

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2025-0083170
(43) 공개일자 2025년06월09일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 $H01M\ 4/86$ (2006.01) $C04B\ 35/01$ (2006.01)
 $H01M\ 4/90$ (2006.01) $H01M\ 8/12$ (2016.01)
- (52) CPC특허분류
 $H01M\ 4/8621$ (2013.01)
 $C04B\ 35/01$ (2020.05)
- (21) 출원번호 10-2024-0174057
(22) 출원일자 2024년11월28일
심사청구일자 2024년11월28일
- (30) 우선권주장
1020230170970 2023년11월30일 대한민국(KR)

- (71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
- (72) 발명자
박준영
경기도 성남시 분당구 판교역로 49 대림아파트
901동 901호
무하마드 아시프 하마운
서울특별시 성동구 동일로59가길 10-1, 지층(B1)
(송정동)
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인이상

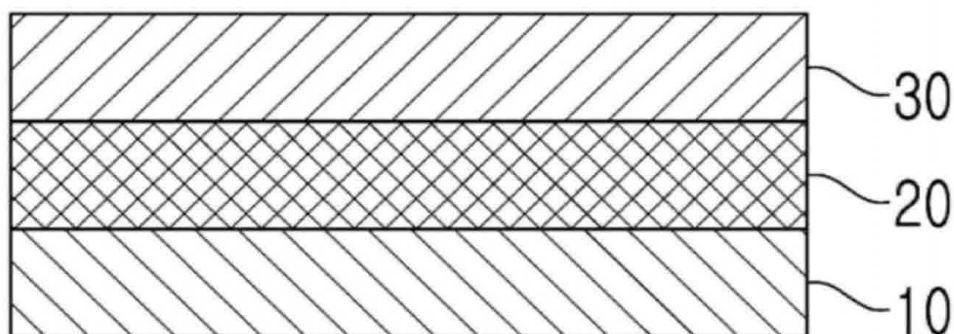
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 공기극 활물질 및 이를 포함하는 전기화학 소자

(57) 요약

공기극용 활물질 및 이를 포함하는 전기화학 소자가 제공된다. 상기 공기극용 활물질은 최적화된 도핑물질과 도핑함량으로 알칼리 토금속과 전이금속을 도핑하여 $(Sr_{1-x}M_x^1)_6(Co_{1-y}M_y^2)_5O_{15}$ 조성과 육방정계 페로브스카이트 결정 구조를 형성함으로써, 구조적 안정성 및 전기전도도를 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/9033 (2013.01)
C04B 2235/3213 (2013.01)
C04B 2235/327 (2013.01)
C04B 2235/768 (2013.01)
H01M 2004/8689 (2013.01)
H01M 2008/1293 (2013.01)
Y02E 60/50 (2020.08)

박광호

경기도 시흥시 장곡남로 35 서희스타힐스 208동
 1201호

(72) 발명자

조민경

서울특별시 강동구 아리수로50길 50 래미안 힐스테
 이트고덕 123동 1003호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1055001149
과제번호	2021M3I3A1084830(20230076)
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래수소원천기술개발사업
연구과제명	그린 수소 생산을 위한 프로톤 기반 고효율 중온 수전해 (PCEC) 고체산화물 단위전

지 및 스택 기술 개발

과제수행기관명	세종대학교 산학협력단
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345366497
과제번호	2020R1A6A1A03043435(20230172)
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축
연구과제명	하이브리드재료응용연구소
과제수행기관명	세종대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415183697
과제번호	P0021202(20230522)
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술진흥원
연구사업명	산업기술국제협력
연구과제명	그린수소 생산을 위한 고성능, 고신뢰성 고체산화물 수전해 단전지 및 스택 개발
과제수행기관명	연세대학교산학협력단
연구기간	2022.06.01 ~ 2022.12.31

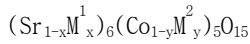
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되고 육방정계 페로브스카이트 결정 구조를 가지며, 산소의 환원 또는 산화 반응이 일어나는 공기극 활물질:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

상기 M^1 은 Ba, Pr, Ca, Sr, Sc, Y, La, Ce, Nd, Sm 및 Gd 중에서 선택되는 알칼리 토금속 원소이고,

상기 M^2 는 Fe, Nb, Mn, Mo 및 Ni 중에서 선택되는 전이 금속이고,

상기 x 는 0.1 내지 0.6이고,

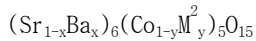
상기 y 는 0.01 내지 0.3이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 활물질은 하기 화학식 2로 표시되는, 공기극 활물질:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

상기 M^2 는 Fe, Nb, Mn, Mo 및 Ni 중에서 선택되는 전이 금속이고,

상기 x 는 0.15 내지 0.5이고,

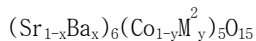
상기 y 는 0.01 내지 0.3이다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 활물질은 하기 화학식 3으로 표시되는, 공기극 활물질:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

상기 M^2 는 Fe 또는 Nb 중에서 선택되는 전이 금속이고,

상기 x 는 0.15 내지 0.5이고,

상기 y 는 0.015 내지 0.1이다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 활물질은 $(\text{Sr}_{0.85}\text{Ba}_{0.15})_6\text{Co}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{15}$, $(\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25})_6\text{Co}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{15}$, $(\text{Sr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50})_6\text{Co}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{15}$, $(\text{Sr}_{0.85}\text{Ba}_{0.15})_6\text{Co}_{4.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{15}$, $(\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25})_6\text{Co}_{4.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{15}$, 및 $(\text{Sr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50})_6\text{Co}_{4.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{15}$ 중에서 선택되는 것인, 공기극 활물질.

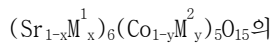
청구항 5

연료극;

상기 연료극 상에 위치하는 전해질층; 및

상기 전해질층 상에 위치하고, 하기 화학식 1로 표시되고 육방정계 페로브스카이트 결정 구조를 가지며 산소의 환원 또는 산화 반응이 일어나는 활물질을 구비하는 공기극을 포함하는, 전기화학소자:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

상기 M^1 은 Ba, Pr, Ca, Sr, Sc, Y, La, Ce, Nd, Sm 및 Gd 중에서 선택되는 알칼리 토금속 원소이고,

상기 M^2 는 Fe, Nb, Mn, Mo 및 Ni 중에서 선택되는 전이 금속이고,

상기 x는 0.1 내지 0.6이고,

상기 y는 0.01 내지 0.3이다.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 활물질은 $(\text{Sr}_{0.85}\text{Ba}_{0.15})_6\text{Co}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{15}$, $(\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25})_6\text{Co}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{15}$, $(\text{Sr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50})_6\text{Co}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{15}$, $(\text{Sr}_{0.85}\text{Ba}_{0.15})_6\text{Co}_{4.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{15}$, $(\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25})_6\text{Co}_{4.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{15}$, 및 $(\text{Sr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50})_6\text{Co}_{4.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{15}$ 중에서 선택되는 것인, 전기화학소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 활물질에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 공기극 활물질 및 이를 포함하는 전기화학 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 연료 전지(fuel cell) 및 수전해 전지(electrolysis cell)는 수소를 연료로 하여 전기를 생산하고, 물을 연료로 하여 수소로 변환할 수 있는 친환경 에너지 저장·변환 소자이다. 그 중, 고체 산화물 전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 높은 온도에서 작동함에 따라 높은 에너지 변환 효율과 다양한 종류의 연료를 사용할 수 있다. 반면, 높은 작동온도로 인해 제조비용 상승 및 내구성 저하 문제가 발생할 수 있어, 최근에는 중·저온에서 작동 가능한 고체산화물 연료전지(SOFC)와 프로톤 전도성 세라믹 연료전지(Protonic Ceramic Fuel Cell, PCFC) 등에 대한 연구가 이뤄지고 있다.

[0003] 그러나, 이러한 전지들의 공기극은 작동 온도가 감소함에 따라 공기극의 분극 저항이 높아지면서 셀 저항이 크게 증가하며 셀 성능에 영향을 줄 수 있다. 이에, 중·저온에서 산소환원반응 및 산소발생반응이 뛰어난 공기극 활물질에 대한 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 공기극 활물질로는 혼합 이온-전자 전도 특성을 갖는 페로브스카이트 구조(ABO_3)의 산화물이 주로 연구되고 있다. 페로브스카이트 구조를 갖는 소재는 다양한 금속 원소들의 도핑(doping)을 통해 특성을 향상시킬 수 있는 장점이 있으나, 이로 인해 열팽창계수(thermal expansion coefficient, TEC)가 커지면서 전해질과 계면 박리 등 구조적 안정성이 낮아지는 단점이 있다.
- [0005] 상술한 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 구조적 안정성을 개선할 수 있는, 공기극 활물질 및 이를 포함하는 전기화학 소자를 제공하는 데에 목적이 있다.
- [0006] 또한, 본 발명은 전기화학적 활성과 이를 적용한 소자의 성능을 향상시킬 수 있는, 공기극 활물질 및 이를 포함하는 전기화학 소자를 제공하는 데에 목적이 있다.
- [0007] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 하기 화학식 1로 표시되고 육방정계 페로브스카이트 결정 구조를 가지며 산소의 환원 또는 산화 반응이 일어나는 공기극 활물질이 제공된다.
- [0009] [화학식 1]
- [0010] $(Sr_{1-x}M_x^1)_6(Co_{1-y}M_y^2)_5O_{15}$
- [0011] 상기 화학식 1에서, 상기 M^1 은 Ba, Pr, Ca, Sr, Sc, Y, La, Ce, Nd, Sm 및 Gd 중에서 선택되는 알칼리 토금속 원소이고, 상기 M^2 는 Fe, Nb, Mn, Mo 및 Ni 중에서 선택되는 전이 금속이고, 상기 x는 0.1 내지 0.6이고, 상기 y는 0.01 내지 0.3이다.
- [0012] 상기 활물질은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.
- [0013] [화학식 2]
- [0014] $(Sr_{1-x}Ba_x)_6(Co_{1-y}M_y^2)_5O_{15}$
- [0015] 상기 화학식 2에서, 상기 M^2 는 Fe, Nb, Mn, Mo 및 Ni 중에서 선택되는 전이 금속이고, 상기 x는 0.15 내지 0.5이고, 상기 y는 0.01 내지 0.3이다.
- [0016] 상기 활물질은 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.
- [0017] [화학식 3]
- [0018] $(Sr_{1-x}Ba_x)_6(Co_{1-y}M_y^2)_5O_{15}$
- [0019] 상기 화학식 3에서, 상기 M^2 는 Fe 또는 Nb 중에서 선택되는 전이 금속이고, 상기 x는 0.15 내지 0.5이고, 상기 y는 0.015 내지 0.1이다.
- [0020] 상기 활물질은 $(Sr_{0.85}Ba_{0.15})_6Co_{4.9}Fe_{0.1}O_{15}$, $(Sr_{0.75}Ba_{0.25})_6Co_{4.9}Fe_{0.1}O_{15}$, $(Sr_{0.50}Ba_{0.50})_6Co_{4.9}Fe_{0.1}O_{15}$, $(Sr_{0.85}Ba_{0.15})_6Co_{4.9}Nb_{0.1}O_{15}$, $(Sr_{0.75}Ba_{0.25})_6Co_{4.9}Nb_{0.1}O_{15}$, 및 $(Sr_{0.50}Ba_{0.50})_6Co_{4.9}Nb_{0.1}O_{15}$ 중에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 다른 측면은 연료극, 상기 연료극 상에 위치하는 전해질층, 및 상기 전해질층 상에 위치하고, 하기 화학식 1로 표시되고 육방정계 페로브스카이트 결정 구조를 가지며 산소의 환원 또는 산화 반응이 일어나는 활물질을 구비하는 공기극을 포함하는 전기화학 소자가 제공된다.
- [0022] [화학식 1]
- [0023] $(Sr_{1-x}M_x^1)_6(Co_{1-y}M_y^2)_5O_{15}$

[0024] 상기 화학식 1에서, 상기 M^1 은 Ba, Pr, Ca, Sr, Sc, Y, La, Ce, Nd, Sm 및 Gd 중에서 선택되는 알칼리 토금속 원소이고, 상기 M^2 는 Fe, Nb, Mn, Mo 및 Ni 중에서 선택되는 전이 금속이고, 상기 x는 0.1 내지 0.6이고, 상기 y는 0.01 내지 0.3이다.

[0025] 상기 활물질은 $(Sr_{0.85}Ba_{0.15})_6Co_{4.9}Fe_{0.1}O_{15}$, $(Sr_{0.75}Ba_{0.25})_6Co_{4.9}Fe_{0.1}O_{15}$, $(Sr_{0.50}Ba_{0.50})_6Co_{4.9}Fe_{0.1}O_{15}$, $(Sr_{0.85}Ba_{0.15})_6Co_{4.9}Nb_{0.1}O_{15}$, $(Sr_{0.75}Ba_{0.25})_6Co_{4.9}Nb_{0.1}O_{15}$ 및 $(Sr_{0.50}Ba_{0.50})_6Co_{4.9}Nb_{0.1}O_{15}$ 중에서 선택되는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0026] 본 발명은 스트론튬코발트산화물($Sr_6Co_5O_{15}$)에 스트론튬(Sr) 자리에 알칼리 토금속을 도핑하여 결정 구조 내 격자 상수를 증가시켜 공기극 활물질 및 이를 포함하는 전기화학 소자의 구조적 안정성(내구성)을 향상시킬 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명은 스트론튬코발트산화물($Sr_6Co_5O_{15}$)에 코발트(Co) 자리에 전이 금속을 도핑하여 코발트(Co) 함량을 낮춰 열팽창계수를 감소시킬 수 있다.

[0028] 아울러, 본 발명의 공기극 활물질은 연료전지 및 전해전지에 이원기능성을 가질 수 있다.

[0029] 본 발명의 기술적 효과들은 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학 소자의 구조를 모식적으로 나타낸 단면도이다.

도 2는 본 발명의 제조예1 내지 제조예3의 활물질들의 X선 회절(X-ray Diffraction, XRD) 그래프이다.

도 3은 본 발명의 제조예2와 비교예1의 활물질들의 X선 회절(X-ray Diffraction, XRD) 그래프이다.

도 4는 본 발명의 제조예1 내지 제조예3과, 비교예1의 활물질의 면적 비저항(Area Specific Resistance, ASR)을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 제조예2와, 제조예4 내지 제조예7의 활물질들의 X선 회절(X-ray Diffraction, XRD) 그래프이다.

도 6(a)은 본 발명의 제조예2의 활물질의 X선 회절(XRD) 그래프이며, 도 6(b) 내지 도 6(f)는 본 발명의 제조예 8 내지 제조예12의 활물질들과 제조예2의 활물질의 X선 회절(XRD) 분석 결과를 비교한 그래프이다.

