



등록특허 10-2801677



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년04월25일
(11) 등록번호 10-2801677
(24) 등록일자 2025년04월23일

(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 4/8621 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-0054449
(22) 출원일자 2024년04월24일
심사청구일자 2024년04월24일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020220100743 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
국립한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
김정현
세종특별자치시 새롬북로 13, 413동 1902호(새롬동, 새뜸마을4단지)
임지민
대전광역시 유성구 학하서로121번길 142, 302호(덕명동)
(74) 대리인
특허법인오암

전체 청구항 수 : 총 5 항

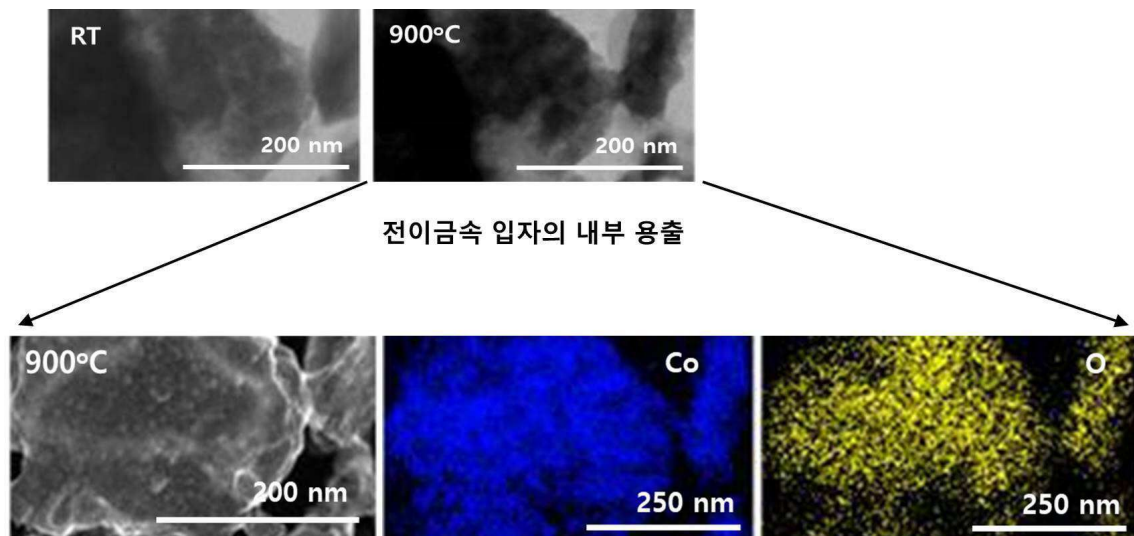
심사관 : 정영훈

(54) 발명의 명칭 비화학량론 조성의 페로브스카이트 산화물을 포함하는 고체산화물 연료전지용 공기극 소재와 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 고체산화물 연료전지

(57) 요약

본 발명은 비화학량론 조성의 페로브스카이트 산화물; 및 상기 페로브스카이트 산화물의 내부에 용출되어 형성된 전이금속(B) 입자;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 고체산화물 연료전지용 공기극 소재와 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 고체산화물 연료전지용 공기극에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 2004/8689 (2013.01)

H01M 2008/1293 (2013.01)

Y02E 60/50 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711191308
과제번호	2019R1A2C1087534
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	신개념 전기전도도 측정 기술을 적용한 다공성 고체산화물 연료전지 공기극의 전기
전도도 특성 규명	
과제수행기관명	국립한밭대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2050000606
과제번호	00394769
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지인력양성사업(에텍)
연구과제명	충청권 분산에너지 대응 에너지기술공유대학
과제수행기관명	국립한밭대학교
연구기간	2024.05.01 ~ 2024.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 2를 만족하는 비화학량론 조성의 페로브스카이트 산화물; 및

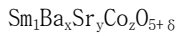
상기 페로브스카이트 산화물의 내부에 용출되어 형성된 Co 입자;

를 포함하는 것을 특징으로 하며,

상기 Co 입자의 용출은 열처리를 통해 이루어지고,

상기 열처리는 공기 분위기 하의 100 내지 900℃의 온도에서 수행되는 것인, 고체산화물 연료전지용 공기극 소재.

