 산화물 전지와 비교하여, 대칭형 구성의 고체 산화물 전지는 우수한 밀집성, 간단한 제조 공정, 및 비용 감소 등의 현실적인 장점을 가지므로 관심이 높아지고 있다. 그러나, 대칭형 구성은 상안정성과 전기화학 성능이 낮은 한계가 있다. 따라서, 본 발명의 기술적 사상은 상술한 한계를 극복하여 고성능 전지를 구현하기 위하여, 대기 적응형(atmospheric adaptive) 물질에 기반한 자가 변환(self-transforming) 고체 산화물 전지를 제안하는 것이다. 상기 자가 변환 고체 산화물 전지는 비대칭형 구성의 장점과 대칭형 구성의 장점을 모두 포함할 수 있다. 본 명세서에서, 상기 대기 적응형 물질들은 대기에 따라 예를 들어 상 및 조성 등의 구조적 특성들을 스스로 변화시켜 높은 촉매 활성도를 가지는 물질을 지칭한다.

[0029] 도 1은 본 발명의 기술적 사상에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지(100)를 도시하는 개략도이다.

[0030] 도 1을 참조하면, 자가 변환 고체 산화물 전지(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.

[0031] 또한, 애노드(110)는 작동 중에 금속이 용출되어 형성된 금속 용출물(140)을 포함할 수 있다. 금속 용출물(140)은 코발트를 포함할 수 있다, 그러나, 이는 예시적이며, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

[0032] 자가 변환 고체 산화물 전지(100)의 전기화학반응은 하기 반응식에 나타낸 바와 같이, 캐소드(120)에서의 산소 가스 O_2가 산소이온 O^{2-}으로 변하는 양극반응과 애노드(110)에서의 연료와 전해질을 통해 이동해 온 산소이온이 반응하여 물을 형성하는 음극반응으로 이루어진다. 상기 연료는 수소 가스(H_2) 또는 탄화수소, 예를 들어, CH_4, C_3H_8 등을 포함할 수 있다.

[0033] <반응식>

[0034] 양극반응: $1/2\ O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

[0035] 음극반응: $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$

[0036] 자가 변환 고체 산화물 전지(100)의 캐소드(120)에서는 전극표면에 흡착된 산소가 해리 및 표면 확산을 거쳐 전해질(130), 캐소드(120), 및 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.

[0037] 자가 변환 고체 산화물 전지(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, 자가 변환 고체 산화물 전지(100)는 전지 기능을 수행할 수 있다.

[0038] 애노드(110)와 캐소드(120)는 제조 직후에는 동일한 물질 및 구조를 가질 수 있다. 애노드(110)와 캐소드(120)는 동일한 고체 산화물을 포함하여 구성되고, 제조 직후에는 제1 결정 구조를 동일하게 가질 수 있다. 애노드(110)와 캐소드(120)는, 페로브스카이트 구조를 가질 수 있다. 상기 페로브스카이트 구조는 단일 페로브스카이트 또는 이중층 페로브스카이트 구조일 수 있다. 또한, 애노드(110)와 캐소드(120)는, 양이온 무규칙 배열 페로브스카이트 구조를 포함할 수 있다.

[0039] 이와 같이, 애노드(110)와 캐소드(120)가 동일한 물질로 구성되는 경우에는, 애노드(110)와 캐소드(120) 사이의 열팽창률이 차이가 없으므로, 상기 열팽창률의 차이에 의하여 제조 시에 발생할 수 있는 결함을 방지할 수 있다. 또한, 애노드(110)와 캐소드(120)를 동일한 공정에서 동시에 제조할 수 있으므로, 제조 공정을 단순화할 수 있고, 경제성을 증가시킬 수 있다. 애노드(110)와 캐소드(120)는 전해질(130)에 대하여 대칭으로 이루어질 수 있다. 예를 들어, 애노드(110)와 캐소드(120)는 전해질(130)에 대하여 대칭적인 구조를 가지거나, 대칭적인 물질을 포함할 수 있다.

[0040] 애노드(110)는 대기에 적응하여 이루어지는 자가 변환에 의하여 상 변이됨으로써 상기 제1 결정 구조와는 다른 제2 결정 구조를 가질 수 있다. 상기 제2 결정 구조는 양이온 규칙 배열 페로브스카이트 구조를 포함할 수 있다. 상기 대기는 수소함유가스 분위기로 구성될 수 있고, 상기 대기는 3 vol% 내지 10 vol% 범위의 H_2O를 포함할 수 있다. 상기 자가 변환은 600℃ 내지 800℃ 범위의 온도에서 이루어질 수 있다. 이러한 자가 변환은 별도의 열처리 공정에 의하여 구현되거나, 또는 자가 변환 고체 산화물 전지(100)의 작동 중에 구현될 수 있다.

[0041] 애노드(110)와 캐소드(120)는 제조 직후에는 $Pr_{0.5}Ba_{0.5}Mn_{0.85}Co_{0.15}O_{3-\delta}$ 를 포함할 수 있다. 반면, 상기 자가 변환이 수행된 후에는, 애노드(110)는 $PrBaMn_{1.7}Co_{0.3-x}O_{5+\delta}$ 를 포함할 수 있다. 이 경우 캐소드(120)를 구성하는 물질은 변화되지 않을 수 있다. 그러나, 이는 예시적이며 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

[0042] 애노드(110) 및 캐소드(120)를 구성하는 물질로서, $Pr_{0.5}Ba_{0.5}MnO_{3-\delta}$ (PBMO)를 제안할 수 있고, 그 이유는 우수한 화학적 안정성과 구조적 안정성을 가지고, 반응을 촉진하기 위하여 전자들을 수용할 수 있는 혼합 원자가 $Mn^{4+}/Mn^{3+}/Mn^{2+}$ 를 가지기 때문이다. 또한, 페로브스카이트 산화물이 원소를 유연하게 선택할 수 있으므로, A-위치의 도핑과 B-위치의 도핑에 의하여 촉매 활성도가 제어될 수 있다. 최근에는, 권(Kwon) 등은 망간에 대하여 전이금속을 치환하여 PBMO 시스템에서의 용출 현상을 보고한 바 있다. 종래의 연구에 따르면, 전이 금속들 중에 코발트는 공기 전극들 및 연료 전극들에 대한 도판트로서 도핑과 용출에 대하여 가장 용이한 물질로 알려졌다. 일반적으로, 공기 전극 물질에 코발트를 도핑하면, 산소 결핍 농도가 증가되어 전기 전도도가 개선된다. 연료 전극에서는, 용출된 코발트가 촉매의 기능을 수행하여 전기화학 성능을 개선할 수 있다. 정리하면,

$Pr_{0.5}Ba_{0.5}Mn_{0.85}Co_{0.15}O_{3-\delta}$ (PBMCO)는 입방정 층과 육방정 층이 혼합된 단일 페로브스카이트 구조를 가진다. 수소에 노출되는 경우에는 구조가 변화하여 코발트가 용출되고 양이온이 규칙 배열된 페로브스카이트 구조를 형성한다. 따라서, 공기 전극에 해당되는 캐소드(120)에 대하여는 코발트 도핑 효과를 얻을 수 있고, 연료 전극들에 해당되는 애노드(110)에 대하여는 코발트 용출 효과를 얻기 위하여, 대기 적응형 물질로서 상기 PBMCO를 선택할 수 있다. 전극들의 표면적과 전기화학 성능을 증가시키기 위하여, 제조 공정에 침투 기술을 적용할 수 있다. 상기 전극 물질들을 가지고 형성된 변환 전지는 종래의 대칭 전지들에 비하여 우수한 전기화학 성능과 안정성을 기대할 수 있다.

[0043] 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 세리리아계; 기타 LSGM ((La, Sr)(Ga, Mg)O_3)계; 등을 포함할 수 있다. 또한, 전해질(130)은, 스트론튬 또는 마그네슘이 도핑된 란타늄 갈레이트(lanthanum gallate) 등을 포함할 수 있다. 예를 들어, 전해질(130)은 $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ (LSGM 9182) 을 포함할 수 있다.

[0044] 도시되지는 않았으나, 애노드(110)와 전해질(130) 사이에 위치하여 원활한 접촉을 제공하는 버퍼층을 더 포함할 수 있다. 상기 버퍼층은, 예를 들어 애노드(110)와 전해질(130) 사이의 결정격자의 뒤틀림을 완화하는 기능을 수행할 수 있다. 상기 버퍼층은, 예를 들어 LDC($La_{0.4}Ce_{0.6}O_{2-\delta}$) 를 포함할 수 있다.

[0045] 자가 변환 고체 산화물 전지(100)는 해당 기술 분야에서 각종 문헌에 공지되어 있는 통상적인 방법을 이용하여 제조할 수 있으므로, 여기서는 그에 대한 상세한 설명은 생략하기로 한다. 또한, 자가 변환 고체 산화물 전지(100)는 원통형(tubular) 스택, 평관형(flat tubular) 스택, 평판형(planar type) 스택 등 다양한 구조에 적용될 수 있다. 자가 변환 고체 산화물 전지(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.

[0046] 자가 변환 고체 산화물 전지(100)는 제조 직후에는 대칭형 전극 구성을 가질 수 있고, 작동 중에는 비대칭형 전극 구성을 가질 수 있다. 구체적으로, 자가 변환 고체 산화물 전지(100)는 애노드(110)와 캐소드(120)를 동일한 물질로 구성하는 대칭형 구성을 가질 수 있다. 반면, 작동 중에는 애노드(110)가 대기에 적응하여 상변이 및 금속 용출에 의하여 자가 변환함으로써 캐소드(120)와는 다른 물질 또는 다른 구조를 가지는 비대칭형 구성으로 변화할 수 있다.

[0047] 자가 변환 고체 산화물 전지(100)는 대칭형 구성으로 제조함으로써 제조 공정을 단순화할 수 있고 열적 문제점을 최소화할 수 있으며, 작동 중에 비대칭형 구성으로 변화함에 따라 우수한 상안정성 및 전기화학 성능을 제공할 수 있다. 즉, 연료 전극인 애노드(110)와 공기 전극인 캐소드(120)의 대기 환경이 매우 다르므로 대칭형 전극 구성에서는 상이 불안정하게 되고 전기화학 성능이 저하되는 문제점을 자가 변환에 의하여 형성된 비대칭형 전극 구성에 의하여 제거하거나 또는 최소화할 수 있다.