도 7은 본 발명의 제조예2의 활물질, 제조예8, 제조예13 및 제조예14의 활물질들의 X선 회절(XRD) 분석 결과를 비교한 그래프이다.

도 8은 본 발명의 제조예2, 제조예8, 및 제조예13의 활물질의 X선 회절(XRD) 분석 결과에서 주요 피크를 비교한 그래프이다.

도 9(a) 내지 도 9(e)는 본 발명의 제조예2의 활물질과, 제조예8 내지 제조예12의 활물질의 ASR을 각각 비교하여 나타낸 그래프이며, 도 9(f)는 제조예8 내지 제조예12의 활물질의 ASR을 비교하여 나타낸 그래프이다.

도 10은 본 발명의 제조예2, 제조예8, 및 제조예12의 활물질과, 비교예2의 입방정계 페로브스카이트 구조를 갖는 BSCF의 ASR을 각각 비교하여 나타낸 그래프이다.

도 11은 본 발명의 제조예2, 제조예8, 및 제조예12의 활물질들의 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석결과를 나타낸 그래프이다.

도 12a와 도 12b는 본 발명의 제조예8과 제조예12의 활물질의 열팽창계수를 분석한 결과 그래프이다.

도 13a와 도 13b는 제조예B-2(SBCO)와, 제조예B-8(SBFCO) 및 제조예B-12(SBNCO)의 전지를 연료전지(SOFC)로 운전하였을 때 전기화학적 성능을 나타낸 그래프이다.

도 14a와 도 14b는 본 발명의 제조예B-2(SBCO), 제조예B-8(SBFCO) 및 제조예B-12(SBNCO)의 전지의 연료전지(SOFC)로 운전하였을 때 임피던스 분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 평가를 진행한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 15a와 도 15b는 본 발명의 제조예B-2(SBCO), 제조예B-8(SBFCO) 및 제조예B-12(SBNCO)의 전지를 연료전지(SOFC)로 운전하였을 때 ASR과 임피던스(impedance) 측정값을 나타낸 그래프이다.

도 16a와 도 16b는 본 발명의 제조예B-2(SBCO), 제조예B-8(SBFCO) 및 제조예B-12(SBNCO)의 전지의 시간 이완 분포(Distribution relaxation time, DRT)를 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 17a 내지 도 17c는 본 발명의 제조예B-2(SBCO), 제조예B-8(SBFCO) 및 제조예B-12(SBNCO)의 전지를 전해전지(SOEC)로 운전하였을 때의 전기화학적 성능을 나타낸 그래프이다.

도 18a와 도 18b는 본 발명의 제조예B-1의 전지를 연료전지(SOFC) 또는 전해전지(SOEC)로 동작시키면서 정전류 평가를 진행한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 19는 본 발명의 제조예B-12(SBNCO) 전지의 연료 전지 측정 후의 FE-SEM 이미지이다.

도 20(a) 내지 도 20(c)는 본 발명의 제조예8과 다양한 종류의 전해질 소재와의 반응성 평가 결과를 나타낸 그래프이다.

도 21a는 본 발명의 제조예2의 활물질(SBCO)를 YSZ 전지(셀)에 적용하였을 때의 성능을 평가한 그래프이며, 도 21b는 이들의 각기 다른 온도에서의 임피던스를 분석한 그래프이다.

도 22는 $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ 의 결정구조를 나타낸 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명에 의한 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0032] 본 발명이 여러 가지 수정 및 변형을 허용하면서도, 그 특정 실시예들이 도면들로 예시되어 나타내어지며, 이하에서 상세히 설명될 것이다. 그러나 본 발명을 개시된 특별한 형태로 한정하려는 의도는 아니며, 오히려 본 발명은 청구항들에 의해 정의된 본 발명의 사상과 합치되는 모든 수정, 균등 및 대용을 포함한다.

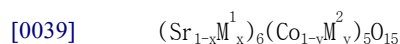
[0033] 층, 영역 또는 기관과 같은 요소가 다른 구성요소 "상(on)"에 존재하는 것으로 언급될 때, 이것은 직접적으로 다른 요소 상에 존재하거나 또는 그 사이에 중간 요소가 존재할 수도 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

[0034] 비록 제1, 제2 등의 용어가 여러 가지 요소들, 성분들, 영역들, 층들 및/또는 지역들을 설명하기 위해 사용될 수 있지만, 이러한 요소들, 성분들, 영역들, 층들 및/또는 지역들은 이러한 용어에 의해 한정되어서는 안 된다는 것을 이해할 것이다.

[0036] 공기극 활물질

[0037] 본 발명의 일 측면은 산소의 환원 또는 산화 반응이 일어나는 공기극 활물질을 제공할 수 있다. 상기 공기극 활물질은 육방정계 페로브스카이트 결정 구조를 가질 수 있다. 상기 공기극 활물질은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0038] [화학식 1]



[0040] 상기 화학식 1에서, 상기 M^1 은 알칼리 토금속으로, 일 예로서, Ba, Pr, Ca, Sr, Sc, Y, La, Ce, Nd, Sm 및 Gd 중에서 선택되는 원소일 수 있다. 또한, 상기 화학식 1에서, 상기 M^2 는 전이 금속으로, 일 예로서, Fe, Nb, Mn, Mo 및 Ni 중에서 선택되는 원소일 수 있다. 즉, 상기 공기극 활물질은 스트론튬(Sr)과 코발트(Co)계 산화물에서 스트론튬(Sr)을 대신하여 알칼리 토금속이 도핑된 것일 수 있다. 또한, 상기 공기극 활물질은 스트론튬(Sr)과 코발트(Co)계 산화물에서 코발트(Co)를 대신하여 전이 금속이 도핑된 것일 수 있다.

[0041] 상기 x는 0.1 내지 0.6, 구체적으로, 0.15 내지 0.5, 더 구체적으로, 0.2 내지 0.3, 보다 구체적으로, 0.25일 수 있다. 상세하게는, 스트론튬(Sr) 자리는 알칼리 토금속(M^1)으로 10 내지 60mol%, 구체적으로, 15 내지 50mol%, 더 구체적으로 20 내지 30mol%, 보다 구체적으로, 25mol%로 치환될 수 있다.

[0042] 상기 y는 0.01 내지 0.3, 구체적으로, 0.015 내지 0.1, 더 구체적으로, 0.018 내지 0.05, 보다 구체적으로

0.02 내지 0.04, 일 예로, 0.02일 수 있다. 상세하게는, 코발트(Co) 자리는 전이 금속(M^2)으로 1 내지 30mol%, 구체적으로, 1.5 내지 10mol%, 더 구체적으로, 1.8 내지 5mol%, 보다 구체적으로, 2 내지 4mol%, 일 예로 2mol%로 치환될 수 있다.

[0043] 구체적으로, 상기 공기극 활물질은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다. 즉, 상기 공기극 활물질의 스트론튬(Sr) 자리에 바륨(Ba)이 도핑될 수 있다.

[0044] [화학식 2]

[0045] $(Sr_{1-x}Ba_x)_6(Co_{1-y}M_y^2)_5O_{15}$

[0046] 상기 화학식 2에서, 상기 M^2 는 Fe, Nb, Mn, Mo 및 Ni 중에서 선택되는 전이 금속이고, 상기 x는 0.15 내지 0.5이고, 상기 y는 0.01 내지 0.3이다.

[0047] 더욱 구체적으로, 상기 공기극 활물질은 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[0048] [화학식 3]

[0049] $(Sr_{1-x}Ba_x)_6(Co_{1-y}M_y^2)_5O_{15}$

[0050] 상기 화학식 3에서, 상기 M^2 는 Fe 또는 Nb 중에서 선택되는 전이 금속이고, 상기 x는 0.15 내지 0.5이고, 상기 y는 0.015 내지 0.1이다. 즉, 상기 공기극 활물질의 스트론튬(Sr) 자리에 바륨이 도핑되며, 코발트(Co) 자리에 철(Fe) 또는 몰리브덴(Nb)이 도핑될 수 있다.

[0051] 보다 구체적으로, 상기 공기극 활물질은 $(Sr_{0.85}Ba_{0.15})_6Co_{4.9}Fe_{0.1}O_{15}$, $(Sr_{0.75}Ba_{0.25})_6Co_{4.9}Fe_{0.1}O_{15}$, $(Sr_{0.50}Ba_{0.50})_6Co_{4.9}Fe_{0.1}O_{15}$, $(Sr_{0.85}Ba_{0.15})_6Co_{4.9}Nb_{0.1}O_{15}$, $(Sr_{0.75}Ba_{0.25})_6Co_{4.9}Nb_{0.1}O_{15}$, 및 $(Sr_{0.50}Ba_{0.50})_6Co_{4.9}Nb_{0.1}O_{15}$ 중에서 선택되는 것일 수 있다.

[0052] 상기와 같이, 본 발명의 공기극 활물질은 육방정계 페로브스카이트 구조를 갖는 $Sr_6Co_5O_{15}(SCO)$ 에 구조적 안정성을 향상시키기 위하여 알칼리 토금속을 도핑한 것일 수 있다. 구체적으로, 스트론튬(Sr)을 대신하여 바륨(Ba) 등의 알칼리 토금속을 도핑하면, Ba^{2+} 의 이온 반경이 Sr^{2+} 보다 크기 때문에 단위격자의 격자상수가 증가할 수 있다. 이러한 격자상수의 증가는 더 큰 자유부피를 갖게 할 수 있어, 산소이온이 격자 내부를 이동하는 데에 더 작은 활성화에너지를 갖게 할 수 있다. 또한, Ba^{2+} 이온은 산소와 더 작은 결합 에너지를 가지므로, 산화물 표면에서 빠른 산소이온 교환 상수를 가질 수 있다.

[0053] 아울러, 본 발명의 공기극 활물질은 코발트(Co)를 대신하여 전이금속을 도핑함으로써 코발트(Co) 함량을 감소시킬 수 있다. 이를 통해 스핀(spin) 전이를 억제할 수 있어 공기극 활물질의 열팽창계수를 감소시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 공기극 활물질은 비화확양론성 증가에 따른 전자 구조 변경을 통해 산소 촉매로서의 특성을 향상시킬 수 있다.

[0054] 구체적으로 설명하면, 도 22와 같이, 육방정계 페로브스카이트 구조를 갖는 $Sr_6Co_5O_{15}$ 는 $(Sr_3Co_2O_6)_m(Sr_3Co_3O_9)_n$ ($m=1, n=1$) 계열 구조 중 하나로 Co-O 사슬과 스트론튬(Sr)으로 구성된 기둥형 구조를 가질 수 있다. 이 구조는 4개의 CoO_6 팔면체와 하나의 CoO_6 삼방정계 구조가 면을 공유하며 연결되어 있으며, 스트론튬(Sr)이 Co-O 기둥을 분리한 구조를 가질 수 있다(공간군 R32, $a=9.5035\text{\AA}$, $c=12.396\text{\AA}$). 이러한 육방정계 페로브스카이트 구조에서의 면 공유 및 프리즘 구조와 같은 전이금속 산화물에서의 전자구조는, 점공유를 하는 코발트 이온과 비교 시 상당히 다른 에너지 레벨을 갖거나 오비탈이 채워진 정도가 다를 수 있다. 이에, 전이금속 산화물의 전자 구조는 전기화학적 활성에 있어서 핵심적인 역할을 수행할 수 있다.

[0055] 이에, 본 발명의 공기극 활물질은 육방정계 페로브스카이트 구조를 갖는 스트론튬(Sr)과 코발트(Co)계 산화물($Sr_6Co_5O_{15}$)에서 스트론튬(Sr)을 대신하여 격자상수를 증가시킬 수 있는 알칼리 토금속을 도핑하고, 코발트(Co)를 대신하여 전이 금속을 도핑하여 코발트(Co) 함량을 감소시킴으로써, 더 빠른 전하 전달 속도와, 더 많은 양의 표면 산소 결합을 형성하여, 공기극 활물질의 전기화학적 활성을 효과적으로 증가시킬 수 있다.

[0057] 공기극 활물질을 포함하는 전기화학 소자

[0058] 본 발명의 다른 측면은, 상술한 공기극 활물질을 포함하는 전기화학 소자를 제공할 수 있다. 즉, 상술한 공기극 활물질을 포함하는 공기극이 구비된 전기화학 소자일 수 있다.

[0059] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학 소자의 구조를 모식적으로 나타낸 단면도이다.

[0060] 도 1을 참조하면, 상기 전기화학 소자는, 연료극(10), 상기 연료극 상에 위치하는 전해질층(20) 및 상기 전해질층(20) 상에 위치하는 공기극(30)을 포함할 수 있다.

[0061] 상기 전기화학 소자는 공기극을 구비하는 소자를 모두 포함할 수 있다. 구체적으로 예를 들어, 상기 전기화학 소자는 전지로서 연료전지 또는 이의 역반응에 의해 동작하는 전해 전지(electrolytic cell)일 수 있다. 구체적으로, 상기 전기화학 소자는 고체 산화물 전지(SOC) 및 프로톤 전도성 세라믹 전지(protonic ceramic fuel cell, PCFC), 인산형 연료전지(phosphoric acid fuel cell, PAFC), 알칼리형 연료전지(alkaline fuel cell, AFC), 음이온 교환막 전지(anion exchange membrane fuel cell, AEMFC), 고분자 전해질 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC), 직접 메탄올 전지(direct methanol fuel cell, DMFC) 및 용융 탄산염 전지(molten carbonate fuel cell, MCFC) 중에서 선택되는 어느 하나의 전기화학 소자일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 구체적으로, 상기 전기화학 소자는 고체 산화물 전지(SOC) 또는 프로톤 전도성 세라믹 전지(PCC)일 수 있다.

[0062] 도 1을 참조하면, 상기 연료극(10)은 연료가 전기 화학적 산화반응을 일으켜 전자를 생성하는 전극일 수 있다. 상기 연료극(10)은 이온 전도체와 촉매금속을 포함할 수 있다. 상기 연료극(10)에서 산화되는 연료의 종류는 전지의 종류에 따라 구성 물질이 달라질 수 있으며, 상기 촉매금속은 산화물 형태일 수 있다. 일 예로, 상기 연료극(10)은 약 $1\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$, 구체적으로, $10\mu\text{m}$ 내지 $30\mu\text{m}$ 두께의 박막으로 형성할 수 있다.

[0063] 상기 전기화학 소자가 프로톤 전도성 세라믹 전지(PCC)일 경우, 상기 연료극(10)은 프로톤 전도성 산화물과 촉매금속을 구비할 수 있다.

