

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0061183

(43) 공개일자 2024년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/90 (2006.01) H01M 4/86 (2006.01)

H01M 8/12 (2016.01) H01M 8/1213 (2016.01)

H01M 8/1246 (2016.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/9033 (2013.01)

H01M 4/8621 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0142556

(22) 출원일자 2022년10월31일

심사청구일자 2023년10월27일

(71) 출원인

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

박준영

경기도 성남시 분당구 판교역로 49 백현마을대림
9단지아파트 901동 901호

조민경

서울특별시 강동구 아리수로50길 50(고덕동, 래미안힐스테이트고덕) 123동 1003호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 공기극 활물질 및 이를 포함하는 전기화학 소자

(57) 요약

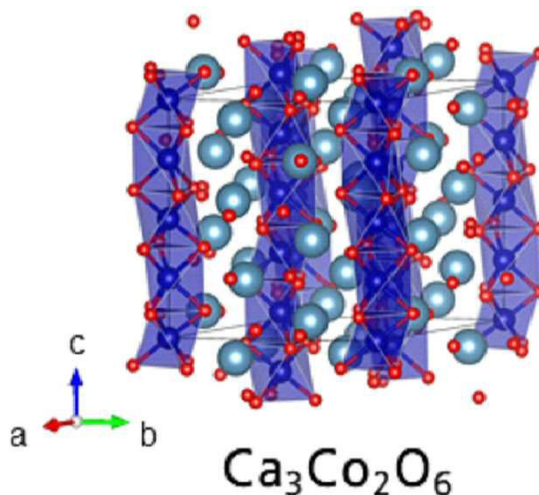
전기화학소자를 제공한다. 상기 전기화학소자는 연료극과 상기 연료극 상에 위치하는 전해질층을 구비한다. 상기 전해질층 상에, 육방정계 페로브스카이트 결정 구조를 갖는 하기 화학식 1의 활물질을 구비하는 공기극이 위치한다.

[화학식 1]

 $M_xCa_{3-x}Co_2O_{6-\delta}$ ($0 \leq \delta < 1$)

상기 화학식 1에서, M은 Li, Na, 또는 K이고, x는 0.05 내지 0.3이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 4/8652 (2013.01)
H01M 8/1213 (2013.01)
H01M 8/1246 (2013.01)
H01M 2004/8689 (2013.01)
H01M 2008/1293 (2013.01)

무하마드 하마윤 아시프

서울특별시 성동구 동일로59가길 10-1, 지층(B1)
 (송정동)

(72) 발명자

박광호

경기도 하남시 감일순환로 130, 감일스윗시티 6단지 602동 1606호

박광민

서울특별시 광진구 군자로15길 10-3 301호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711157928
과제번호	2021M3I3A1084830
부처명	기획재정부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래수소원천기술개발
연구과제명	그린 수소 생산을 위한 프로톤 기반 고효율 중온 수전해 (PCEC) 고체산화물 단위전

지 및 스택 기술 개발

기 여 율	1/3
과제수행기관명	세종대학교
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415180624
과제번호	20203010030020
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	신재생에너지핵심기술개발(전력)
연구과제명	고품질 SOFC 스택 양산을 위한 검수 기준 및 프로토콜 개발

기 여 율	1/3
과제수행기관명	주식회사 이엔코아
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	0021202
과제번호	P0021202
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술진흥원
연구사업명	산업기술국제협력
연구과제명	그린수소 생산을 위한 고성능, 고신뢰성 고체산화물 수전해 단전지 및 스택 개발

기 여 율	1/3
과제수행기관명	세종대학교 산학협력단
연구기간	2022.06.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

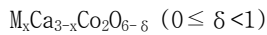
청구항 1

연료극;

상기 연료극 상에 위치하는 전해질층; 및

상기 전해질층 상에 위치하고, 육방정계 페로브스카이트 결정 구조를 갖는 하기 화학식 1의 활물질을 구비하는 공기극을 포함하는, 전기화학소자:

[화학식 1]



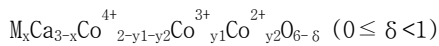
상기 화학식 1에서, M은 Li, Na, 또는 K이고, x는 0.05 내지 0.3이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 활물질은 하기 화학식 2로 나타낸 활물질인, 전기화학소자:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, M은 Li, Na, 또는 K이고 x는 0.075 내지 0.3이고, y1은 1.7 내지 2이고, y2는 0 내지 2이다.

청구항 3

제2항에 있어서,

M은 K인 전기화학소자.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 활물질은 $K_{0.15}Ca_{2.85}Co_2O_{6-\delta}$ 인, 전기화학소자.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 공기극은 상기 활물질 및 프로톤 전도성 산화물의 혼합물을 포함하는 것인, 전기화학소자.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 프로톤전도성 산화물은 BZY(yttrium-doped barium zirconate), BCY(yttrium-doped barium cerate), BZCY(yttrium-doped barium-zirconate-cerate) 또는 BCZYYb(Yttrium- and ytterbium-doped barium-cerate-zirconate)인, 전기화학소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 활물질에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 공기극 활물질에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 연료전지란 연료와 공기의 화학에너지를 전기화학적 반응에 의해 전지 및 열로 직접 변환시키는 장치이다. 연료 전지는 기존의 발전기술이 연료의 연소, 증기 발생, 터빈 구동, 발전기 구동 과정을 취하는 것과 달리 연소 과정이나 구동 장치가 없으므로 효율이 높을 뿐만 아니라 환경 문제를 유발하지 않는다. 이러한 연료전지는 SOx와 NOx 등의 대기오염 물질을 거의 배출하지 않고, 이산화탄소의 발생도 적어 무공해 발전이며, 저소음, 무진동 등의 장점이 있다.

[0003] 연료전지는 인산형 연료전지(Phosphoric acid fuel cell, PAFC), 알칼리형 연료전지(Alkaline fuel cell, AFC), 음이온 교환막 연료전지(Anion exchange membrane fuel cell, AEMFC), 고분자 전해질형 연료전지(Polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC), 직접 메탄올 연료전지(Direct methanol fuel cell, DMFC), 고체 산화물 연료 전지(Solid oxide fuel cell, SOFC) 등 다양한 종류가 있다. 그 중에서도, 예를 들어, 고체산화물 연료전지(SOFC)는 세라믹 기반의 물질을 바탕으로 수소와 산소의 전기화학적 반응을 통해 전기 및 수소를 생산해내는 전기화학장치로써, 친환경적인 차세대 에너지 생산 장치로 주목받고 있다. 하지만 이들은 높은 작동온도로 인해 높은 제작단가, 낮은 내구성 문제 등으로 온도를 낮추는 방법에 대한 연구가 필요하다.