[0048] 도 2는 본 발명의 기술적 사상에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지의 제조 방법(S100)을 도시하는 흐름도이다.

[0049] 도 2를 참조하면, 자가 변환 고체 산화물 전지의 제조 방법(S100)은, 전해질을 사이에 두고 배치되고, 동일한 고체 산화물을 포함하여 구성되고, 제1 결정 구조를 동일하게 가지는 애노드와 캐소드로 구성된 대칭형 전극 구조체를 형성하는 단계(S110); 상기 대칭형 전극 구조체를 수소함유가스 분위기로 구성된 대기에서 가열하는 단계(S120); 및 상기 애노드가 대기에 적응하여 이루어지는 자가 변환에 의하여 상 변이됨으로써 상기 제1 결정 구조와는 다른 제2 결정 구조를 가지게 되어, 비대칭형 전극 구조체를 형성하는 단계(S130);를 포함한다.

[0050] 상기 대칭형 전극 구조체를 형성하는 단계는, 상기 지지체에 전구체 용액을 침투시켜 상기 애노드와 상기 캐소드를 동시에 형성하여 수행될 수 있다.

[0051] 상기 지지체는 다공층/밀집층/다공층의 3층 구성을 가지고, 상기 다공층들의 하나가 상기 애노드를 구성하고, 상기 다공층들의 다른 하나가 상기 캐소드를 구성하고, 상기 밀집층이 상기 전해질을 구성할 수 있다.

[0052] 상기 전해질은 $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ 을 포함할 수 있다. 상기 전해질은 $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ 분말을 갈색 청어 생선 오일, 자일렌, 폴리알킬렌 글리콜, 부틸 벤질 프탈레이트, 및 폴리비닐 부틸랄을 포함하는 에탄올 용매에

투입하여 형성한 슬러리를 이용하여 형성할 수 있다.

[0053] 이하에서는, 상기 페로브스카이트 결정구조물질에 대하여 상세하게 설명하기로 한다.

[0054] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지를 구성하는 페로브스카이트 구조 물질로서 이중층 페로브스카이트 구조를 도시하는 개략도이다.

[0055] 도 3을 참조하면, 이중층 페로브스카이트 구조가 도시되어 있다. 페로브스카이트 구조는 크게 단일 페로브스카이트 구조와 이중층 페로브스카이트 구조로 구분될 수 있다. 단일 페로브스카이트(simple perovskite) 구조는 ABO_3의 화학식을 가질 수 있다. 상기 단일 페로브스카이트 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, 알카라인 희토류 원소, 알카라인 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_6의 8면체에서 구조적인 변이가 발생할 수 있다.

[0056] 도 3에 도시된, 이중층 페로브스카이트(double perovskite) 구조는, 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 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. 수소 분위기에서 환원을 시키면 단일 페로브스카이트 구조에서 이중층 페로브스카이트 구조로 변할 수 있다. 이러한 이중층 페로브스카이트 구조가 되면 산소 이온의 움직임이 빨라지고 열적 및 화학적 안정성이 향상될 수 있다. 또한 수소 분위기에서의 전기 전도성이 높고 열적 화학적 안정성을 가지고 우수한 성능을 나타낼 수 있다.

[0057] 이하에서는, 본 발명의 기술적 사상에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지의 일 실시예를 구체적인 실험예로서 설명하기로 한다.

[0058] 자가 변환 고체 산화물 전지를 형성하기 위하여, 침투(infiltration) 기술을 적용하였다. 먼저, 지지체(scaffold)와 전구체 용액을 준비하였다. 상기 지지체는 이온 전도체로 구성되었고, 양면 테이프 주조법을 이용하여 다공층/밀집층/다공층의 3층 구성을 가졌다. 이어서, 고체상 반응을 이용하여 형성한 $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ (LSGM) 분말을 준비하였다. 상기 LSGM 분말을 갈색 청어 생선 오일(brown menhaden fish oil, Tape casting warehouse), 자일렌(xylene, Aldrich, 98.5+%), 폴리알킬렌 글리콜(polyalkylene glycol, Tape casting warehouse), 부틸 벤질 프탈레이트(butyl benzyl phthalate, Tape casting warehouse), 및 폴리비닐 부틸랄(polyvinyl butyral, Tape casting warehouse)을 포함하는 에탄올에 투입하여 양면 테이프 주조를 위한 슬러리를 형성하였다. 100 wt% LSGM를 포함하는 테이프의 상측에 다공층을 형성하기 위한 50 wt% LSGM와 50 wt%의 그라파이트를 포함하는 녹색 테이프를 부착하였다. 이어서, 다공층을 위하여 구멍난 테이프를 부착하였다. 이어서, 상기 3층 구성의 테이프를 1475℃에서 5시간 동안 가열하였다.

[0059] 전구체 용액은 $Pr(NO_3)_3$ $6H_2O$ (Aldrich, 99.9%), $Ba(NO_3)_2$ (Aldrich, 99+%), $Mn(NO_3)_2$ (Aldrich, 98%), $Co(NO_3)_2$ $6H_2O$ (Aldrich, 98+%) 및 구연산을 탈이온수에 투입 및 용해하여 형성하였다. 용매의 양을 감소시켜 고농도 용액을 형성하도록 상기 전구체 용액을 열처리한 후에, 암모니아를 상기 전구체 용액에 추가로 투입하였다. 형성된 고농도의 전구체 용액을 상기 3층 구성의 지지체의 다공층에 침투시키고, 이어서 450℃에서 20분간 소결하였다. 최초 양에 대하여 45 wt%가 될 때까지 반복하여 자가 변환 고체 산화물 전지를 형성하였다.

[0060] 상기 자가 변환 고체 산화물 전지를 X-선 회절 장치(Bruker D8 Advance)를 이용하여 20도 내지 60 도 범위의 각도에서 구조를 분석하였다. 상기 자가 변환 고체 산화물 전지의 미세구조를 주사전자현미경(Nova SEM)과 투과전자현미경(JEOL, JEM-2100F)을 이용하여 분석하였다. 단색 Al-Kα (ultraviolet He1, He2) X-선 소스를 가지는 ESCALAB 2 50XI(Thermo Fisher Scientific) 장치를 이용하여, 상기 자가 변환 고체 산화물 전지의 X-선 광

전자 스펙트럼 분석을 수행하였다. 상기 자가 변환 고체 산화물 전지의 전기화학 성능을 측정하기 위하여, 표준 4점 프로브 기술을 BioLogic Potentiostat 장치를 이용하여 수행하였다. 전기화학 성능 측정을 위하여 은 페이스트를 가지는 전류 집전체로서 전해질 지지 전지의 양쪽 전극들에 은 와이어를 접촉시켜 준비하였다. 이어서, 상기 전지는 세라믹 접착제(Aremco, Ceramabond 552)를 이용하여 10 mm 직경의 알루미나 튜브 상에서 밀봉하였다.

[0061] 상기 자가 변환 고체 산화물 전지의 연료 전지 모드에 대한 전기화학 성능을 분석하기 위하여, 3 vol% H_2O을 포함하는 수소를 연료 전극 영역에 주입하고, 공기를 공기 전극 영역에 주입하였다. 상기 자가 변환 고체 산화물 전지의 수전해셀 모드에 대한 전기화학 성능을 분석하기 위하여, 10 vol % H_2O를 포함하는 수소를 연료 전극에 주입하였다. 동시에, 교류 임피던스 측정기를 이용하여 10^{-1} Hz 내지 10^{4} Hz 의 주파수 범위에 대하여 개방 회로 전압 (OCV)에서 측정하였고, 0.36 cm^2 의 활성 전극 면적에 대하여 면적비저항(ASR)을 계산하였다.

[0062] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지를 구성하는 전극에 대하여 작동 조건에서 상 변이 및 금속 용출을 도시하는 개략도이다.

[0063] 도 4를 참조하면, 애노드를 구성하는 대기 적응형 물질인 PBMCO의 상 변이와 코발트 금속 용출이 도시되어 있다. 좌측에 도시된 바와 같이, 상기 자가 변환 고체 산화물 전지를 제조한 직후에는 공기 분위기에서 소결된 애노드와 캐소드 모두 단일 페로브스카이트 구조를 나타내게 되며, 또한, 코발트가 도핑된 PBMO ($Pr_{0.5}Ba_{0.5}Mn_{0.85}Co_{0.15}O_{3-\delta}$), 즉 PBMCO로 구성된다. 상기 PBMCO의 구조를 양이온 무규칙 배열 페로브스카이트 구조(cation disordered perovskite)로 지칭할 수 있다.

[0064] 반면, 작동 중에는, 연료 전극인 애노드는 수소 가스 분위기에 노출되고, 따라서 상 변이와 코발트 금속의 용출이 발생하게 된다. 즉, $PrBaMn_{1.7}Co_{0.3-x}O_{5+\delta}$ + xCo 으로 나타나며, 이하에서는 S-PBMCO 로 표시하기로 한다. 상기 S-PBMCO의 구조를 양이온 규칙 배열 페로브스카이트 구조(cation ordered perovskite)로 지칭할 수 있다.

[0065] 이와 같은 애노드의 상 변이 및 코발트 용출을 확인하기 위하여, X-선 회절 및 X-선 광전자 스펙트럼 분석을 수행하였다.

[0066] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지를 구성하는 전극에 대하여 작동 조건에서의 X-선 회절 분석을 나타내는 그래프이다.

