(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0063501
(43) 공개일자 2024년05월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/90 (2006.01) *H01M 4/86* (2006.01)
H01M 8/12 (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/9033 (2013.01)
H01M 2004/8689 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0145197
(22) 출원일자 2022년11월03일
심사청구일자 2022년11월03일

(71) 출원인
국립한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
김정현
세종특별자치시 새롬북로 13, 417동 1702호(새롬동, 새뜸마을4단지)
송경은
대전광역시 유성구 학하중앙로 21(덕명동) 시호루 401호
(74) 대리인
특허법인오암

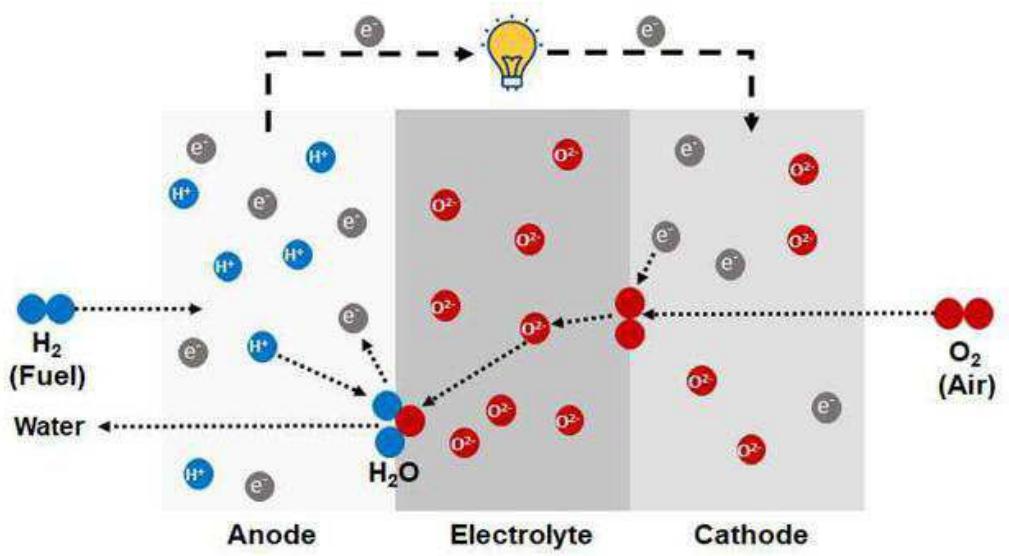
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **고체산화물 연료전지용 공기극 소재 및 이를 포함하는 고체산화물 연료전지**

(57) 요 약

본 발명은 화학식 1을 만족하는 비화학량론적 조성의 층상 페로브스카이트 산화물을 포함하는 고체산화물 연료전지용 공기극 소재에 관한 것으로, $A''_xA'''_y$의 합량이 화학량론 함량보다 적은 조성을 가짐에 따라 보다 작은 면적 비저항(ASR)을 가질 수 있으며, 이에 따라 우수한 공기극 특성을 보이는 고체산화물 연료전지용 공기극 소재와 이를 포함하는 고체산화물 연료전지용 공기극 및 고체산화물 연료전지에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 2008/1293 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711164241
과제번호 2019R1A2C1087534
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 신개념 전기전도도 측정 기술을 적용한 다공성 고체산화물 연료전지 공기극의 전기전도도 특성 규명
기 여 율 1/1
과제수행기관명 한밭대학교
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1을 만족하는 비화학량론적 조성의 층상 페로브스카이트 산화물을 포함하는 고체산화물 연료전지용 공기극 소재.

[화학식 1]

$A'_{1}A''_{x}A'''_{y}B_{2}O_{5+\delta}$

(상기 화학식 1에서,

A'은 란탄족 원소이며, A''과 A'''은 서로 다른 알칼리토금속 원소이고, B는 전이금속 원소이며; x+y는 1 미만의 실수로, x는 $0.1 < x \leq 0.5$를 만족하는 실수이고, y는 $0.1 < x \leq 0.5$를 만족하는 실수이다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1에서, A'은 란타늄(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 터븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 어븀(Er), 툴륨(Tm), 이터븀(Yb) 또는 루테늄(Lu)인, 고체산화물 연료전지용 공기극 소재.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1에서, A'' 및 A'''은 서로 독립적으로 바륨(Ba), 스트론튬(Sr), 칼슘(Ca) 또는 마그네슘(Mg)인, 고체산화물 연료전지용 공기극 소재.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1에서, B는 코발트(Co), 플래티늄(Pt), 아연(Zn), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe) 또는 니켈(Ni)인, 고체산화물 연료전지용 공기극 소재.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1에서, A'은 사마륨(Sm)이며, A''은 바륨(Ba)이고, A'''은 스트론튬(Sr)이며, B는 코발트(Co)이고; x+y는 1 미만의 실수로, x는 $0.4 < x \leq 0.5$를 만족하는 실수이고, y는 $0.4 < x \leq 0.5$를 만족하는 실수인, 고체산화물 연료전지용 공기극 소재.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항에서 선택되는 어느 한 항의 고체산화물 연료전지용 공기극 소재를 포함하는 고체산화물 연료전지용 공기극.

청구항 7

제 6항의 고체산화물 연료전지용 공기극;

상기 공기극을 마주보고 배치되는 연료극; 및

상기 공기극과 연료극 사이에 배치되는 전해질;

을 포함하는 고체산화물 연료전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고체산화물 연료전지용 공기극 소재 및 이를 포함하는 고체산화물 연료전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

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

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

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

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

선행기술문헌

특허문헌

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

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 우수한 공기극 특성을 보이는 비화학량론적 조성 기반의 층상 페로브스카이트 산화물을 포함하는 본 발명은 고체산화물 연료전지용 공기극 소재 및 이를 포함하는 고체산화물 연료전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 다만 상기 목적은 예시적인 것으로, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태는 하기 화학식 1을 만족하는 비화학량론적 조성의 층상 페로브스카이트 산화물을 포함하는 고체산화물 연료전지용 공기극 소재에 관한 것이다.

[0010] [화학식 1]

[0011] $A'_{1}A''_{x}A'''_{y}B_2O_{5+\delta}$

[0012] (상기 화학식 1에서,

[0013] A'은 란탄족 원소이며, A''과 A'''은 서로 다른 알칼리토금속 원소이고, B는 전이금속 원소이며; x+y는 1 미만의 실수로, x는 $0.1 < x \leq 0.5$를 만족하는 실수이고, y는 $0.1 < x \leq 0.5$를 만족하는 실수이다.)

[0014] 상기 일 양태에 있어, 상기 화학식 1에서, A'은 란타늄(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 터븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 어븀(Er), 툴륨(Tm),

이터븀(Yb) 또는 루테늄(Lu)일 수 있다.

[0015] 상기 일 양태에 있어, 상기 화학식 1에서, $A^{//}$ 및 $A^{///}$은 서로 독립적으로 바륨(Ba), 스트론튬(Sr), 칼슘(Ca) 또는 마그네슘(Mg)일 수 있다.

[0016] 상기 일 양태에 있어, 상기 화학식 1에서, B는 코발트(Co), 플래티늄(Pt), 아연(Zn), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe) 또는 니켈(Ni)일 수 있다.

[0017] 상기 일 양태에 있어, 상기 화학식 1에서, $A^{/}$은 사마륨(Sm)이며, $A^{//}$은 바륨(Ba)이고, $A^{///}$은 스트론튬(Sr)이며, B는 코발트(Co)이고; x+y는 1 미만의 실수로, x는 $0.4 < x \leq 0.5$를 만족하는 실수이고, y는 $0.4 < x \leq 0.5$를 만족하는 실수일 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 전술한 고체산화물 연료전지용 공기극 소재를 포함하는 고체산화물 연료전지용 공기극에 관한 것이다.

[0019] 또한, 본 발명의 또 다른 일 양태는 전술한 고체산화물 연료전지용 공기극; 상기 공기극을 마주보고 배치되는 연료극; 및 상기 공기극과 연료극 사이에 배치되는 전해질;을 포함하는 고체산화물 연료전지에 관한 것이다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따른 화학식 1을 만족하는 비화학량론적 조성의 층상 페로브스카이트 산화물을 포함하는 고체산화물 연료전지용 공기극 소재는 $A^{//}_{x}A^{///}_{y}$의 합량이 화학량론 함량보다 적은 조성을 가짐에 따라 보다 작은 면적비저항(ASR)을 가질 수 있으며, 이에 따라 우수한 공기극 특성을 보일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 SOFC의 기본 작동 원리에 대한 모식도이다.

도 2는 실시예 1 내지 15 및 비교예 1에서 제조된 페로브스카이트 산화물의 XRD 분석 결과이다.

도 3은 실시예 1 내지 15 및 비교예 1에서 제조된 페로브스카이트 산화물의 격자 매개변수 분석 결과이다.

도 4는 실시예 1 내지 15 및 비교예 1에서 제조된 페로브스카이트 산화물의을 사용하여 제조된 반쪽전지의 ASR 측정 결과이다.

도 5는 SBSCO-0.45/0.5(실시예 10) 공기극의 XPS 분석 결과이다.

도 6은 SBSCO-0.5/0.48(실시예 2) 공기극의 XPS 분석 결과이다.

도 7은 SBSCO-0.45/0.45(실시예 15) 공기극의 XPS 분석 결과이다.

도 8은 SBSCO-0.46/0.46(실시예 14) 공기극의 XPS 분석 결과이다.

도 9는 SBSCO-0.45/0.5 공기극의 임피던스 플롯 분석 결과이다.

도 10은 SBSCO-0.45/0.5 복합 공기극의 임피던스 플롯 분석 결과이다.

도 11은 SBSCO-0.45/0.5의 HT-XRD 분석 결과이다.

도 12는 실시예 1 내지 15 및 비교예 1에서 제조된 페로브스카이트 산화물을 사용하여 제조된 치밀한 미세구조 공기극의 전기전도도 측정 결과이다.

도 13은 SBSCO-0.45/0.5(실시예 10), SBSCO-0.5/0.48(실시예 2), SBSCO-0.45/0.45(실시예 15) 및 SBSCO-0.46/0.46(실시예 14)의 TGA 결과이다.

도 14는 SBSCO-0.45/0.5(실시예 10) 공기극의 코발트(Co) XPS 분석 결과이다.

도 15는 SBSCO-0.5/0.48(실시예 2) 공기극의 코발트(Co) XPS 분석 결과이다.

도 16은 SBSCO-0.45/0.45(실시예 15) 공기극의 코발트(Co) XPS 분석 결과이다.

도 17은 SBSCO-0.46/0.46(실시예 14) 공기극의 코발트(Co) XPS 분석 결과이다.

도 18은 SBSCO-0.5/0.48 및 SBSCO-0.45/0.5의 치밀한 미세구조 공기극의 전기전도도 분석 결과이다.

도 19는 SBSCO-0.5/0.48의 치밀한 미세구조 공기극의 인가전류에 따른 전기전도도 분석 결과이다.

도 20은 SBSCO-0.45/0.5의 치밀한 미세구조 공기극의 인가전류에 따른 전기전도도 분석 결과이다.

도 21은 다공성 공기극 모식도 및 샘플의 실사진이다.

도 22는 다공성 미세구조 공기극인 H-0.45/0.5G의 전기전도도 측정 결과이다.

도 23은 다공성 미세구조 공기극인 H-0.5/0.48G의 전기전도도 측정 결과이다.

도 24는 H-0.45/0.5G, H-0.45/0.5Y, H-0.5/0.48G 및 H-0.5/0.48Y의 전기전도도 측정 결과이다.

도 25는 다공성 공기극 H-0.45/0.5G의 인가전류에 따른 전기전도도 측정 결과이다.

도 26은 SBSCO-0.45/0.5 단전지의 OCV 결과이다.

도 27은 SBSCO-0.5/0.48 단전지의 OCV 결과이다.

도 28은 SBSCO-0.45/0.5 단전지의 최대 출력 밀도 측정 결과이다.

도 29는 SBSCO-0.5/0.48 단전지의 최대 출력 밀도 측정 결과이다.

도 30은 SBSCO-0.45/0.5 단전지의 임피던스 측정 결과이다.

도 31은 SBSCO-0.5/0.48 단전지의 임피던스 측정 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 공기극 소재 및 이를 포함하는 고체산화물 연료전지에 대하여 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0023] 고체 산화물 연료전지(SOFC, Solid Oxide Fuel Cells)는 연료인 수소와 산소의 화학 에너지를 전기 에너지로 직접 변환 시켜주는 장치로서 약 65 % 이상의 높은 에너지 변환 효율을 나타낸다. 특히, SOFC는 600 ~ 1000℃의 고온에서 구동하기 때문에 수소 이외에도 메탄올, 에탄올, 메탄가스, 프로판가스 등 다양한 연료를 사용할 수 있다.

[0024] 도 1에 도시된 바와 같이, SOFC의 핵심은 단전지로서 공기극(Cathode)/전해질(Electrolyte)/연료극(Anode)으로 구성되며, 전해질, 연료극 및 공기극이 모두 세라믹으로 구성되어 있으므로 다른 연료전지에 비해 구조가 간단하고, 전해질 손실 및 보충과 부식의 문제가 없다는 장점이 있다.

[0025] SOFC는 고온에서 구동하기 때문에 높은 효율을 나타낸다는 장점이 있지만, 각 구성 성분간의 화학 반응, 열화, 입자 성장 등이 일어나 고온에서 장시간 구동시 성능 감소 문제가 발생할 수 있다.

[0026] 이에 본 발명자들은 보다 우수한 공기극 특성을 보이는 공기극 소재에 대해 거듭 연구한 끝에 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0027] 상세하게, 본 발명의 일 양태는 하기 화학식 1을 만족하는 비화학량론적 조성의 층상 페로브스카이트 산화물을 포함하는 고체산화물 연료전지용 공기극 소재에 관한 것이다.

[0028] [화학식 1]

[0029] $A'_{1}A''_{x}A'''_{y}B_2O_{5+\delta}$

[0030] (상기 화학식 1에서,

[0031] A'은 란탄족 원소이며, A''과 A'''은 서로 다른 알칼리토금속 원소이고, B는 전이금속 원소이며; x+y는 1 미만의

실수로, x는 0.1 < x ≤ 0.5를 만족하는 실수이고, y는 0.1 < x ≤ 0.5를 만족하는 실수이다.)

[0032] 본 발명에 따른 화학식 1을 만족하는 비화학량론적 조성의 층상 페로브스카이트 산화물을 포함하는 고체산화물 연료전지용 공기극 소재는 $A''_xA'''_y$의 합량이 화학량론 함량보다 적은 조성을 가짐에 따라 보다 작은 면적비저항(ASR)을 가질 수 있으며, 이에 따라 우수한 공기극 특성을 보일 수 있다.