[0004] 이러한 문제를 해결하기 위해 중저온에서 작동하는 고체산화물 연료전지 (SOFC) 및 프로톤 전도성 세라믹을 사용하는 프로톤 전도성 세라믹 연료전지(Protonic Ceramic Fuel Cell: PCFC)가 최근 개발되고 있다. 고체산화물 연료전지 (SOFC)와 프로톤 전도성 세라믹 연료전지 (PCFC)는 전해질 물질에 차이가 있기 때문에 전극반응 또한 차이점이 생긴다. 고체산화물 연료전지 (SOFC)의 경우에는 산소이온이 전도되기 때문에 공기극에서 산소 환원반응 및 발생반응이 일어나지만, 프로톤 전도성 세라믹 연료전지 (PCFC)의 경우에는 프로톤이 전도되기 때문에 공기극에서 산소 환원반응 및 발생반응과 함께 물이 생성된다. 이러한 차이점 때문에 프로톤 전도성 세라믹 연료전지의 공기극은 전자전도성, 산소이온전도성 뿐만 아니라 프로톤 전도성을 갖는 물질일수록 공기극 반응이 더 잘 일어날 수 있다. 한편, 음이온 교환막 연료전지(Anion exchange membrane fuel cell, AEMFC)는 수산화 이온(OH⁻)을 선택적으로 수송하는 전해질막을 포함하는 것으로, 상온에서 약 80℃까지의 저온에서 사용된다.

[0005] 따라서, 산소이온 전도체를 기반으로 하는 고체산화물 연료전지(SOFC)와 프로톤 전도체를 기반으로 하는 프로톤 전도성 세라믹 연료전지(PCFC), 음이온 교환막 연료전지(Anion exchange membrane fuel cell, AEMFC) 모두, 중저온에서 고성능을 나타내는 공기극 개발이 성능 면에서 가장 중요하다.

[0006] 한편, 연료전지 반응의 역반응인 전해전지 반응은, 물의 전기화학적 분해를 통해 수소를 생산하는 반응이다. 이러한 수소 생산은 기존의 수소 생산 방식보다 친환경적이고, 높은 생산 효율을 보여준다.

[0007] 즉, 연료전지는 이러한 장점들을 바탕으로 연료전지 반응을 통해 전기를 생산하는 역할뿐만 아니라, 전해전지 반응을 통해 수소를 생산하는 가역적인 전기화학적 장치로써의 연구가 활발히 진행 중이다. 가역 연료전지의 개발을 위해 기존에 보고된 연료전지 반응에 대한 전극들의 반응 단계뿐만 아니라, 전해전지에 대한 전극들의 반응 단계에도 높은 촉매적 활성도를 가진 전극물질이 필수적이다. 특히, 전해전지 반응 역시 연료전지 반응과 같이 공기극이 주요 반응속도 결정단계이나 연료전지의 공기극 반응과는 다른 메커니즘을 가지고 있다. 따라서, 연료전지와 전해전지 반응 모두에서, 특히 프로톤 전도성 세라믹 연료전지의 공기극 반응 메커니즘에 대한 이해를 바탕으로 보다 우수한 성능을 가진 이원기능성 공기극 소재개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 연료전지 및 전해전지 모두에 사용될 수 있으면서도, 전기화학적 촉매특성을 향상시키고 이온 및 전자이동을 용이하게 할 수 있는 공기극 활물질을 제공함에 있다. 따라서, 이러한 공기극 활물질에 의하여 전기화학적 성능 및 내구성이 향상된 전기화학 소자를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 전기화학소자를 제공한다. 상기 전기화학소자는 연료극과 상기 연료극 상에 위치하는 전해질층을 구비한다. 상기 전해질층 상에, 육방정계 페로브스카이트 결정 구조를 갖는

하기 화학식 1의 활물질을 구비하는 공기극이 위치한다.

[0010] [화학식 1]

[0011] $M_xCa_{3-x}Co_2O_{6-\delta}$ ($0 \leq \delta < 1$)

[0012] 상기 화학식 1에서, M은 Li, Na, 또는 K이고, x는 0.05 내지 0.3이다.

[0014] 상기 화학식 1의 활물질은 하기 화학식 2로 나타낸 활물질일 수 있다.

[0015] [화학식 2]

[0016] $M_xCa_{3-x}Co^{4+}_{2-y_1-y_2}Co^{3+}_{y_1}Co^{2+}_{y_2}O_{6-\delta}$ ($0 \leq \delta < 1$)

[0017] 상기 화학식 2에서, M은 Li, Na, 또는 K이고, x는 0.075 내지 0.3이고, y1은 1.7 내지 2이고, y2는 0 내지 2이다.

[0018] 일 예에서, M은 K일 수 있다. 구체적으로, 상기 활물질은 $K_{0.15}Ca_{2.85}Co_2O_{6-\delta}$ 일 수 있다.

[0019] 상기 공기극은 상기 활물질 및 프로톤 전도성 산화물의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 프로톤전도성 산화물은 BZY(yttrium-doped barium zirconate), BCY(yttrium-doped barium cerate), BZCY(yttrium-doped barium-zirconate-cerate) 또는 BCZYYb(Yttrium- and ytterbium-doped barium-cerate-zirconate)일 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따르면, 이원기능성을 갖는 공기극 활물질을 제공할 수 있다. 이러한 공기극 활물질은 육방정계 페로브스카이트 결정 구조를 가지고, 알칼리 금속 이온이 도핑됨에 따라 산소 이온, 전자를 비롯한 수소 이온의 전도가 크게 향상될 수 있다. 또한, 알칼리 금속 이온의 도핑은 전자 공공(hole)을 생성시켜 Co의 산화수를 증가시킨다. 이는 전자전도도를 증가시킬 뿐만 아니라 프로톤의 전도성을 증가시켜 공기극 반응을 촉진시킨다.

[0021] 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

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학 소자의 구조를 모식적으로 나타낸 단면도이다.

도 2는 도 1의 공기극 내 활물질의 결정구조를 구체화하여 나타낸 것이다.

도 3은 활물질 제조예들 A1, A2, A4, 및 활물질 비교예에 따른 활물질들의 엑스선 회절(X-ray Diffraction, XRD) 그래프이다.

도 4는 활물질 제조예들 A1, A2, A4, 및 활물질 비교예에 따른 활물질들의 ASR (Area Specific Resistance)을 나타낸 그래프이다.

도 5는 활물질 제조예들 A3, A4, A5, 및 활물질 비교예에 따른 활물질들의 XRD 그래프이다.

도 6은 활물질 제조예들 A3, A4, A5, 및 활물질 비교예에 따른 활물질들의 ASR을 나타낸 그래프이다.

도 7은 활물질 제조예 A4와 활물질 비교예에 따른 활물질들, BSCF ($Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$), 및 LSCF ($La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$)의 ASR을 나타낸 그래프이다.

도 8은 활물질 제조예 A4에 따른 활물질의 in-situ XRD 그래프이다.

도 9는 활물질 제조예 A4에 따른 활물질, 활물질 제조예 A4에 따른 활물질과 BCZYYb와의 혼합물, 및 BCZYYb의 XRD 그래프이다.

도 10은 활물질 제조예 A4와 활물질 비교예에 따른 활물질들에 대한 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 그래프이다.

도 11은 하기 반쪽전지 제조예에 따른 반쪽전지(a)와 하기 완전전지 제조예에 따른 완전전지(b)를 개략적으로

나타낸다.

도 12 및 도 13은 각각 완전전지 제조예에 따른 반전지의 I-V-P 커브와 임피던스 그래프이다.

도 14 및 도 15는 각각 물 분압에 따른 ASR 측정 결과와 ASR 결과를 바탕으로 분석된 DRT (Distribution of Relaxation Time) 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명에 의한 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0024] 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.

[0025] 층, 영역 또는 기판과 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.