[0067] 도 5를 참조하면, 상기 자가 변환 고체 산화물 전지의 작동 조건에서의 변화를 분석하기 위하여, 미리 소결하여 형성된 PBMCO-LSGM 전극을 수소 가스 분위기에서 각각의 온도에서 2 시간 동안 유지하면서 동시에 X-선 회절 분석을 수행한 결과이다. 상기 PBMCO 는 600℃ 이하의 온도에서는 입방정층과 육방정층이 혼합된 단일 페로브스카이트 구조를 가진다. 좌측 그래프에서 "H"로 표시된 피크는 육방정층에 상응한다. 이러한 단일 페로브스카이트 구는 700℃ 내지 800℃ 범위의 온도에서 변화되어 육방정층이 사라지고 따라서 "H"로 표시된 피크들이 사라진다. 또한, 우측 그래프에 표시된 바와 같이 800℃에서 약 45도에서 코발트 금속에 해당되는 피크가 나타나고, 이는 상기 PBMCO로부터 용출된 코발트에 해당된다. 이러한 결과로부터, 800℃ 에서 연료 전극에서 환원 반응이 발생함을 알 수 있다.

[0068] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지를 구성하는 전극에 대하여 X-선 회절 분석을 나타내는 그래프이다.

[0069] 도 6의 (a)를 참조하면, 공기 분위기에서 소결된 PBMCO의 경우이다. 환원 전의 상기 PBMCO는 단일 페로브스카이트의 결정면과 LSGM의 결정면에 대한 피크들이 명확하게 나타나있다.

[0070] 도 6의 (b)를 참조하면, 800℃의 온도 및 수소 가스 분위기에서 환원된 S-PBMCO의 경우이다. 환원된 후에는 상기 S-PBMCO는 양이온이 규칙 배열된 페로브스카이트 결정면과 LSGM의 결정면에 대한 피크들을 나타낸다. 또한 용출된 코발트 금속에 해당하는 피크들이 나타났다. 이러한 결과로부터, 작동에 의하여 코발트가 공기 전극에 해당되는 캐소드에서는 PBMO에 도핑된 상태로 유지되지만, 연료 전극에 해당되는 애노드에서는 코발트가 용출됨을 알 수 있다.

[0071] 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지를 구성하는 전극에 대하여 X-선 광전자 스펙트

럼 분석을 나타내는 그래프이다.

[0072] 도 7에서, (a)는 상기 PBMCO에 대한 Co 2p 전자 영역 스펙트럼이고, (b)는 800℃의 온도 및 수소 가스 분위기에서 환원된 S-PBMCO에 대한 Co 2p 전자 영역 스펙트럼이고, (c)는 환원 전의 $Pr_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$ 에 대한 Ba 3d 전자 영역 스펙트럼이고, (d)는 환원 후의 $PrBaMn_2O_5$ 에 대한 Ba 3d 전자 영역 스펙트럼이고, (e)는 환원 전의 $Pr_{0.5}Ba_{0.5}Mn_{0.85}Co_{0.15}O_3$ 에 대한 Mn $2p_{3/2}$ 전자 영역 스펙트럼이고, (f)는 환원 후의 $PrBaMn_{1.7}Co_{0.3}O_5$ 에 대한 Mn $2p_{3/2}$ 전자 영역 스펙트럼이다.

[0073] 도 7을 참조하면, C 1s 피크에서의 결합 에너지(BE)는 284.5 eV 로 나타났다. Co 2p의 피크와 Ba 3d의 피크의 중첩이 발생하므로, Ba 3d의 피크의 변화 여부를 관찰할 필요가 있다. 따라서, 도 7의 (c) 및 (d)의 결과를 참조하면, Ba 3d 피크들은 환원 과정에 의한 상 변이에 무관하게 동일하게 나타남을 알 수 있다. 따라서, 770 eV 내지 810 eV 범위의 결합 에너지에서 X-선 광전자 스펙트럼 피크의 변화는 상기 PBMCO에서 S-PBMCO 로의 상 변이에 의하여 발생하는 Co 2p 피크의 변화에 기인함을 알 수 있다. 코발트 이온의 비율인 Co^{3+}/Co^{2+} 는 상기 PBMCO는 0.56이고, S-PBMCO는 1.43으로 증가되는 경향을 나타내었다. 이러한 비율의 증가는 격자 결함과 상응하는 코발트 산화 (Co^{2+} => Co^{3+})에 기인하는 것으로 분석된다. 또한, 도 7의 (e) 및 (f)에 나타난 바와 같이, 상기 코발트의 산화는 망간의 환원(Mn^{3+} 또는 Mn^{4+}=> Mn^{2+})에 의하여도 확인될 수 있다. 즉, 환원에 의하여 Mn^{3+} 및 Mn^{4+} 의 함량은 감소하였고, Mn^{2+} 의 함량은 증가하였다. 상기 S-PBMCO에서의 코발트 금속 피크들의 발생은 800℃ 온도 및 수소 가스 분위기의 작동 조건에서 코발트가 용출됨을 의미한다.

[0074] 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지의 단면을 나타내는 주사전자현미경 사진이다.

[0075] 도 8을 참조하면, PBMCO-LSGM/LSGM/S-PBMCO-LSGM 로 구성된 3 층 전지의 단면이 나타나있다. 밀집층인 LSGM 전해질은 약 60 μm 의 두께를 가지고, 양쪽 전극층에 우수한 접촉을 나타낸다. 공기 전극인 캐소드는 상기 LSGM 전해질의 상측에 위치하며, 다공층이며, 약 83 μm 의 두께를 가진다. 연료 전극인 애노드는 상기 LSGM 전해질의 하측에 위치하며, 다공층이며, 약 83 μm 의 두께를 가진다.

[0076] 도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지의 각각의 구성에 대한 주사전자현미경 사진들이다.

[0077] 도 9를 참조하면, (a)는 LSGM 이고, (b)는 공기 전극인 PBMCO-LSGM 캐소드이고, (c)는 연료 전극인 S-PBMCO-LSGM 애노드이다. 상기 LSGM 은 나노 크기의 입자들이 균일하게 분포되어 있고, 환원된 후에도 표면 형상을 유지함을 알 수 있다. 이와 같이 나노 구조로 구성된 전극들을 가지고 얇은 전해질 층을 가지는 미세구조 특징으로부터, 자가 변환 고체 산화물 전지들이 우수한 전기화학 성능을 가질 것을 예상할 수 있다.

[0078] 도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지의 임피던스 스펙트럼을 도시하는 그래프이다.

[0079] 도 10을 참조하면, PBMCO-LSGM/LSGM/S-PBMCP-LSGM 구성을 가지는 상기 자가 변환 고체 산화물 전지를 700℃, 750℃ 및 800℃의 온도에서 수소 분위기에서 동작시킨 결과가 나타나 있다. 고주파수에서 실수 축(Re Z)에 대한 교점에서 측정된 상기 자가 변환 고체 산화물 전지의 오믹 손실은 800℃에서 0.147 Ω cm^2, 750℃에서 0.187 Ω cm^2, 700℃에서 0.244 Ω cm^2 으로 나타났다. 실수 축(Re Z)에 대한 두 개의 교점들 사이의 차이에 의하여 결정되는 상기 전극들의 분극 저항은 800℃에서 0.139 Ω cm^2, 750℃에서 0.273 Ω cm^2, 및 700℃에서 0.530 Ω cm^2 으로 나타났다.

[0080] 도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지의 전기화학 특성을 나타내는 그래프이다.

[0081] 도 11을 참조하면, (a)는 700℃, 750℃, 및 800℃의 작동 온도에서의 LSGM 대칭형 전지 상의 PBMCO-LSGM 복합물의 실험 및 시뮬레이션 니퀘스트 그래프이고, (b)는 등가회로에 의한 적합선을 기반한 LSGM 대칭형 전지 상의 PBMCO-LSGM 복합물의 저항들을 나타낸다. 캐소드 손실을 측정하기 위하여, 상기 PBMCO-LSGM/LSGM/PBMCO-LSGM 전지를 이용하여 반쪽 전지 실험을 수행하였다. 이로부터 EC-Lab 소프트웨어를 이용하여 적합선(fitted line)을 도출하였다. 다양한 작동 온도에서 캐소드 분극 저항의 직접적인 비교를 위하여 오믹 저항을 제거하였다.

PBMCO-LSGM에 대한 캐소드 분극 저항은 800℃에서 0.033 Ω cm^2, 750℃에서 0.073 Ω cm^2, 및 700℃에서 0.189 Ω cm^2 으로 나타났다. 도 11의 (b)에 도시된 등가 회로에 기반하여 얻은 상기 적합선들은 니퀘스트 그래프와 잘 일치한다. 상기 등가 회로에서, "L_1"은 케이블에 의한 인덕턴스이고, "R_1" 은 오믹 저항이고, "R_2"는 반응 위치로부터 전해질 격자로의 산소 이온의 이동 및 확산 동안의 전하 이동과 관계되고, "R_3"는 산소 표면 교환, 고체상 확산, 및 기체상 확산과 관계된 비전하 이동에 의하여 유도될 수 있다. 이러한 R_2, R_3 및 R_P (즉, R_2 + R_3)의 특정한 수치는 하기의 표 1에 나타나있다.

[0082] 표 1은 반쪽 전지 실험에서 얻은 저항값의 측정값들과 적합선 값들을 나타낸다. 또한, 표 2는 전기화학 임피던스 스펙트럼 결과를 나타낸다.

표 1

[0083]

온도 (℃)	반쪽 전지 실험 (Ω cm^2)			
	측정값	적합선 값		
	캐소드 손실(R_p)	R_2	R_3	R_p
800	0.033	0.031	0.002	0.033
750	0.073	0.036	0.036	0.072
700	0.189	0.071	0.118	0.189

표 2

[0084]

온도 (℃)	변환 전지 실험		반쪽 전지 실험
	오믹 저항 (Ω cm^2)	분극 저항 (Ω cm^2)	캐소드 손실 (Ω cm^2)
800	0.147	0.139	0.033
750	0.187	0.273	0.073
700	0.244	0.530	0.189

[0085] 도 12는 본 발명의 일실시예에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지의 전류 밀도에 대한 전압 및 전력 밀도를 나타내는 그래프이다.