[0033] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1에서, A'은 란타늄(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 터븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 어븀(Er), 툴륨(Tm), 이터븀(Yb) 또는 루테늄(Lu)일 수 있으며, A'' 및 A'''은 서로 독립적으로 바륨(Ba), 스트론튬(Sr), 칼슘(Ca) 또는 마그네슘(Mg)일 수 있고, B는 코발트(Co), 플래티늄(Pt), 아연(Zn), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe) 또는 니켈(Ni)일 수 있다.

[0034] 이때, 상기 화학식 1 및 2에서 δ는 침입형 산소(interstitial oxygen)를 나타내는 것일 수 있으며, 이를 포함함으로써 산소 이온의 전도성이 향상될 수 있다. 구체적인 일 예로, δ는 0 초과 0.5 이하의 값을 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 구체적인 결정 구조에 따라 δ의 값이 정해질 수 있다.

[0035] 더욱 구체적인 일 예시로, 상기 화학식 1에서, A'은 사마륨(Sm)이며, A''은 바륨(Ba)이고, A'''은 스트론튬(Sr)이며, B는 코발트(Co)이고; x+y는 1 미만의 실수로, x는 0.4 < x ≤ 0.5를 만족하는 실수이고, y는 0.4 < x ≤ 0.5를 만족하는 실수일 수 있다. 이와 같은 범위에서 보다 우수한 공기극 특성을 가질 수 있다.

[0036] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 전술한 고체산화물 연료전지용 공기극 소재를 포함하는 고체산화물 연료전지용 공기극에 관한 것으로, 상기 고체산화물 연료전지용 공기극은 다공성 구조 또는 치밀성 구조를 가진 것일 수 있으며, 필요에 따라 제조를 달리하여 사용할 수 있다.

[0037] 일 예로, 고체산화물 연료전지용 치밀성 공기극은 고체산화물 연료전지용 공기극 소재는 몰드에 넣고 0.1 x 10^3 내지 10 x 10^3 kg/㎡의 압력을 가해 압축 성형한 후 이를 800 내지 1500℃에서 30분 내지 24시간 동안 열처리하여 제조된 것일 수 있으나, 이는 하나의 예시일 뿐 반드시 이에 제한되는 것은 아님은 물론이다.

[0038] 다른 일 예로, 고체산화물 연료전지용 다공성 공기극은 공기극용 잉크를 스크린 프린팅한 후 소결하여 제조할 수 있다.

[0039] 구체적으로, 본 발명의 일 예에 따른 고체산화물 연료전지용 공기극은 상기 고체산화물 연료전지용 공기극 소재, 유기 바인더 및 용제를 포함하는 공기극용 잉크로부터 제조된 것일 수 있으며, 각 성분의 함량은 통상적인 수준이라면 특별히 제한하지 않으나, 예를 들면 상기 공기극용 잉크는 고체산화물 연료전지용 공기극 소재 100 중량부에 대하여 유기 바인더 1 내지 10 중량부 및 용제 50 내지 500 중량부를 포함하는 것일 수 있다.

[0040] 상기 유기 바인더는 상기 고체산화물 연료전지용 공기극 소재 과립과 전해질층 간 접착력을 높이기 위해 사용되는 것으로, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적인 일 예시로 폴리비닐부티랄, 폴리비닐아세탈, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리비닐알코올, 폴리부틸아세테이트 및 폴리비닐피롤리돈 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0041] 상기 용제는 각 구성 성분이 잘 혼합될 수 있도록 하기 위한 것으로, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적인 일 예시로 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 아세톤 및 톨루엔 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합용제일 수 있다.

[0042] 아울러, 상기 공기극용 잉크는 CGO91 등의 전해질을 더 포함할 수 있다. 이때 고체산화물 연료전지용 공기극 소재 : 전해질의 중량비는 0.5 : 1일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0043] 전술한 바와 같이 공기극용 잉크가 준비되면, 전해질층 상에 스크린 프린팅 방식으로 공기극용 잉크를 코팅한 후 800 내지 1500℃에서 30분 내지 24시간 동안 소결하여 고체산화물 연료전지용 공기극을 제조할 수 있으나, 이는 하나의 예시일 뿐 반드시 이에 제한되는 것은 아님은 물론이다.

[0044] 아울러, 다공성 구조와 치밀성 구조에 있어, 상기 다공성 공기극은 기공도가 30 부피% 이상이며, 상기 치밀성 공기극은 기공도가 10 부피 % 이하인 것일 수 있으며, 보다 구체적으로는 상기 다공성 구조는 기공도가 40 부피 % 이상이며, 상기 치밀성 구조는 기공도가 5 부피 % 이하인 것일 수 있다. 이때, 상기 기공도는 질소 등온 흡탈착법을 통해 획득한 것일 수 있다. 아울러, 상기 다공성 공기극의 기공도 상한은 특별히 한정하지 않으나 60 부

피%일 수 있으며, 치밀성 공기극의 기공도 하한은 특별히 한정하지 않으나 0 부피%일 수 있다.

[0045] 또한, 본 발명의 또 다른 일 양태는 전술한 고체산화물 연료전지용 공기극을 포함하는 고체산화물 연료전지에 관한 것으로, 상세하게 고체산화물 연료전지용 공기극; 상기 공기극을 마주보고 배치되는 연료극; 및 상기 공기극과 연료극 사이에 배치되는 전해질;을 포함하는 고체산화물 연료전지에 관한 것이다. 이때, 상기 연료극 및 전해질은 공지된 어떤 것을 사용해도 무방하다.

[0046] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 공기극 소재 및 이를 포함하는 고체산화물 연료전지에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0047] 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.

[0048] **[실시예 1 내지 15 및 비교예 1]**

[0049] 정확한 실험을 위해서 시약급의 Sm_2O_3, $BaCO_3$, $SrCO_3$ 및 Co_3O_4를 150℃의 전기로에서 1시간 동안 열처리하여 수분을 제거한 뒤 제조하고자 하는 페로브스카이트 산화물의 조성에 따라 정확한 무게를 칭량하였으며, 각 페로브스카이트 산화물의 조성은 하기 표 1에 나타내었다.

[0050] 칭량된 각 분말을 에탄올 용매와 함께 볼밀링을 통해 혼합한 뒤 대기 분위기 하 1000℃에서 6시간, 1100℃에서 8시간 열처리를 진행하였다.

표 1

[0051]

	약어	조성
비교예 1	SBSCO-0.5/0.5	$SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$
실시예 1	SBSCO-0.5/0.49	$SmBa_{0.5}Sr_{0.49}Co_2O_{5+\delta}$
실시예 2	SBSCO-0.5/0.48	$SmBa_{0.5}Sr_{0.48}Co_2O_{5+\delta}$
실시예 3	SBSCO-0.5/0.47	$SmBa_{0.5}Sr_{0.47}Co_2O_{5+\delta}$
실시예 4	SBSCO-0.5/0.46	$SmBa_{0.5}Sr_{0.46}Co_2O_{5+\delta}$
실시예 5	SBSCO-0.5/0.45	$SmBa_{0.5}Sr_{0.45}Co_2O_{5+\delta}$
실시예 6	SBSCO-0.49/0.5	$SmBa_{0.49}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$
실시예 7	SBSCO-0.48/0.5	$SmBa_{0.48}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$
실시예 8	SBSCO-0.47/0.5	$SmBa_{0.47}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$
실시예 9	SBSCO-0.46/0.5	$SmBa_{0.46}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$
실시예 10	SBSCO-0.45/0.5	$SmBa_{0.45}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$
실시예 11	SBSCO-0.49/0.49	$SmBa_{0.49}Sr_{0.49}Co_2O_{5+\delta}$
실시예 12	SBSCO-0.48/0.48	$SmBa_{0.48}Sr_{0.48}Co_2O_{5+\delta}$
실시예 13	SBSCO-0.47/0.47	$SmBa_{0.47}Sr_{0.47}Co_2O_{5+\delta}$
실시예 14	SBSCO-0.46/0.46	$SmBa_{0.46}Sr_{0.46}Co_2O_{5+\delta}$
실시예 15	SBSCO-0.45/0.45	$SmBa_{0.45}Sr_{0.45}Co_2O_{5+\delta}$

[0052] **[특성 분석]**

[0053] 1) X선 회절(XRD) 분석:

[0054] 실시예 1 내지 15 및 비교예 1에서 제조된 모든 페로브스카이트 산화물에 대한 단일상 합성 여부 및 결정 구조 분석을 위해 XRD 분석을 진행하였다. 도 2에 도시된 바와 같이, 모든 조성은 약 23°, 33°, 41°, 47°, 60°,

70° 및 78° 에서 전형적인 단일상의 층상 페로브스카이트로 판단 가능한 피크 패턴을 보였다. 또한, 모든 조성은 약 23° , 47° 및 69° 에서 피크 갈라짐(splitting)을 보여 사방정계(Orthorhombic) 결정 구조라는 것을 알 수 있었다.

[0055] 2) 격자 매개변수 분석:

[0056] 실시예 1 내지 15 및 비교예 1에서 제조된 모든 페로브스카이트 산화물에 대하여 격자 매개변수 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 3 및 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0057]

	약어	a-axis (Å)	b-axis (Å)	c-axis (Å)	부피 ($Å^3$)
비교예 1	SBSCO-0.5/0.5	3.859	3.804	7.661	112.440
실시예 1	SBSCO-0.5/0.49	3.862	3.810	7.651	112.557
실시예 2	SBSCO-0.5/0.48	3.858	3.805	7.665	112.515
실시예 3	SBSCO-0.5/0.47	3.860	3.813	7.655	112.654
실시예 4	SBSCO-0.5/0.46	3.852	3.812	7.668	112.589
실시예 5	SBSCO-0.5/0.45	3.860	3.803	7.670	112.594
실시예 6	SBSCO-0.49/0.5	3.854	3.805	7.649	112.173
실시예 7	SBSCO-0.48/0.5	3.855	3.810	7.645	112.289
실시예 8	SBSCO-0.47/0.5	3.853	3.812	7.636	112.149
실시예 9	SBSCO-0.46/0.5	3.851	3.800	7.653	111.988
실시예 10	SBSCO-0.45/0.5	3.858	3.800	7.636	111.944
실시예 11	SBSCO-0.49/0.49	3.862	3.811	7.655	112.671
실시예 12	SBSCO-0.48/0.48	3.853	3.813	7.658	112.499
실시예 13	SBSCO-0.47/0.47	3.859	3.810	7.664	112.673
실시예 14	SBSCO-0.46/0.46	3.861	3.808	7.665	112.676
실시예 15	SBSCO-0.45/0.45	3.860	3.807	7.672	112.740

[0058] 도 3 및 상기 표 2를 참조하면, 비교예 1 대비 실시예 1 내지 5는 Sr의 치환량이 감소함에 따라 c-axis의 길이가 증가하는 개형을 보였다. 실시예 6 내지 10의 경우 Ba의 치환량이 감소함에 따라 c-axis의 길이가 감소하여 단위 셀 부피가 감소하는 개형을 보였으며, Ba가 가장 많이 감소된 SBSCO-0.45/0.5는 단위 셀 부피가 111.944 $Å^3$로 모든 조성 중 가장 작았다. 실시예 11 내지 15의 경우 Ba 및 Sr의 치환량이 감소함에 따라 c-axis의 길이가 증가하여 단위 셀 부피가 증가하는 개형을 보였으며, 특히 가장 비화학량 특성이 큰 실시예 15의 SBSCO-0.45/0.45는 단위 셀 부피가 112.740 $Å^3$로 모든 조성 중 가장 컸다.

[0059] 3) 전기화학적 특성 분석:

[0060] 실시예 1 내지 15 및 비교예 1에서 제조된 모든 페로브스카이트 산화물에 대한 전기화학 분석을 위해 반쪽전지를 제작하였다.

[0061] - 전해질 지지체: $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-d}$(CGO91) 2.5 g을 칭량한 후, 금속 몰드에 넣고 2 x 10^3 kg/㎡의 압력을 가하여 원판형으로 압축 성형하였다. 이후 1450℃ 전기로에서 6시간 동안 소결하여 치밀한 미세구조의 CGO91 전해질 지지체를 제조하였다.

[0062] - 공기극 잉크: 실시예 1 내지 15 및 비교예 1에서 제조된 페로브스카이트 산화물 분말을 각각 5 g 칭량한 후, 분산제(KD-1) 및 아세톤과 함께 날젠병에 넣어 24시간 동안 볼밀하였다. 볼밀이 끝난 용액을 비히클(a-Terpineol 95 중량% + Butvar 5 중량%)과 함께 비커에 넣어 상온에서 교반하여 공기극 잉크를 제조하였다.

[0063] - 복합 공기극 잉크: 실시예 1 내지 15 및 비교예 1에서 제조된 페로브스카이트 산화물 분말과 CGO91을 1:1의 질량비로 혼합하고, 혼합 분말 10 g을 칭량한 후, 분산제(KD-1) 및 아세톤과 함께 날젠병에 넣어 24시간 동안 볼밀하였다. 볼밀이 끝난 용액을 비히클(a-Terpineol 95 중량% + Butvar 5 중량%)과 함께 비커에 넣어 상온에서 교반하여 복합 공기극 잉크를 제조하였다.

[0064] - 반쪽전지: 상기 공기극 잉크 또는 복합 공기극 잉크를 상기 CGO91 전해질 지지체 위, 아랫면에 스크린 프린팅한 후, 1000℃ 전기로에서 1시간 동안 소결하여 다공성 미세구조를 가지는 반쪽전지를 완성하였다.

[0065] 공기극 잉크를 사용하여 완성한 반쪽전지를 900 ~ 650℃까지 50℃ 간격으로 하온하며 면적비저항(Area specific resistance, ASR)을 측정하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0066] 그 결과, 결정구조 분석에서 단위 셀 부피가 가장 작은 것으로 확인된 실시예 15의 SBSCO-0.45/0.5가 800 및 850℃에서 ASR이 약 0.028, 0.023 Ω㎠로 모든 조성 중 가장 우수하게 측정되었다. 이때, 열팽창계수(Thermal expansion coefficient, TEC)는 단위 셀 부피와 비례하였다.

[0067] 또한, 실시예 10의 SBSCO-0.45/0.5의 경우, TEC가 다른 조성에 비해 상대적으로 낮으므로 전해질인 CGO91과의 TEC 차이가 줄어들어 화학적 안정성이 형성되어 우수한 ASR이 나타났다.