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서,

x는 $0.1 < x \leq 0.5$ 를 만족하는 실수이고, y는 $0.1 < y \leq 0.5$ 를 만족하는 실수이며, z는 $1.5 < z < 2$ 또는 $2 < z < 2.5$ 를 만족하는 실수이되, $x=0.5$, $y=0.5$ 및 $z=2$ 를 동시에 만족하지는 않으며;

δ 는 $0 < \delta \leq 0.5$ 를 만족하는 실수이다.)

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

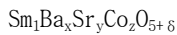
제 1항에 있어서,

상기 Co 입자의 평균 크기는 1 내지 50 nm인, 고체산화물 연료전지용 공기극 소재.

청구항 10

제1항 또는 제9항의 고체산화물 연료전지용 공기극 소재를 제조하기 위한 방법으로,
 하기 화학식 2를 만족하는 비화학량론 조성의 페로브스카이트 산화물을 제조하는 단계; 및
 상기 페로브스카이트 산화물의 내부에 Co 입자를 용출 시키는 단계;
 를 포함하는 것을 특징으로 하며,
 상기 Co 입자의 용출은 열처리를 통해 이루어지고,
 상기 열처리는 공기 분위기 하의 100 내지 900℃의 온도에서 수행되는 것인, 고체산화물 연료전지용 공기극 소재의 제조 방법.

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서,

x는 $0.1 < x \leq 0.5$ 를 만족하는 실수이고, y는 $0.1 < x \leq 0.5$ 를 만족하는 실수이며, z는 $1.5 < x < 2$ 또는 $2 < x < 2.5$ 를 만족하는 실수이되, x=0.5, y=0.5 및 z=2를 동시에 만족하지는 않으며;

δ 는 $0 < \delta \leq 0.5$ 를 만족하는 실수이다.)

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

제1항 또는 제9항의 고체산화물 연료전지용 공기극 소재를 포함하는 고체산화물 연료전지용 공기극.

청구항 15

제 14항의 고체산화물 연료전지용 공기극;
 상기 공기극을 마주보고 배치되는 연료극; 및
 상기 공기극과 연료극 사이에 배치되는 전해질;
 을 포함하는 고체산화물 연료전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비화학량론 조성의 페로브스카이트 산화물을 포함하는 고체산화물 연료전지용 공기극 소재와 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 고체산화물 연료전지에 관한 것이다.

배경 기술

[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 비화학량론 조성 기반의 페로브스카이트 산화물을 이용하여 우수한 공기극 특성을 가지는 고체산화물 연료전지용 공기극 소재와 이의 제조 방법 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 비화학량론 조성의 페로브스카이트 산화물; 및 상기 페로브스카이트 산화물의 내부에 용출되어 형성된 전이금속(B) 입자;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 고체산화물 연료전지용 공기극 소재에 관한 것이다.

[0010] [화학식 1]

[0011] $La_1A'_xA''_yB_zO_{5+\delta}$

[0012] (상기 화학식 1에서,

[0013] La는 란타늄 원소이며, A' 과 A'' 은 서로 다른 알칼리토금속 원소이고, B는 전이금속 원소이며;

[0014] x는 $0.1 < x < 0.9$ 를 만족하는 실수이고, y는 $0.1 < x < 0.9$ 를 만족하는 실수이며, z는 $1.5 < x < 2.5$ 를 만족하는 실수이되, $x=0.5$, $y=0.5$ 및 $z=2$ 를 동시에 만족하지는 않으며;

[0015] δ 는 $0 < \delta \leq 0.5$ 를 만족하는 실수이다.)

[0016] 상기 일 양태에 있어, 상기 La는 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 루테튬(Lu)일 수 있으며, 바람직하게는 사마륨(Sm)일 수 있다.

[0017] 상기 일 양태에 있어, 상기 A' 및 A'' 는 서로 독립적으로 바륨(Ba), 스트론튬(Sr), 칼슘(Ca) 또는 마그네슘(Mg)일 수 있으며, 바람직하게 상기 A' 는 바륨(Ba)이고, 상기 A'' 는 스트론튬(Sr)일 수 있다.

[0018] 상기 일 양태에 있어, 상기 B는 코발트(Co), 플래티늄(Pt), 아연(Zn), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe) 또는 니켈(Ni)일 수 있으며, 바람직하게는 코발트(Co)일 수 있다.

[0019] 보다 바람직하게, 상기 일 양태에 있어, 상기 비화학량론 조성의 페로브스카이트 산화물은 하기 화학식 2를 만족하는 것일 수 있다.