[0086] 도 12를 참조하면, 3% H_2O를 포함하는 수소 가스를 연료로 사용하고, 산화제로서 공기를 사용하는 경우의 800℃, 750℃, 및 700℃의 온도에 대하여 자가 변환 고체 산화물 전지에 대한 결과가 나타나 있다. 상기 자가 변환 고체 산화물 전지는 낮은 분극 저항을 가지므로, 하기의 표 3에서 나타난 바와 같은 통상적인 대칭 전지와 비교하여, 촉매가 추가되지 않고도 800℃에서 1.10 W cm^{-2} 의 최대 전력 밀도를 나타내었다. 결과적으로, 상기 자가 변환 고체 산화물 전지는 대기 분위기에 대하여 자신의 구조를 변화시켜 높은 촉매 활성도를 제공할 수 있다. 이러한 우수한 촉매 활성도 성능은 침투 특성과 얇은 전해질을 가지는 새로운 구조에 기인한 것으로 분석된다.

[0087] 도 13은 본 발명의 일실시예에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지의 전기화학적 성능을 종래의 전지들과 비교한 표이다.

[0088] 도 13을 참조하면, 종래의 전지들에 비하여 자가 변환 고체 산화물 전지의 전기화학적 성능이 우수함을 알 수 있다.

[0089] 도 14는 본 발명의 일실시예에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지에 대하여 수전해 모드에서 대기 분위기에 따른 전류 밀도에 따른 전압 변화를 나타내는 그래프이다.

[0090] 도 14를 참조하면, 3% H_2O 와 10% H_2O를 각각 포함하는 수소 가스에 대하여 수전해 모드에서 800℃의 온도에서의 전류 밀도에 따른 전압 곡선이 나타나 있다. 전기화학 성능은 0 V 내지 1.5 V의 전압 범위에서 전류 밀도를 스캔하여 기록하였다. 상기 자가 변환 고체 산화물 전지는 800℃ 및 1.3 V의 전지 전압에서, 3 vol% H_2O의 경우에

는 -0.42 A cm^{-2} , 10 vol% H_2O의 경우에는 -0.62 A cm^{-2} 의 전류 밀도를 나타내었다. 따라서, 3 vol% H_2O와 같이 매우 적은 양의 H_2O 를 공급하여도, 우수한 전기화학 성능을 나타냄을 알 수 있다. 따라서, 상기 자가 변환 고체 산화물 전지는 수전해셀로서 적용 가능성이 있음을 알 수 있다.

[0091] 도 15는 본 발명의 일실시예에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지의 안정성을 나타내는 그래프이다.

[0092] 도 15를 참조하면, 700℃의 온도 및 +/-0.2 A cm^{-2} 의 전류 밀도에서 자가 변환 고체 산화물 전지의 안정성을 나타낸다. 상기 자가 변환 고체 산화물 전지의 작동 가역성을 분석하기 위하여, 3 vol % H_2O 와 10 vol % H_2O 를 각각 포함하는 수소 가스를 이용하여 700℃의 온도에서 -0.2 A cm^{-2} 의 전류 밀도로 수전해 모드로서 작동하고, 또한 +0.2 A cm^{-2} 의 전류 밀도로 연료 전지 모드로서 작동하였으며, 이러한 두 가지 모드를 교번하는 싸이클 방식으로 작동하였다. 3 vol % H_2O 와 10 vol % H_2O 모두에서, 상기 자가 변환 고체 산화물 전지는 특별한 열화가 발생되지 않고 수전해 모드 및 연료 전지 모드에서 안정적인 성능을 나타낸 것으로 분석된다.

[0093] 도 16은 본 발명의 일실시예에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지의 장기 안정성을 나타내는 그래프이다.

[0094] 도 16의 (a)를 참조하면, 10 vol % H_2O 를 포함하는 수소 가스를 사용한 경우에, -0.2 A cm^{-2} 의 전류 밀도의 수전해 모드와 +0.2 A cm^{-2} 의 전류 밀도의 연료 전지 모드에서의 가역 싸이클 결과를 나타낸다. 상기 자가 변환 고체 산화물 전지는 수전해 모드와 연료 전지 모드에서 30 시간까지 균일한 전압을 나타내었고, 따라서 장기 안정성이 우수함을 알 수 있다.

[0095] 도 16의 (b)를 참조하면, 6 시간의 가역 싸이클을 수행한 후, 3 vol % H_2O를 포함한 수소 가스를 사용하여 연료 전지 모드로서 100 시간 작동한 결과를 나타낸다. 상기 자가 변환 고체 산화물 전지는 특별한 열화가 발생하지 않았으며, 이에 따라 장기 안정성이 우수함을 알 수 있다.

[0096] 상술한 결과로서, 본 발명의 기술적 사상에 따른 자가 변환 고체 산화물 전지에 대하여 하기와 같은 결론을 도출할 수 있다.

[0097] 먼저, 대기 적응형 물질로서 페로브스카이트 구조의 PBMCO를 애노드와 캐소드에 적용하여, 비대칭 구성과 대칭 구성의 장점들을 가지는 자가 변환 고체 산화물 전지를 형성하였다. 상기 PBMCO는, X-선 회절 결과 및 X-선 광전자 스펙트럼 분석에 의하여 확인된 바와 같이, 애노드에서 상 변이 및 금속 용출에 의하여 $PrBaMn_{1.7}Co_{0.3-x}O_{5+\delta}$ + xCo (S-PBMCO)로 변화되었다. 상기 자가 변환 고체 산화물 전지는 연료 전지 모드와 수전해셀 모드로 작동될 수 있음을 확인하였다. 상기 연료 전지 모드에서는, 상기 자가 변환 고체 산화물 전지는 촉매를 사용하지 않고도 800℃에서 1.10 W cm^{-2} 의 높은 최대 전력 밀도를 나타내었고, 100 시간 동안 매우 안정적인 성능을 나타내었다. 상기 수전해셀 모드에서는, 상기 자가 변환 고체 산화물 전지는 800℃ 및 1.3 V의 전지 전압에서 10 vol% H_2O 에 대하여 -0.62 A cm^{-2} 의 전기화학 성능을 나타내었다. 가역 싸이클 실험에서는, 상기 자가 변환 고체 산화물 전지는 10 vol% H_2O 및 +/- 0.2 A cm^{-2} 에서 30 시간 동안 균일한 전압을 유지하였다. 이러한 결과로부터, 상기 자가 변환 고체 산화물 전지는 연료 전지 및 수전해셀로서 유망한 시스템을 제공할 수 있음을 알 수 있다.

[0098] 이상에서 설명한 본 발명의 기술적 사상이 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은, 본 발명의 기술적 사상이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다.