[0068] 4) X선 광전자 분광법(XPS) 분석:

[0069] 우수한 ASR의 원인을 분석하기 위해 ASR 및 하단의 전기전도도 측정 결과를 기반으로 각각 우수한 성능을 보인 조성과 낮은 성능을 보인 조성인 SBSCO-0.45/0.5(실시예 10), SBSCO-0.5/0.48(실시예 2), SBSCO-0.45/0.45(실시예 15) 및 SBSCO-0.46/0.46(실시예 14) 공기극을 선별하여 XPS 분석을 진행하였으며, 그 결과를 도 5 내지 8 및 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0070]

다공성 미세구조		실시예 2	실시예 10	실시예 14	실시예 15
		SBSCO-0.5/0.48	SBSCO-0.45/0.5	SBSCO-0.46/0.46	SBSCO-0.45/0.45
LBE	BE (eV)	528.15	527.90	528.20	528.55
	FWHM	1.09	1.14	1.05	1.04
	면적 (%)	30.97	29.76	28.14	28.73
IBE	BE (eV)	530.40	528.90	530.70	530.45
	FWHM	1.10	0.93	1.10	1.22
	면적 (%)	23.59	21.25	26.6	28.42
HBE	BE (eV)	531.35	530.90	531.30	531.40
	FWHM	2.32	2.21	2.41	2.26
	면적 (%)	45.44	48.99	45.26	42.85

* BE: 결합에너지(Binding Energy)
* FWHM: 반치전폭(Full Width at Half Maximum)

[0071] 실시예 10의 SBSCO-0.45/0.5는 산소의 흡착을 의미하는 산소 스펙트럼의 높은 결합에너지 영역의 면적%가 48.99%로 다른 조성에 비해 높기 때문에 우수한 ASR을 나타낸 반면, 실시예 15의 SBSCO-0.45/0.45는 높은 결합에너지 영역의 면적%가 42.85%로 다른 조성에 비해 낮기 때문에 우수하지 못한 ASR을 나타낸 것으로 판단된다.

[0072] 5) 임피던스 플롯 및 저항 분석:

[0073] 우수한 ASR을 보이는 SBSCO-0.45/0.5의 임피던스 플롯을 1 Hz를 기준으로, 1 Hz 이상은 산소의 전하 이동(Charge transfer)을 의미하는 고주파수 영역, 1 Hz 미만은 산소의 흡착을 의미하는 저주파수 영역으로 나누어 도 9 및 표 4에 정리하였다.

표 4

[0074]

저항 (Ω㎠)	실시예 10 (SBSCO-0.45/0.5) 공기극					
	650℃	700℃	750℃	800℃	850℃	900℃
R_1	0.094	0.050	0.030	0.019	0.013	0.011
R_2	0.008	0.008	0.008	0.008	0.010	0.010
R_p	0.102	0.058	0.038	0.028	0.023	0.021

* R_1 : 고주파수 영역(10^2 ~ 10^3 Hz)에서의 저항으로, 전극 및 전해질 계면에서의 Oxygen ion의 Charge transfer를 의미함
* R_2 : 저주파수 영역(10^{-1} ~ 10 Hz)에서의 저항으로, 전극 표면에서의 Oxygen ion의 흡착 및 확산과 관련됨
* R_p : 분극저항 (Polarization resistance, R_1 + R_2)

[0075] 고주파수 영역의 저항인 R_1과 저주파수 영역의 저항인 R_2를 비교하면, 모든 온도 구간에서 R_1이 R_2에 비해 상당히 큰 것을 알 수 있다. SBSCO-0.45/0.5 조성의 비율 결정 단계(Rate determining step, RDS)는 공기극과 전해질 계면의 전하 이동 저항인 R_1임을 알 수 있었다.

[0076] 별도로, 복합 공기극 잉크(SBSCO-0.45/0.5)를 사용하여 완성된 반쪽전지의 임피던스 플롯을 1 Hz를 기준으로, 1 Hz 이상은 산소의 전하 이동(Charge transfer)을 의미하는 고주파수 영역, 1 Hz 미만은 산소의 흡착을 의미하는 저주파수 영역으로 나누어 도 10 및 표 5에 정리하였다.

표 5

[0077]

저항 (Ω㎠)	실시예 10 (SBSCO-0.45/0.5) 복합 공기극					
	650℃	700℃	750℃	800℃	850℃	900℃
R_1	0.028	0.014	0.010	0.008	0.009	0.024
R_2	0.010	0.004	0.006	0.008	0.007	0.008
R_3	0.038	0.018	0.017	0.016	0.016	0.032

* R_1 : 고주파수 영역(10^2 ~ 10^3 Hz)에서의 저항으로, 전극 및 전해질 계면에서의 Oxygen ion의 Charge transfer를 의미함

* R_2 : 저주파수 영역(10^{-1} ~ 10 Hz)에서의 저항으로, 전극 표면에서의 Oxygen ion의 흡착 및 확산과 관련됨

* R_p : 분극저항 (Polarization resistance, $R_1 + R_2$)

[0078] 도 10 및 표 5에 나타난 바와 같이, 900℃를 제외한 모든 온도에서 앞선 단일상의 SBSCO-0.45/0.5에 비해 SBSCO-0.45/0.5 복합 공기극의 ASR이 감소한 것을 알 수 있었다. 이는 전해질과 동일한 물질인 CGO91을 복합화함으로써 전해질과 공기극 사이의 삼상경계(Triple phase boundary, TPB)가 확장되고, 이온 전도도가 향상되며, 전해질과 공기극 사이의 TEC 차이가 감소하였기 때문으로 판단된다.

[0079] 6) 고온-X선 회절(HT-XRD) 분석:

[0080] 우수한 ASR을 보이는 SBSCO-0.45/0.5에 대해 HT-XRD 분석을 진행하고, 이를 도 11에 도시하였다. SBSCO-0.45/0.5는 50~900℃의 온도 구간에서 피크의 갈라짐을 유지하였으며, SBSCO-0.45/0.5는 모든 온도 구간에서 사방정계 결정 구조를 유지하였다. 즉, 높은 온도에서도 구조적으로 안정함을 확인할 수 있었다.

[0081] 7) 치밀한 미세구조를 가지는 공기극 시편 제작 및 전기전도도 측정:

[0082] 실시예 1 내지 15 및 비교예 1에서 제조된 모든 페로브스카이트 산화물을 치밀한 미세구조 시편으로 제작한 후 전기전도도를 측정하였다.

[0083] 상세하게, 페로브스카이트 산화물 분말 2.5 g을 칭량한 후, 금속 몰드에 넣고2 x 10^3 kg/㎡의 압력을 가하여 직육면체 모양으로 압축 성형하였다. 이를 1100℃의 전기로에서 3시간 동안 소결하여 치밀한 미세구조의 공기극 시편을 제조하였다.

[0084] 완성된 공기극 시편에 Pt 와이어를 일정한 간격으로 4개 감아 4-probe 형태로 만든 뒤, Keithley 2400 current source meter와 연결하고, 산소 분압, 인가 전류 범위, 승온 및 하온의 다양한 조건에 따라 측정하였다. 대기중(Air atmosphere)에서 50~900℃ 온도 구간에서 50℃ 간격으로 승온(Heating cycle in Air)하면서 측정한 후, 900 ~ 50℃ 온도 구간에서 하온(Cooling cycle in Air) 하면서 0.1, 0.5 및 1 A의 전류를 인가하여 전기전도도를 측정하였다.

[0085] 추가로, 낮은 산소 분압을 형성하기 위해 질소(N_2) 가스를 석영 튜브에 주입하였다. 이후 동일한 온도 범위로 승온 (Heating cycle in N2) 및 하온 (Cooling cycle in N_2)하면서 0.1, 0.5 및 1 A의 전류를 인가하여 측정하였다.

[0086] 그 결과, 도 12에 도시된 바와 같이, 0.1 A를 기준으로, SBSCO-0.5/0.48은 50 및 700℃에서 약 1096.98 및 389.05 S/cm로 모든 조성 중 전기전도도가 가장 우수하였다. 반면, SBSCO-0.46/0.46은 동일한 인가전류 및 온도에서 639.57 및 250.72 S/cm로 모든 조성 중 전기전도도가 가장 낮았다.

[0087] 전기전도도 특성을 설명하기 위해 ASR 및 전기전도도 측정 결과를 토대로 우수한 성능을 보인 조성과 낮은 성능을 보인 조성인 SBSCO-0.45/0.5(실시예 10), SBSCO-0.5/0.48(실시예 2), SBSCO-0.45/0.45(실시예 15) 및 SBSCO-0.46/0.46(실시예 14)을 선별하여 열중량분석(TGA)을 진행하였으며, 그 결과를 도 13 및 하기 표 6에 정리하였다.

표 6

[0088]

	약어	계산된 산소함량 감소량	산소함량 at 실온	산소함량 감소량 at 900℃	산소함량 at 900℃
실시예 2	SBSCO-0.5/0.48	0.48	5.48	-0.41	5.07
실시예 10	SBSCO-0.45/0.5	0.45	5.45	-0.43	5.02
실시예 14	SBSCO-0.46/0.46	0.42	5.42	-0.44	4.98
실시예 15	SBSCO-0.45/0.45	0.40	5.40	-0.46	4.94

[0089] 도 13 및 표 6을 참조하면, TGA 분석 결과에서, SBSCO-0.5/0.48의 온도 증가에 따른 산소함량 감소량이 0.41로 가장 적었다. 산소함량 감소량이 적다는 것은 산소 공극의 생성량이 적다는 것을 의미하며, SBSCO-0.5/0.48이 다른 조성에 비해 온도 증가에 따른 산소 공극 생성량이 가장 적기 때문에 우수한 전기전도도가 측정되었다.

[0090] 반면, SBSCO-0.46/0.46의 경우, 산소함량 감소량이 0.46으로 가장 크기 때문에 가장 낮은 전기전도도가 측정되었다.

[0091] 또한, SBSCO-0.45/0.5(실시예 10), SBSCO-0.5/0.48(실시예 2), SBSCO-0.45/0.45(실시예 15) 및 SBSCO-0.46/0.46(실시예 14) 공기극에 대해 XPS 분석(Co)을 진행하였으며, 그 결과를 도 14 내지 17 및 하기 표 7에 나타내었다.

표 7

[0092]

치밀구조		실시예 2	실시예 10	실시예 14	실시예 15
		SBSCO-0.5/0.48	SBSCO-0.45/0.5	SBSCO-0.46/0.46	SBSCO-0.45/0.45
$Co_{2p\ 3/2}$	BE (eV)	779.70	779.60	779.75	779.90
	FWHM	1.89	2.78	2.00	2.25
	면적 (%)	47.23	46.76	49.29	51.37
Co^{2+} + Co^{4+}	BE (eV)	787.75	788.85	789.50	787.95
	FWHM	2.96	3.33	1.86	1.54
	면적 (%)	3.14	3.29	3.78	3.43
$Co_{2p\ 1/2}$	BE (eV)	794.95	794.85	794.95	795.1
	FWHM	2.20	2.19	2.21	2.62
	면적 (%)	43.37	45.29	41.48	41.48
Co^{3+} + Co^{4+}	BE (eV)	803.90	804.50	804.00	803.60
	FWHM	6.26	4.66	5.45	3.72
	면적 (%)	12.62	11.59	11.08	11.07

* BE: 결합에너지(Binding Energy)
* FWHM: 반치전폭(Full Width at Half Maximum)

[0093] 도 14 내지 17 및 표 7을 참조하면, 787.75 ~ 789.50 eV의 저위성피크(Low satellite peak)인 Co^{2+}와 Co^{4+}가 공존하는 영역은 전기전도도와 반비례하였다. 이때, SBSCO-0.46/0.46이 해당 영역의 면적%가 3.78%로 가장 크기 때문에 낮은 전기전도도를 보였다.

[0094] 반면, 803.60 ~ 804.50 eV의 고위성피크(High satellite peak)인 Co^{3+}과 Co^{4+}가 공존하는 영역은 전기전도도와 비례하였으며, SBSCO-0.5/0.48이 고위성피크의 면적%가 12.62%로 가장 크기 때문에 우수한 전기전도도를 보였다.

[0095] 전기전도도가 우수한 SBSCO-0.5/0.48과 ASR이 우수한 SBSCO-0.45/0.5의 전기전도도가 다양한 조건에서 높은 값을 나타내는지 확인하기 위해 공기 및 질소 분위기 하에서 승, 하온하며 전기전도도를 측정하였으며, 그 결과를 도 18에 도시하였다.

[0096] 도 18을 참조하면, 두 공기극은 모두 공기(■, □) 및 질소(▲) 분위기에서 온도가 상승함에 따라 전기전도도가 감소하는 금속성(metallic) 거동을 보였다. 공기 분위기에서는 승온(■)과 하온(□)에 따른 전도도 값의 큰 차이가 나타나지 않은 반면, 질소(▲) 분위기에서는 공기(■) 분위기보다 낮은 전도도 값을 갖는 p형 도체 특성을 가졌다.

[0097] 질소 분위기에서는 하온(△) 시 전도도 거동이 반도체로 변화하였다. 장시간 고온 및 낮은 산소 분압을 유지하여 열 안정성이 유지되지 못하고 표면 원소 성분의 결합력에 차이가 발생하여 전도도 거동이 변화하였다.

[0098] 치밀한 미세구조 공기극의 인가전류 범위에 따른 전도도 변화를 파악하기 위해 0.1, 0.5 및 1 A의 다양한 전류를 인가하여 전기전도도를 측정하여 도 19 및 20에 도시하였다. 두 공기극은 모두 0.1 A의 낮은 전류를 인가할 시 높은 전기전도도가 측정되었다. 이는 낮은 전류를 인가할 시, 내부 전하 운송체의 유량이 증가하기 때문으로, 낮은 전류에서 상대적으로 더 적은 수의 전하 운송체가 결정격자를 이동해야 하는데, 이때, 홀(Hole)의 이동이 격자에 의해 제한을 받는 정도가 높은 전류를 인가할 경우보다 적기 때문에 높은 전기전도도가 측정될 수 있다.

[0099] 8) 다공성 미세구조를 가지는 공기극 시편 제작 및 전기전도도 측정:

[0100] 우수한 ASR을 보인 SBSCO-0.45/0.5(실시예 10)와 우수한 전기전도도를 보인 SBSCO-0.5/0.48(실시예 2)을 다공성 미세구조의 시편으로 제작한 후 전기전도도를 측정하였다.

[0101] 상세하게, CGO91 및 8YSZ(8 mol% Yttria-stabilized zirconia) 분말을 9 g 칭량하여 각각 금속 몰드에 넣고 1.5×10^3 kg/㎡의 압력을 가하여 직육면체 형태로 압축 성형하였다. 이를 1450℃ 전기로에서 6시간 동안 소결하여 치밀한 미세구조의 CGO91 및 8YSZ 펠렛을 각각 완성하였다.

[0102] 앞서 제작한 공기극 잉크를 CGO91 및 8YSZ 펠렛 위에 2회 스크린 프린팅한 후, 1000℃ 전기로에서 3시간 동안 소결하여 다공성 공기극 시편을 제조하고, 도 21과 같이 일정한 간격으로 4 probe 형태로 Pt 페이스트를 스크린 프린팅하여 Pt 선을 코팅하여 다공성 공기극 시편을 완성하였다.