- [0020] [화학식 2]
- [0021] $\text{Sm}_1\text{Ba}_x\text{Sr}_y\text{Co}_z\text{O}_{5+\delta}$
- [0022] (상기 화학식 2에서,
- [0023] x 는 $0.1 < x \leq 0.5$ 를 만족하는 실수이고, y 는 $0.1 < x \leq 0.5$ 를 만족하는 실수이며, z 는 $1.5 < x < 2.5$ 를 만족하는 실수이되, $x=0.5$, $y=0.5$ 및 $z=2$ 를 동시에 만족하지는 않으며;
- [0024] δ 는 $0 < \delta \leq 0.5$ 를 만족하는 실수이다.)
- [0025] 상기 일 양태에 있어, 상기 전이금속(B) 입자의 평균 크기는 1 내지 50 nm일 수 있다.
- [0026] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 전술한 고체산화물 연료전지용 공기극 소재를 제조하기 위한 방법에 관한 것으로, 하기 화학식 1을 만족하는 비화학량론 조성의 페로브스카이트 산화물을 제조하는 단계; 및 상기 페로브스카이트 산화물의 내부에 전이금속(B) 입자를 용출 시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 고체산화물 연료전지용 공기극 소재의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0027] [화학식 1]
- [0028] $\text{La}_1\text{A}'_x\text{A}''_y\text{B}_z\text{O}_{5+\delta}$
- [0029] (상기 화학식 1에서,
- [0030] La는 란타늄 원소이며, A' 과 A'' 은 서로 다른 알칼리토금속 원소이고, B는 전이금속 원소이며;
- [0031] x 는 $0.1 < x < 0.9$ 를 만족하는 실수이고, y 는 $0.1 < x < 0.9$ 를 만족하는 실수이며, z 는 $1.5 < x < 2.5$ 를 만족하는 실수이되, $x=0.5$, $y=0.5$ 및 $z=2$ 를 동시에 만족하지는 않으며;
- [0032] δ 는 $0 < \delta \leq 0.5$ 를 만족하는 실수이다.)
- [0033] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 전이금속(B) 입자의 용출은 열처리를 통해 이루어지는 것일 수 있으며, 구체적인 일 예시로 상기 열처리는 100 내지 900℃의 온도에서 수행될 수 있으며, 공기 분위기 하에서 수행될 수 있다.
- [0034] 또한, 본 발명의 또 다른 일 양태는 전술한 고체산화물 연료전지용 공기극 소재를 포함하는 고체산화물 연료전지용 공기극에 관한 것이다.
- [0035] 또한, 본 발명의 또 다른 일 양태는 상기 고체산화물 연료전지용 공기극; 상기 공기극을 마주보고 배치되는 연료극; 및 상기 공기극과 연료극 사이에 배치되는 전해질;을 포함하는 고체산화물 연료전지에 관한 것이다.

발명의 효과

- [0036] 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 공기극 소재는 화학식 1을 만족하는 비화학량론 조성 기반의 페로브스카이트 산화물을 열처리하여 그 내부에 전이금속(B) 입자를 용출 형성시켜 고체산화물 연료전지의 공기극에 적용 시 보다 높은 전기전도도 및 보다 낮은 면적비저항 등을 가져 더욱 우수한 전기적 특성 및 전기화학적 특성을 가지도록 할 수 있으며, 이를 통해 향상된 우수한 공기극 특성을 가지도록 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0037] 도 1은 본 발명의 일 예에 따라 열처리에 의해 페로브스카이트 산화물의 내부에 용출된 전이금속(B) 입자의 형성을 확인한 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM) 이미지 및 에너지 분산 분광(Energy Dispersive Spectromete, EDS) 이미지이다.
- 도 2는 본 발명의 일 예에 따른 고체산화물 연료전지의 연료극(anode)/전해질(electrolyte)/공기극(cathode) 구조를 간략하게 도시한 모식도이다.
- 도 3은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 열처리 온도 프로파일이다.
- 도 4는 비교예 1의 열처리에 따른 TEM 이미지로, 이차전자(Secondary Electron, SE) 이미지이다.
- 도 5는 비교예 1의 열처리에 따른 TEM 이미지로, 환형 명시야(Annular Bright Field, ABF) 이미지이다.

도 6은 TEM 측정 후 비교예 1의 EDS 이미지이다.

도 7은 실시예 1의 열처리에 따른 TEM 이미지로, SE 이미지이다.