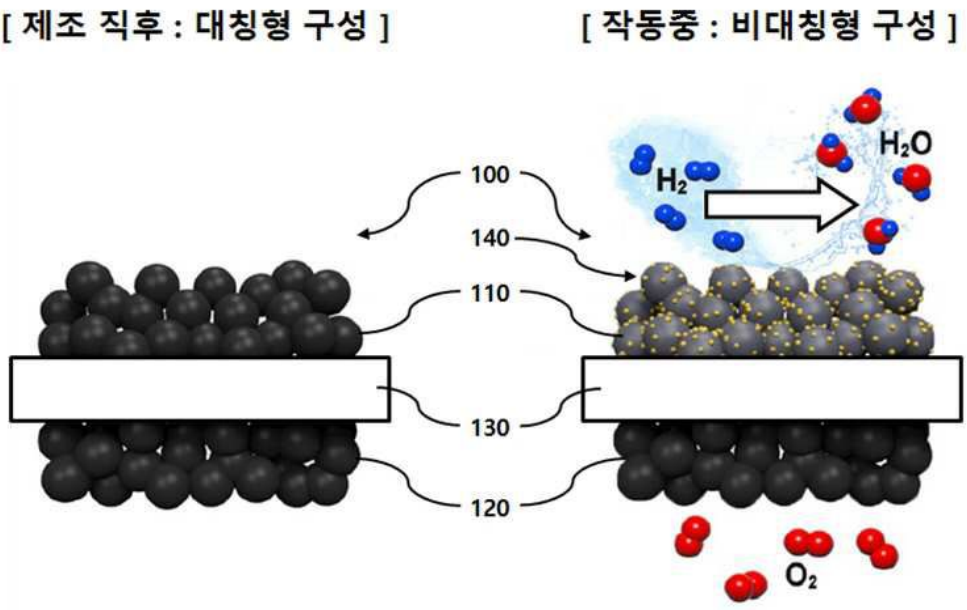
부호의 설명

[0099] 100: 자가 변환 고체 산화물 전지, 110: 애노드,

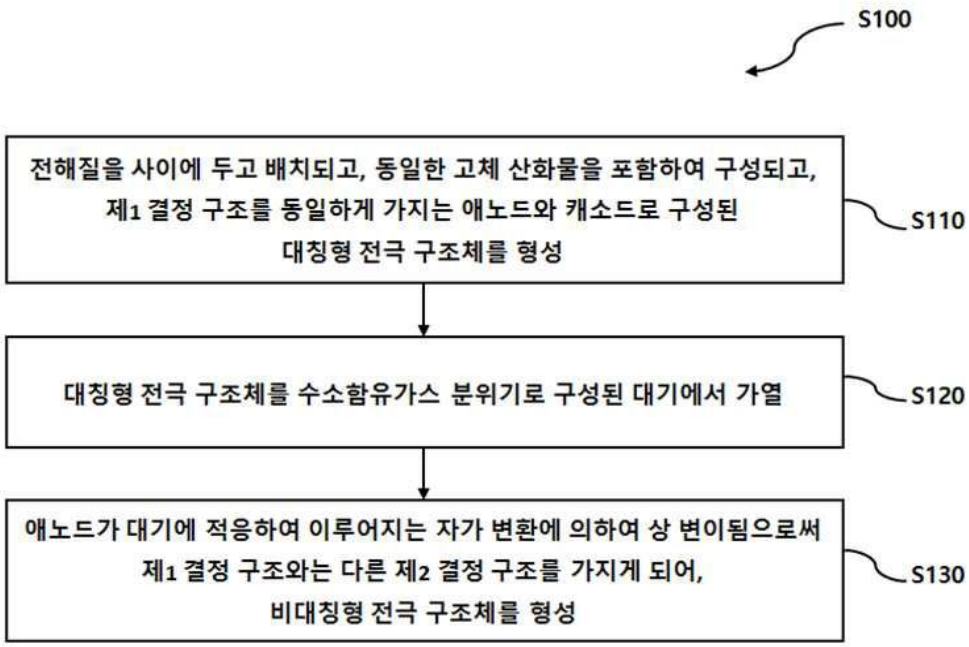
120: 캐소드, 130: 전해질, 140: 금속 용출물,

도면

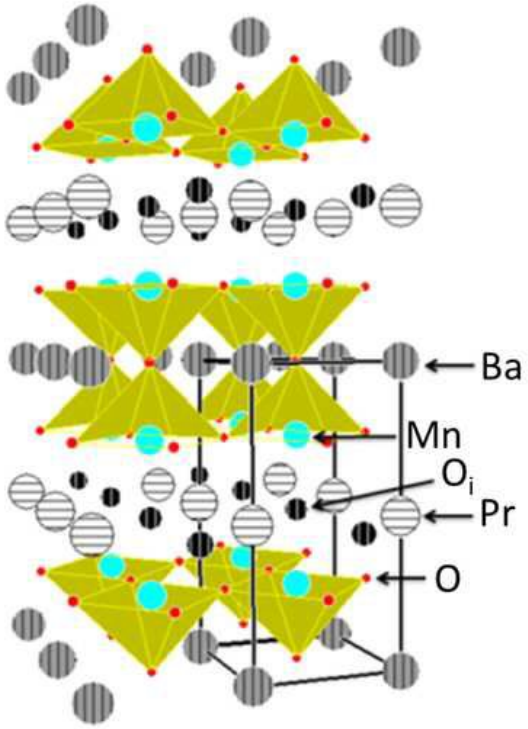
도면1


[제조 직후 : 대칭형 구성]
[작동중 : 비대칭형 구성]
100
140
110
130
120
H_2
H_2O
O_2

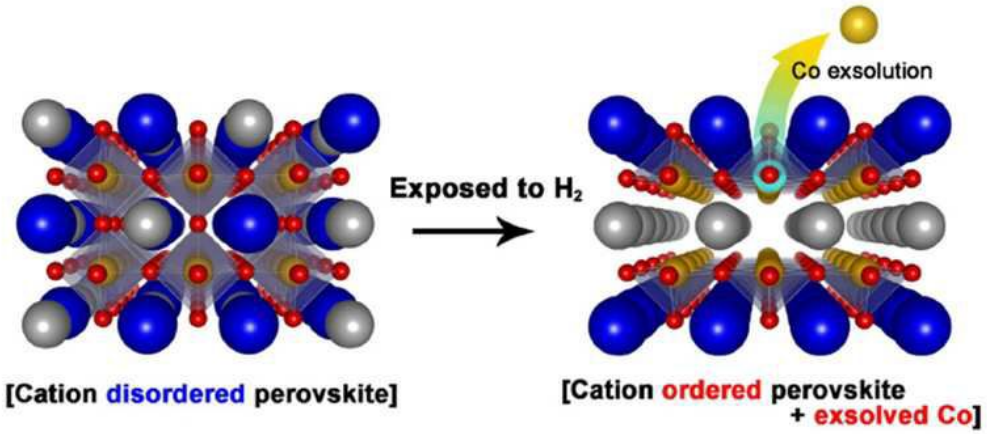
도면2


S100
전해질을 사이에 두고 배치되고, 동일한 고체 산화물을 포함하여 구성되고,
제1 결정 구조를 동일하게 가지는 애노드와 캐소드로 구성된
대칭형 전극 구조체를 형성
S110
대칭형 전극 구조체를 수소함유가스 분위기로 구성된 대기에서 가열
S120
애노드가 대기에 적응하여 이루어지는 자가 변환에 의하여 상 변이됨으로써
제1 결정 구조와는 다른 제2 결정 구조를 가지게 되어,
비대칭형 전극 구조체를 형성
S130

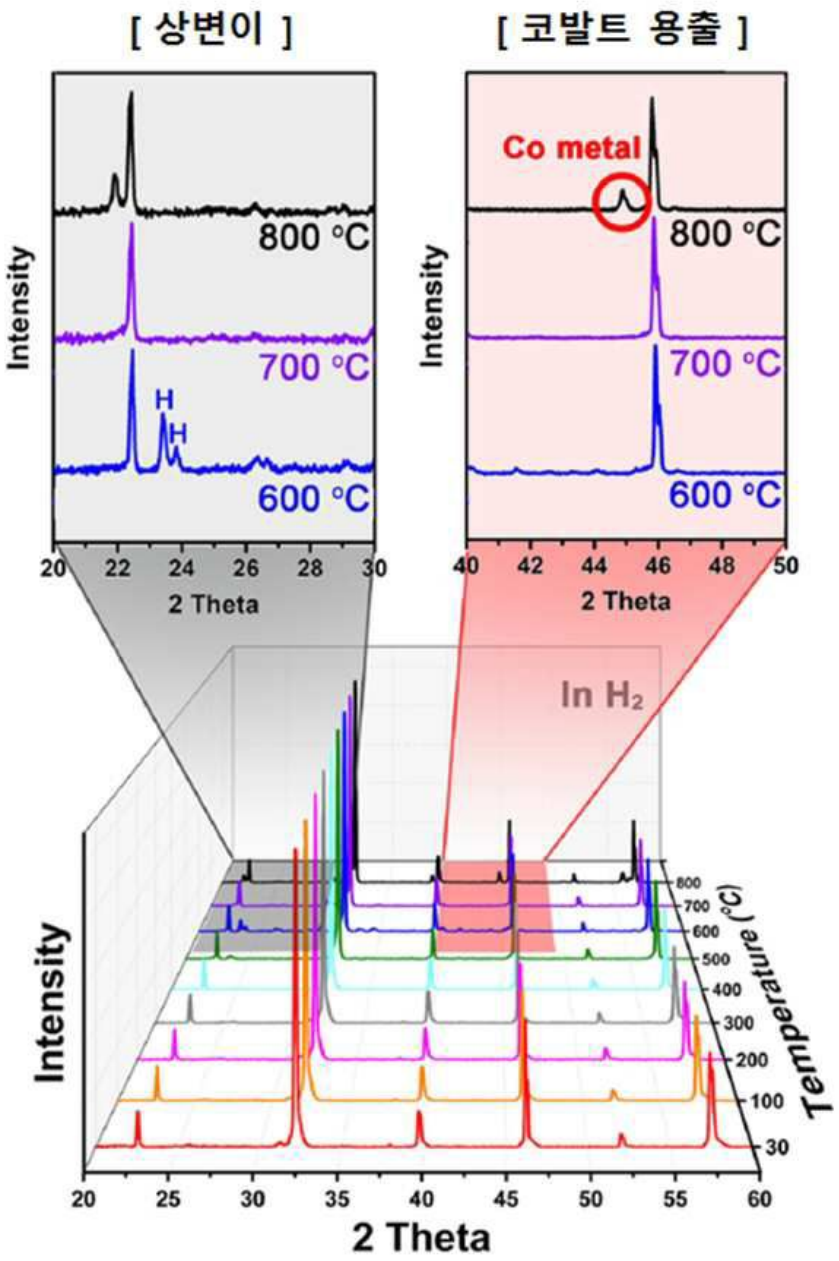
도면3


Ba
Mn
O_i
Pr
O

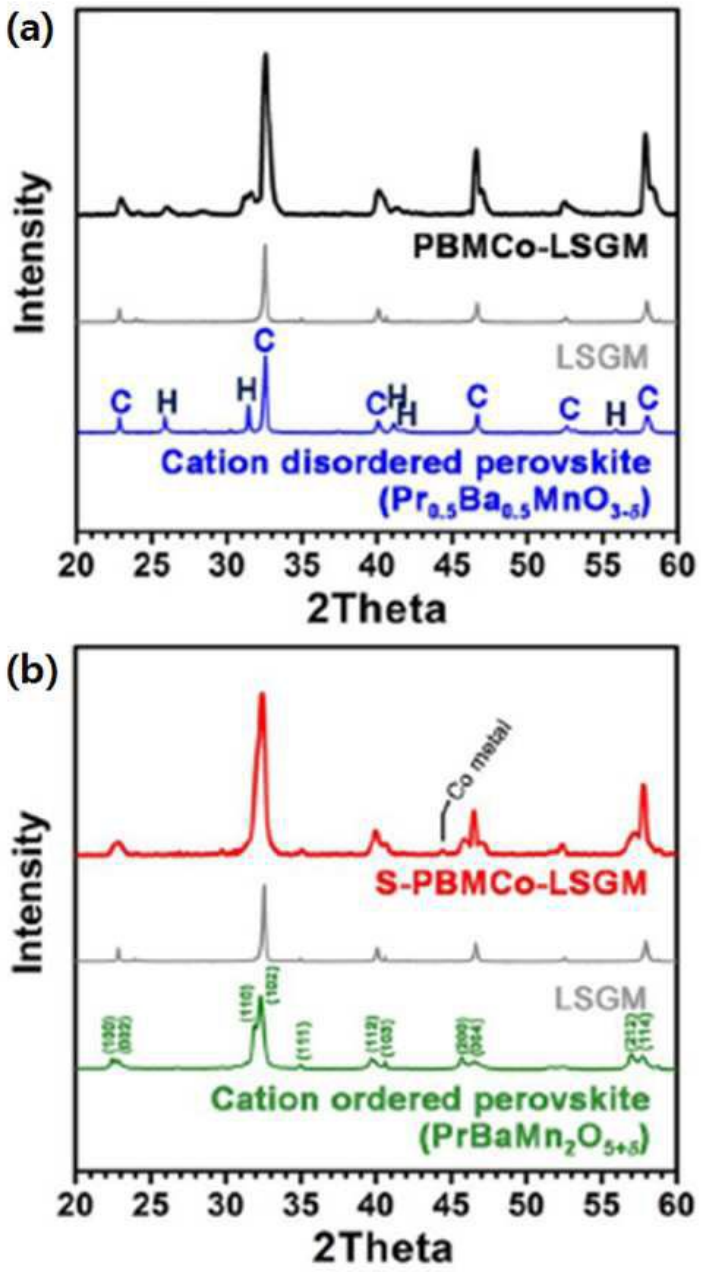
도면4


Co exsolution
Exposed to H_2
[Cation disordered perovskite]
[Cation ordered perovskite
+ exsolved Co]