[0103] 완성된 공기극 시편에 Pt 와이어와 Pt 클램프를 연결한 뒤, Keithley 2400 current source meter와 연결하고, 공기 중에서 50 ~ 900℃ 온도 구간에서 50℃ 간격으로 승온(Heating cycle in Air)하면서 측정한 후, 900 ~ 50 ℃ 온도 구간에서 하온(Cooling cycle in Air) 하면서 0.05, 0.075, 0.1 및 0.3 A의 전류를 인가하여 측정하였다.

[0104] 또한, 낮은 산소 분압을 형성하기 위해 질소 가스를 석영 튜브에 주입하였다. 이후 동일한 온도 범위로 승온(Heating cycle in N_2) 및 하온(Cooling cycle in N_2)하면서 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 및 0.05 A의 전류를 인가하여 측정하였다. 시험 시편 별 약어는 하기 표 8에 나타내었다.

표 8

[0105]

공기극 물질	전해질	약어
$SmBa_{0.45}Sr_{0.5}Co_2O_{5+d}$ (SBSCO-0.45/0.5)	8YSZ (Y)	H-0.45/0.5Y
	CGO91 (G)	H-0.45/0.5G
$SmBa_{0.5}Sr_{0.48}Co_2O_{5+d}$ (SBSCO-0.5/0.48)	8YSZ (Y)	H-0.5/0.48Y
	CGO91 (G)	H-0.5/0.48G

[0106] 도 22 및 23은 다공성 미세구조 공기극의 전기전도도 측정 결과이다. 다공성 공기극은 모두 온도가 증가함에 따라 전기전도도가 증가하는 반도체 경향을 나타내었다. 치밀한 공기극에 비해 다공성 공기극의 전기전도도가 낮았는데, 이는 전하 운송체인 홀(hole) 이동이 공극(pore)으로 인해 제한을 받기 때문이다.

[0107] 이러한 다공성 공기극 특성이 전해질 종류에 관계없이 동일하게 나타나는지 확인하기 위해 CGO91 및 8YSZ 전해질을 적용한 다공성 공기극을 제작하여 전기전도도를 측정하였다. 그 결과를 도 24에 정리하였다.

[0108] 그 결과, 모든 다공성 공기극은 전해질 종류에 관계없이 반도체 경향을 보였다. 공기 분위기보다 산소 분압이 낮은 질소 분위기에서 낮은 전기전도도를 보이는 p형 도체 특성을 나타내었다.

[0109] 하온(□, △)하며 측정할 경우의 전기전도도가 승온(■, ▲)보다 높은 전기전도도를 나타내었다. 하온 시 열적

으로 활성화 되어 전하 운송체의 이동이 원활하기 때문으로 판단된다.

[0110] 다공성 공기극의 인가전류에 따른 전기전도도를 파악하기 위해 H-0.45/0.5G를 다양한 측정 조건에서 전류를 인가하여 측정하고, 그 결과를 도 25에 도시하였다. 다공성 공기극은 모든 측정 조건에서, 인가전류 값에 관계없이 전기전도도가 동일한 값으로 측정되었다. 이는 공극(pore)으로 인해 전하 운송체의 유량이 제한을 받는 상태이기 때문에 인가전류 값에 상관없이 동일한 값으로 측정된 것으로 판단된다.

[0111] 8) 단전지 성능 평가:

[0112] 본 실험에서 우수한 ASR을 보인 SBSCO-0.45/0.5(실시예 10) 및 우수한 전기전도도를 보인 SBSCO-0.5/0.48(실시예 2)을 적용한 단전지 실험을 진행하였다.

[0113] NiO-YSZ 연료극 위에 전해질인 YSZ가 얇게 코팅된 전지를 이용하였다. YSZ와 공기극의 화학반응으로 인한 이차상 생성을 방지하기 위해 YSZ층 위에 CGO91 잉크를 스크린 프린팅하여 CGO91 버퍼층을 코팅한 후, 1300℃ 전기로에서 2시간 동안 소결하였다. 앞서 공기극과 CGO91을 1:1로 복합화한 잉크를 버퍼층 위에 2회 스크린 프링팅한 후, 1000℃ 전기로에서 1시간 열처리하여 그림 20과 같은 형태의 SBSCO-0.45/0.5 단전지(NiO-YSZ/YSZ/CGO91 버퍼층/SBSCO-0.45/0.5 복합공기극) 및 SBSCO-0.5/0.48 단전지(NiO-YSZ/YSZ/CGO91 버퍼층/SBSCO-0.5/0.48 복합공기극)를 완성하였다.

[0114] 단전지의 위, 아래에 유리링(Glass ring)을 부착한 후, 알루미나 튜브(Alumina tube) 사이에 위치시켰다. 이후 900℃로 승온시킨 후 1시간 유지하여 유리링이 충분히 녹을 수 있도록 하였다. 연료극에는 순도 99.99% 수소 가스를 주입하고, 공기극에는 순도 99.99 % 공기(100 cc/min)를 공급하였다. 이후 850℃로 하온하여 유리링을 굳혀 가스의 누출을 방지하였다.

[0115] 850 ~ 600℃까지 50℃ 간격으로 하온하며 개방 회로 전압(Open circuit voltage, OCV), 출력 밀도(Power density) 및 임피던스(Impedance)를 측정하였다.

[0116] 도 26 및 도 27은 각각 SBSCO-0.45/0.5 단전지와 SBSCO-0.5/0.48 단전지의 OCV 측정 결과로, SBSCO-0.45/0.5 단전지는 600, 650, 700, 750, 800 및 850 ℃의 온도에서 약 1.146, 1.137, 1.125, 1.118, 1,112 및 1.108 V의 OCV를 나타냈으며, SBSCO-0.5/0.48 단전지는 동일한 온도에서 약 1.159, 1.154, 1.152, 1.145, 1.136 및 1.126 V의 OCV를 나타냈다.

[0117] 얇은 YSZ 전해질이 적용된 단전지의 이론적 OCV 값(Nernst voltage)은 순수 수소 조건일 경우, 800 및 850℃에서 0.978 및 0.963 V로 계산되며, 본 실험의 OCV 결과는 이론적 OCV 값에 근접한 OCV값을 보였다.

[0118] SBSCO-0.45/0.5 단전지 및 SBSCO-0.5/0.48 단전지는 모두 1.0 V 이상의 값을 보였는데, 1.0 V 이상의 OCV는 전지 제조 과정에서 8YSZ, 버퍼층, 공기극 코팅이 결함 없이 이루어졌다는 것과 측정 과정에서 가스 누출이 발생하지 않았음을 의미한다. 특히 전해질인 8YSZ가 균열 및 보이드(Void) 없이 치밀한 미세구조로 존재하는 것으로 판단할 수 있다.

[0119] 도 28 및 도 29는 각각 SBSCO-0.45/0.5 단전지와 SBSCO-0.5/0.48 단전지의 최대 출력 밀도 측정 결과로, 각 단전지의 최대 전력 밀도를 하기 표 9에 정리하였다.

표 9

[0120]

온도 (℃)	최대 출력 밀도 (W/㎠)	
	SBSCO-0.45/0.5	SBSCO-0.5/0.48
850	0.6616	0.1797
800	0.5614	0.1250
750	0.4679	0.0769
700	0.3488	0.0548
650	0.2164	0.0400
600	0.1185	0.0355

[0121] 도 28 및 도 29와 표 9를 참조하면, SBSCO-0.45/0.5 단전지는 800 및 850℃에서 각각 0.5614 및 0.6616 W/㎠로 매우 우수한 최대 전력 밀도 값을 보였다. SBSCO-0.45/0.5 단전지의 전력 밀도가 SBSCO-0.5/0.48 단전지에 비해 높았는데, 이는 ASR 측정에서 확인한 SBSCO-0.45/0.5의 Rp가 SBSCO-0.5/0.48보다 낮기 때문이다.

[0122] 도 30 및 도 31은 각각 SBSCO-0.45/0.5 단전지와 SBSCO-0.5/0.48 단전지의 임피던스 측정 결과로, 각 임피던스 값을 하기 표 10에 정리하였다.

표 10

[0123]

온도 (℃)	임피던스 (Ω㎠)					
	SBSCO-0.45/0.5			SBSCO-0.5/0.48		
	R_s	R_p	R_{total}	R_s	R_p	R_{total}
850	0.3	1.5	1.8	1.3	3.2	4.5
800	0.3	1.5	1.8	1.7	4.0	5.7
750	0.4	1.7	2.1	2.6	5.5	8.1
700	0.5	2.1	2.6	3.6	7.9	11.5
650	0.7	3.1	3.8	4.6	10.3	14.9
600	1.1	5.2	6.3	6.7	16.1	22.8
* R_s: 전해질 관련 저항 (Ohmic resistance) * R_p: 분극저항 (Polarization resistance) * R_{total}: R_s + R_p						

[0124] 도 30 및 도 31과 표 10을 참조하면, SBSCO-0.45/0.5 단전지는 800 및 850℃에서 약 0.3 및 0.3 Ω㎠의 R_s, 0.3 및 0.3 Ω㎠의 R_p를 나타냈으며, SBSCO-0.5/0.48 단전지는 800 및 850℃에서 약 1.7 및 1.3 Ω㎠의 R_s, 4.0 및 3.2 Ω㎠의 R_p를 나타내었다.

[0125] R_{total}을 비교할 경우, SBSCO-0.45/0.5 단전지는 8800 및 850℃에서 1.8 및 1.8 Ω㎠, SBSCO-0.5/0.48 단전지는 동일한 온도에서 4.5 및 5.7 Ω㎠로, SBSCO-0.45/0.5 단전지가 더욱 우수한 성능을 보였다.

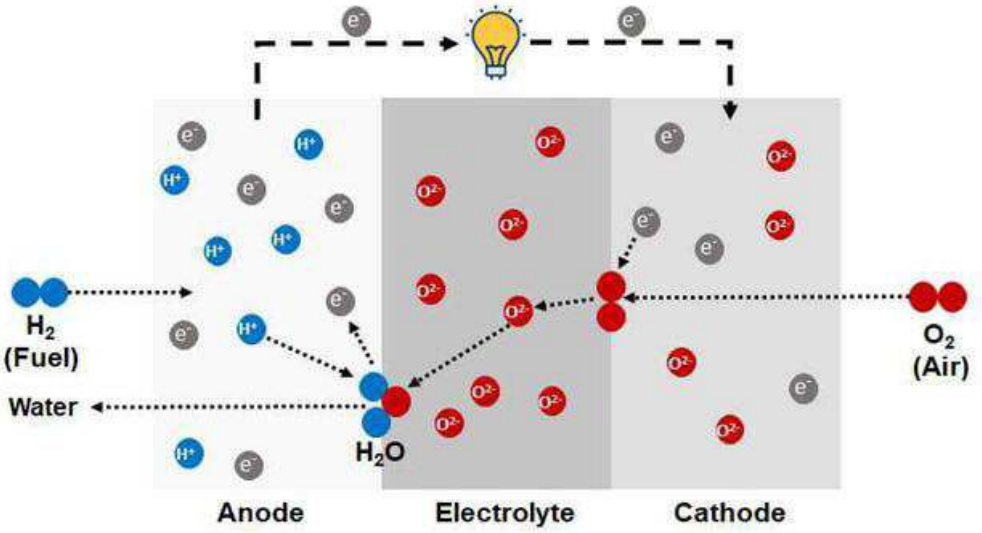
[0126] 전기전도도가 우수한 SBSCO-0.5/0.48 조성보다 ASR이 우수한 조성인 SBSCO-0.45/0.5를 공기극으로 적용할 경우, 단전지가 보다 우수한 성능을 보였다.

[0127] 이상과 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 본 발명이 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

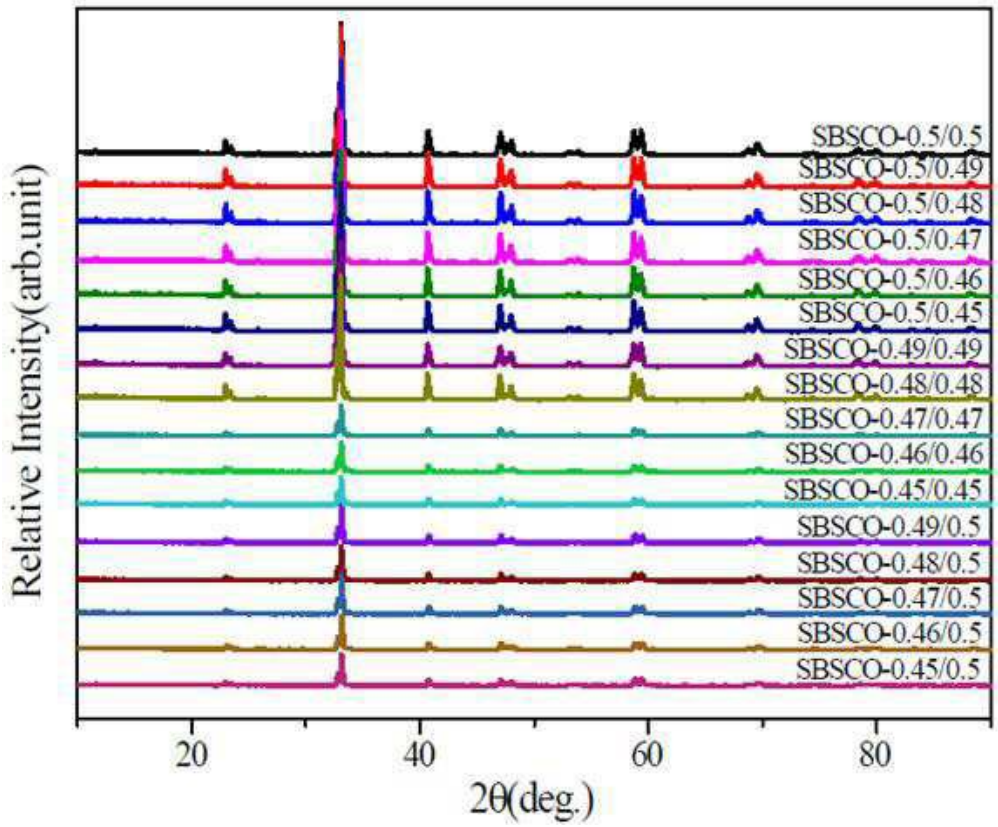
[0128] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