[0064] 상기 프로톤 전도성 산화물은 구체적으로 예를 들어, BZY(yttrium-doped barium zirconate), BCY(yttrium-doped barium cerate), BZCY(yttrium-doped barium-zirconate-cerate) 및 BCZYYb(Yttrium and ytterbium-doped barium-cerate-zirconate) 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0065] 상기 촉매금속은 구체적으로 예를 들어, 니켈(Ni), 루테튬(Ru), 구리(Cu), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh) 및 백금(Pt) 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0066] 상기 전기화학 소자가 고체 산화물 전지(SOC), 구체적으로 산소이온 전도성 고체산화물 전지일 경우, 상기 연료극(10)은 산소이온 전도체와 촉매금속을 구비할 수 있다.

[0067] 상기 산소이온 전도체는 형석형(fluorite) 구조를 갖는 산소이온 전도성 금속산화물로서, 구체적으로 예를 들어, 희토류-도핑된 세리아(rare-earth-doped ceria, RDC)를 포함할 수 있으며, 일 예로, NDC(neodymium-doped ceria), GDC(gadolinium-doped ceria), 및 SDC(samarium-doped ceria); YSZ(yttria stabilized zirconia, $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$); 및 ScSZ(scandia stabilized zirconia, $\text{ZrO}_2/\text{Sc}_2\text{O}_3$) 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0068] 상기 촉매금속은 구체적으로 예를 들어, 니켈(Ni), 루테튬(Ru), 구리(Cu), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh) 및 백금(Pt) 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0069] 도 1을 참조하면, 상기 전해질층(20)은 상기 연료극(10)과 상기 공기극(30) 사이에 배치되어 산소 이온 전도가 발생하는 층으로, 전지의 종류에 따라 구성 물질이 달라질 수 있다. 일 예로, 상기 전해질층(20)은 약 $1\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$, 구체적으로, 약 $5\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 의 두께일 수 있으며, 기공이 거의 없는 치밀한 막의 형태일 수 있다.

[0070] 상기 전기화학 소자가 프로톤 전도성 세라믹 전지일 경우, 상기 전해질층(20)은 프로톤 전도성 고체산화물을 포함할 수 있다. 상기 프로톤 전도성 고체산화물은 구체적으로 예를 들어, BZY(yttrium-doped barium zirconate), BCY(yttrium-doped barium cerate), BZCY(yttrium-doped barium zirconate-cerate) 및 BCZYYb(Yttrium- and ytterbium-doped barium-cerate-zirconate) 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

- [0071] 상기 전기화학 소자가 고체 산화물 전지(SOC), 구체적으로 산소이온 전도성 고체산화물 전지일 경우, 상기 전해질층(20)은 산소이온 전도체층일 수 있다. 상기 산소이온 전도체층은 구체적으로 예를 들어, YSZ(Yttria Stabilized Zirconia), ScSZ(Scandia Stabilized Zirconia) 및 GDC(Gadolinium doped Ceria) 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0072] 도 1을 참조하면, 상기 공기극(30)은 표면에 붙은 산소가 확산을 통해 전극/전해질 계면으로 이동하여 전자를 얻어 이온화되고, 생성된 산소 이온은 전해질을 거쳐 연료극으로 이동하는, 산소의 환원 또는 산화 반응이 일어나는 전극일 수 있다. 상기 공기극(30)은 연료전지와 전해전지에 대한 이원기능성을 가질 수 있다.
- [0073] 구체적으로, 상기 공기극(30)은 상술한 공기극 활물질을 포함할 수 있다. 즉, 상기 공기극(30)은 하기 화학식 1로 표시되고 육방정계 페로브스카이트 결정 구조를 가지는 공기극 활물질을 포함할 수 있다.
- [0074] [화학식 1]
- [0075] $(\text{Sr}_{1-x}\text{M}^1_x)(\text{Co}_{1-y}\text{M}^2_y)\text{O}_{15}$
- [0076] 상기 화학식 1에서, 상기 M^1 은 Ba, Pr, Ca, Sr, Sc, Y, La, Ce, Nd, Sm 및 Gd 중에서 선택되는 알칼리 토금속 원소이고, 상기 M^2 는 Fe, Nb, Mn, Mo 및 Ni 중에서 선택되는 전이 금속이고, 상기 x는 0.1 내지 0.6이고, 상기 y는 0.01 내지 0.3이다. 구체적으로, 상기 x는 0.15 내지 0.5, 더 구체적으로, 0.2 내지 0.3, 보다 구체적으로, 0.25일 수 있다. 또한, 구체적으로, 상기 y는 0.015 내지 0.1, 더 구체적으로, 0.018 내지 0.05, 보다 구체적으로 0.02 내지 0.04, 일 예로, 0.02일 수 있다. 일 예로, 상기 활물질은 $(\text{Sr}_{0.85}\text{Ba}_{0.15})_6\text{Co}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{15}$, $(\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25})_6\text{Co}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{15}$, $(\text{Sr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50})_6\text{Co}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{15}$, $(\text{Sr}_{0.85}\text{Ba}_{0.15})_6\text{Co}_{4.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{15}$, $(\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25})_6\text{Co}_{4.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{15}$, 및 $(\text{Sr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50})_6\text{Co}_{4.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{15}$ 중에서 선택되는 것일 수 있다. 상기 공기극 활물질에 대한 상세한 설명은 전술된 내용을 참고할 수 있다.
- [0077] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학 소자의 제조방법에서, 상기 연료극(10)은 연료극 지지체 상에 연료극 기능층을 형성한 것일 수 있다. 상기 연료극 지지체는 테이프 캐스팅(tape casting) 또는 프레스링(pressing) 등의 방법을 사용하여 형성될 수 있고, 상기 연료극 기능층은 상기 연료극 지지체 상에 연료극 재료를 드랍 코팅(drop coating) 또는 딥 코팅(deep coating)등의 방법을 사용하여 증착될 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0078] 상기 전해질층(20)은 전해질 재료를 일정 온도에서 소결하여 상기 연료극(10) 상에 박막 형태로 형성한 것일 수 있다. 상기 소결 공정은 1,500℃ 내지 1,600℃에서 5 내지 10시간 정도 수행할 수 있으나, 실시예에 따라 달라질 수 있다.
- [0079] 상기 공기극(30)은 상기 공기극 활물질을 포함하는 공기극 재료를 상기 전해질층(20) 상에 스크린 프린팅 등의 도포방법을 통해 형성한 것일 수 있다.
- [0080] 구체적으로, 상기 공기극 활물질은 조성에 맞는 몰비의 Sr 전구체, Co 전구체, 알칼리 토금속(M^1) 전구체 및 전이금속(M^2) 전구체를 글리신(glycine)-질산염(nitrate) 연소법을 통하여 합성할 수 있다.
- [0081] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0083] 제조예1 내지 제조예14: 공기극 활물질($\text{SM}^1\text{CoM}^2\text{O}$) 제조
- [0084] 공기극 활물질은 글리신-질산염 연소법을 이용하여 합성하였다.
- [0085] $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, M^1NO_3 (M^1 은 Ba 또는 Pr), M^2NO_3 (M^2 는 Fe, Mn, Ni, Mo, 또는 Nb)을 준비한 다음, 이들을 순수한 물에 글리신(glycine)과 함께 넣고, 300℃로 가열하여 검은재를 얻었다. 수득된 검은재를 600℃에서 12시간 하소하고, 900℃에서 24시간 소결하였다.
- [0086] 이 때, M^1NO_3 (M^1 은 Ba 또는 Pr)과 M^2NO_3 (M^2 는 Fe, Mn, Ni, Mo, 또는 Nb)의 각 성분을 달리하여 제조예1 내지 제조예14를 제조하였다.

[0087] 제조예1 내지 제조예 14 활물질들의 도핑원소 및 구체적인 성분비와 비교예의 화학식을 정리하여 표 1에 나타내었다. 이 때, A site는 Sr 자리를 의미하며, B site는 Co 자리를 의미한다.

표 1

[0088]

성분원소	구분	도핑 여부		화학식
		A site	B site	
SBCO	제조예1	Ba	—	$(\text{Sr}_{0.85}\text{Ba}_{0.15})_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$
SBCO	제조예2	Ba	—	$(\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25})_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$
SBCO	제조예3	Ba	—	$(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$
SPCO	제조예4	Pr	—	$(\text{Sr}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$
SPCO	제조예5	Pr	—	$(\text{Sr}_{0.85}\text{Pr}_{0.15})_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$
SPCO	제조예6	Pr	—	$(\text{Sr}_{0.75}\text{Pr}_{0.25})_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$
SPCO	제조예7	Pr	—	$(\text{Sr}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$
SBFCO	제조예8	Ba	Fe	$(\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25})_6\text{Co}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{15}$
Mn doped SBCO	제조예9	Ba	Mn	$(\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25})_6\text{Co}_{4.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{15}$
Ni doped SBCO	제조예10	Ba	Ni	$(\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25})_6\text{Co}_{4.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{15}$
Mo doped SBCO	제조예11	Ba	Mo	$(\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25})_6\text{Co}_{4.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{15}$
SBNCO	제조예12	Ba	Nb	$(\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25})_6\text{Co}_{4.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{15}$
SBFCO	제조예13	Ba	Fe	$(\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25})_6\text{Co}_{4.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{15}$
SBFCO	제조예14	Ba	Fe	$(\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25})_6\text{Co}_{4.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{15}$
SCO	비교예1	—	—	$\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$
BSCF	비교예2	—	—	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$
BCZYYb	비교예3	—	—	$\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$
YSZ	비교예4	—	—	$\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{2-\delta}$
SDC	비교예5	—	—	$\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$

[0089] 비교예1: 공기극 활물질 제조

[0090] 제조예1에서 M^1NO_3 (M^1 은 Ba 또는 Pr)과, M^2NO_3 (M^2 는 Fe, Mn, Ni, Mo, 또는 Nb)의 도핑 물질을 포함하지 않고, $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ 를 제조하였다.

[0091] 비교예2: 공기극 활물질 제조

[0092] 기존의 공기극 활물질인 BSCF(비교예2), BCZYYb(비교예3), YSZ(비교예4), SDC(비교예5)를 준비하였다.

[0094] 제조예A-1 내지 제조예A-14: SDC 기반 반전지 제조

[0095] SDC($\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$)는 Terrafuelcell로부터 공급받은 BET5의 상용 파우더로 준비하였다.

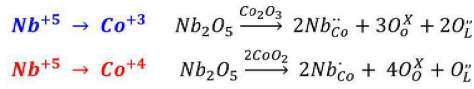
[0096] SDC($\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$) 기반의 전해질지지형 반전지의 전해질층은 일축압축성형을 통하여 코인형으로 압착한 후, 1,650℃에서 10시간 열처리를 통하여 제작하였다. 제조예1 내지 제조예14의 활물질을 각각 용매와 바인더의 혼합물인 ESL(Electroscience Laboratories)社의 441 제품을 사용하여 잉크 제작 후 이 잉크를 스크린 프린팅법을 사용하여 30 μm 의 두께로 상기 전해질층의 양쪽면 상에 코팅한 후, 900℃에서 2시간 동안 열처리하여 공기극/전해질층/공기극 구조의 반전지를 제조하였다.

- [0098] 제조예B-1 내지 제조예B-14: 연료극 지지형 단위전지 제조
- [0099] 65 중량부의 NiO, 35 중량부의 YSZ(Yttria stabilized Zirconia, ZrO_2/Y_2O_3), 3 중량부의 기공형성제인 PMMA(Polymethyl methacrylate), 가소제인 8 중량부의 BBP(Butyl Benzyl Phthalate)와 1 중량부의 PEG(Polyethylene Glycol), 9 중량부의 바인더 PVB(Polyvinyl Butyral), 1 중량부의 피쉬오일(fish oil), 및 용매인 21 중량부의 톨루엔과 21 중량부의 에탄올(99.9%)을 혼합하여 연료극 슬러리를 형성한 후, 이 슬러리를 테이프 캐스팅하여 직경 25mm, 두께 400(~500) μ m의 버튼(button) 형태의 지지체를 형성하였다. 상기 지지체를 900℃에서 2시간동안 가소결하였다.
- [0100] 상기 가소결된 지지체의 상부면 상에 상기 연료극 슬러리를 드랍 코팅법을 사용하여 2회 코팅한 후, 400℃에서 2시간 동안 소결하여 연료극 기능층(두께: 9 μ m)을 형성하였다.
- [0101] 상기 연료극 기능층 상에 Fe-YSZ 혼합 전해질 슬러리(Fe 1.5mol%가 포함된 YSZ 분말, KD-7(분산제), 에탄올, Di-Butyl Phthalate(가소제), Butvar B-98(바인더))를 코팅하여 전해질층을 형성하고, SDC 반응방지층과 함께 1,250℃에서 소결하여 전해질층(두께:8 μ m)/연료극 기능층/지지체 구조를 얻었다. Fe 1.5mol%가 포함된 YSZ는 Fe nitrate nonahydrate(thermo scientific사)를 1.5mol% YSZ (Tosoh사)와 에탄올에 밤새 혼합한 후, 오븐에 건조하여 500℃, 3시간 동안 열처리하여 제조하였다.
- [0102] 이 후, 상기 제조예1 내지 제조예14의 활물질과 용매와 바인더의 혼합물인 ESL(Electroscience Laboratories)사의 441 제품을 사용하여 잉크를 제작한 후, 이 잉크를 상기 전해질층 상에 직경 6 mm의 원 모양으로 도포하였다.
- [0103] 그런 다음, 1,000℃에서 3시간 동안 소결을 진행하여 공기극(두께:25 μ m)/전해질층/연료극 기능층/연료극 지지체 구조의 단위전지(반응면적:0.2827 cm^2)를 얻었다.
- [0104] 제조예들과 비교예의 활물질의 X선 회절(X-ray Diffraction, XRD) 분석은 상온에서 측정하여 상(phase)을 확인하였다. X-ray 스펙트럼은 2 θ 의 범위가 20° 내지 80°인 구간에서 4°/min 속도로 측정하였다.
- [0105] 제조예A-1 내지 제조예 A-14의 SDC 반전지는 퀵스 반응기에 위치시켜 전기화학분석(Biologic, VSP)을 진행하였다.
- [0106] 제조예B-1 내지 제조예B-14의 단위전지 성능은 세라믹 반응기에 위치시켜 연료극과 공기극의 산소분압차를 유지하여 600 내지 800℃에서 측정되었다.
- [0108] 도 2는 본 발명의 제조예1 내지 제조예3의 활물질들의 X선 회절(X-ray Diffraction, XRD) 그래프이다.
- [0109] 도 2를 참조하면, Ba 25 mol%를 도핑하여 합성한 제조예2의 활물질($(Sr_{0.75}Ba_{0.25})_6Co_5O_{15}$) 경우에만 단일상을 보였으며, Ba를 15 mol%를 도핑하여 합성한 제조예1의 활물질($(Sr_{0.85}Ba_{0.15})_6Co_5O_{15}$)과 50 mol%를 도핑하여 합성한 제조예3의 활물질($(Sr_{0.5}Ba_{0.5})_6Co_5O_{15}$)은 불순물인 산화코발트(Co_3O_4)와 같이, 알려지지 않은 상이 나타나는 것을 확인할 수 있다.
- [0110] 이를 통해 A-site 격자인 Sr 자리에 다른 이온 크기를 갖는 물질 또는 다른 산화수를 갖는 물질을 도핑하면 전기 중성을 맞추기 위해 B-site인 Co 이온의 산화수나 산소공공 농도가 변화되는 것을 알 수 있다. 이에, 본 발명의 제조예1 내지 제조예3의 공기극 활물질을 공기극으로 구비하여 산소 환원 반응이나 산소 발생 반응 특성을 개선할 수 있다.
- [0111] 도 3은 본 발명의 제조예2와 비교예1의 활물질들의 X선 회절(X-ray Diffraction, XRD) 그래프이다.
- [0112] 도 3을 참조하면, 비교예1의 활물질($Sr_6Co_5O_{15}$)에서는 산화코발트($Co_{0.77}O_4$) 등의 불순물 상이 나타나는 반면, Ba가 Sr 자리에 도핑된 제조예2의 활물질($(Sr_{0.75}Ba_{0.25})_6Co_5O_{15}$)의 구조는 불순물 없이 구조적으로 안정된 것을 확인할 수 있다.
- [0113] 도 4는 본 발명의 제조예1 내지 제조예3과, 비교예1의 활물질의 면적 비저항(Area Specific Resistance, ASR)을 나타낸 그래프이다.