도 8은 실시예 1의 열처리에 따른 TEM 이미지로, ABF 이미지이다.

도 9는 TEM 측정 후 실시예 1의 EDS 이미지이다.

도 10은 실시예 2의 열처리에 따른 TEM 이미지로, SE 이미지이다.

도 11은 실시예 2의 열처리에 따른 TEM 이미지로, ABF 이미지이다.

도 12는 TEM 측정 후 실시예 2의 EDS 이미지이다.

도 13은 실시예 3의 열처리에 따른 TEM 이미지로, SE 이미지이다.

도 14는 실시예 3의 열처리에 따른 TEM 이미지로, ABF 이미지이다.

도 15는 TEM 측정 후 실시예 3의 EDS 이미지이다.

도 16은 본 발명의 일 예에 따라 제조된 공기극의 온도에 따른 전기전도도(S/cm) 측정 결과이다.

도 17은 본 발명의 일 예에 따라 제조된 반쪽전지의 온도에 따른 면적비저항(ASR, $\Omega \text{ cm}^2$) 측정 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] 이하 본 발명에 따른 비화학량론 조성의 페로브스카이트 산화물을 포함하는 고체산화물 연료전지용 공기극 소재와 이의 제조 방법 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.
- [0039] 고체산화물 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.
- [0040] 도 2에 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.
- [0041] SOFC는 고온에서 구동하기 때문에 높은 효율을 나타낸다는 장점이 있지만, 각 구성 성분 간의 화학 반응, 열화, 입자 성장 등이 일어나 고온에서 장시간 구동 시 성능 감소 문제가 발생할 수 있다.
- [0042] 이에 본 발명자들은 보다 우수한 공기극 특성을 보이는 공기극 소재에 대해 거듭 연구한 끝에 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0043] 상세하게, 본 발명의 일 양태는 하기 화학식 1을 만족하는 비화학량론 조성의 페로브스카이트 산화물; 및 상기 페로브스카이트 산화물의 내부에 용출되어 형성된 전이금속(B) 입자;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 고체산화물 연료전지용 공기극 소재에 관한 것이다.
- [0044] [화학식 1]
- [0045] $\text{La}_1\text{A}'_x\text{A}''_y\text{B}_z\text{O}_{5+\delta}$
- [0046] (상기 화학식 1에서,
- [0047] La는 란타넘 원소이며, A'과 A''은 서로 다른 알칼리토금속 원소이고, B는 전이금속 원소이며;
- [0048] x는 $0.1 < x < 0.9$ 를 만족하는 실수이고, y는 $0.1 < y < 0.9$ 를 만족하는 실수이며, z는 $1.5 < z < 2.5$ 를 만족

하는 실수이되, $x=0.5$, $y=0.5$ 및 $z=2$ 를 동시에 만족하지는 않으며;