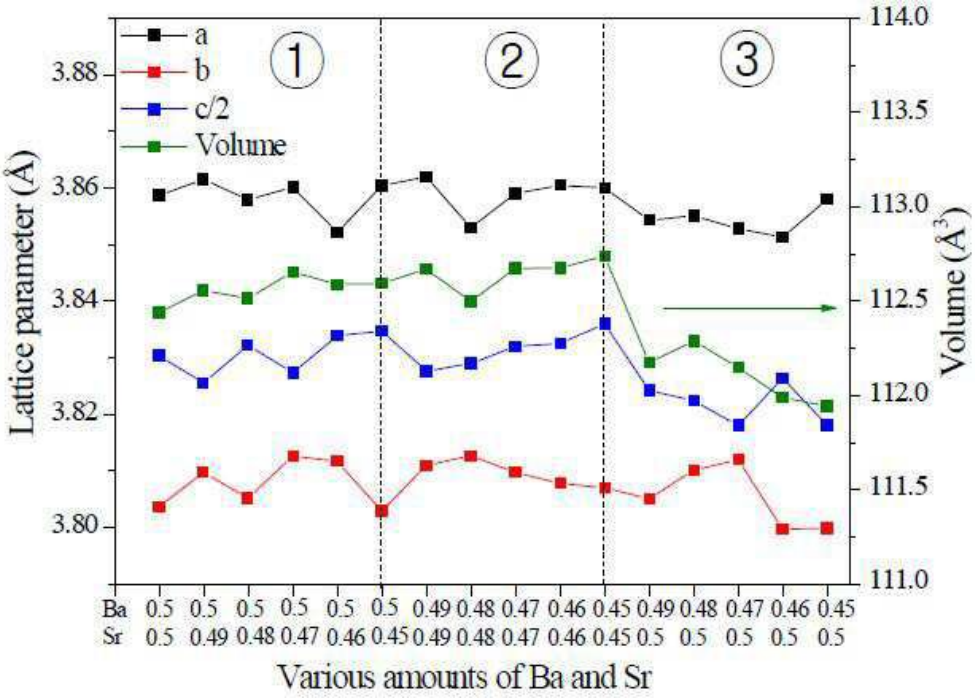
도면1


H_2
(Fuel)
Water
H_2O
O_2
(Air)
Anode
Electrolyte
Cathode

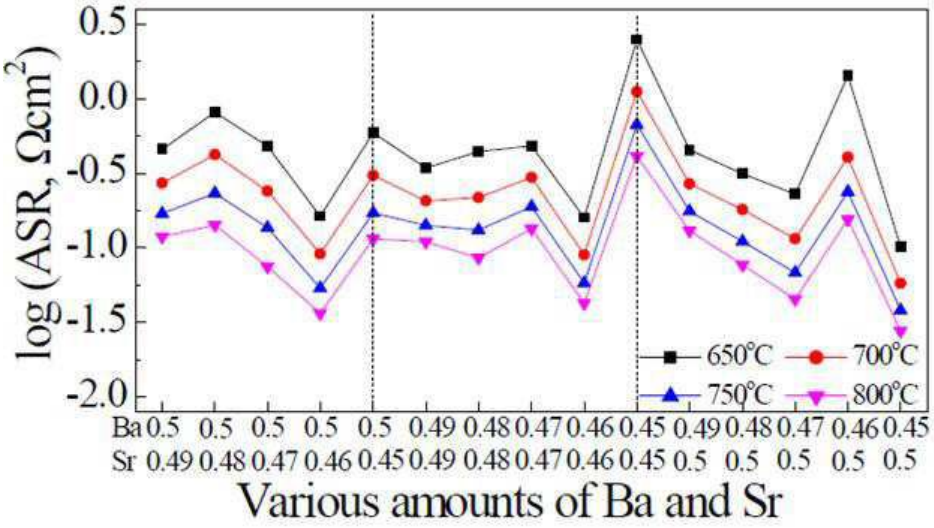
도면2


Relative Intensity(arb.unit)
SBSCO-0.5/0.5
SBSCO-0.5/0.49
SBSCO-0.5/0.48
SBSCO-0.5/0.47
SBSCO-0.5/0.46
SBSCO-0.5/0.45
SBSCO-0.49/0.49
SBSCO-0.48/0.48
SBSCO-0.47/0.47
SBSCO-0.46/0.46
SBSCO-0.45/0.45
SBSCO-0.49/0.5
SBSCO-0.48/0.5
SBSCO-0.47/0.5
SBSCO-0.46/0.5
SBSCO-0.45/0.5
20
40
60
80
2θ(deg.)

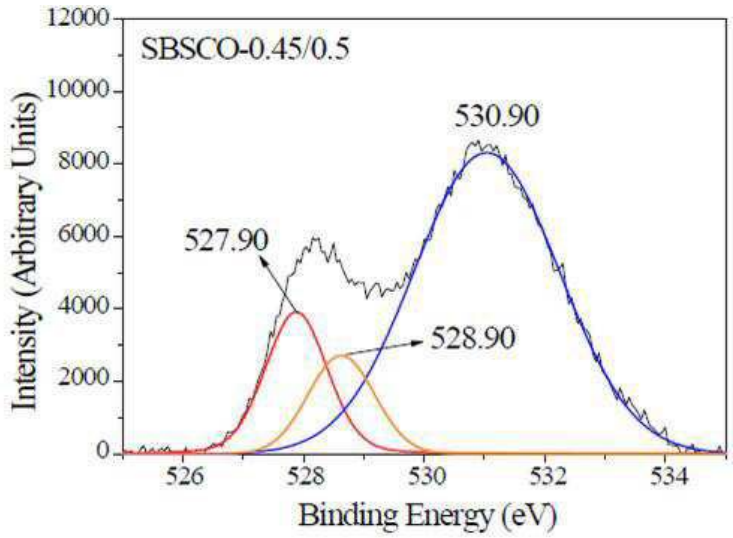
도면3


a
b
c/2
Volume
1
2
3
Lattice parameter (Å)
Volume (Å^3)
3.88
3.86
3.84
3.82
3.80
114.0
113.5
113.0
112.5
112.0
111.5
111.0
Ba 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.49 0.48 0.47 0.46 0.45 0.49 0.48 0.47 0.46 0.45
Sr 0.5 0.49 0.48 0.47 0.46 0.45 0.49 0.48 0.47 0.46 0.45 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5
Various amounts of Ba and Sr

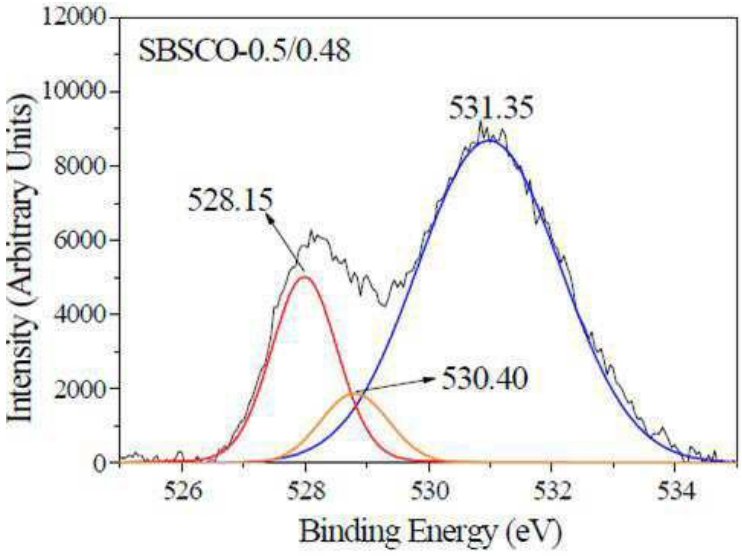
도면4


log (ASR, Ωcm^2)
0.5
0.0
-0.5
-1.0
-1.5
-2.0
650°C
700°C
750°C
800°C
Ba 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5 0.49 0.48 0.47 0.46 0.45 0.49 0.48 0.47 0.46 0.45
Sr 0.49 0.48 0.47 0.46 0.45 0.49 0.48 0.47 0.46 0.45 0.5 0.5 0.5 0.5 0.5
Various amounts of Ba and Sr

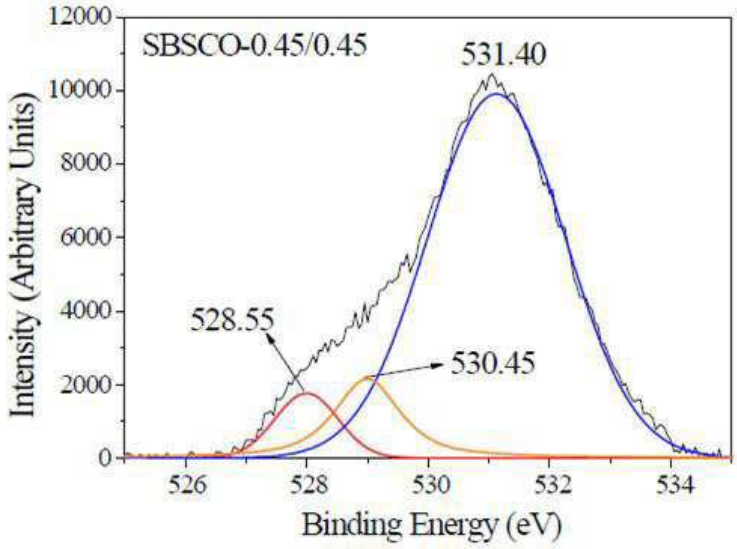
도면5


SBSCO-0.45/0.5
530.90
527.90
528.90
Intensity (Arbitrary Units)
Binding Energy (eV)
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
526
528
530
532
534

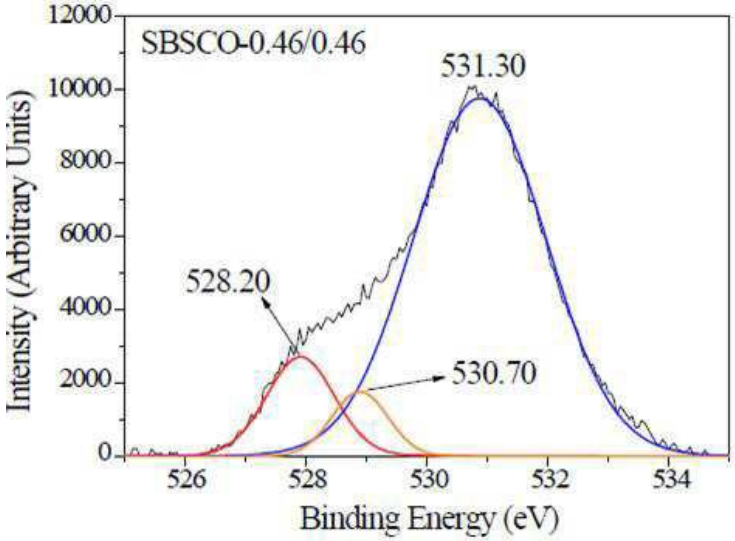
도면6


SBSCO-0.5/0.48
531.35
528.15
530.40
Intensity (Arbitrary Units)
Binding Energy (eV)
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
526
528
530
532
534

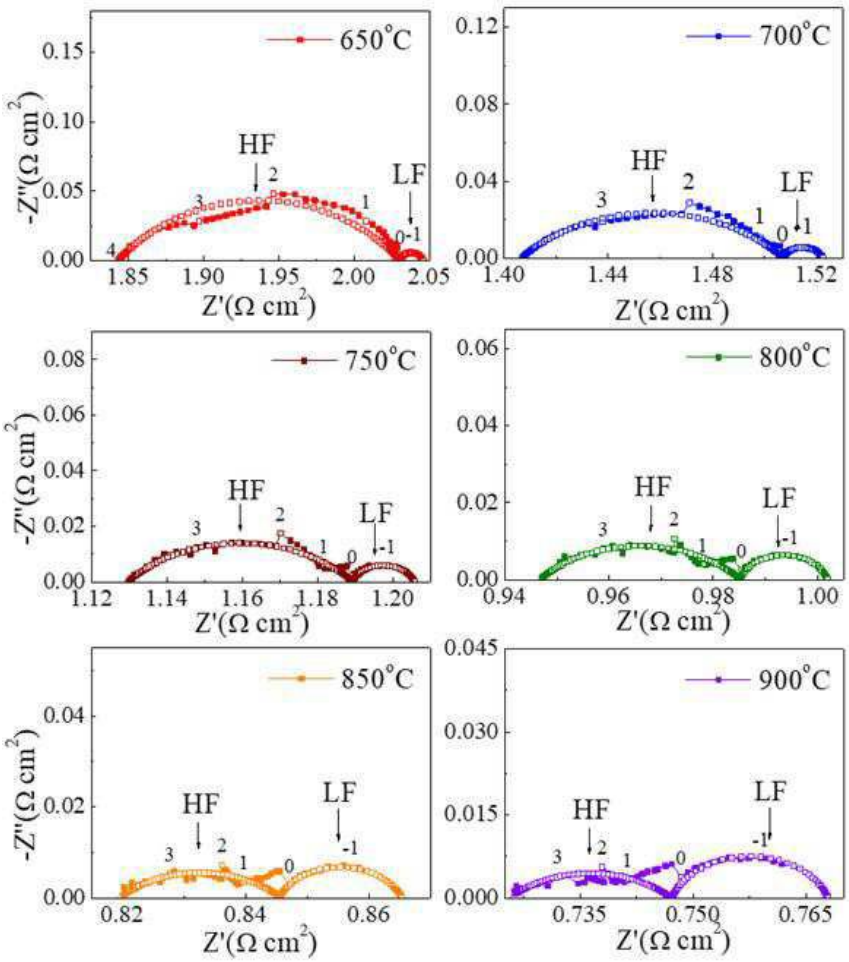
도면7


SBSCO-0.45/0.45
531.40
528.55
530.45
Intensity (Arbitrary Units)
Binding Energy (eV)
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
526
528
530
532
534