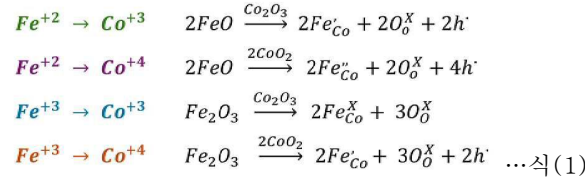
- [0114] 도 4를 참조하면, Ba가 25mol% 도핑된 제조예2의 활물질($(\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25})_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$)의 면적 비저항(ASR)이 가장 낮게 나타났다. 반면, 제조예1의 활물질($(\text{Sr}_{0.85}\text{Ba}_{0.15})_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$)과 제조예3의 활물질($(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$)의 면적 비저항(ASR) 값은 비교예1의 활물질 보다 더 높게 나타났으며, 이는 불순물 상(phase)의 존재와 Sr 자리에 도핑된 Ba 이 최적 함량으로 도핑되지 않은 결과로 볼 수 있다.
- [0115] 도 5는 본 발명의 제조예2와, 제조예4 내지 제조예7의 활물질들의 X선 회절(X-ray Diffraction, XRD) 그래프이다.
- [0116] 도 5를 참조하면, 제조예2의 Ba를 도핑한 활물질과 달리, 제조예4 내지 제조예7의 Sr 자리에 Pr을 도핑한 활물질의 경우, 단일 상이 나타나지 않는 것을 확인할 수 있다. 제조예4 내지 제조예7의 활물질에서는 육방정계 페로브스카이트와 함께, 입방정계 구조를 갖는 $(\text{Pr}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ 이 불순물로 형성되었다.
- [0117] 도 6(a)은 본 발명의 제조예2의 활물질의 X선 회절(XRD) 그래프이며, 도 6(b) 내지 도 6(f)는 본 발명의 제조예8 내지 제조예12의 활물질들과 제조예2의 활물질의 X선 회절(XRD) 분석 결과를 비교한 그래프이다.
- [0118] 도 6(a) 내지 도 6(f)를 참조하면, 제조예8 내지 제조예12의 활물질에서 Co 자리에 전이금속인 M^2 를 도핑했을 때 전이금속의 원소의 종류에 따라 불순물이 약간 발생하는 것을 확인할 수 있다. 구체적으로, 제조예9에서 Co 자리에 Mn를 도핑한 활물질의 경우, 바륨산화물(BaO), 스트론튬코발트산화물(SrCoO_3) 등의 불순물이 생성되었다. 또한, 제조예12에서 Co 자리에 Nb를 도핑한 활물질의 경우, 브라운밀러라이트(brownmillerite) 구조를 갖는 물질과 바륨코발트산화물(BaCoO_3) 등의 불순물이 생성되었다.
- [0119] 도 7은 본 발명의 제조예2의 활물질, 제조예8, 제조예13 및 제조예14의 활물질들의 X선 회절(XRD) 분석 결과를 비교한 그래프이다.
- [0120] 도 7을 참조하면, 제조예8에서 Co 자리에 Fe이 2mol% 도핑된 활물질과, 제조예13에서 Co 자리에 Fe이 4 mol% 도핑된 활물질에서 단일 상이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 반면, 제조예14에서 Co 자리에 Fe이 10 mol% 도핑된 활물질의 경우에는 주 피크(peak)가 갈라진 것을 알 수 있으며, 이를 통해 제조예14의 활물질이 단일 상이 아님을 확인할 수 있다.
- [0121] 도 8은 본 발명의 제조예2, 제조예8, 및 제조예13의 활물질의 X선 회절(XRD) 분석 결과에서 주요 피크를 비교한 그래프이다.
- [0122] 도 8을 참조하면, 제조예8의 활물질 및 제조예13의 활물질에서 Co 자리에 Fe이 도핑됨에 따라 2θ 가 32 와 33 근처에서 피크가 낮아지는 방향으로 이동한 것을 확인할 수 있다. 이는 격자의 팽창을 의미할 수 있으며, 이는 Fe 이온반경(0.61Å)이 Co 이온반경(0.55Å)보다 큰 크기를 갖고 있기 때문으로 볼 수 있다.
- [0123] 상술한 XRD 분석 결과를 통해 알 수 있듯이, Fe의 부분적인 도핑은 TEC를 낮출 수 있으며, 나아가 산소 이온 확산도, 열적 안정성, 촉매 활성도를 개선시킬 수 있다. 이는, Fe_3O_4 의 형성 깁스자유에너지는 $-1017.438 \text{ kJ mol}^{-1}$ 이며, Co_3O_4 의 형성 깁스자유에너지는 $-794.871 \text{ kJ mol}^{-1}$ 이므로, Fe-O가 Co-O보다 더 형성되기 쉬울 수 있으며, 이를 통해 격자 내에 산소 이온이 더 쉽게 이동할 수 있기 때문으로 볼 수 있다.
- [0124] 도 9(a) 내지 도 9(e)는 본 발명의 제조예2의 활물질과, 제조예8 내지 제조예12의 활물질의 ASR을 각각 비교하여 나타낸 그래프이며, 도 9(f)는 제조예8 내지 제조예12의 활물질의 ASR을 비교하여 나타낸 그래프이다. SBCO와 Co-site에 여러 원소를 도핑했을 때의 전기화학적 분석을 위해 SDC 반전지를 사용하여 교류 전도도를 측정하였다.
- [0125] 도 9(a) 내지 도 9(e)를 참조하면, 제조예8에서 Nb를 Co-site에 2mol% 도핑한 활물질이 가장 낮은 면적 비저항(ASR)을 나타냈다.
- [0126] 도 10은 본 발명의 제조예2, 제조예8, 및 제조예12의 활물질의 ASR을 각각 비교하여 나타낸 그래프이다.
- [0127] 도 10을 참조하면, 제조예12의 ASR 값은 제조예2와 제조예8에 ASR 값에 비해 낮은 것을 확인할 수 있다. 구체적으로 이는, 하기 식(1)과 같이, Nb(+5)의 원자가가 높을수록 격자 내 산소가 추가로 생성되고 전체적인 전자전도도가 높아짐에 따라 산소 이온의 이동도가 향상되어 산소 이온 수송을 돕는 결과로 볼 수 있다. 이러한 특징은 높은 산화 상태 Nb(+5)가 산소 결손 형성에 크게 기여가 높은 제조예8의 활물질의 Fe 도핑과 대조될 수

있다. 즉, 제조예12에서 Nb의 높은 원자가와 격자 산소의 생성은 상 안정성을 높게 하고, 전자의 생성으로 ORR 촉매 작용에 더 유리하게 만들 수 있어, 제조예8의 Fe가 도핑된 구성에 비해 전반적으로 연료전지의 효율을 더욱 향상시킬 수 있다.

Nb doped in SBCO in Kroger-Vink notation: $Nb^{+5} \rightarrow Co^{+3,+4}$



Fe doped in SBCO in Kroger-Vink notation: $Fe^{+2,+3} \rightarrow Co^{+3,+4}$



[0128]

[0129]

도 10은 본 발명의 제조예2, 제조예8, 및 제조예12의 활물질과, 비교예2의 입방정계 페로브스카이트 구조를 갖는 BSCF의 ASR을 각각 비교하여 나타낸 그래프이다.

[0130]

도 10을 참조하면, 기존의 SOFC의 공기극으로 잘 알려진 입방정계 페로브스카이트 물질인, 비교예2의 BSCF($Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$)와 본 발명의 제조예2, 제조예8, 및 제조예12의 활물질의 ASR을 비교하였을 때, 낮은 온도 영역대에서 육방정계 페로브스카이트 구조를 갖는 제조예8의 SBFCO가 더 낮은 ASR을 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0132]

도 11은 본 발명의 제조예2, 제조예8, 및 제조예12의 활물질들의 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석결과를 나타낸 그래프이다.

[0133]

도 11(a)의 산소(1s) 스펙트럼에서 제조예8의 Fe 도핑된 활물질과, 제조예12의 Nb가 도핑된 활물질에서 높은 산화성을 갖는 격자 산소 중(O^{2-})의 양이 증가한 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 Fe은 산소 결손이 만들어 지고, Nb은 도핑에 의해 더 많은 격자 산소가 생성되었음을 의미할 수 있다.

[0134]

도 11(b)의 코발트의 XPS 스펙트럼에서 Ba 3d의 이중선(doublet)은 결합 에너지(binding energy)가 779($3d_{5/2}$) 내지 795.0 eV($3d_{3/2}$)이고, 795 eV에서 Co $2P_{1/2}$ 와 겹치는 것을 확인할 수 있다. 또한, 785.0 내지 790.0 eV의 결합 에너지 범위에 위치한 Co 위성 피크(Co satellite peak)가 없어, 산화물 격자에 Co^{2+} 가 존재하지 않는 것을 알 수 있다.

[0135]

도 12a와 도 12b는 본 발명의 제조예8과 제조예12의 활물질의 열팽창계수를 분석한 결과 그래프이다.

[0136]

도 12a와 도 12b를 참조하면, 제조예8(SBFCO)의 열팽창계수(TEC) 값은 $13.48 \times 10^{-6} K^{-1}$ 이고, 제조예12(SBNCO)의 열팽창계수(TEC) 값은 $16.17 \times 10^{-6} K^{-1}$ 로, 다른 코발타이트 재료(BSCF: $23.2 \times 10^{-6} K^{-1}$)에 비해 낮게 나타났으며, SOFC 전해질($12.0 \times 10^{-6} K^{-1}$)과 상대적으로 더 가까운 값을 확인할 수 있다. 코발트(Co) 기반 페로브스카이트 화합물의 큰 TEC 값은 Co^{3+} 이온과 관련된 전자 스핀 상태의 전이에서 기인될 수 있다. 이를 통해, 본 발명의 제조예8과 제조예12의 활물질은 열역학적으로 안정적임을 알 수 있으며, SOFC 전해질과 호환 가능한 것으로 볼 수 있다.

[0137]

도 13a와 도 13b는 제조예B-2(SBCO)와, 제조예B-8(SBFCO) 및 제조예B-12(SBNCO)의 전지를 연료전지(SOFC)로 운전하였을 때 전기화학적 성능을 나타낸 그래프이며, 도 14a와 도 14b는 본 발명의 제조예B-2(SBCO), 제조예B-8(SBFCO) 및 제조예B-12(SBNCO)의 전지의 연료전지(SOFC)로 운전하였을 때 임피던스 분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 평가를 진행한 결과를 나타낸 그래프이며, 도 15a와 도 15b는 본 발명의 제조예B-2(SBCO), 제조예B-8(SBFCO) 및 제조예B-12(SBNCO)의 전지를 연료전지(SOFC)로 운전하였을 때 ASR과 임피던스(impedance) 측정값을 나타낸 그래프이다. 전지 성능 평가는 연료전지 조건인 연료극에 3vol%의 가습된 수소를 공급하고 공기극에 건조된 공기를 공급하는 조건에서 수행되었다. 전기 화학 평가인 I-V 분극 곡선과 임피던스

저항은 Potentiostat/Galvanostat 장비(Biologic社, SP-240)를 이용하여 분석하였다. EIS 평가는 연료전지 조건과 동일한 가스 분위기 하에 1MHz-0.1Hz의 주파수 영역대에서 측정되었다. EIS 평가 시, 음 저항(ohmic resistance), 전하 전달 저항(charge transport resistance) 및 물질 전달 저항(mass transport resistance)의 세부분으로 나눠 분석을 진행하였다.

[0138] 제조예B-2(SBCO), 제조예B-8(SBFCO) 및 제조예B-12(SBNCO)의 전지의 온도별 PPD 값을 표 2에 요약하였다.

표 2

[0139]

Electrocatalysts	PPD at 800° C	PPD at 750° C	PPD at 700° C	PPD at 650° C	PPD at 600° C
제조예B-2(SBCO)	1.64	1.14	0.65	0.30	0.14
제조예B-8(SBFCO)	2.10	1.42	0.74	0.37	0.16
제조예B-12(SBNCO)	2.12	1.45	0.76	0.38	0.17

[0140] 도 14a와 도 14b를 참조하면, 600 내지 800℃의 작동온도 범위 내에서 제조예B-8(SBFCO) 및 제조예B-12(SBNCO)의 전지는 전체적으로 우수한 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 제조예B-8(SBFCO) 및 제조예B-12(SBNCO) 전지의 높은 성능은 격자 산소의 생성과 더불어 만들어진 전자가 크게 기여했다고 할 수 있다.

[0141] 도 14a와 도 14b를 참조하면, 작동온도가 높아질수록 모든 저항값이 감소하며, 모든 온도영역에서 제조예B-2(SBCO)에 비해 제조예B-8(SBFCO) 및 제조예B-12(SBNCO)가 더 낮은 저항값을 나타내고 있어, 본 발명의 제조예B-8(SBFCO) 및 제조예B-12(SBNCO)의 성능이 향상된 것을 확인할 수 있다. 이는 전하와 물질 전달이 저항에 기여하는 주요 요인임을 의미하는 것으로, 음극 미세 구조의 최적화를 통해 피크 전력 밀도를 더욱 향상시킬 수 있다.