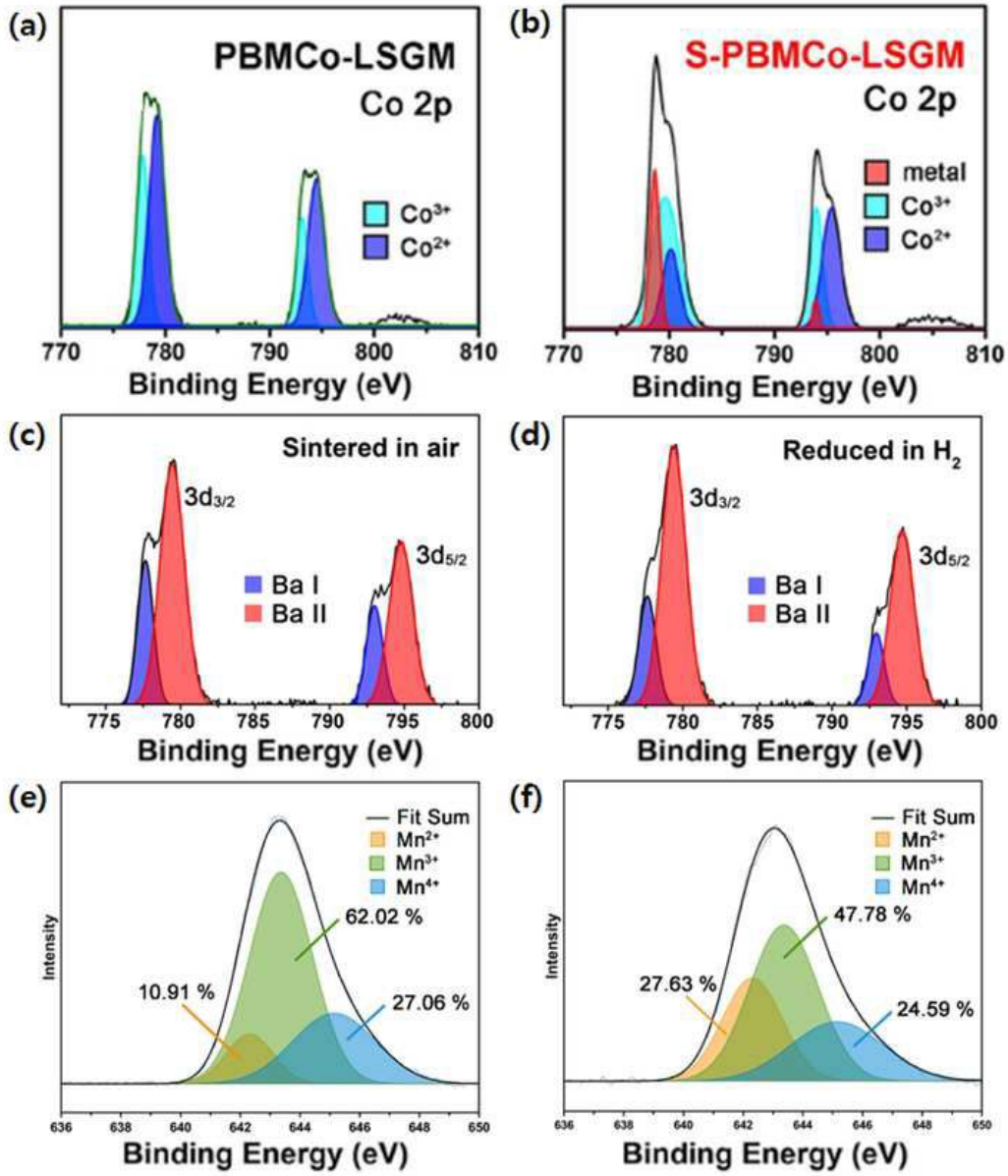
도면5


[상변이]
[코발트 용출]
Co metal
800 °C
700 °C
600 °C
H
H
Intensity
2 Theta
In H2
Temperature (°C)
800
700
600
500
400
300
200
100
30

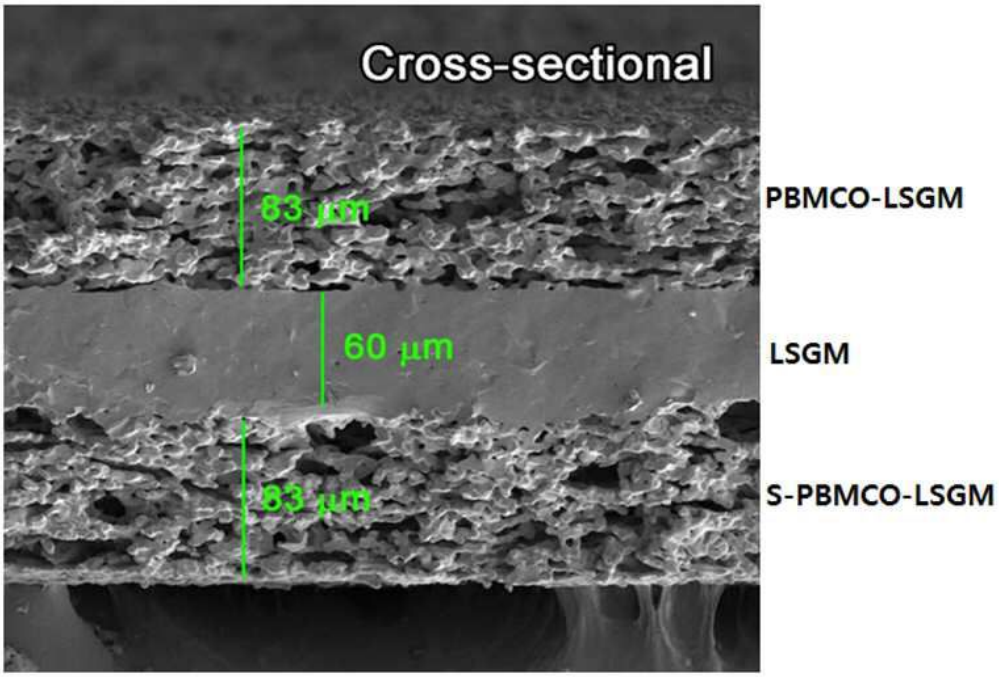
도면6


(a)
Intensity
PBMCo-LSGM
LSGM
C H H C H H C C H C
Cation disordered perovskite
($Pr_{0.5}Ba_{0.5}MnO_{3-\delta}$)
20 25 30 35 40 45 50 55 60
2Theta
(b)
Intensity
Co metal
S-PBMCo-LSGM
LSGM
Cation ordered perovskite
($PrBaMn_2O_{5+\delta}$)
20 25 30 35 40 45 50 55 60
2Theta

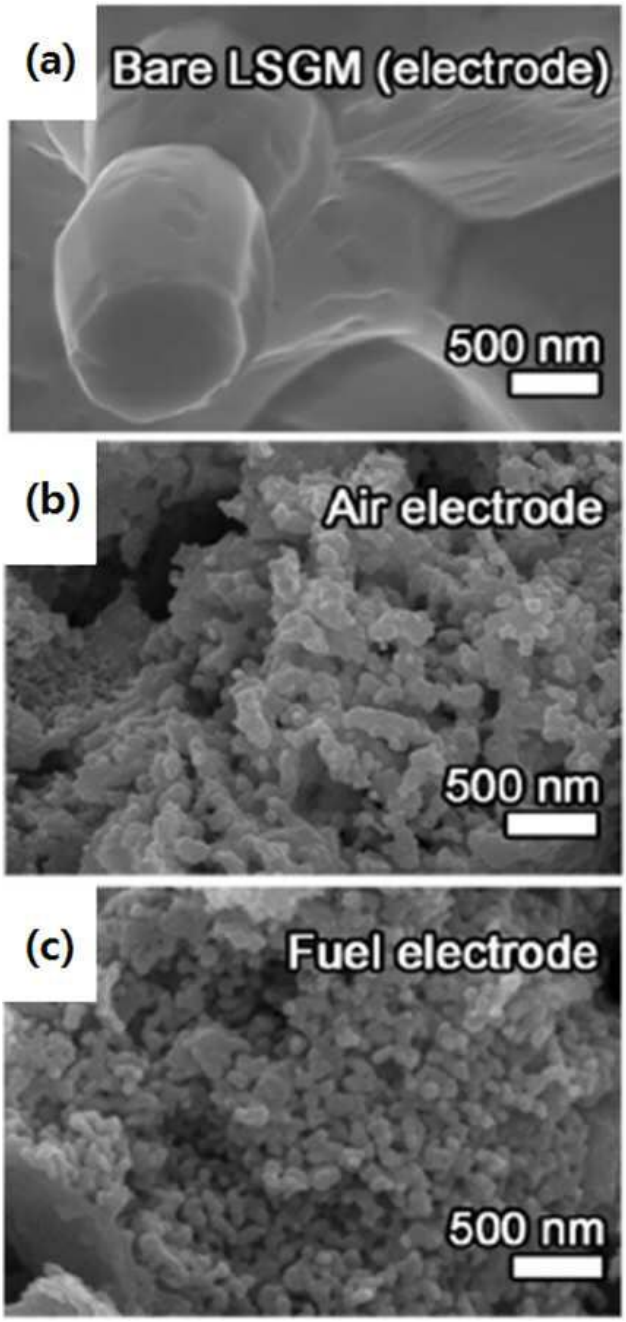
도면7


(a)
PBMCo-LSGM
Co 2p
Co3+
Co2+
770 780 790 800 810
Binding Energy (eV)
(b)
S-PBMCo-LSGM
Co 2p
metal
Co3+
Co2+
770 780 790 800 810
Binding Energy (eV)
(c)
Sintered in air
3d3/2
3d5/2
Ba I
Ba II
775 780 785 790 795 800
Binding Energy (eV)
(d)
Reduced in H2
3d3/2
3d5/2
Ba I
Ba II
775 780 785 790 795 800
Binding Energy (eV)
(e)
Fit Sum
Mn2+
Mn3+
Mn4+
62.02 %
10.91 %
27.06 %
Intensity
636 638 640 642 644 646 648 650
Binding Energy (eV)
(f)
Fit Sum
Mn2+
Mn3+
Mn4+
47.78 %
27.63 %
24.59 %
Intensity
636 638 640 642 644 646 648 650
Binding Energy (eV)