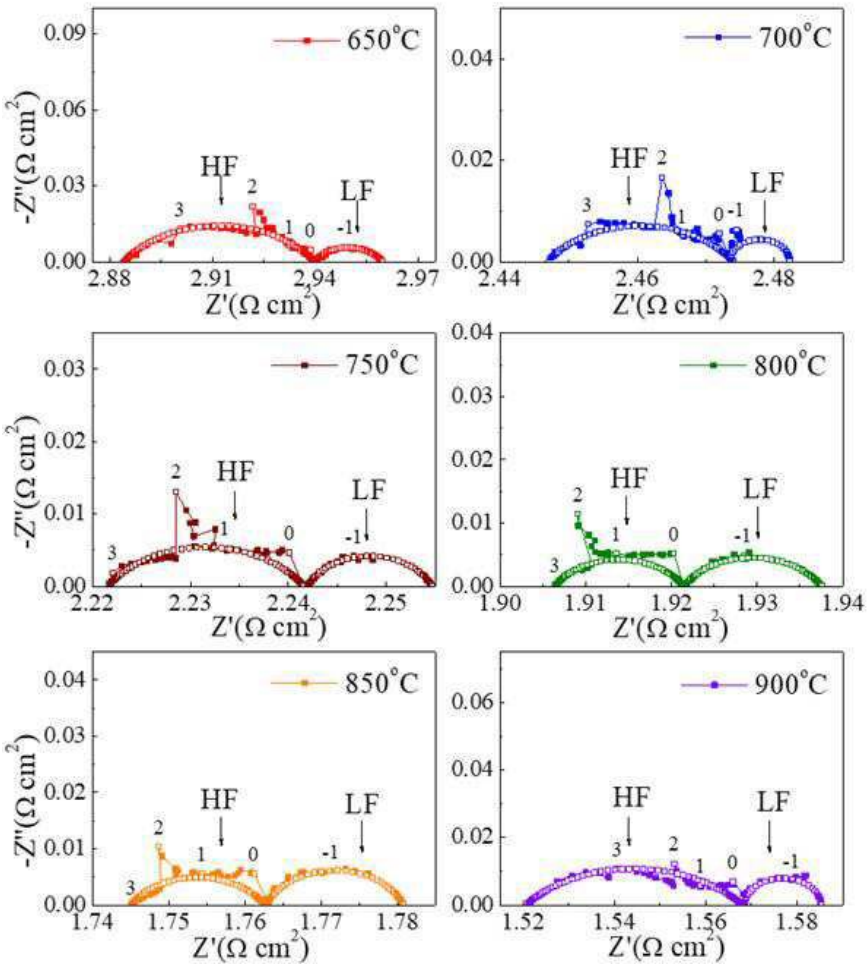
도면8


SBSCO-0.46/0.46
531.30
528.20
530.70
Intensity (Arbitrary Units)
Binding Energy (eV)
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
526
528
530
532
534

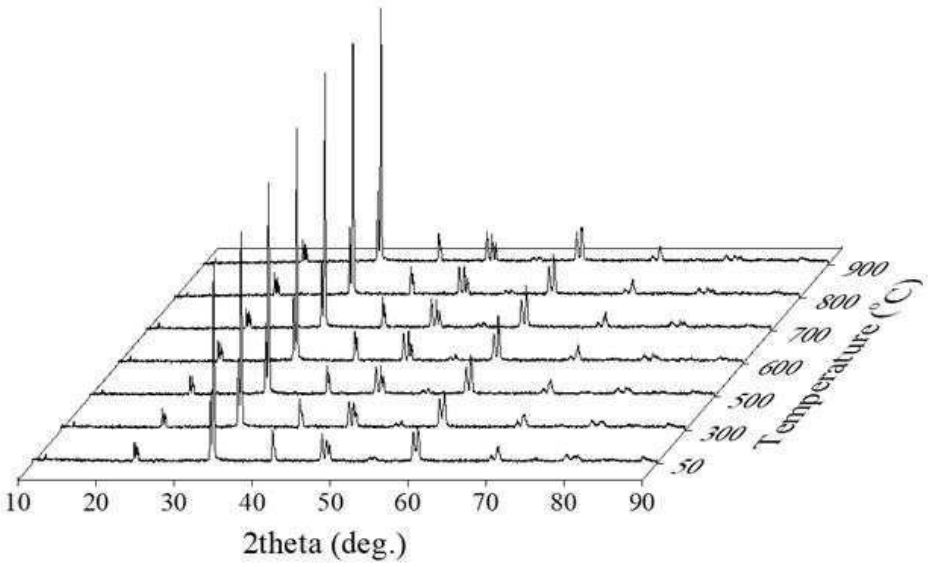
도면9



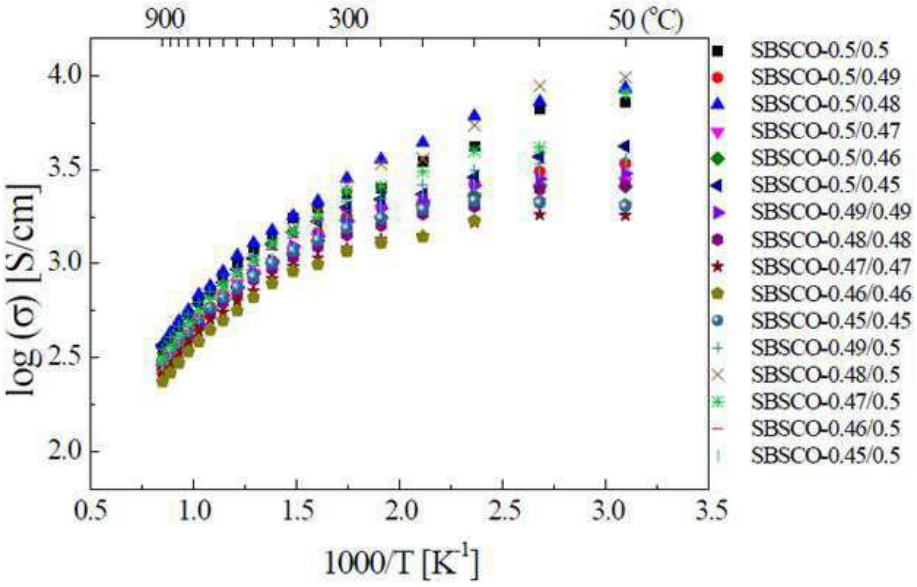
도면10


650°C
700°C
750°C
800°C
850°C
900°C
HF
LF
-Z''(Ω cm²)
Z'(Ω cm²)

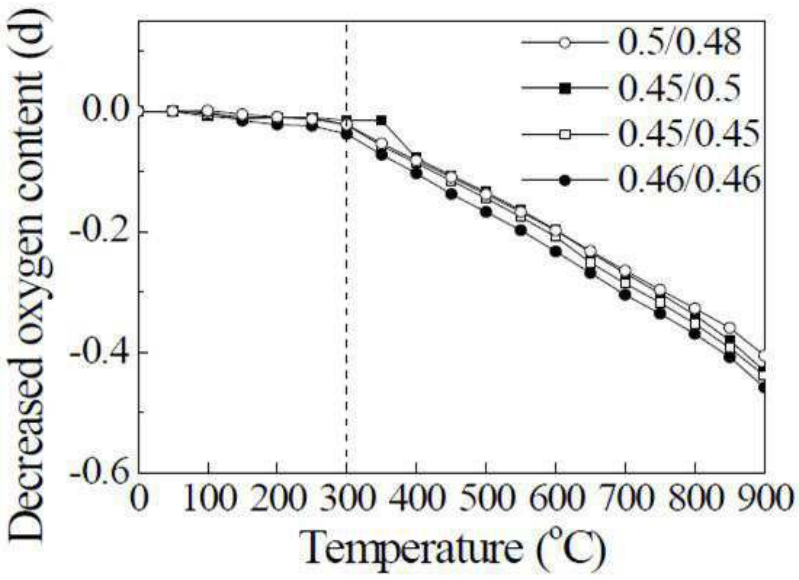
도면11


900
800
700
600
500
300
50
Temperature (°C)
2theta (deg.)

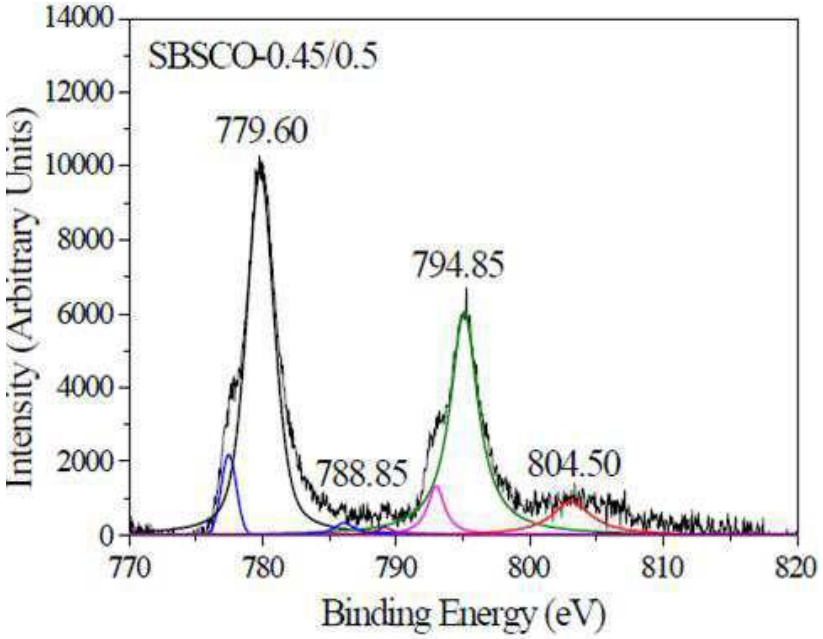
도면12


900
300
50 (℃)
log (σ) [S/cm]
1000/T [K-1]
SBSCO-0.5/0.5
SBSCO-0.5/0.49
SBSCO-0.5/0.48
SBSCO-0.5/0.47
SBSCO-0.5/0.46
SBSCO-0.5/0.45
SBSCO-0.49/0.49
SBSCO-0.48/0.48
SBSCO-0.47/0.47
SBSCO-0.46/0.46
SBSCO-0.45/0.45
SBSCO-0.49/0.5
SBSCO-0.48/0.5
SBSCO-0.47/0.5
SBSCO-0.46/0.5
SBSCO-0.45/0.5

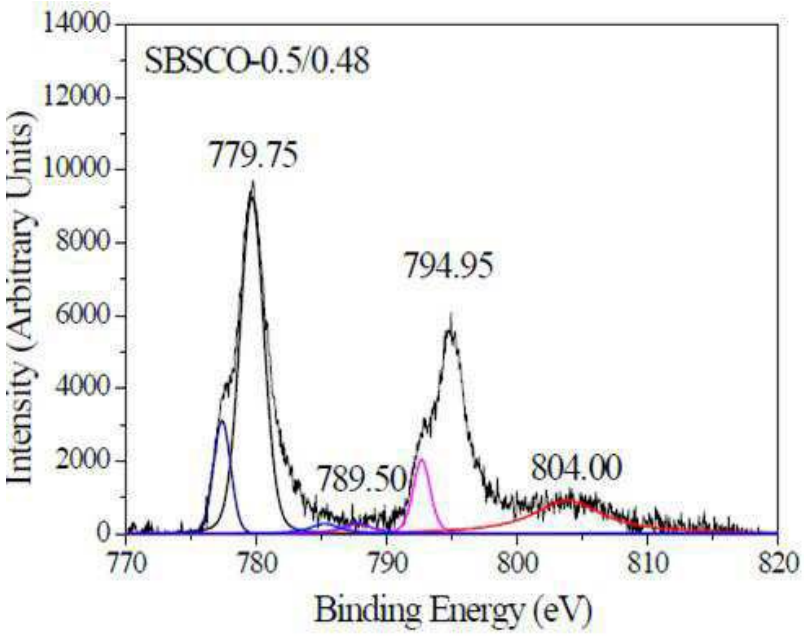
도면13


Decreased oxygen content (d)
Temperature (°C)
0.5/0.48
0.45/0.5
0.45/0.45
0.46/0.46

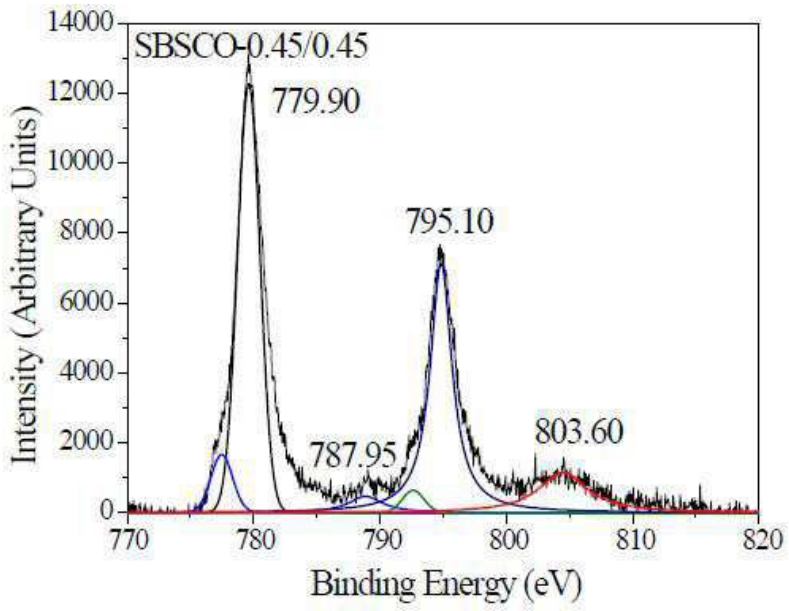
도면14


SBSCO-0.45/0.5
779.60
794.85
788.85
804.50
Intensity (Arbitrary Units)
Binding Energy (eV)
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
770
780
790
800
810
820

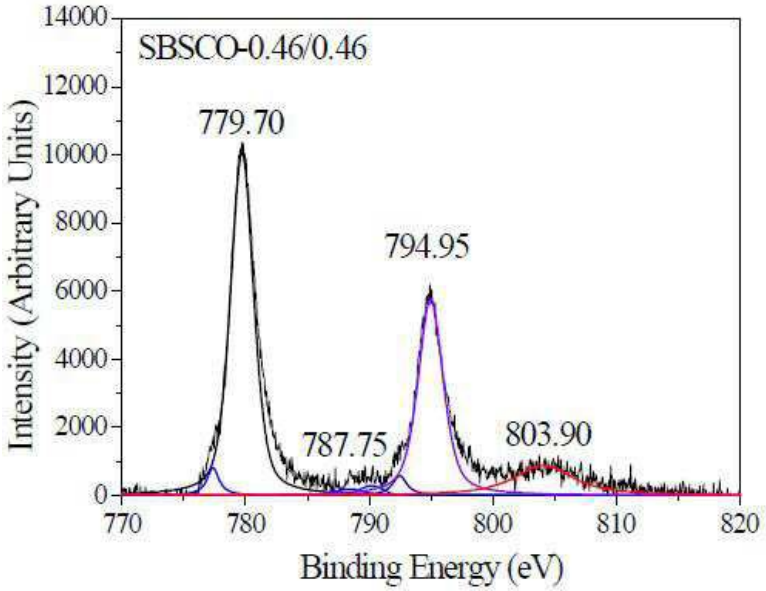
도면15


SBSCO-0.5/0.48
779.75
794.95
789.50
804.00
Intensity (Arbitrary Units)
Binding Energy (eV)
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
770
780
790
800
810
820