- [0049] δ 는 $0 < \delta \leq 0.5$ 를 만족하는 실수이다.)
- [0050] 이처럼, 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지용 공기극 소재는 상기 화학식 1을 만족하는 비화학량론 조성 기반의 페로브스카이트 산화물을 열처리하여 그 내부에 전이금속(B) 입자를 용출 형성시켜 고체산화물 연료전지의 공기극에 적용 시 보다 높은 전기전도도 및 보다 낮은 면적비저항 등을 가져 더욱 우수한 전기적 특성 및 전기화학적 특성을 가지도록 할 수 있으며, 이를 통해 향상된 공기극 특성을 가지도록 할 수 있다.
- [0051] 이하, 본 발명의 일 예에 따른 고체산화물 연료전지용 공기극 소재에 대하여 보다 상세히 설명한다.
- [0052] 먼저, 본 발명의 일 예에 따른 비화학량론 조성의 페로브스카이트 산화물은 상기 화학식 1을 만족하는 것일 수 있다. 이를 만족하는 비화학량론 조성의 페로브스카이트 산화물을 열처리할 시 도 1에 도시된 것과 같이 그 내부에 전이금속(B)이 용출되어 전이금속(B) 입자가 형성될 수 있다. 반면 비화학량론 조성이 아닌 화학량론 조성을 가지는 페로브스카이트 산화물을 열처리할 경우 상기와는 반대로 산화물의 표면에 전이금속(B)이 용출되어 입자를 형성할 수 있다.
- [0053] 보다 구체적인 일 예시로, 상기 화학식 1에 있어, 상기 La는 란타넘(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 루테튬(Lu)일 수 있으며, 보다 바람직하게는 사마륨(Sm)일 수 있다. 상기 A' 및 A''는 서로 독립적으로 바륨(Ba), 스트론튬(Sr), 칼슘(Ca) 또는 마그네슘(Mg)일 수 있으며, 보다 바람직하게는 상기 A'는 바륨(Ba)이고, 상기 A''는 스트론튬(Sr)일 수 있다. 상기 B는 코발트(Co), 플래티늄(Pt), 아연(Zn), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe) 또는 니켈(Ni)일 수 있으며, 보다 바람직하게는 코발트(Co)일 수 있다.
- [0054] 이때, 상기 화학식 1에서 δ 는 침입형 산소(interstitial oxygen)를 나타내는 것일 수 있으며, 이를 포함함으로써 산소 이온의 전도성이 향상될 수 있다. 구체적인 일 예로, δ 는 0 초과 0.5 이하의 값을 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 구체적인 결정 구조에 따라 δ 의 값이 정해질 수 있다.
- [0055] 보다 바람직한 일 예시로, 상기 비화학량론 조성의 페로브스카이트 산화물은 하기 화학식 2를 만족하는 것일 수 있다.
- [0056] [화학식 2]
- [0057] $\text{Sm}_1\text{Ba}_x\text{Sr}_y\text{Co}_z\text{O}_{5+\delta}$
- [0058] 상기 화학식 2에서, x 는 $0.1 < x \leq 0.5$ 를 만족하는 실수이고, y 는 $0.1 < y \leq 0.5$ 를 만족하는 실수이며, z 는 $1.5 < z < 2.5$ 를 만족하는 실수이되, $x=0.5$, $y=0.5$ 및 $z=2$ 를 동시에 만족하지는 않으며; δ 는 $0 < \delta \leq 0.5$ 를 만족하는 실수일 수 있다. 이를 만족하는 비화학량론 페로브스카이트 산화물을 열처리할 시 그 내부에 효과적으로 전이금속(B)이 용출되어 전이금속(B) 입자를 형성할 수 있다.
- [0059] 이와 같이 비화학량론 페로브스카이트 산화물의 내부에 용출 형성된 전이금속(B) 입자의 평균 크기는 1 내지 50 nm일 수 있으며, 보다 좋게는 2 내지 45 nm, 더욱 좋게는 3 내지 35 nm, 가장 좋게는 5 내지 30 nm일 수 있다. 이와 같은 범위에서 고체산화물 연료전지의 공기극에 적용 시 보다 높은 전기전도도 및 보다 낮은 면적비저항 등을 확보하여 더욱 우수한 전기적 특성 및 전기화학적 특성을 가지도록 할 수 있으며, 이를 통해 향상된 공기극 특성을 가지도록 할 수 있다.
- [0060] 특히 바람직한 일 예시로, 상기 화학식 2에서, x 는 $0.4 < x \leq 0.5$ 를 만족하는 실수이고, y 는 $0.4 < y \leq 0.5$ 를 만족하는 실수이며, z 는 $2 < z < 2.5$ 를 만족하는 실수이고; δ 는 $0 < \delta \leq 0.5$ 를 만족하는 실수일 수 있다. 이를 만족할 시 보다 높은 전기전도도 특성을 확보할 수 있다.
- [0061] 또 다른 일 예시로, 상기 화학식 2에서, x 는 $0.4 < x \leq 0.5$ 를 만족하는 실수이고, y 는 $0.4 < y \leq 0.5$ 를 만족하는 실수이며, z 는 $1.5 < z < 2$ 를 만족하는 실수이고; δ 는 $0 < \delta \leq 0.5$ 를 만족하는 실수일 수 있다. 이를 만족할 시 보다 낮은 면적비저항 특성을 확보할 수 있다.
- [0062] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 전술한 고체산화물 연료전지용 공기극 소재를 제조하기 위한 방법에 관한 것으로, 하기 화학식 1을 만족하는 비화학량론 조성의 페로브스카이트 산화물을 제조하는 단계; 및 상기 페로브스카이트 산화물의 내부에 전이금속(B) 입자를 용출시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 고체산화물 연료

전지용 공기극 소재의 제조 방법에 관한 것이다.