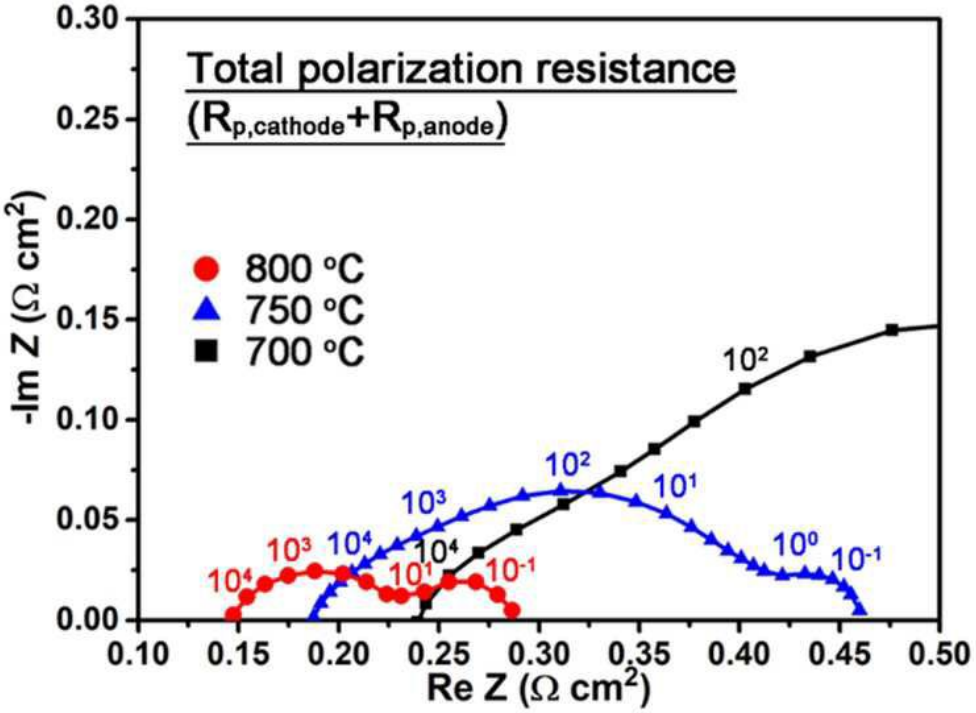
도면8



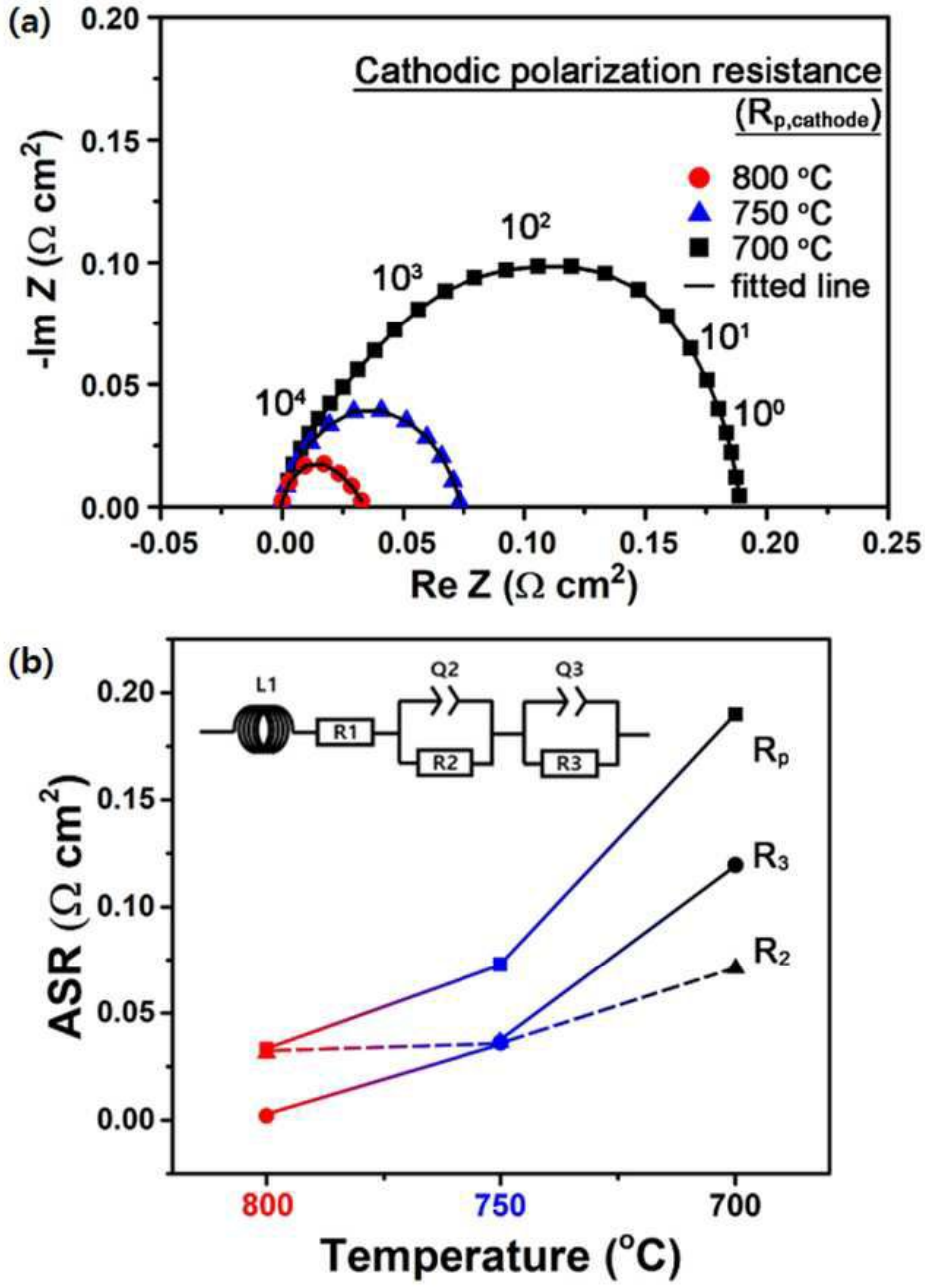
도면9


(a)
Bare LSGM (electrode)
500 nm
(b)
Air electrode
500 nm
(c)
Fuel electrode
500 nm

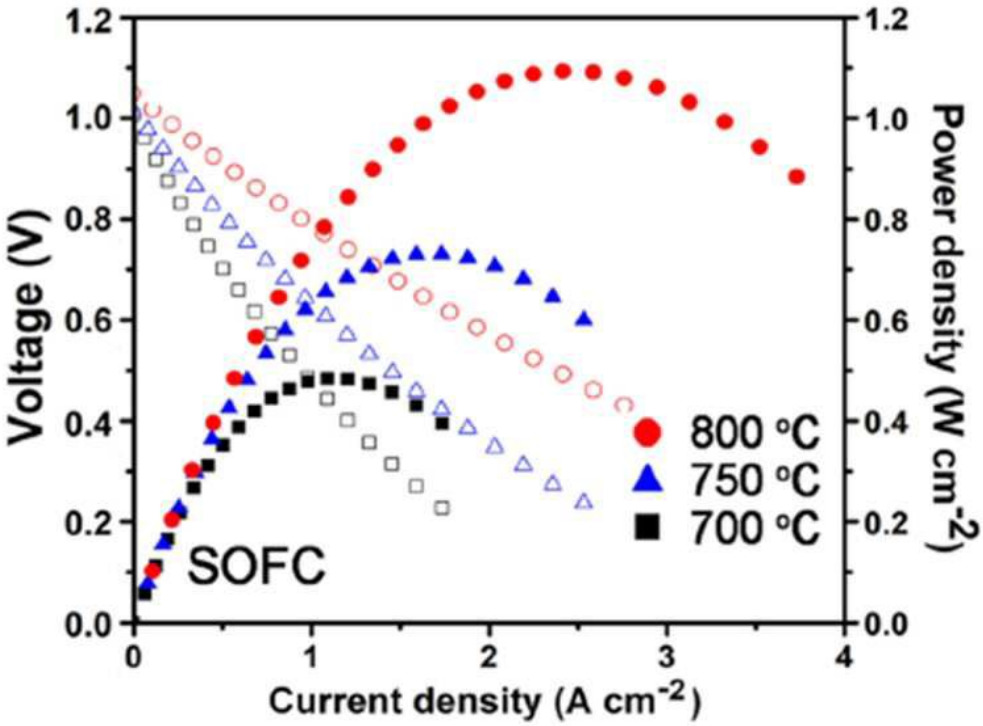
도면10


Total polarization resistance
(Rp,cathode+Rp,anode)
800 °C
750 °C
700 °C
-Im Z (Ω cm2)
Re Z (Ω cm2)
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
0.10
0.15
0.20
0.25
0.30
0.35
0.40
0.45
0.50
10⁴
10³
10⁴
10¹
10⁻¹
10³
10²
10⁴
10²
10¹
10⁰
10⁻¹

도면11


(a)
Cathodic polarization resistance
($R_{p,cathode}$)
800 °C
750 °C
700 °C
fitted line
10^2
10^3
10^4
10^1
10^0
-Im Z (Ω cm²)
Re Z (Ω cm²)
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
-0.05
0.00
0.05
0.10
0.15
0.20
0.25
(b)
L1
R1
Q2
R2
Q3
R3
R_p
R_3
R_2
ASR (Ω cm²)
800
750
700
Temperature (°C)