[0142] 도 15a와 도 15b를 참조하면, 본 발명의 제조예B-2(SBCO)와, 제조예B-8(SBFCO) 및 제조예B-12(SBNCO)의 전지의 OCV 조건에서 제조예B-12(SBNCO)의 전극 ASR은 600 내지 800℃에서 0.16 내지 1.48Ωcm²로 나타났다. 이는, 제조예B-12(SBNCO)의 가장 낮은 전하 및 물질 수송 저항에 따른 결과로 볼 수 있다. 이를 통해 본 발명의 제조예B-12(SBNCO)의 전지는 음극인 SBNCO 활물질의 표면 교환 반응과 산소의 이온 확산이 향상될 것으로 판단된다.

[0143] 도 16a와 도 16b는 본 발명의 제조예B-2(SBCO), 제조예B-8(SBFCO) 및 제조예B-12(SBNCO)의 전지의 시간 이완 분포(Distribution relaxation time, DRT)를 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 이를 통해 산소 전극 반응에 대한 전지 내 공기극 활물질의 전기화학적 과정을 확인할 수 있다. 도 16a에서 HF는 10^{4.5}-10⁶ Hz(ion transfer between electrolyte and air electrode)이며, IF는 10²-10^{4.5} Hz(surface exchange or ion transfer at the air electrode)이며, LF는 10⁰-10² Hz (gas diffusion)이다.

[0144] 도 16a와 도 16b를 참조하면, 제조예B-2(SBCO)에 비해 제조예B-8(SBFCO)과 제조예B-12(SBNCO)의 전지는 모든 주파수 범위에서 피크가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 구체적으로 이는, 제조예B-12(SBNCO)에서 Co 자리에 Nb를 도핑함에 따라 음극에서 표면 교환 반응과 산소 이온 확산이 효과적으로 향상된 결과로 볼 수 있다.

[0145] 도 16b의 온도 프로그래밍 산소 탈착(O₂-TPD)을 통해 산소 결손을 확인해보면, 제조예B-12(SBNCO)는 제조예B-2(SBCO)보다 더 큰 피크 면적을 보여 산소 결손의 농도가 더 높다는 것을 확인할 수 있다. 따라서 상온에서는 격자 산소가 많이 형성되었으나, 고온(작동온도 부근) 700℃ 이상부터는 산소공공이 형성되어 산소반응이 촉진되는 것을 알 수 있다. 즉, 제조예B-12(SBNCO)는 더 많은 산소를 흡수하고 더 많은 산화/환원 반응을 보이는 것을 알 수 있다.

[0146] 도 17a 내지 도 17c는 본 발명의 제조예B-2(SBCO), 제조예B-8(SBFCO) 및 제조예B-12(SBNCO)의 전지를 전해전지(SOEC)로 운전하였을 때의 전기화학적 성능을 나타낸 그래프이다. 성능 측정은 H₂의 50% 증기가 연료 전극에 공급되고 주변 공기가 공기 전극에 공급되는 SOEC 모드에서 테스트되었다.

[0147] 도 17a를 참조하면, 1.6V에서 제조예B-8(SBFCO) 전지는 700, 750 및 800℃에서 각각 -1.00, -2.6 및 -4.82 A·cm⁻²의 전류 밀도를 나타냈다.

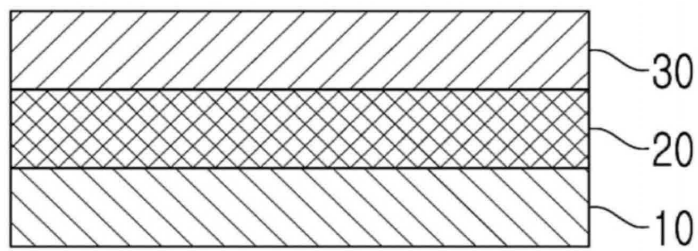
[0148] 또한, 도 17b와 같이, 1.6V에서 제조예B-12(SBNCO) 전지는 700, 750 및 800℃에서 각각 -2.00, -2.95 및

-5.03 A · cm⁻²의 전류 밀도를 나타냈다.

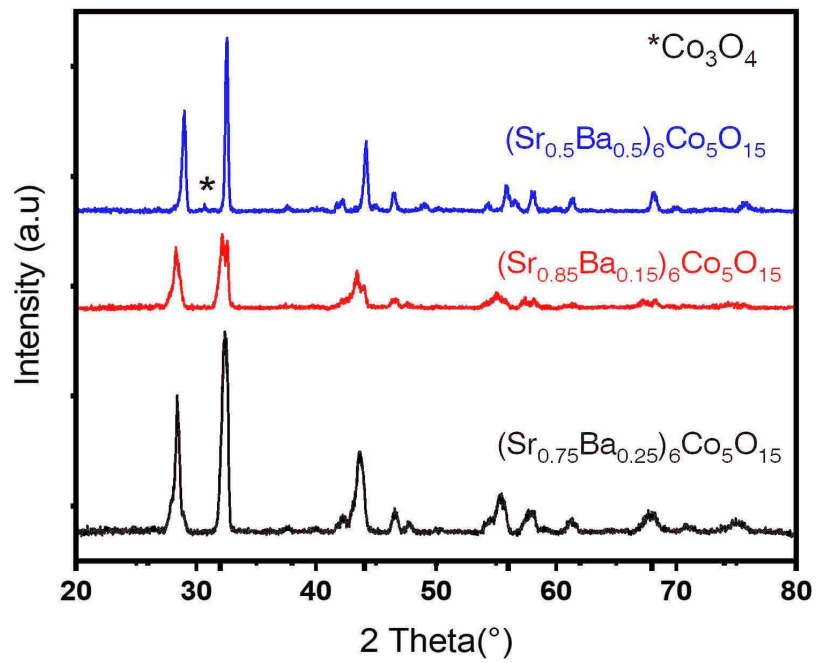
- [0149] 아울러, 도 17c를 참조하면, 1.6V의 인가 전압에서 제조예B-2(SBCO)의 전류 밀도를 제조예B-8(SBFCO) 및 제조예B-12(SBNCO) 전지와 비교해보면, 제조예B-12(SBNCO)는 800℃에서 -5.03 A · cm⁻²의 최고 전류 밀도를 나타냈다.
- [0150] 도 18a와 도 18b는 본 발명의 제조예B-1의 전지를 연료전지(SOFC) 또는 전해전지(SOEC)로 동작시키면서 정전류 평가를 진행한 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0151] 도 18a를 참조하면, 제조예B-1의 전지를 700℃, 500mA/cm²의 정전류 조건에서 연료전지 모드로 100시간 동안 연속운전한 결과, 전지 전압은 0.81V로 열화가 없는 안정적인 거동을 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0152] 또한, 도 18b와 같이, 제조예B-1의 전지를 700℃, 200mA/cm²의 정전류 조건에서 전해전지 모드로 동작시에도 100시간까지 심각한 열화가 거의 없이 약 1.08V를 유지하는 것을 알 수 있다. 이를 통해 본 발명의 공기극 활물질을 구비한 공기극 및 전지의 장기적 내구성이 향상된 것을 확인할 수 있다. 약간의 전압변동은 물의 불안정한 기화로 인한 것으로 볼 수 있다.
- [0153] 도 19은 본 발명의 제조예B-12(SBNCO) 전지의 연료 전지 측정 후의 FE-SEM 이미지이다. 이를 통해 전지 내 구성요소 간 부착과 미세 구조를 확인할 수 있다.
- [0154] 도 19을 참조하면, 밀도가 높은 YSZ 전해질(electrolyte)은 약 10μm 두께의 다공성의 NiO 양극(cathode) 서멧(cermet)에 증착된 것을 확인할 수 있다. 또한, 제조예12(SBNCO)의 공기극 활물질로 구성된 공기극(anode)와 전해질(electrolyte) 사이의 접착이 우수한 것을 확인할 수 있다. 이는, 제조예12(SBNCO)의 공기극 활물질의 열팽창계수(TEC) 값이 전해질의 열팽창계수의 값과 가까워진 결과로 볼 수 있다.
- [0155] 도 20(a) 내지 도 20(c)는 본 발명의 제조예8과 다양한 종류의 전해질 소재와의 반응성 평가 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0156] 도 20(a) 내지 도 20(c)를 참조하면, 제조예8의 활물질((Sr_{0.75}Ba_{0.25})Fe_{0.1}Co_{4.9}O₁₅(SBFCO))와 기존의 전해질 소재인 비교예3의 BCZYYb (BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ}), 비교예4의 YSZ (Y_{0.08}Zr_{0.92}O_{2-δ}), 비교예5의 SDC (Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-δ})와 반응성 평가를 진행하였다. 제조예8의 활물질은 BCZYYb, SDC와는 반응하지 않았다. 반면, 제조예8의 활물질(SBFCO)은 YSZ와 900℃에서 10시간 열처리하였을 때 반응하면서 불순물을 형성하는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 제조예8의 활물질(SBFCO)이 고체산화물 전지(SOFC)와 프로톤 전도성 세라믹 연료전지(PCFC)의 새로운 공기극 물질로 적합하다는 것을 의미할 수 있다.
- [0157] 도 21a는 본 발명의 제조예2의 활물질(SBCO)를 YSZ 전지(셀)에 적용하였을 때의 성능을 평가한 그래프이며, 도 21b는 이들의 각기 다른 온도에서의 임피던스를 분석한 그래프이다. 구체적으로, 연료극 지지체 YSZ 셀에 제조예2의 활물질(SBCO 분말)을 공기극으로 적용하여 평가하였다
- [0158] 도 21a와 도 21b를 참조하면, 최고 전력밀도는 800℃에서 1.6 W/cm²로 높은 성능을 보이는 것을 확인할 수 있다.
- [0159] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