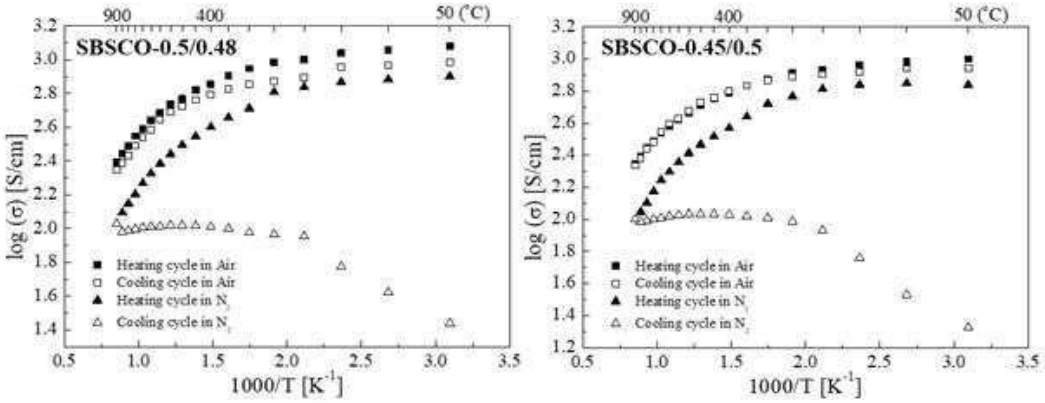
도면16


SBSCO-0.45/0.45
779.90
795.10
787.95
803.60
Intensity (Arbitrary Units)
Binding Energy (eV)
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
770
780
790
800
810
820

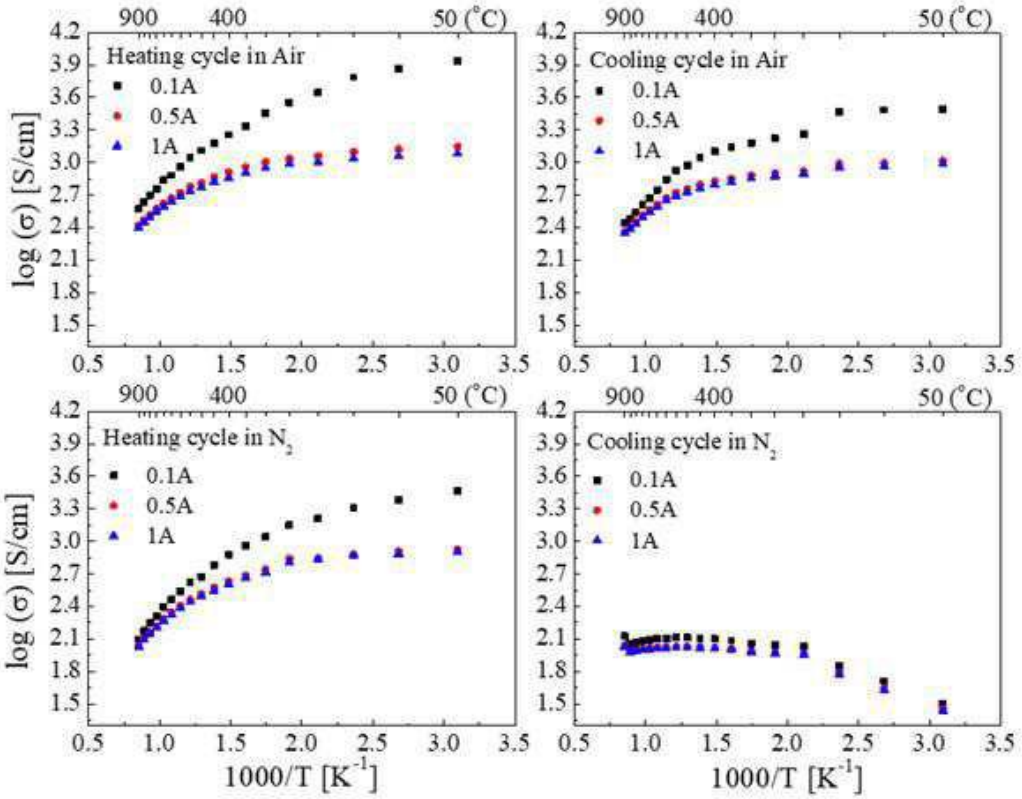
도면17


SBSCO-0.46/0.46
779.70
794.95
787.75
803.90
Intensity (Arbitrary Units)
Binding Energy (eV)
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
770
780
790
800
810
820

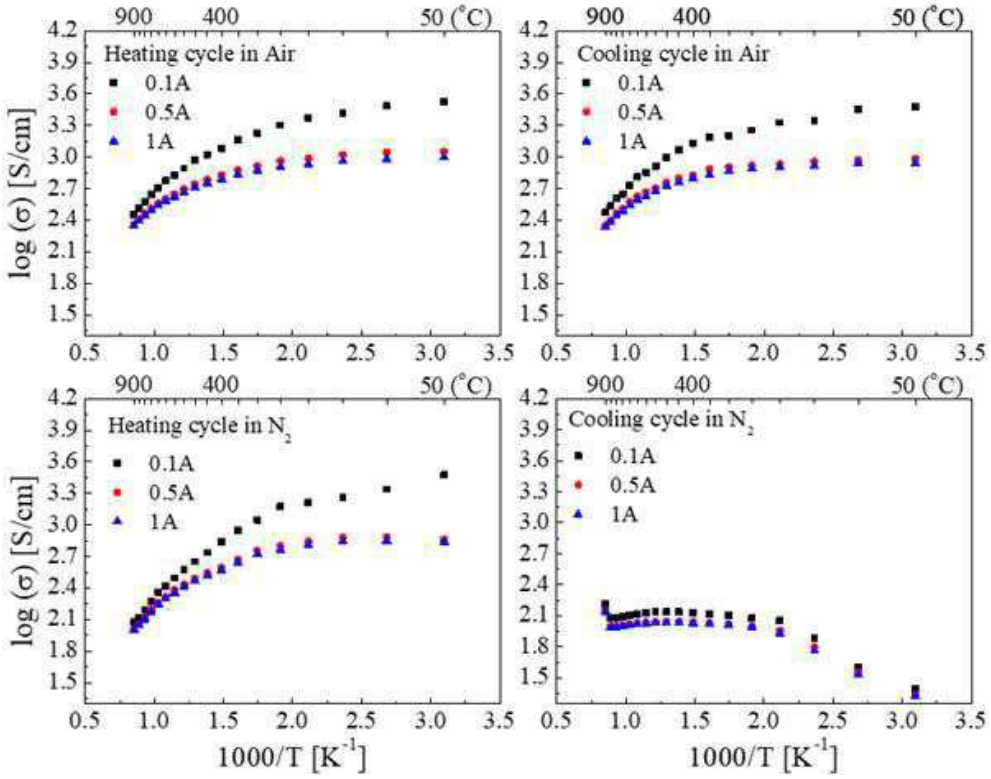
도면18


SBSCO-0.5/0.48
SBSCO-0.45/0.5
900
400
50 (°C)
log (σ) [S/cm]
1000/T [K-1]
Heating cycle in Air
Cooling cycle in Air
Heating cycle in N2
Cooling cycle in N2

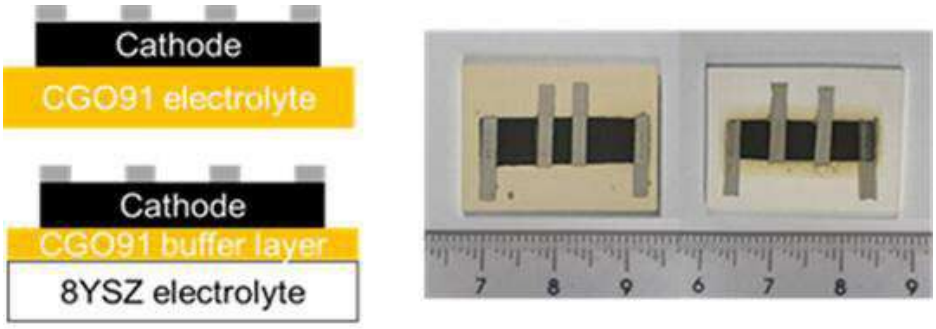
도면19


Heating cycle in Air
Cooling cycle in Air
Heating cycle in N2
Cooling cycle in N2
0.1A
0.5A
1A
900
400
50 (°C)
log (σ) [S/cm]
1000/T [K-1]

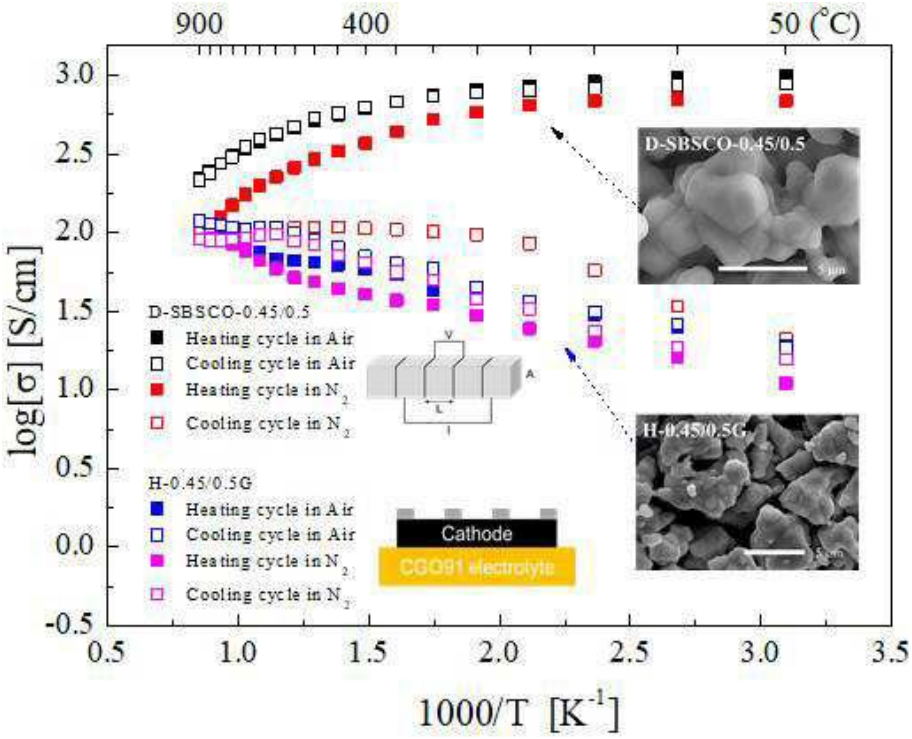
도면20


900
400
50 (°C)
Heating cycle in Air
Cooling cycle in Air
Heating cycle in N2
Cooling cycle in N2
0.1A
0.5A
1A
log (σ) [S/cm]
1000/T [K-1]

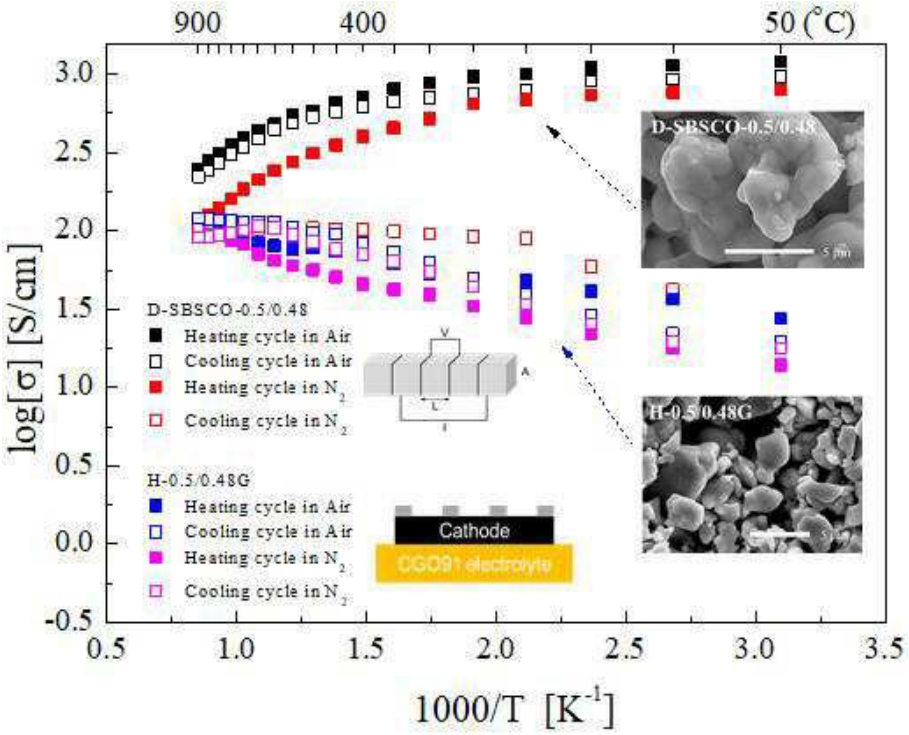
도면21


Cathode
CGO91 electrolyte
Cathode
CGO91 buffer layer
8YSZ electrolyte

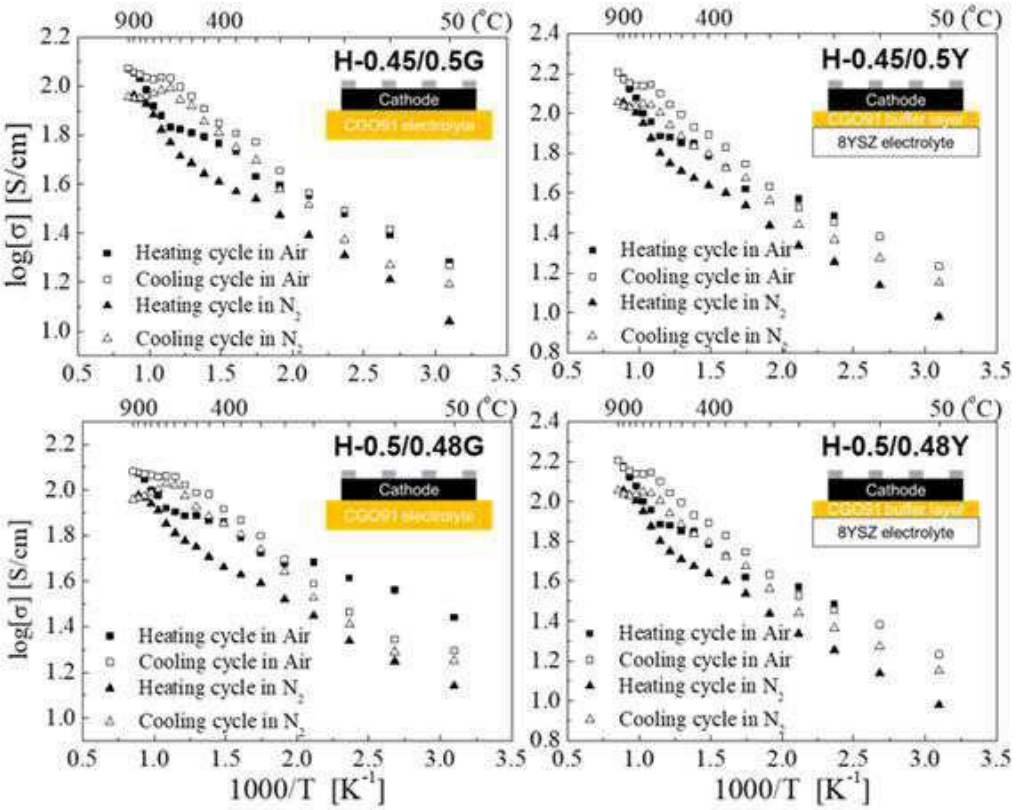
도면22


900
400
50 (°C)
log[σ] [S/cm]
1000/T [K-1]
D-SBSCO-0.45/0.5
Heating cycle in Air
Cooling cycle in Air
Heating cycle in N2
Cooling cycle in N2
H-0.45/0.5G
Heating cycle in Air
Cooling cycle in Air
Heating cycle in N2
Cooling cycle in N2
Cathode
CGO91 electrolyte
D-SBSCO-0.45/0.5
H-0.45/0.5G