[0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학 소자의 구조를 모식적으로 나타낸 단면도이고, 도 2는 도 1의 공기극 내 활물질의 결정구조를 구체화하여 나타낸 것이다.

[0028] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학 소자는, 차례로 배치된 연료극(10), 전해질층(20) 및 공기극(30)을 구비할 수 있다.

[0029] 상기 공기극(30)은 육방정계 페로브스카이트 결정 구조를 갖는 하기 화학식 1의 활물질을 포함할 수 있다.

[0030] [화학식 1]

[0031] $M_xCa_{3-x}Co_2O_{6-\delta}$ ($0 \leq \delta < 1$)

[0032] 상기 화학식 1에서, M은 알칼리 금속으로, 일 예로서 Li, Na, 또는 K일 수 있다. 즉, 상기 활물질은 $Ca_3Co_2O_{6-\delta}$ (CCO) ($0 \leq \delta < 1$)에 알칼리 금속이 도핑된 것일 수 있다. 상기 x는 0.05 내지 0.5, 구체적으로, 0.1 내지 0.3, 더 구체적으로, 0.12 내지 0.21, 보다 구체적으로, 0.13 내지 0.18, 일 예로, 0.15일 수 있다. 부연하면, Ca 자리는 알칼리 금속(M) 일 예로서, K로 3 내지 15 mol%, 구체적으로 3.3 내지 10 mol%, 더 구체적으로 4 내지 7 mol%, 보다 구체적으로 4.5 내지 6 mol%, 일 예로 5 mol% 로 치환될 수 있다.

[0033] 그러나, 이에 한정되지 않고 상기 활물질은 $Ca_3Co_2O_{6-\delta}$ (CCO)에 알칼리 금속 뿐 아니라 전이금속이 도핑된 것일 수 있다. 이 때, 전이금속은 Co 자리에 도핑될 수 있다. 상기 전이금속은 구리(Cu), 철(Fe), 망간(Mn) 또는 니켈(Ni)일 수 있다.

[0034] 도 2를 함께 참조하면, 상기 $M_xCa_{3-x}Co_2O_{6-\delta}$ 조성을 갖는 활물질은, 육방정계 페로브스카이트 결정 구조로 구체적으로 팔면체의 CoO_6 가 면을 공유하며 $Co_2O_6^{6-}$ 기둥을 형성하며, $Co_2O_6^{6-}$ 기둥들 사이에 M^+ 및 Ca^{2+} 가 위치해 있는 구조를 갖는다.

[0035] 이와 같은 구조 구체적으로 육방정계 페로브스카이트 결정구조는 열팽창계수가 Co를 포함하는 입방정계 페로브스카이트 결정구조를 갖는 활물질 대비 낮아, 약 1050℃까지도 안정하게 유지될 수 있다. 또한, $Co_2O_6^{6-}$ 기둥을 통해 산소이온과 전자가 이동될 수 있어, 상기 활물질은 혼합 이온-전자 전도체(MIEC, mixed ion-electron conductors)의 역할을 할 수 있다. 특히, M^+ 가 Ca^{2+} 를 치환하면서 도핑되는 경우 발생하는 산소공공은 전기전도도를 더욱 향상시킬 수 있다. 또한, M^+ 가 Ca^{2+} 대비 이온반지름이 큰 경우, 격자간격이 증가되면서 이온 전도도가 증가할 수 있다. 이에 따라, ASR(Area Specic Resistance)가 낮아질 수 있다.

[0036] 상기 활물질은 다음 화학식으로 나타낼 수 있다.

[0037] [화학식 2]

[0038] $M_xCa_{3-x}Co^{4+}_{2-y_1-y_2}Co^{3+}_{y_1}Co^{2+}_{y_2}O_{6-\delta}$ ($0 \leq \delta < 1$)

[0039] 상기 화학식에서, M은 Li, Na, 또는 K이고, x는 0.075 내지 0.3이고, y1은 1.7 내지 2이고, y2는 0 내지 2이다.

[0040] 상기 화학식에서 볼 수 있는 바와 같이, 2^+ , 3^+ , 4^+ 의 다중 원자가수를 갖는 코발트는 산소 환원 및 산화 반응에서 촉매역할을 할 수 있다. 특히, Co 이온의 산화수가 증가하는 것은 전자 공공이 증가한다는 의미로 프로톤 전도성이 더 증가한다는 것을 의미한다.

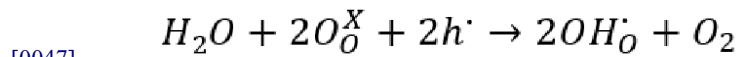
[0042] 이러한 활물질은 하기 반응식 1 또는 반응식 2에 의해 전자 전도도 및 프로톤 전도도가 동시에 향상될 수 있다.

[0043] [반응식 1]



[0045] 상기 반응식 1에서, M은 상기 화학식에서와 같고, M'_{Ca} 는 Ca^{2+} 자리에 치환된 M^+ 이고, $h^{\cdot}$ 은 전자 공공을 의미한다.

[0046] [반응식 2]



[0048] 상기 반응식 2에서, O_O^x 는 격자에 위치한 산소이고, $h^{\cdot}$ 은 전자 공공을 의미하고, $OH_O^{\cdot}$ 는 산소자리에 위치한 수산화기이다.

[0049] 상기 반응식 1은 Ca^{2+} 를 대신하여 Li^+ , Na^+ , K^+ 가 도핑되었을 때, 전기적 중성을 맞추기 위하여 전자 공공이 생성되는 것을 의미한다. 이렇게 생성된 전자 공공은 반응식 2에 따라서 수산화기를 생성하는 반응에 참여하게 되며, 이는 프로톤 전도성을 증가시킬 수 있다.

[0051] 다시 도 1을 참조하면, 상기 연료극(10)은 이온전도체와 촉매 금속을 포함할 수 있다. 상기 연료극(10)에서 산화되는 연료의 종류는 상기 전지의 종류에 따라 달라질 수 있으며, 상기 촉매 금속은 산화물 형태일 수 있다.

[0052] 상기 전기화학 소자가 프로톤 전도성 세라믹 전지(PCC)일 경우, 상기 연료극(10)은 프로톤 전도성 산화물과 촉매 금속을 구비할 수 있다. 상기 프로톤 전도성 산화물은, 예를 들어, BZY(yttrium-doped barium zirconate), BCY(yttrium-doped barium cerate), BZCY(yttrium-doped barium-zirconate-cerate) 또는 BCZYYb(Yttrium- and ytterbium-doped barium-cerate-zirconate), 일 예로, BCZYYb($BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$)일 수 있다. 상기 촉매 금속은, 니켈(Ni), 루테튬(Ru), 구리(Cu), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh) 및 백금(Pt)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 것일 수 있다. 일 예로서, 상기 연료극(10)은 $BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCZYYb) 및 NiO의 혼합물일 수 있다. 예컨대, 상기 연료극(10)은 약 100 μm 내지 500 μm , 구체적으로, 300 μm 내지 400 μm 두께일 수 있다.

[0053] 상기 전해질층(20)은 상기 연료전지의 종류에 따라 달라질 수 있다. 상기 전해질층(20)은 약 1 μm 내지 50 μm , 구체적으로, 약 5 μm 내지 10 μm 의 두께일 수 있으며, 기공이 거의 없는 치밀한 막의 형태일 수 있다.