- [0063] [화학식 1]
- [0064] $La_1A'_xA''_yB_2O_{5+\delta}$
- [0065] (상기 화학식 1에서,
- [0066] La는 란타늄 원소이며, A'과 A''은 서로 다른 알칼리토금속 원소이고, B는 전이금속 원소이며;
- [0067] x는 $0.1 < x < 0.9$ 를 만족하는 실수이고, y는 $0.1 < x < 0.9$ 를 만족하는 실수이며, z는 $1.5 < x < 2.5$ 를 만족하는 실수이되, $x=0.5$, $y=0.5$ 및 $z=2$ 를 동시에 만족하지는 않으며;
- [0068] δ 는 $0 < \delta \leq 0.5$ 를 만족하는 실수이다.)
- [0069] 보다 구체적으로, 상기 비화학량론 조성의 페로브스카이트 산화물의 내부에 전이금속(B) 입자를 보다 효과적으로 용출시키기 위한 측면에서 상기 전이금속(B) 입자의 용출은 열처리를 통해 이루어지는 것일 수 있으며, 구체적인 일 예시로 상기 열처리는 100 내지 900℃의 온도에서 수행될 수 있으며, 보다 좋게는 200℃ 이상, 300℃ 이상, 400℃ 이상, 500℃ 이상의 온도에서 수행될 수 있다. 또한 상기 열처리는 공기 분위기 하에서 수행될 수 있다. 이와 같은 조건에서 비화학량론 조성의 페로브스카이트 산화물의 내부에 전이금속(B) 입자를 보다 효과적으로 용출될 수 있다.
- [0070] 또한, 본 발명의 또 다른 일 양태는 전술한 고체산화물 연료전지용 공기극 소재를 포함하는 고체산화물 연료전지용 공기극에 관한 것으로, 상기 고체산화물 연료전지용 공기극은 당업계에서 통상적으로 사용되는 방법에 의해 제조된 것일 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 전술한 고체산화물 연료전지용 공기극 소재, 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.
- [0071] 상기 유기 바인더는 상기 고체산화물 연료전지용 공기극 소재 파괴와 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.
- [0072] 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.
- [0073] 아울러, 상기 공기극용 잉크는 CG091 등의 전해질을 더 포함할 수 있다. 이때 고체산화물 연료전지용 공기극 소재 : 전해질의 중량비는 0.5 : 1일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0074] 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.
- [0076] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 비화학량론 조성의 페로브스카이트 산화물을 포함하는 고체산화물 연료전지용 공기극 소재와 이의 제조 방법 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.
- [0077] 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.
- [0078] [비교제조예 1 및 제조예 1 내지 3]

[0079] 고상합성법(solid state reaction)을 통해 공기극 파우더를 제작하였다. 상세하게, 정확한 실험을 위해서 시약 급의 Sm_2O_3 , BaCO_3 , SrCO_3 및 Co_3O_4 를 150°C 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.

[0080] 칭량된 각 분말을 에탄올 용매와 함께 볼밀링을 통해 혼합하여 공기극 파우더를 제작한 뒤 공기 분위기 하 1000°C 에서 6시간, 1100°C 에서 8시간 열처리를 진행하여 페로브스카이트 산화물을 준비하였다.

표 1

	약어	조성
비교제조에 1	SBSCO-0.5/0.5/2	$\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+6}$
제조예 1	SBSCO-0.5/0.5/2.05	$\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.49}\text{Co}_{2.05}\text{O}_{5+6}$
제조예 2	SBSCO-0.45/0.5/1.9	$\text{SmBa}_{0.45}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.9}\text{O}_{5+6}$
제조예 3	SBSCO-0.5/0.48/2.05	$\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.48}\text{Co}_{2.05}\text{O}_{5+6}$

[0082] [비교예 1 및 실시예 1 내지 3]

[0083] 100°C 부터 800°C 또는 900°C 까지 100°C 간격으로 승온하여 열처리하였다.

[0084] 구체적인 온도 프로파일은 도 3에 도시한 것과 같으며, 실시예 1의 경우 모든 조성 중 가장 얇은 두께의 입자를 가지고 있어 900°C 의 고온 달성 시 입자의 변형으로 인한 TEM 장비 손상의 우려가 있고, EDS 분석이 불가하기 때문에 온도 프로파일 1에 따라 측정을 진행하였고, 비교예 1, 실시예 2 및 실시예 3의 경우 온도 프로파일 2에 따라 측정을 진행하였다. 이때, 승온 및 하온 속도는 $1^\circ\text{C}/\text{초}$ 로 설정하였으며, 온도 조건 이외에 모든 조건은 동일하게 제어하였다.