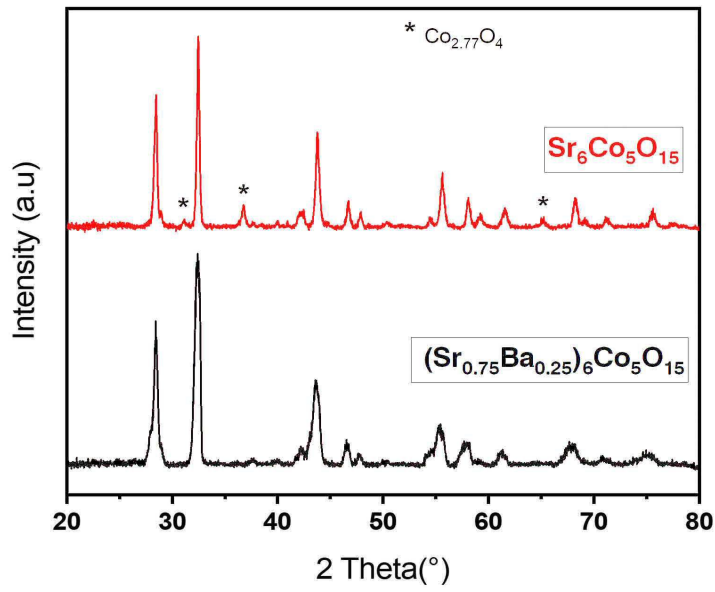
도면1



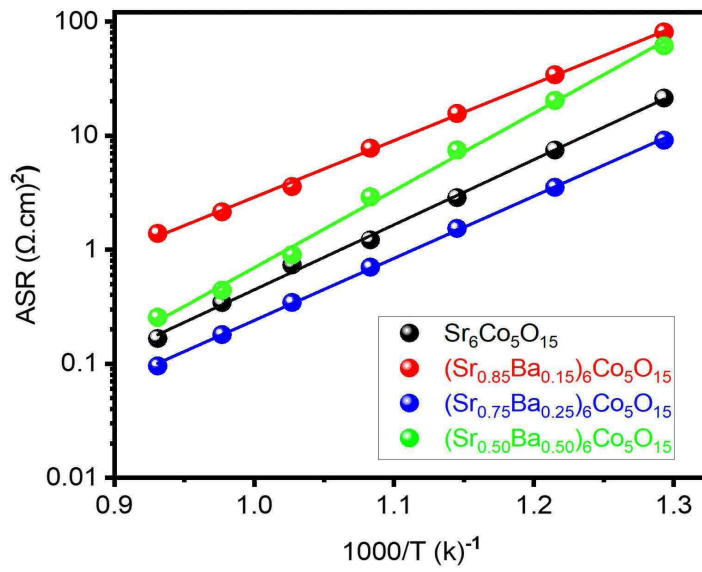
도면2



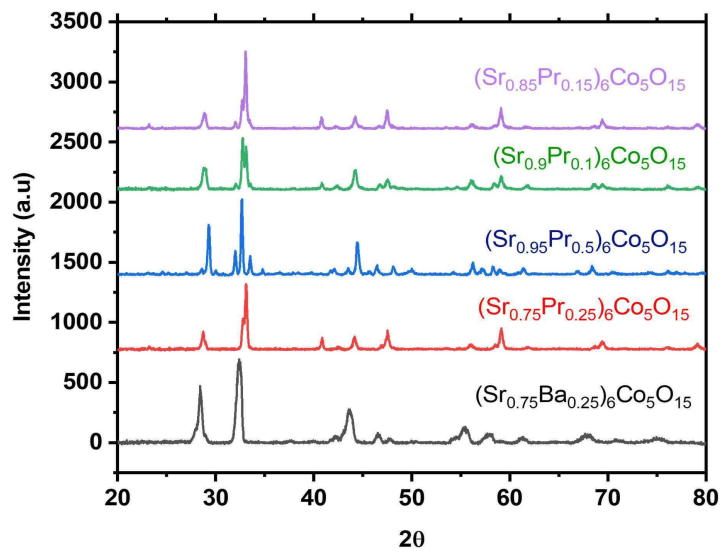
도면3



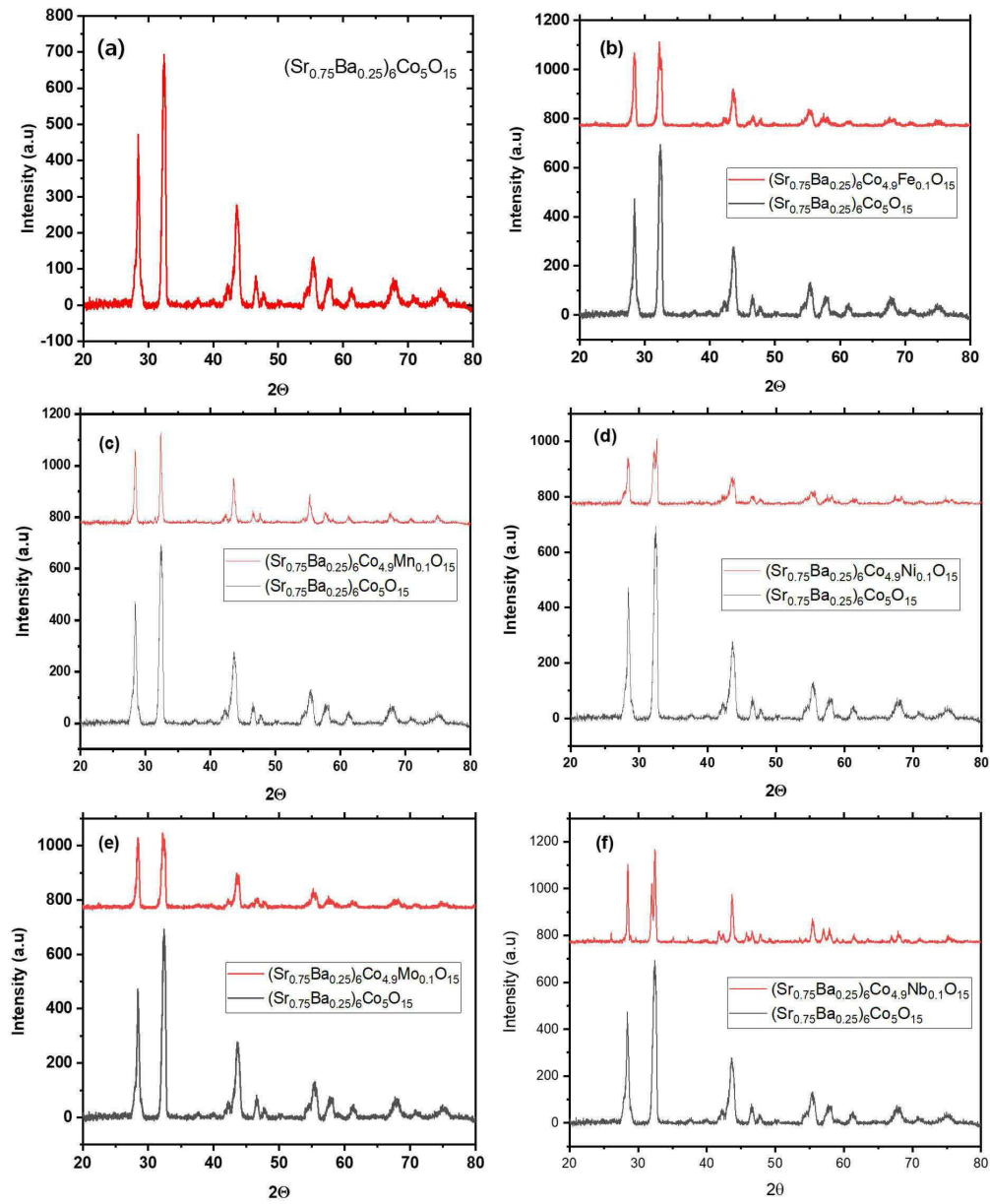
도면4



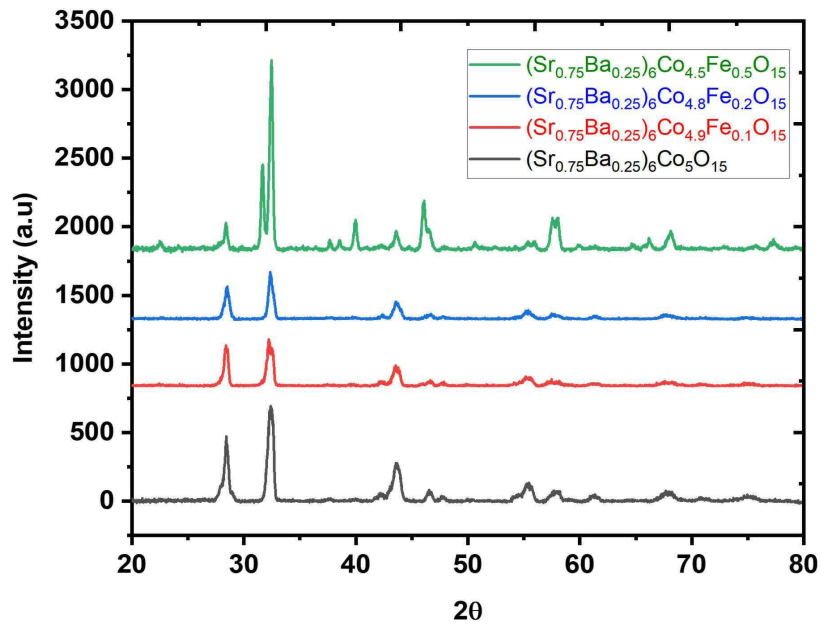
도면5



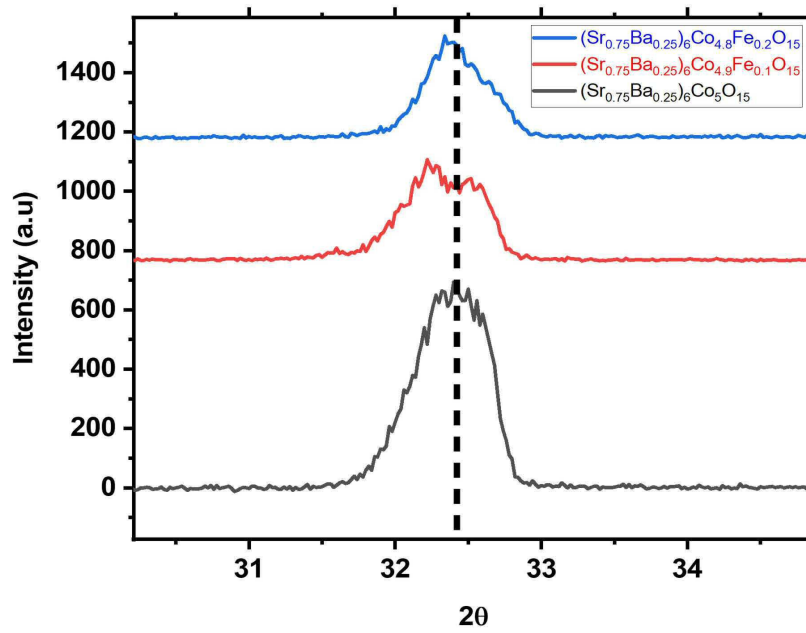
도면6



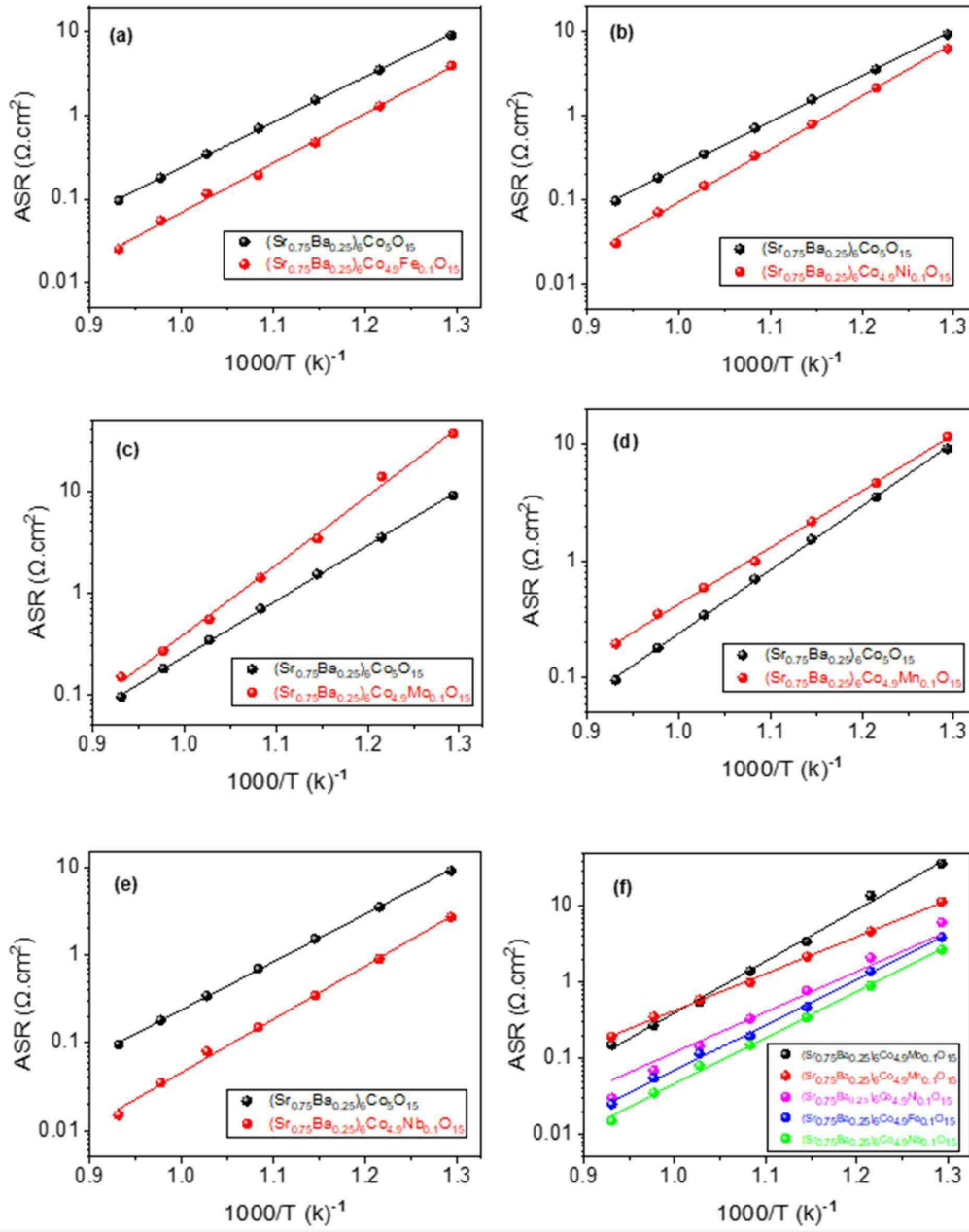
도면7



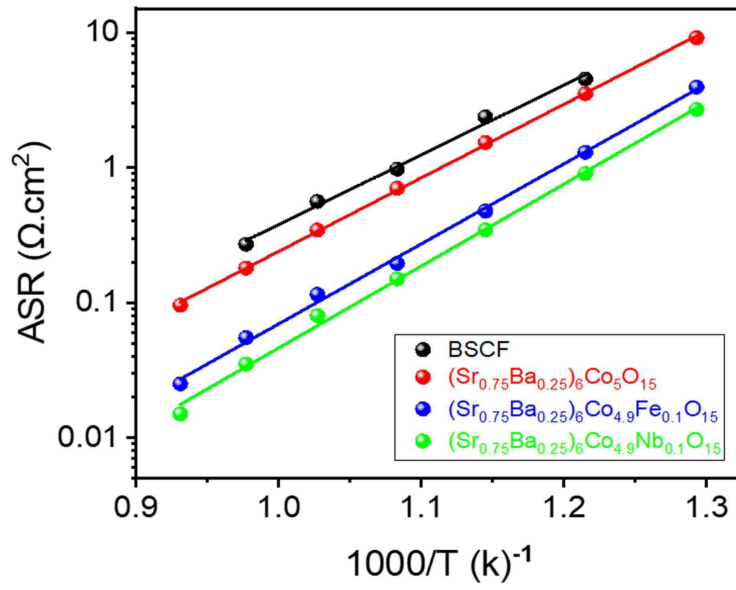
도면8



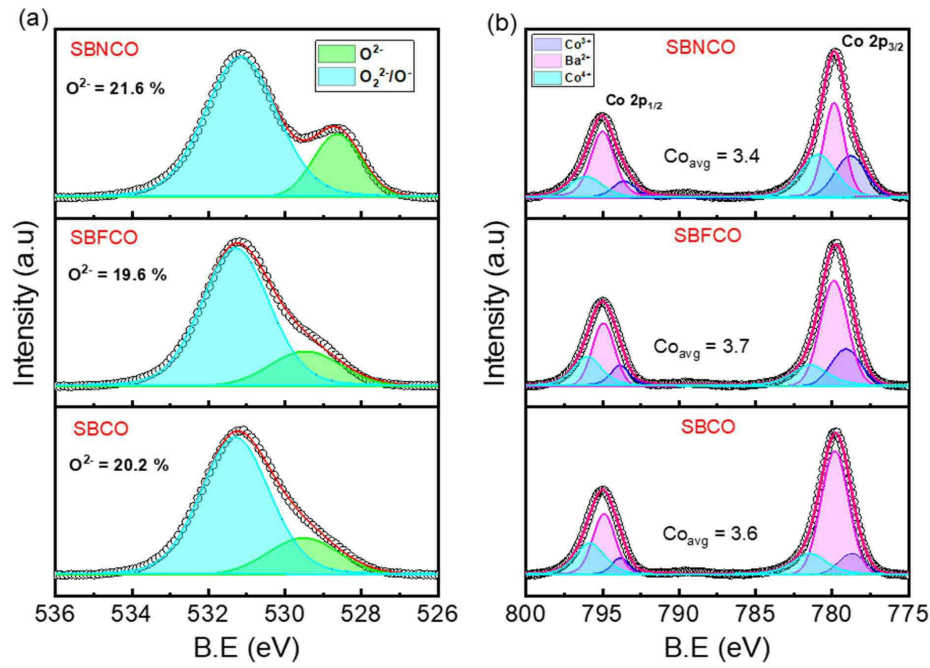
도면9



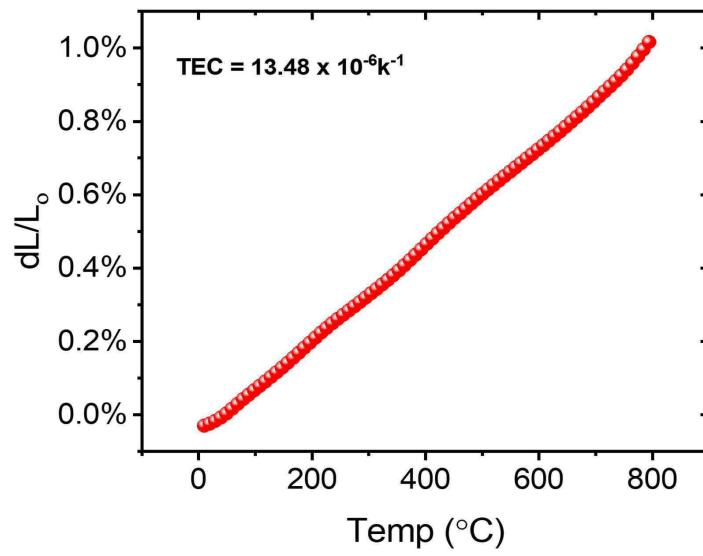