[0054] 상기 전기화학 소자가 프로톤 전도성 세라믹 전지일 경우, 상기 전해질층(20)은 프로톤 전도성 고체산화물을 포함하여 높은 프로톤 전도성을 나타낼 수 있다. 일 예로서, 상기 프로톤 전도성 고체산화물은 예를 들어, BZY(yttrium-doped barium zirconate), BCY(yttrium-doped barium cerate), BZCY(yttrium-doped barium-zirconate-cerate) 또는 BCZYYb(Yttrium- and ytterbium-doped barium-cerate-zirconate), 일 예로, BCZYYb($BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$)일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

- [0055] 상기 공기극(30)은 상기 $M_xCa_{3-x}Co_2O_{6-\delta}$ ($0 \leq \delta < 1$) 조성의 활물질 및 이온전도성 산화물의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 이온전도성 산화물은 프로톤 전도성 산화물일 수 있다. 상기 프로톤 전도성 산화물은 예를 들어, BZY(yttrium-doped barium zirconate), BCY(yttrium-doped barium cerate), BZCY(yttrium-doped barium-zirconate-cerate) 또는 BCZYYb(Yttrium- and ytterbium-doped barium-cerate-zirconate), 일 예로, BCZYYb($BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$)일 수 있다. 상기 공기극(30)은 $1\mu m$ 내지 $50\mu m$, 구체적으로, $10\mu m$ 내지 $30\mu m$ 의 두께를 가질 수 있다.
- [0056] 상기 공기극(30)은 연료전지와 전해전지에 대한 이원기능성을 가질 수 있다. 이러한, 공기극 활물질은 육방정계 페로브스카이트 결정 구조를 가지고, 알칼리 금속 이온이 도핑됨에 따라 산소 이온, 전자를 비롯한 수소 이온의 전도가 크게 향상될 수 있다.
- [0058] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학 소자, 일 예로서, 프로톤 전도성 세라믹 연료전지를 제조하는 방법으로는, 연료극(10)이 준비될 수 있다. 일 예로서, 상기 연료극(10)은 연료극 지지체 상에 연료극 기능층을 형성한 것일 수 있다. 상기 연료극 지지체는 테이프 캐스팅(tape casting) 또는 프레스싱(pressing) 등의 방법을 사용하여 형성될 수 있다. 상기 연료극 기능층은 상기 연료극 지지체 상에 드랍 코팅(drop coating) 또는 딥 코팅(deep coating) 등의 방법을 사용하여 증착될 수 있다. 일 예로서, 상기 연료극 지지체는 BCZYYb($BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$) 및 NiO의 혼합물을 프레스싱하여 형성될 수 있다. 상기 연료극 기능층은 상기 연료극 지지체 상에 BCZYYb($BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$) 및 NiO의 혼합물을 드랍 코팅하여 $10\mu m$ 내지 $30\mu m$ 두께의 박막으로 형성될 수 있다.
- [0059] 상기 전해질층(20)은 상기 BCZYYb($BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$)를 일 예로, $1500^\circ C$ 내지 $1600^\circ C$ 에서 5 내지 10시간 동안 소결하여 구조를 보다 치밀화시킨 후, 상기 연료극(10), 구체적으로, 연료극 기능층 상에 $10\mu m$ 내지 $20\mu m$ 두께의 박막 형태로 형성될 수 있다.
- [0060] 상기 공기극(30)은 $M_xCa_{3-x}Co_2O_{6-\delta}$ ($0 \leq \delta < 1$) 조성의 활물질을 제조하는 단계 및 상기 활물질 및 이온 전도성 산화물의 혼합물을 상기 전해질층(20) 상에 스크린 프린팅하여 $10\mu m$ 내지 $30\mu m$ 두께의 박막으로 형성될 수 있다.
- [0061] 상기 활물질은 상기 조성에 맞는 몰비의 Ca 전구체, Co 전구체, 및 알칼리 금속(M) 전구체를 글리신(glycine)과 함께 용매에 혼합한 후 1차 열처리하여 검은 재를 얻은 후, 상기 검은 재를 2차 열처리하여 하소하여 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 Ca 전구체, Co 전구체, 및 알칼리 금속(M) 전구체는 각각의 금속의 질산염일 수 있다. 상기 1차 열처리는 $200^\circ C$ 내지 $300^\circ C$ 에서 수행될 수 있다. 상기 2차 열처리는 $800^\circ C$ 내지 $950^\circ C$ 에서 일 예로, 10 내지 30시간동안 수행될 수 있다. 상기 용매는 물일 수 있다. 얻어진 활물질을 불밀을 통해 분쇄하여 입자 크기를 줄일 수 있다. 분쇄된 입자는 수십 내지 수백 nm의 직경 일 예로서, 50 내지 300nm의 직경, 구체적으로 100 내지 200 nm의 평균직경을 가질 수 있다.
- [0062] 상기 공기극(30) 내 이온 전도성 산화물은 프로톤 전도성 산화물 일 예로, BCZYYb($BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$)일 수 있고, 상기 $M_xCa_{3-x}Co_2O_{6-\delta}$ ($0 \leq \delta < 1$) 조성의 활물질과 프로톤 전도성 산화물을 일 예로, 6:4의 비율로 유기 용매 내에 혼합한 후, 상기 전해질층 상에 스크린 프린팅한 후, $900^\circ C$ 에서 2시간동안 소결하여 공기극(40)을 형성할 수 있다.
- [0063] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실험예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.
- [0065] <활물질 제조예들 A1 내지 A5: 공기극 활물질 제조(MCC0326)>
- [0066] $Ca(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$, 및 MNO_3 (M은 Li, Na, 또는 K)을 준비한 다음, 이들을 하기 표 1에 나타난 성분비에 맞추어 순수한 물에 글리신(glycine)과 함께 넣고 $280^\circ C$ 로 가열하여 검은재를 얻은 후, 검은재를 $800^\circ C$ 에서 10시간 하소, $900^\circ C$ 에서 2차 하소하였다. 그 결과, 하기 표 1에 나타난 활물질들을 제조하였다.

표 1

[0068]

	몰비			얻어진 활물질	Ca 자리에서 M의 함량
	MNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	Co(NO ₃) ₂		
제조예 A1	M=Li, 0.15	2.85	2	Li _{0.15} Ca _{2.85} Co ₂ O _{6-δ}	5 mol%
제조예 A2	M=Na, 0.15	2.85	2	Na _{0.15} Ca _{2.85} Co ₂ O _{6-δ}	5 mol%
제조예 A3	M=K, 0.075	2.925	2	K _{0.075} Ca _{2.925} Co ₂ O _{6-δ}	2.5 mol%
제조예 A4	M=K, 0.15	2.85	2	K _{0.15} Ca _{2.85} Co ₂ O _{6-δ}	5 mol%
제조예 A5	M=K, 0.3	2.7	2	K _{0.3} Ca _{2.7} Co ₂ O _{6-δ}	10 mol%

[0069]

<활물질 비교예: 공기극 활물질 제조(CC0326)>

[0070]

MNO₃ (M은 Li, Na, 또는 K)을 사용하지 않고 Ca(NO₃)₂와 Co(NO₃)₂를 3:2의 몰비로 사용한 것을 제외하고는 활물질 제조예 A1과 동일한 방법을 사용하여 활물질 Ca₃Co₂O_{6-δ}를 제조하였다.