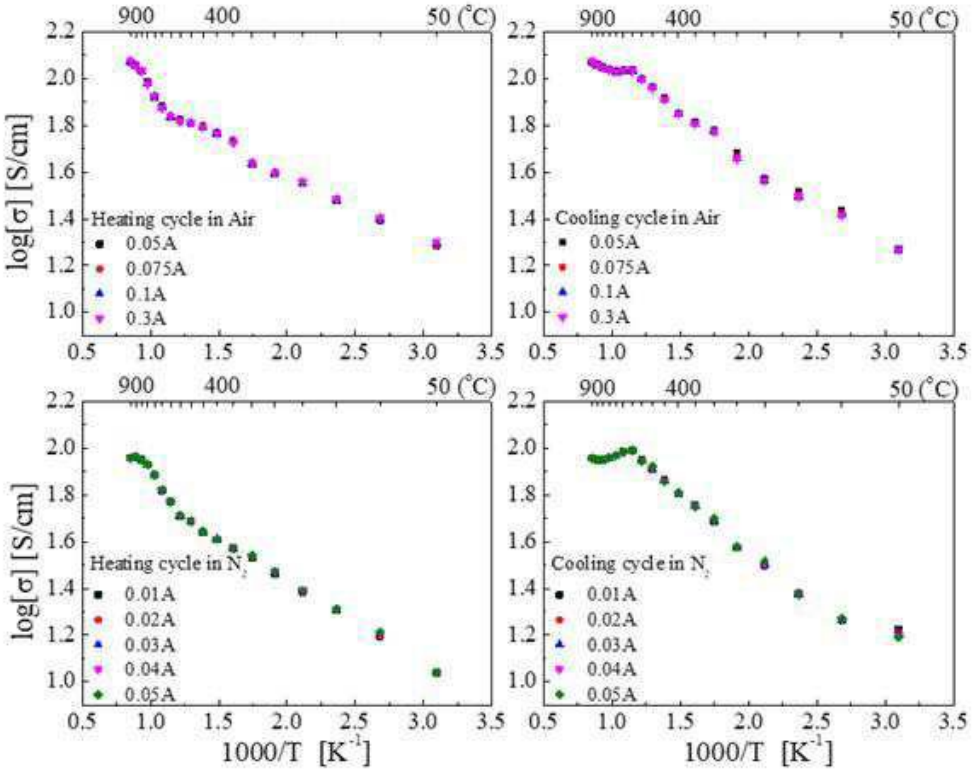
도면23


900
400
50 (°C)
log[σ] [S/cm]
1000/T [K-1]
D-SBSCO-0.5/0.48
Heating cycle in Air
Cooling cycle in Air
Heating cycle in N2
Cooling cycle in N2
H-0.5/0.48G
Heating cycle in Air
Cooling cycle in Air
Heating cycle in N2
Cooling cycle in N2
Cathode
CGO91 electrolyte
D-SBSCO-0.5/0.48
H-0.5/0.48G

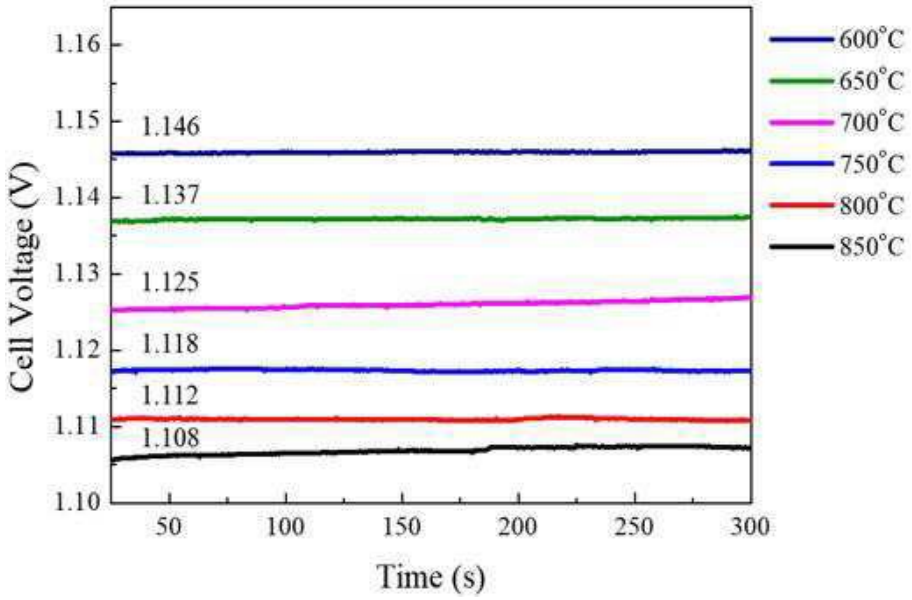
도면24


H-0.45/0.5G
H-0.45/0.5Y
H-0.5/0.48G
H-0.5/0.48Y
Cathode
CGO91 electrolyte
8YSZ electrolyte
Heating cycle in Air
Cooling cycle in Air
Heating cycle in N2
Cooling cycle in N2
log[σ] [S/cm]
1000/T [K-1]
900
400
50 (°C)

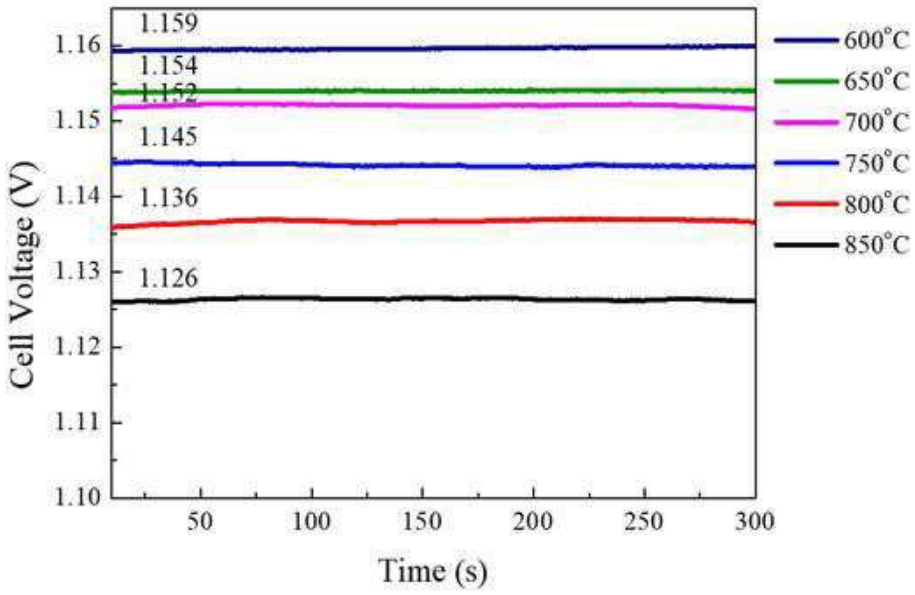
도면25


Heating cycle in Air
Cooling cycle in Air
Heating cycle in N2
Cooling cycle in N2
0.05A
0.075A
0.1A
0.3A
0.01A
0.02A
0.03A
0.04A
0.05A
log[σ] [S/cm]
1000/T [K-1]
900
400
50 (°C)

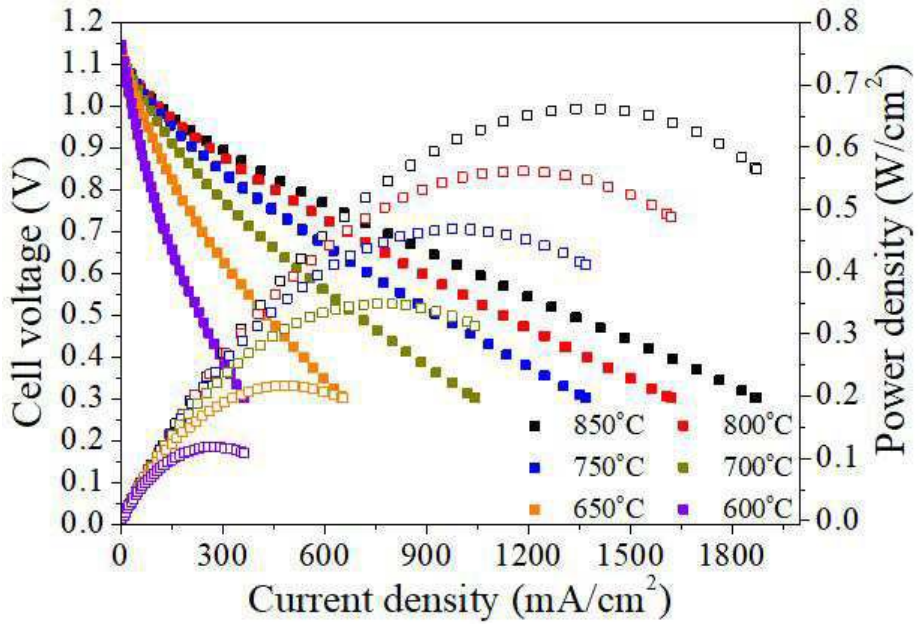
도면26


1.16
1.15
1.14
1.13
1.12
1.11
1.10
Cell Voltage (V)
1.146
1.137
1.125
1.118
1.112
1.108
50
100
150
200
250
300
Time (s)
600°C
650°C
700°C
750°C
800°C
850°C

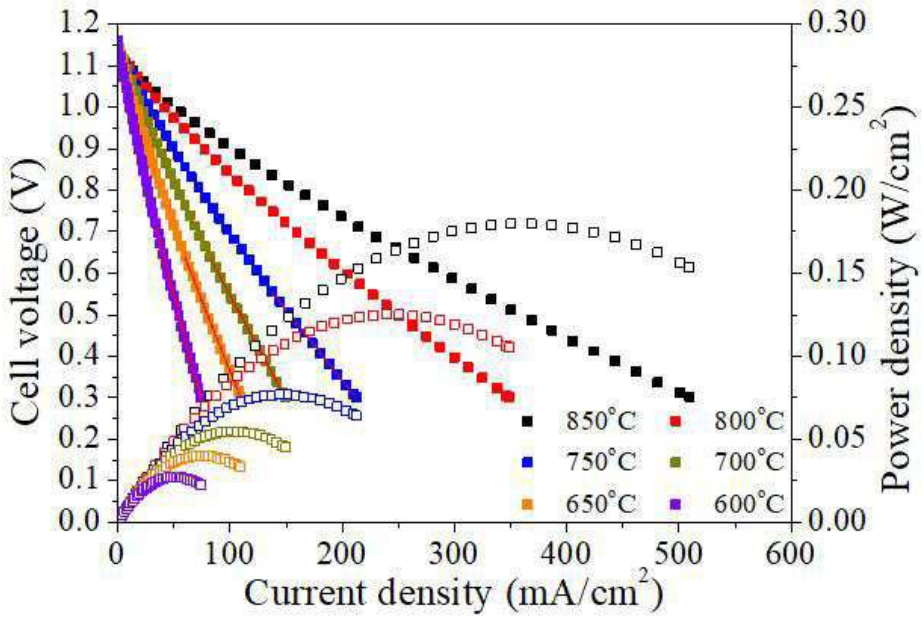
도면27


1.16
1.15
1.14
1.13
1.12
1.11
1.10
Cell Voltage (V)
1.159
1.154
1.152
1.145
1.136
1.126
50
100
150
200
250
300
Time (s)
600°C
650°C
700°C
750°C
800°C
850°C

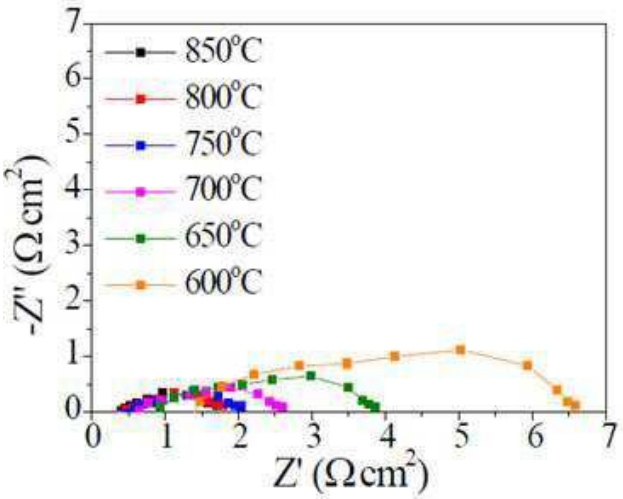
도면28


Cell voltage (V)
Power density (W/cm^2)
Current density (mA/cm^2)
850°C
800°C
750°C
700°C
650°C
600°C

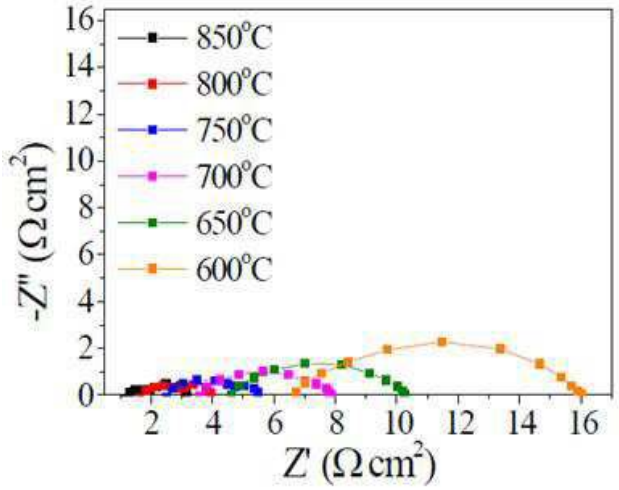
도면29


Cell voltage (V)
Power density (W/cm^2)
Current density (mA/cm^2)
850°C
800°C
750°C
700°C
650°C
600°C

도면30


850°C
800°C
750°C
700°C
650°C
600°C
-Z'' (Ωcm²)
Z' (Ωcm²)
0
1
2
3
4
5
6
7

도면31


850°C
800°C
750°C
700°C
650°C
600°C
-Z'' (Ωcm²)
Z' (Ωcm²)
0
2
4
6
8
10
12
14
16