도면10



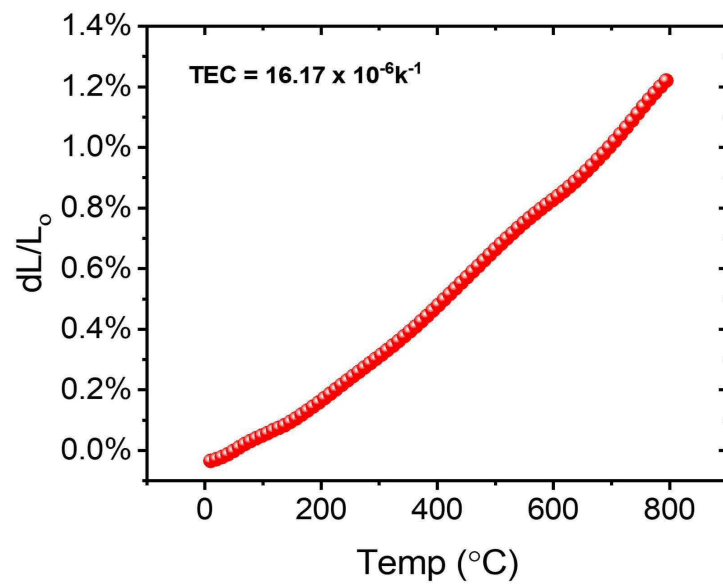
도면11



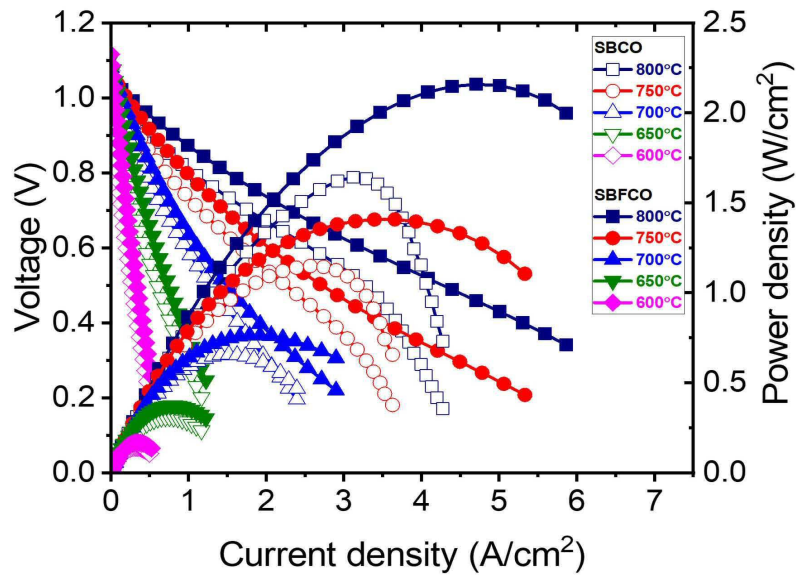
도면12a



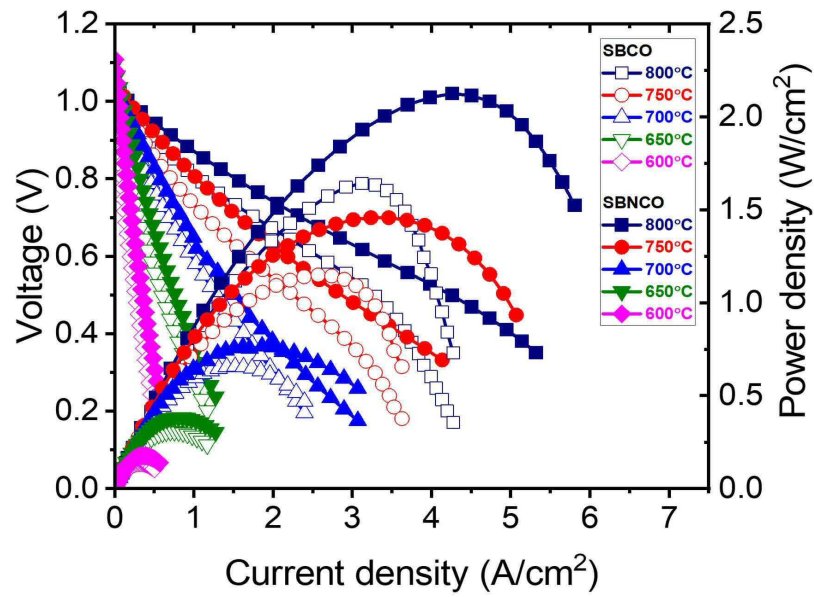
도면12b



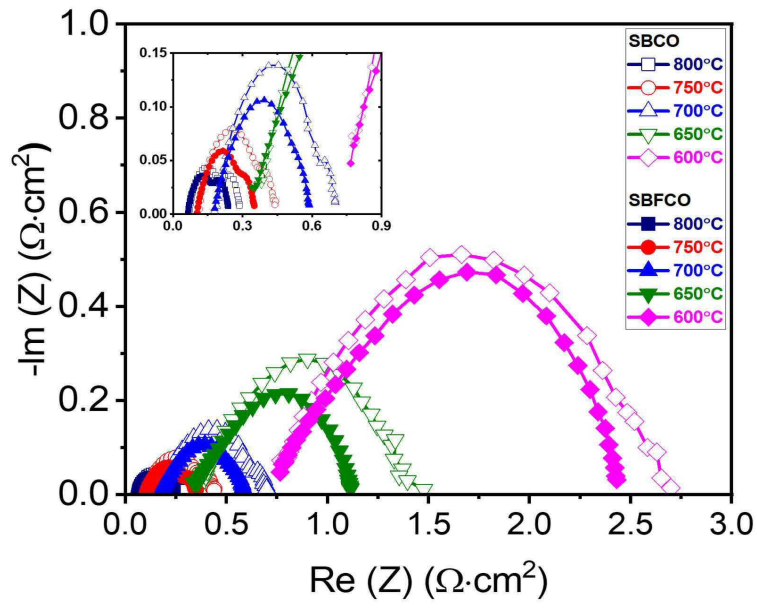
도면13a



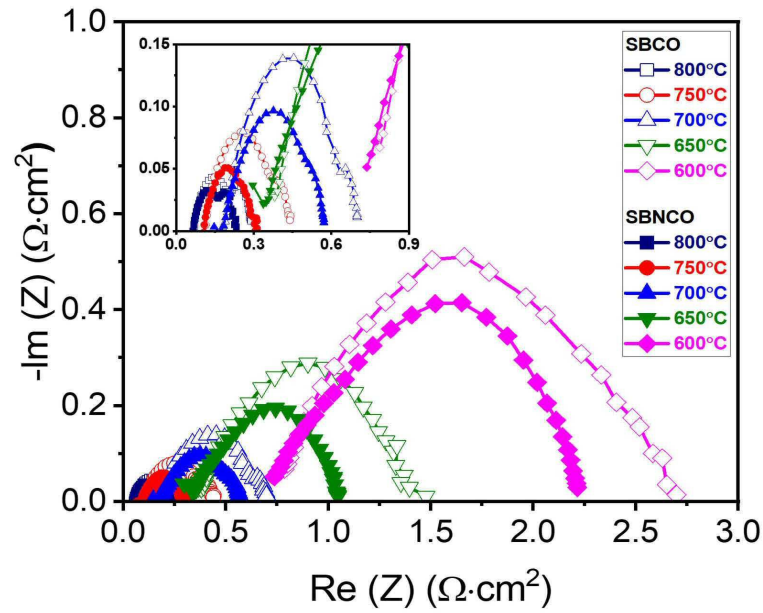
도면13b



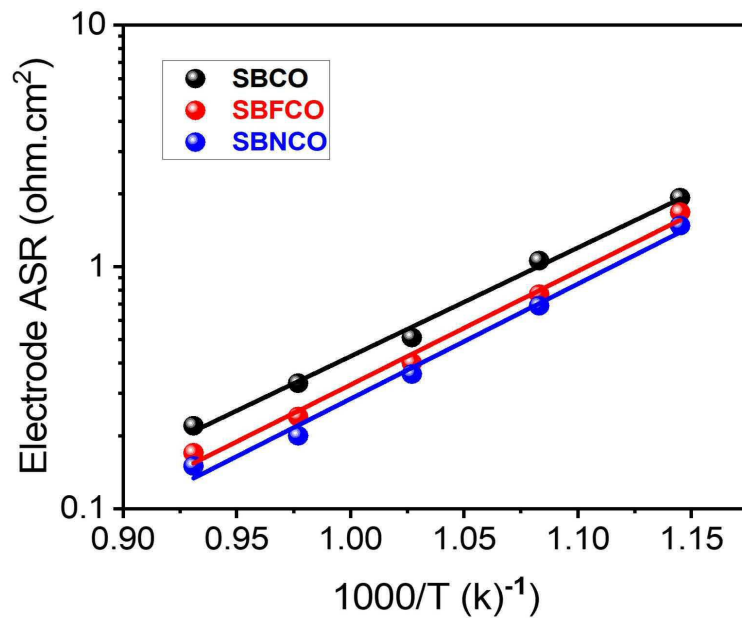
도면14a



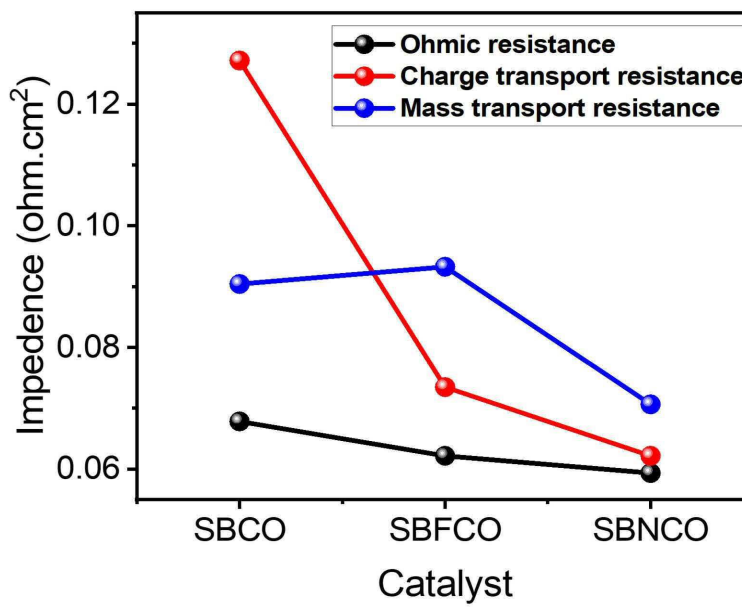
도면14b



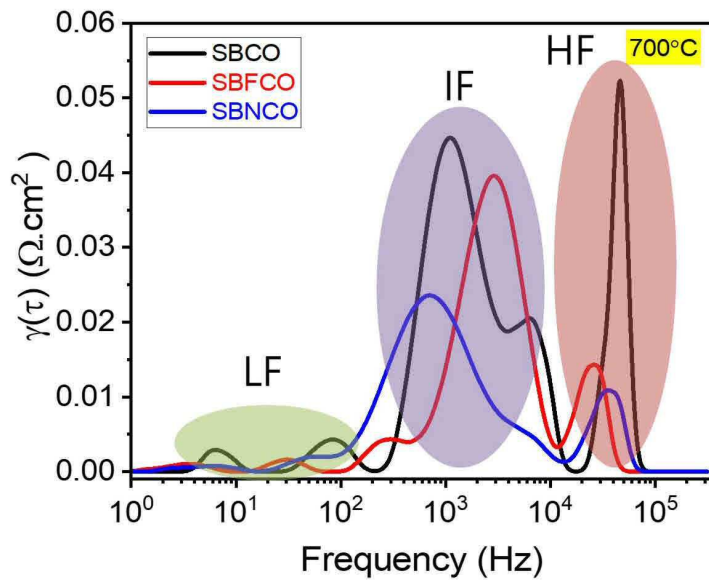
도면15a



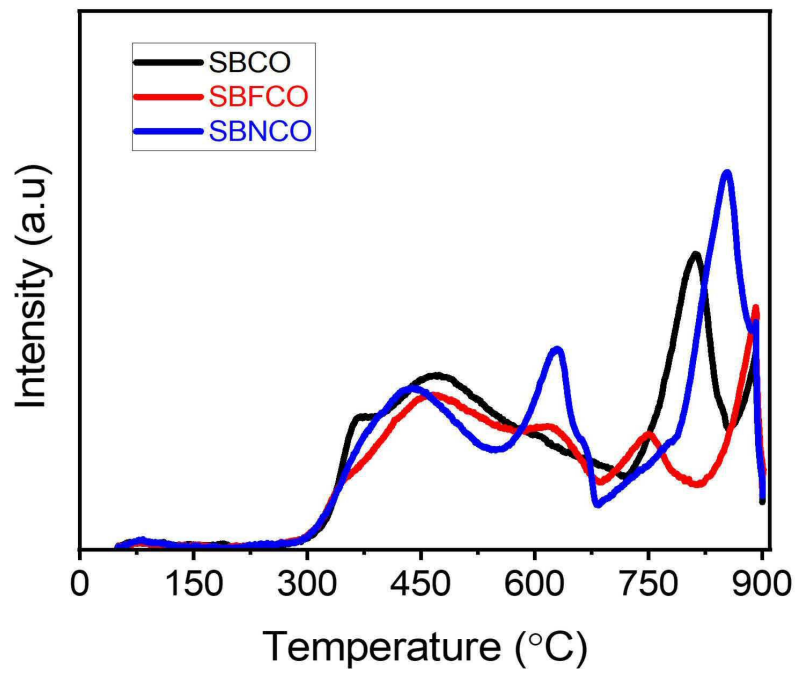
도면15b