[0072]

도 3은 활물질 제조예들 A1, A2, A4, 및 활물질 비교예에 따른 활물질들의 엑스선 회절(X-ray Diffraction, XRD) 그래프이다. 도 4는 활물질 제조예들 A1, A2, A4, 및 활물질 비교예에 따른 활물질들의 ASR (Area Specific Resistance)을 나타낸 그래프이다.

[0073]

도 3을 참조하면, 알칼리 금속 Li, Na, K를 5 mol%씩 Ca 자리에 도핑한 활물질 제조예들 A1, A2, 및 A4에 따른 활물질들은 모두 단일상을 보였다. Li⁺, Na⁺, K⁺, 및 Ca²⁺의 이온반지름들은 각각 0.76, 1, 1.02, 및 1 Å로, 브래그 법칙($n\lambda = 2d\sin\theta$)에 따라, Ca²⁺보다 작은 Li⁺를 도핑한 MCC0326(M=Li)은 XRD 픽이 CC0326 대비 오른쪽으로, Ca²⁺와 비슷한 크기의 Na⁺를 도핑한 MCC0326(M=Na)은 XRD 픽이 CC0326과 비슷하며, Ca²⁺보다 큰 K⁺를 도핑한 MCC0326(M=K)은 XRD 픽이 CC0326 대비 왼쪽으로 이동한 것을 확인할 수 있다.

[0074]

도 4를 참조하면, CC0326과 알칼리 금속이 도핑된 MCC0326(M=alkali, Li, K, Na)을 비교했을 때, 알칼리 금속이 도핑된 MCC0326이 CC0326보다 낮은 ASR을 보였다. 이는 Ca 자리에 알칼리 금속이 도핑됨에 따라 생성된 산소 공공 및 홀 때문인 것으로 추측되었다. 또한 알칼리 금속이 도핑된 MCC0326(M=alkali, Li, K, Na)중에서 K를 도핑한 MCC0326(M=K)이 가장 낮은 ASR을 보였다. 이는 K를 도핑했을 때, XRD의 결과를 통해 알 수 있듯이 격자가 팽창하여 격자 내부의 이온들이 쉽게 이동할 수 있기 때문으로 추정되었다.

[0076]

도 5는 활물질 제조예들 A3, A4, A5, 및 활물질 비교예에 따른 활물질들의 XRD 그래프이다. 도 6은 활물질 제조예들 A3, A4, A5, 및 활물질 비교예에 따른 활물질들의 ASR을 나타낸 그래프이다.

[0077]

도 5를 참조하면, K를 2.5 mol%와 5 mol% 도핑한 경우인 활물질 제조예들 A3 및 A4에 따른 활물질들은 이차상 없이 합성된 것을 알 수 있다. 그러나, K를 10 mol% 도핑한 경우인 활물질 제조예 A5에 따른 활물질은 CaO의 불순물이 생성되는 것이 확인되었다.

[0078]

도 6을 참조하면, K를 5 mol% 도핑하였을 때의 활물질이 500 내지 800 °C에서 가장 낮은 ASR을 보였다.

[0080]

도 7은 활물질 제조예 A4와 활물질 비교예에 따른 활물질들, BSCF (Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}), 및 LSCF (La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ})의 ASR을 나타낸 그래프이다.

[0081]

도 7을 참조하면, 도핑하지 않은 CC0326(비교예)의 ASR은 LSCF보다 낮았으나 BSCF보다는 높았으며, K를 5 mol% 도핑한 KCC0326(활물질 제조예 A4)은 가장 낮은 ASR을 보였다. 구체적으로, KCC0326(활물질 제조예 A4)은 600 °C에서 0.74 Ω·cm², CC0326(비교예)은 2.36 Ω·cm², BSCF는 2.01 Ω·cm², LSCF는 5.58 Ω·cm²의 ASR을 보였다.

- [0083] 도 8은 활물질 제조에 A4에 따른 활물질의 in-situ XRD 그래프이다.
- [0084] 도 8을 참조하면, 활물질 제조에 A4에 따른 활물질 K가 5 mol% 도핑된KCC0326에 대해 100 °C 간격으로 상온부터 800 °C까지의 XRD 피크를 분석한 결과, 모든 온도에서 변함없이 단일상을 보여 연료전지 작동온도에서 안정적임을 확인하였다.
- [0086] 도 9는 활물질 제조에 A4에 따른 활물질, 활물질 제조에 A4에 따른 활물질과 BCZYb와의 혼합물, 및 BCZYb의 XRD 그래프이다. BCZYb는 $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 이고, 활물질 제조에 A4에 따른 활물질과 BCZYb와의 혼합물은 BCZYb와 활물질 제조에 A4에 따른 활물질 KCC0326을 1:1 wt%로 섞어 900 °C 5시간 열처리한 것이다. XRD는 상온에서 측정하였다.
- [0087] 도 9를 참조하면, 활물질 제조에 A4에 따른 활물질과 BCZYb와의 혼합물은 활물질 제조에 A4에 따른 활물질인 KCC0326에 해당하는 피크들과 BCZYb에 해당하는 피크들을 모두 나타내며, 이차상 또한 생성되지 않았음을 확인하였다. 이를 통하여 활물질 제조에 A4에 따른 활물질은 전해질인 BCZYb와 반응성이 없으며, 프로톤세라믹전지의 공기극 활물질로서의 안정성을 가질 수 있음을 알 수 있다.
- [0089] 도 10은 활물질 제조에 A4와 활물질 비교예에 따른 활물질들에 대한 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 그래프이다.
- [0090] 도 10을 참고하면, 활물질 비교예에 따른 활물질(CC0326) 대비 K를 5 mol% 도핑한 KCC0326(활물질 제조에 A4) 내의 Co들 중 50원자% 이상이 4+의 산화가를 가짐을 알 수 있다. 이 경우 프로톤 전도성이 증가하여 공기극 특성이 개선될 것을 예상할 수 있다.
- [0092] 도 11은 하기 반쪽전지 제조예에 따른 반쪽전지(a)와 하기 완전전지 제조예에 따른 완전전지(b)를 개략적으로 나타낸다.
- [0093] 도 11을 참조하면, 반쪽전지(a)는 하기 반쪽전지 제조예들에 기술된 바와 같이 전해질층(20')의 양측에 배치된 공기극들(30a, 30b)을 구비할 수 있다.
- [0094] 완전전지(b)는 하기 완전전지 제조예들에 기술된 바와 같이, 연료극 지지체(10a)와 연료극 기능층(10b)을 구비하는 연료극(10'') 상에 차례로 배치된 전해질층(20'')과 공기극(30'')을 구비할 수 있다.
- [0096] <반전지 제조예>
- [0097] $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZYb) 2g을 기계적으로 가압한 후 1550°C에서 10시간 동안 소결하여 치밀한 구조의 버튼(button) 형태의 전해질층을 얻었다. 상기 활물질 제조에 A4의 활물질($\text{K}_{0.15}\text{Ca}_{2.85}\text{Co}_2\text{O}_6$)과 용매와 바인더의 혼합물인 ESL(Electroscience Laboratories)사의 441 제품을 사용하여 잉크 제작 후 이 잉크를 스크린 프린팅법을 사용하여 30 μm 의 두께로 상기 전해질층의 양쪽면 상에 도포한 후, 1000°C에서 3시간 동안 소결을 진행하여 공기극/ 전해질층/ 공기극 구조의 반전지를 얻었다.
- [0099] <완전전지 제조예>
- [0100] 65 중량부의 NiO, 35 중량부의 BCZYb($\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$), 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 테일 캐스팅하여 직경 25 mm, 두께 400 μm 의 버튼(button) 형태의 지지체를 형성하였다. 상기 지지체를 900 °C에서 2시간동안 가소결하였다. 상기 가소결된 지지체의 상부면 상에 상기 연료극 슬러리를 드랍 코팅법을 사용하여 2회 코팅한 후, 400 °C에서