도면12

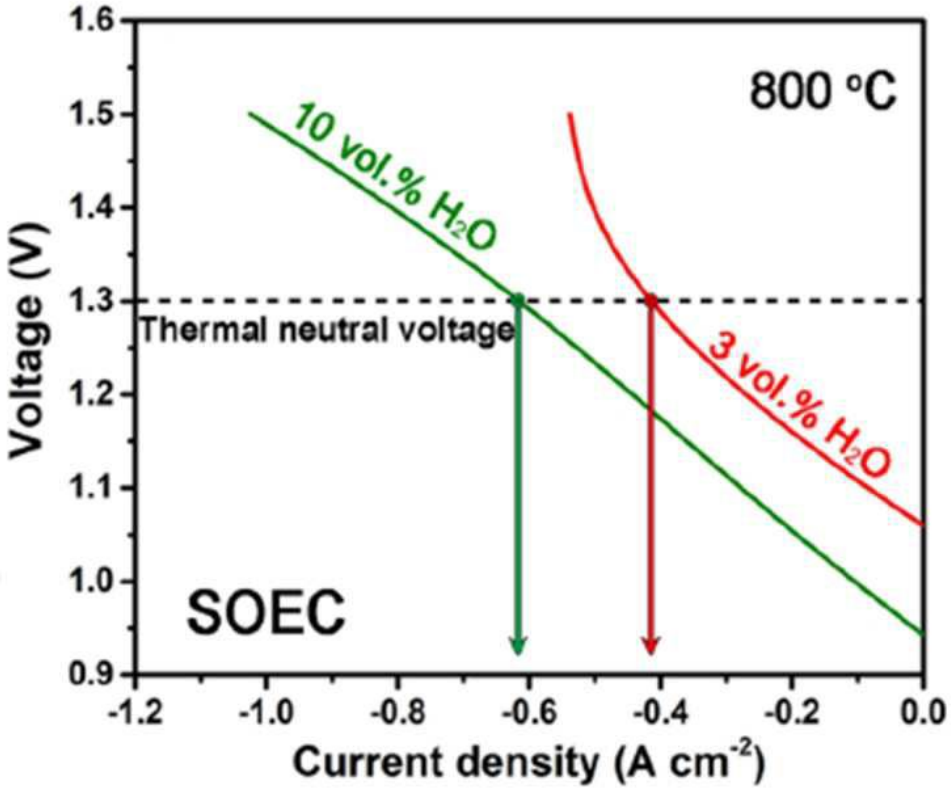

Voltage (V)
Power density (W cm-2)
Current density (A cm-2)
800 °C
750 °C
700 °C
SOFC
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
0
1
2
3
4

도면13

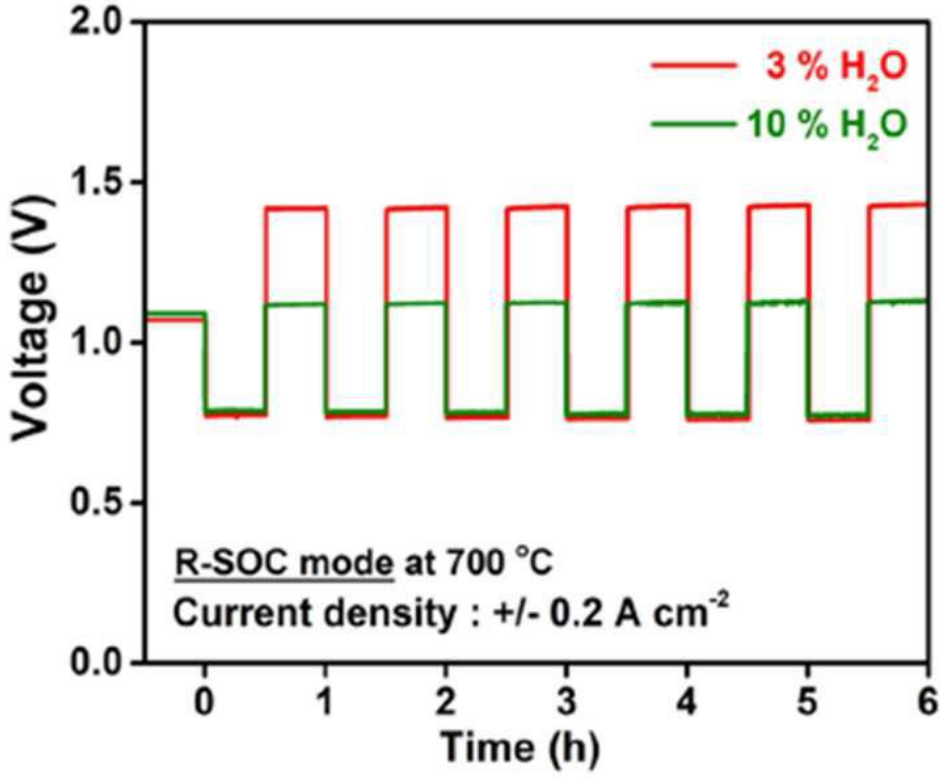
Material			Fabrication	SSOFC system			Ref.
Electrode		Electrolyte		Maximum power density (W cm^{-2})	Polarization resistance (Ω cm^2)	Temp. (°C)	
Air side	Fuel side						
PBMCo-[a]LSGM		LSGM	Infiltration	1.10	0.14	800	This work
$La_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.97}O_{3-\delta}$-[b]YSZ		YSZ	Pechini	0.05	0.3	800	1
$La_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.97}O_{3-\delta}$-[c]GDC		LSGM	[d]GNP	0.21	-	800	2
$La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$-YSZ		YSZ	Solid state reaction	0.55	0.18	950	3
$La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$-YSZ-GDC		YSZ	Combustion synthesis	0.40	0.49	950	4
$Pr_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.6}Mn_{0.4}O_{3-\delta}$		YSZ	Freeze-dried method	0.25	-	950	5
$Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$		LSGM	GNP	0.62	0.45	800	6
$Pr_{0.5}Ba_{0.4}Ca_{0.1}MnO_3$ +Co-Fe (catalyst)		LSGM+[e]LDC (buffer layer)	Pechini+Infiltration	1.10	-	800	7
[f]NBSCF-+GDC	$PrBaMn_2O_5$	LSGM+LDC (buffer layer)	Pechini	0.45	-	800	8
[g]GBSCF	Ce-Pd	YSZ	Infiltration	0.6	0.134	700	9
GBSCF	$PrBaMn_2O_5$	YSZ	Infiltration	0.53	0.20	700	10
$SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (SCF)	$Sr_2MgMoO_{6-\delta}$	LSGM+LDC	Combustion synthesis	0.84		800	11

[a] $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-\delta}$ [b] Yittria-stabilized zirconia (YSZ), [c] Gadolinium doped ceria (GDC), [d] Glycine-nitrate process (GNP), [e] Lanthanum doped ceria (LDC), [f] $NdBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+d}$ (NBSCF), [g] $GdBa_{0.5}Sr_{0.5}CoFeO_{5+d}$ (GBSCF)

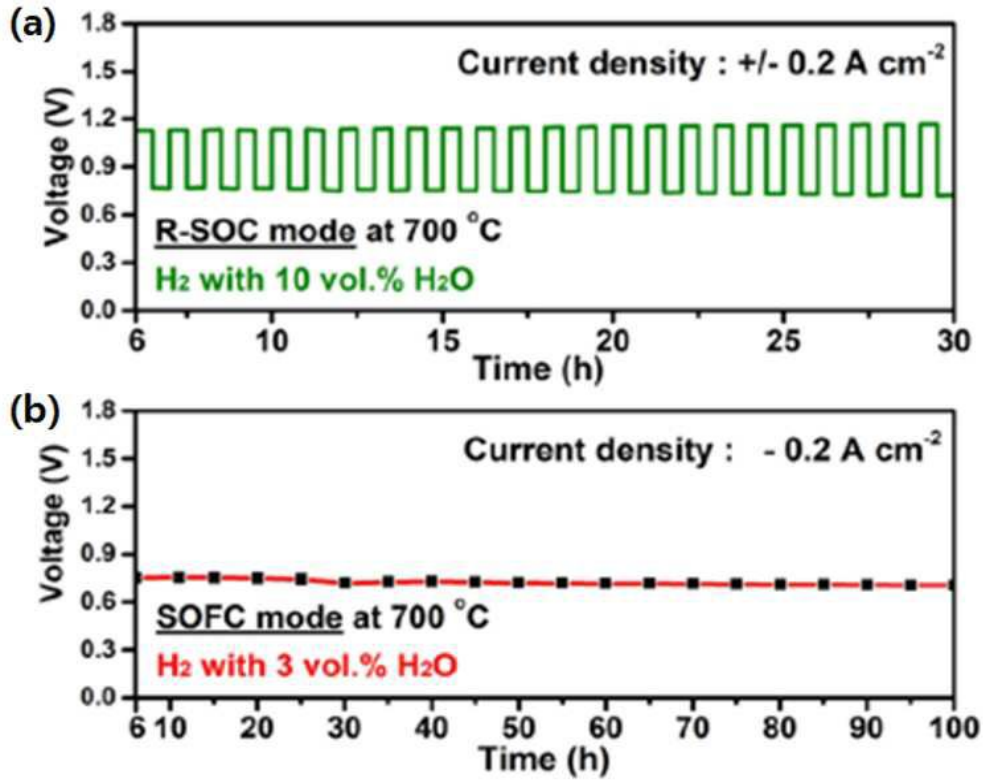
도면14


800 °C
10 vol.% H2O
3 vol.% H2O
Thermal neutral voltage
SOEC
Voltage (V)
Current density (A cm-2)
1.6
1.5
1.4
1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
-1.2
-1.0
-0.8
-0.6
-0.4
-0.2
0.0

도면15


3 % H2O
10 % H2O
R-SOC mode at 700 °C
Current density : +/- 0.2 A cm-2
Voltage (V)
Time (h)
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
1
2
3
4
5
6

도면16


(a)
Current density : +/- 0.2 A cm-2
Voltage (V)
R-SOC mode at 700 °C
H2 with 10 vol.% H2O
Time (h)
(b)
Current density : - 0.2 A cm-2
Voltage (V)
SOFC mode at 700 °C
H2 with 3 vol.% H2O
Time (h)