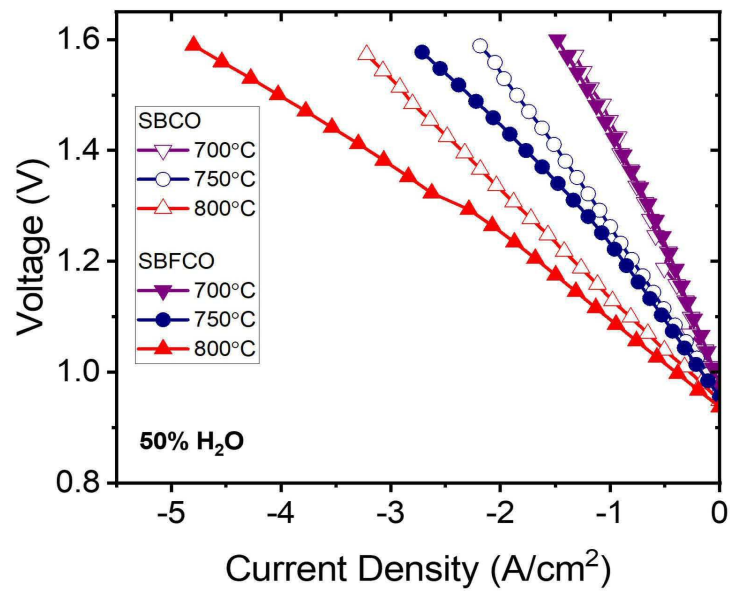
도면16a



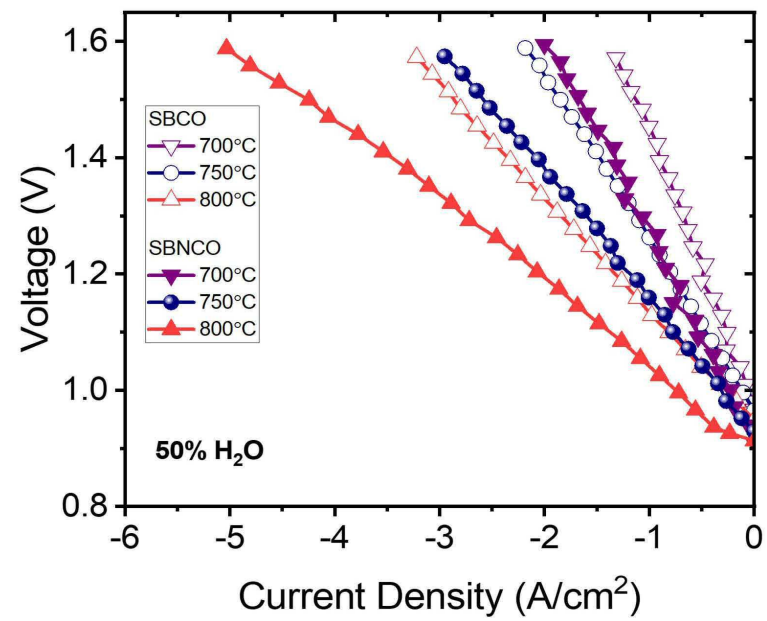
도면16b



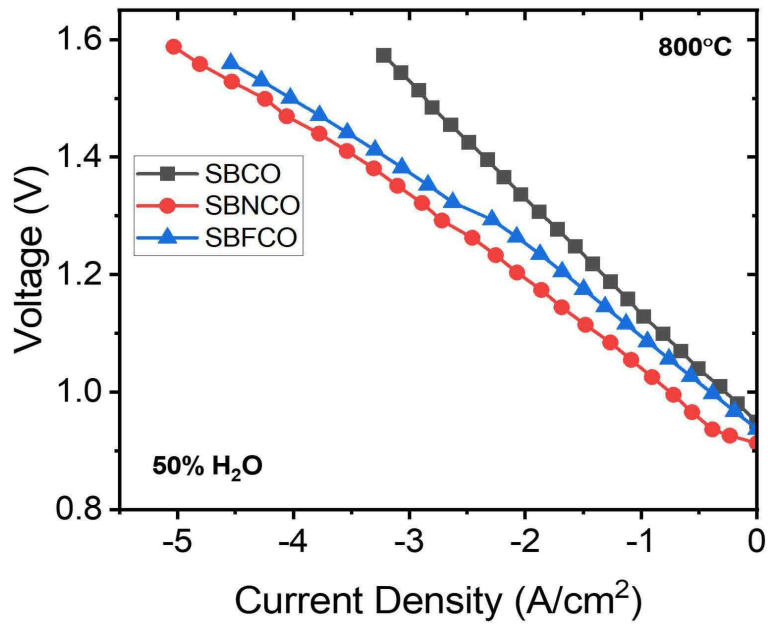
도면17a



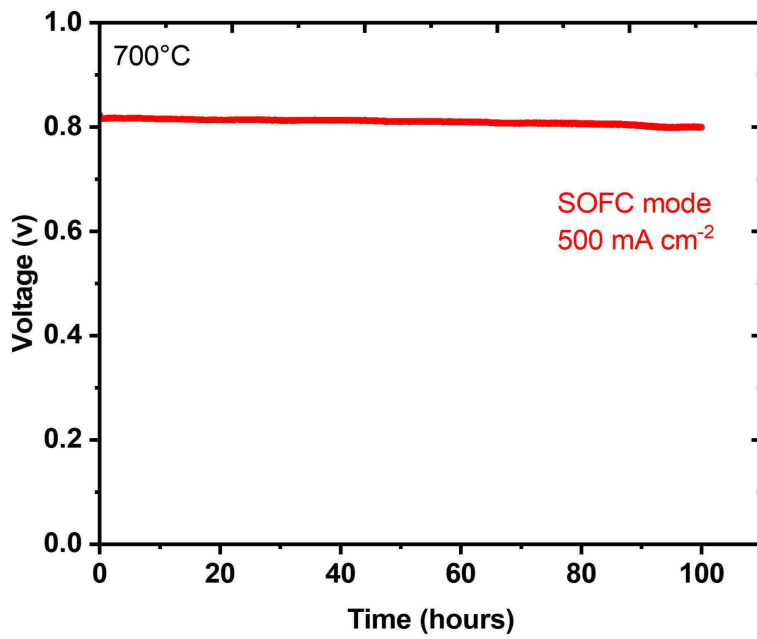
도면17b



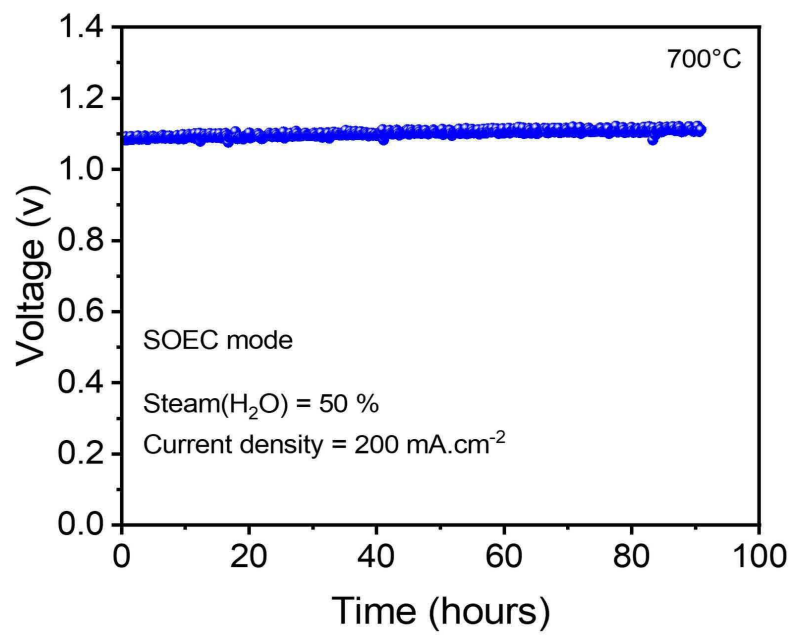
도면17c



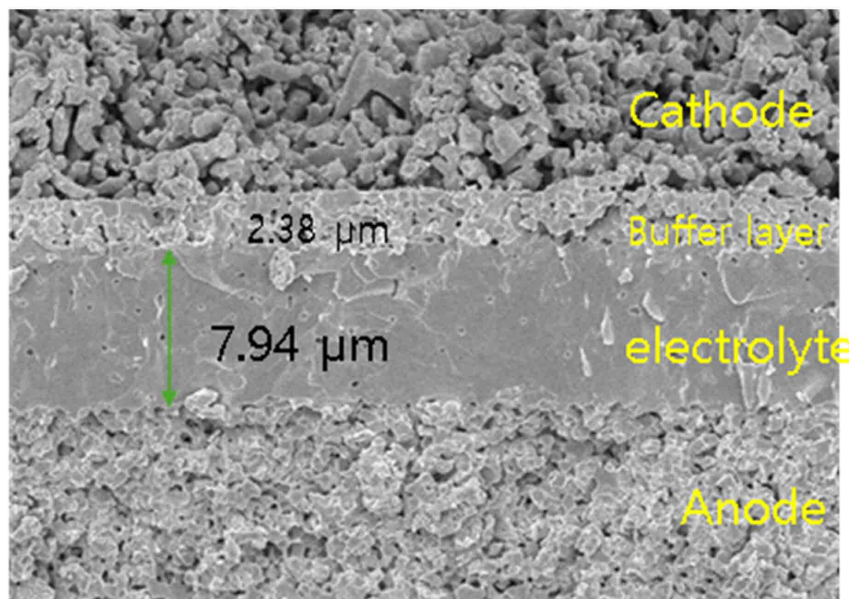
도면18a



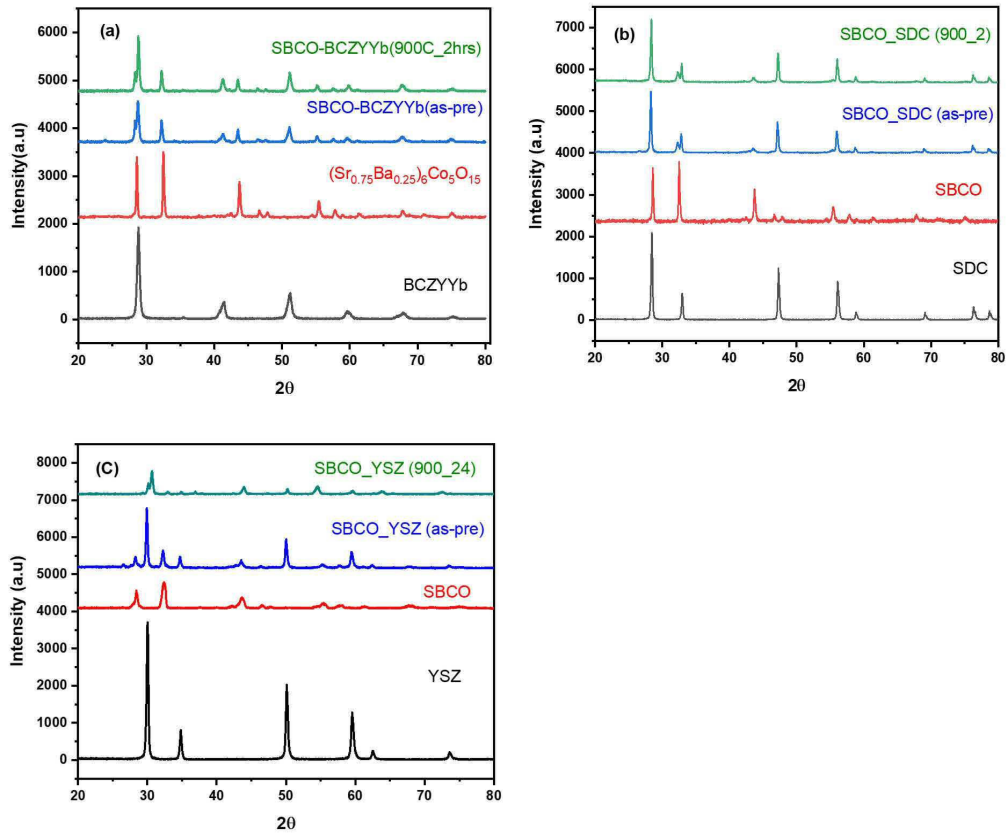
도면18b



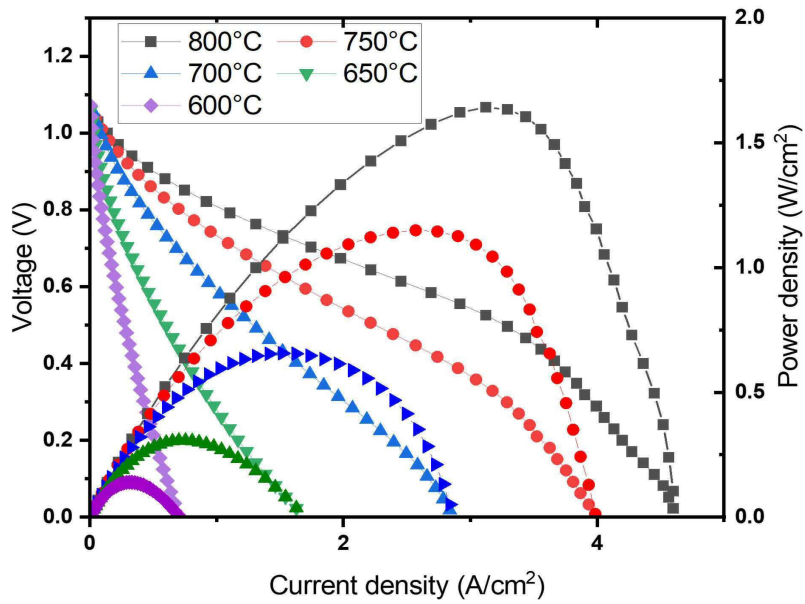
도면19



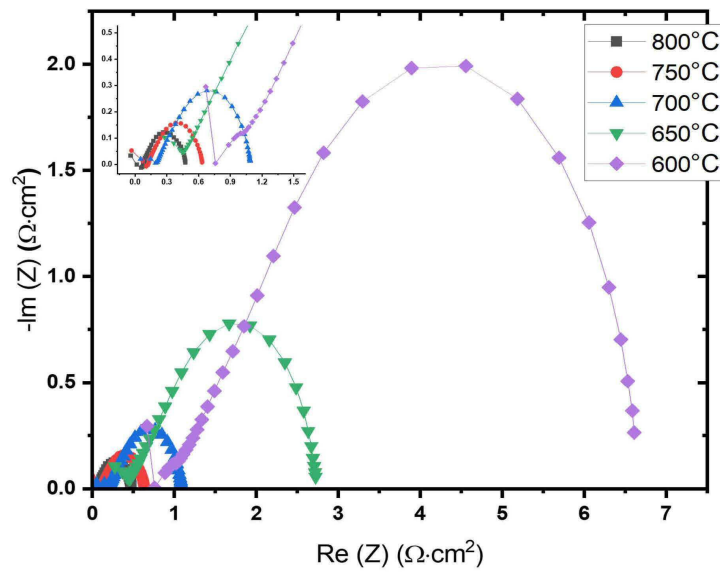
도면20



도면21a



도면21b



도면22