2시간 동안 소결하여 연료극 기능층(두께: $10\mu\text{m}$)을 형성하였다. 이어서 상기 연료극 기능층의 상에 BCZYYb($\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-6}$), 바인더인 PVB(Polyvinyl Butyral) 및 용매인 에탄올(99.9%)을 포함하는 전해질 슬러리를 드랍 코팅법을 사용하여 3회 코팅한 후, 1450°C 에서 4시간 동안 소결하여 전해질층(두께: $13.7\mu\text{m}$)/연료극 기능층/지지체 구조를 얻었다. 이 후, 상기 활물질 제조예 A4의 활물질($\text{K}_{0.15}\text{Ca}_{2.85}\text{Co}_2\text{O}_6$)과 용매와 바인더의 혼합물인 ESL(Electroscience Laboratories)社의 441 제품을 사용하여 잉크 제작 후 이 잉크를 상기 전해질층 상에 직경 6 mm 의 원 모양으로 도포하였다. 이후, 1000°C 에서 3시간 동안 소결을 진행하여 공기극(두께: $40\mu\text{m}$)/ 전해질층/ 연료극 기능층/ 지지체 구조의 완전전지(반응면적 : 0.2827 cm^2)를 얻었다.

[0102] 도 12 및 도 13은 각각 완전전지 제조예에 따른 반전지의 I-V-P 커브와 임피던스 그래프이다. 이를 위해, 완전전지는 알루미늄 반응기에 위치시키고, 연료극과 공기극 사이 각각에 주입되는 기체 누수 방지를 위해 세라믹 본드를 실링제로 사용하였다. 또한 해당 반응기를 고온용 전기로에 위치시켜 500 내지 800°C 범위에서 온도를 낮춰가면서 전류-전압특성, 전력밀도, 및 임피던스를 Potentiostat/Galvanostat 장비(Biologic社, SP-240)를 이용하여 측정하였다.

[0103] 도 12를 참조하면, 연료전지 모드에서는 3%의 가습 수소와 건조한 공기를 각각 연료극과 공기극에 주입하여 $500\text{--}700^\circ\text{C}$ 에서 I-V-P 커브를 측정한 결과, OCV는 $500\text{--}700^\circ\text{C}$ 에서 $1.01\text{--}1.12\text{ V}$ 를 나타내었다. 이는 전해질이 치밀하게 형성되었음을 의미한다. 또한 각 온도별로 $0.16, 0.36, 0.68, 1.08, 1.48\text{ W/cm}^2$ 로 높은 성능을 보였다.

[0104] 한편, 전해전지 모드에서는 공기: H_2O =80:20 (vol:vol)으로 사용하였으며, 수소는 연료전지와 마찬가지로 3% 가습 수소를 사용하였다. $500\text{--}700^\circ\text{C}$, 1.6V 에서 각각 $-0.48, -0.69, -1.28, -2.32, -5.67\text{ A/cm}^2$ 으로 우수한 성능을 보였다.

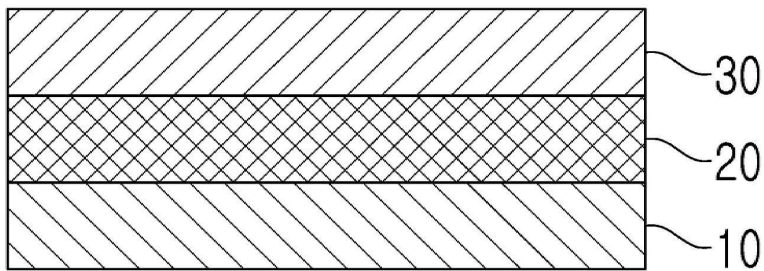
[0105] 도 13을 참조하면, OCV 상태에서 임피던스 분석결과에서, $500\text{--}700^\circ\text{C}$ 에서 음 저항은 $0.09\text{--}0.32\ \Omega \cdot \text{cm}^2$, 분극저항은 $0.06\text{--}3.36\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 으로 낮은 값을 보였다. 이러한 결과를 토대로 K가 5 mol% 도핑된 KCC0326이 공기극으로서 중·저온에서 사용되는 프로톤세라믹전지에 적합함을 알 수 있다.

[0107] 도 14는 550°C 에서 물 분압(3.1-24.8 vol%)에 따른 ASR의 변화를 나타낸 그래프이다. ASR은 건조 공기에서는 $3.85\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 였지만 물 분압을 24.8 vol%로 증가했을 때, $3.72\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 감소하였다. 이는 KCC0326이 프로톤전도성을 갖는 것을 의미한다. 도 15는 물 분압에 따른 ASR 측정을 기반으로 Distribution of Relaxation Time (DRT) 분석을 한 그래프이다. DRT 그래프에서 진동수를 고진동수 영역 ($>10^4\text{ Hz}$), 중진동수 영역($10\text{--}10^4\text{ Hz}$), 저진동수 영역($10^{-2}\text{--}10\text{ Hz}$)으로 나눌 수 있으며, 각각 삼상계면에서의 이온전달반응, 표면에서의 증기 및 산소이온의 흡착반응 또는 공기극에서의 이온전달반응, 물과 산소와 같은 기체 확산반응에 관한 저항을 나타낸다. 도 15에 경우에는 물 분압이 증가할수록 모든 진동수 영역에서 저항이 감소한 것을 확인할 수 있다. 이는 공기극 반응이 물 분압에 크게 연관되어 있으며, 물이 반응에 참여한다는 것을 의미한다.

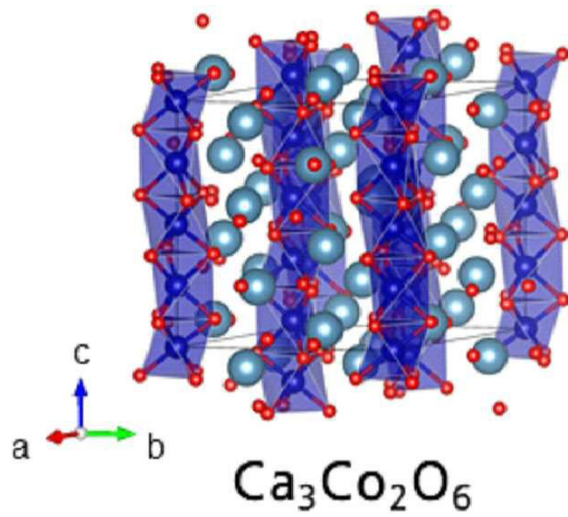
[0108] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시 예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

도면

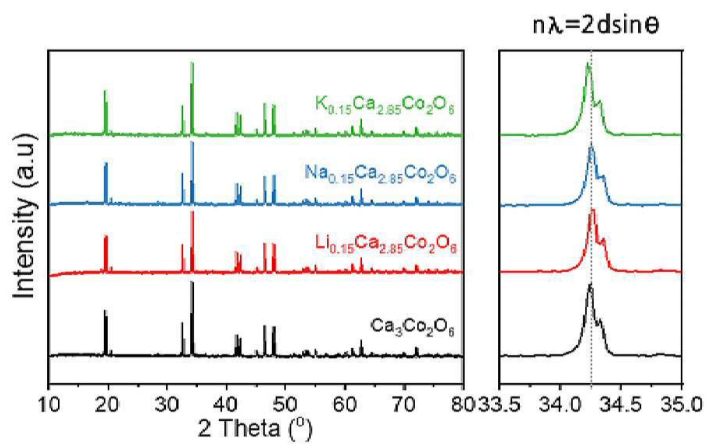
도면1



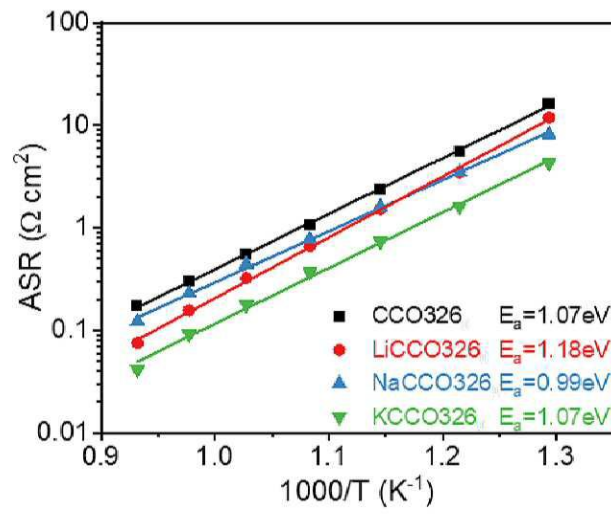
도면2



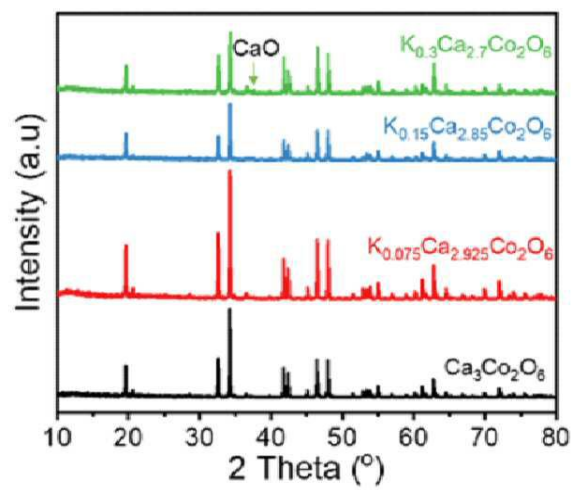
도면3



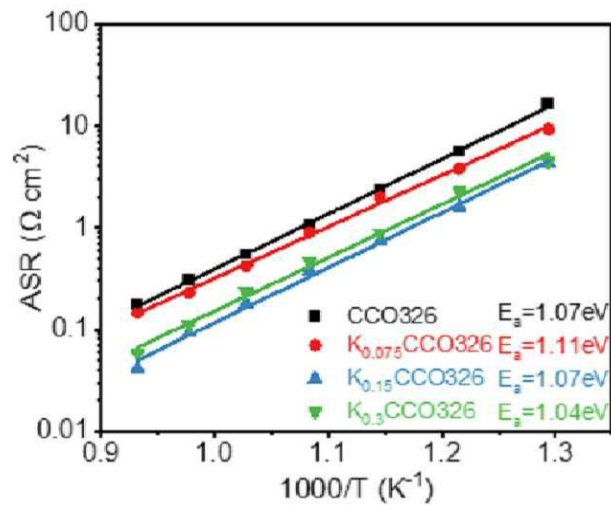
도면4



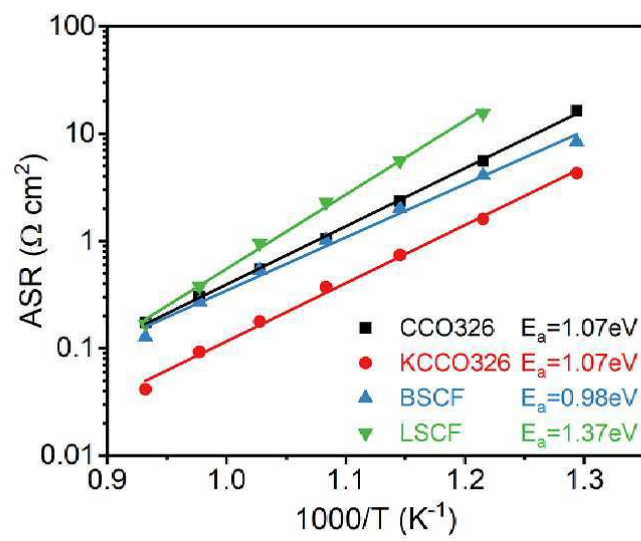
도면5



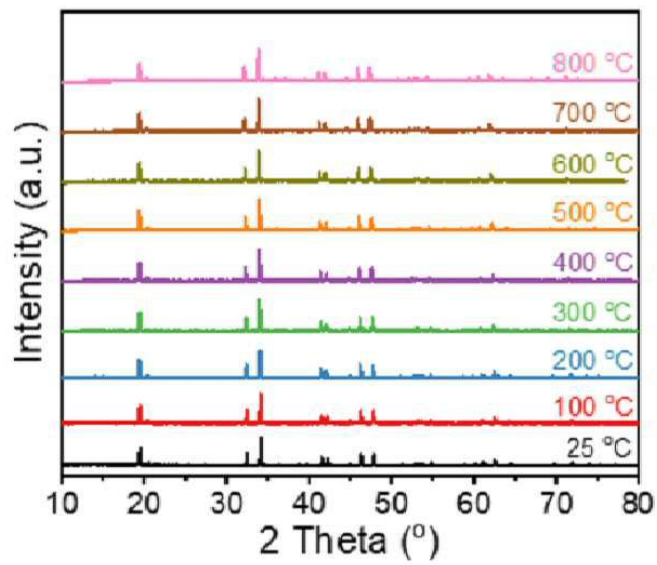
도면6



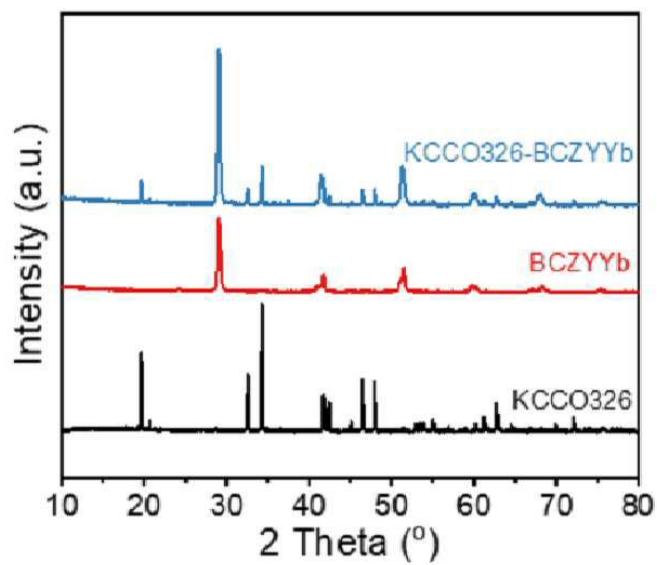
도면7



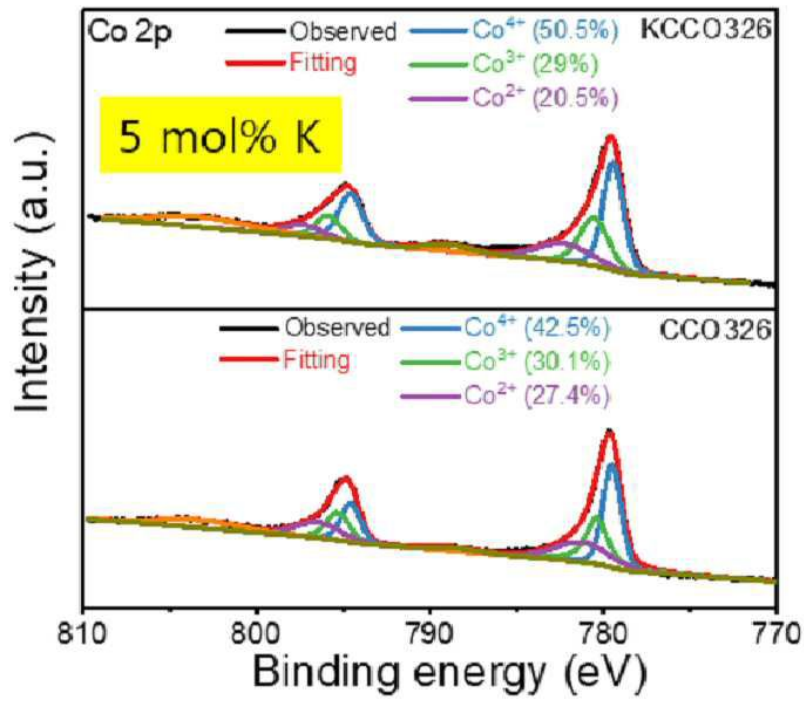
도면8



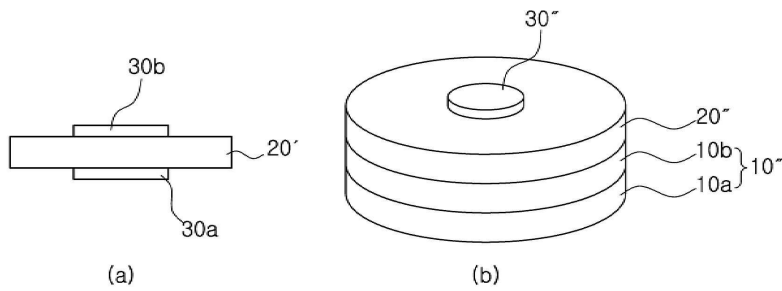
도면9



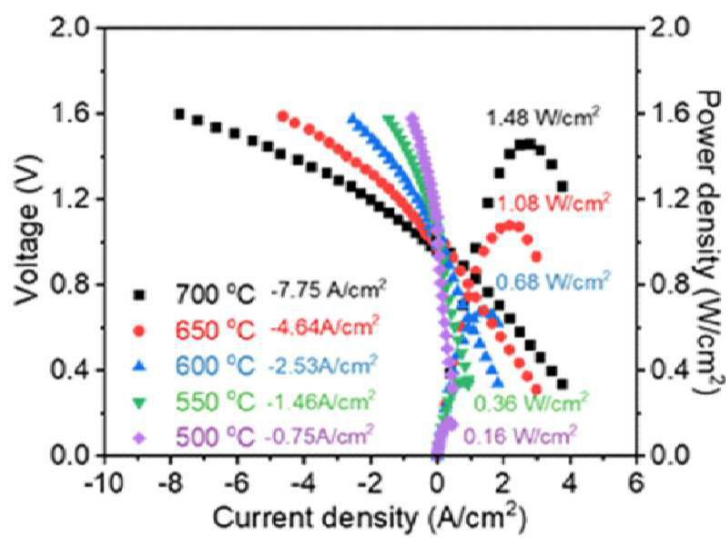
도면10



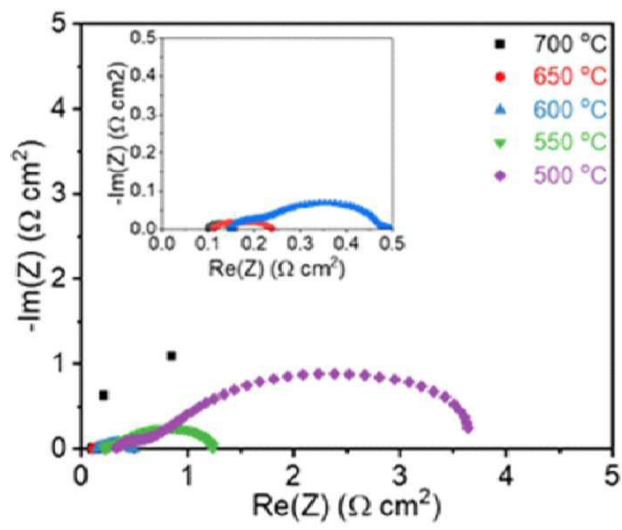
도면11



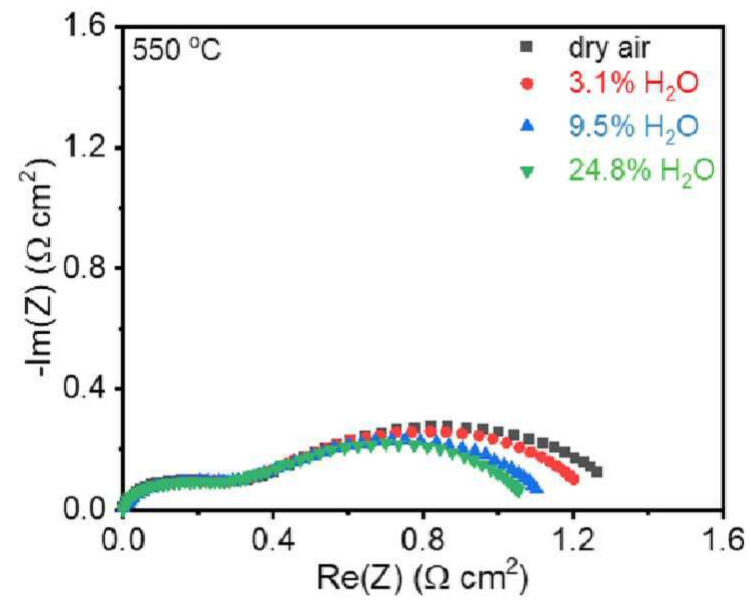
도면12



도면13



도면14



도면15