[0085] [특성 평가]

[0086] 1) TEM 및 EDS 분석:

[0087] 100°C 부터 800°C 또는 900°C 까지 100°C 간격으로 승온하며 온도에 따른 미세구조 분석을 진행하였다. 투과전자 현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM) 측정 후 원소의 정보를 얻어낼 수 있는 에너지 분산 분광(Energy Dispersive Spectromete, EDS) 분석을 진행하였으며, EDS 분석은 상온에서 진행하였다.

[0088] TEM 측정 시에는 입자의 표면을 확인할 수 있는 이차전자(Secondary Electron, SE) 이미지 및 입자의 내부를 확인할 수 있는 환형 명시야(Annular Bright Field, ABF) 이미지를 관찰하였다.

[0089] 도 4 및 5는 각각 비교예 1의 SE와 ABF 측정 결과로, 비교예 1의 경우 온도를 승온함에 따라 표면에 작은 입자들이 구형으로 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 특히 표면에 생성된 작은 입자는 900°C 로 승온하였을 때 조대화되었다.

[0090] 도 6은 비교예 1의 EDS 측정 결과로, 페로브스카이트 산화물의 표면에 응집된 구형의 입자는 Co임을 확인할 수 있었다.

[0091] 이를 통해 비교예 1의 SBSCO-0.5/0.5/2는 온도가 승온함에 따라 표면에 Co 입자가 생성되고, Co 입자는 최종 온도인 900°C 에서 조대화되는 것을 알 수 있었다. 이러한 Co의 응집 및 생성은 Co의 용출 현상을 의미하며, 비교예 1의 SBSCO-0.5/0.5/2는 표면으로 Co 용출이 일어남을 확인할 수 있었다.

[0092] 반면, 도 7 및 8은 각각 실시예 1의 SE와 ABF 측정 결과로, 실시예 1의 경우 온도를 승온하여도 도 7에 나타난 것과 같이 표면에는 큰 변화가 나타나지 않았다. 그러나 도 8의 ABF 이미지를 통해 내부에서 작은 입자들이 구형으로 응집되는 것을 확인할 수 있었다.

[0093] 도 9는 실시예 1의 EDS 측정 결과로, 페로브스카이트 산화물의 내부에 생성된 구형의 입자는 Co인 것을 알 수 있었다.

[0094] 이를 통해 실시예 1의 SBSCO-0.5/0.5/2.05는 온도가 승온함에 따라 내부에 우선적으로 Co 입자가 생성되고 최종 온도에서 유지시간(5분)을 두었을 때 내부의 Co 입자는 그 크기를 유지하는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은

Co의 응집 및 생성 역시 Co의 용출 현상을 의미하며, 실시예 1의 SBSCO-0.5/0.5/2.05는 내부로 Co 용출이 일어남을 확인할 수 있었다.

[0095] 도 10 및 11은 각각 실시예 2의 SE와 ABF 측정 결과로, 실시예 2의 경우에도 온도를 승온하여도 도 10에 나타난 것과 같이 표면에는 큰 변화가 나타나지 않았으며, 최종 온도인 900℃에서 표면에 응집된 작은 입자들이 일부 나타났다. 또한, 도 11의 ABF 이미지를 통해 내부에서 작은 입자들이 구형으로 응집되는 것을 확인할 수 있었다.

[0096] 도 12는 실시예 2의 EDS 측정 결과로, 페로브스카이트 산화물의 내부에 생성된 구형의 입자는 Co인 것을 알 수 있었다.

[0097] 이를 통해 실시예 2의 SBSCO-0.45/0.5/1.9는 온도가 승온함에 따라 내부에 우선적으로 Co 입자가 생성되고 최종 온도인 900℃에서 표면에 응집된 Co 입자가 작은 크기고 생성됨을 확인할 수 있었다. 이와 같은 Co의 응집 및 생성 역시 Co의 용출 현상을 의미하며, 실시예 2의 SBSCO-0.45/0.5/1.9는 주로 내부로 Co 용출이 일어남을 확인할 수 있었다.

[0098] 도 13 및 14는 각각 실시예 3의 SE와 ABF 측정 결과로, 실시예 3의 경우 온도를 승온함에 따라 표면거칠기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 도 14의 ABF 이미지를 통해 내부에서 작은 입자들이 구형으로 응집되는 것을 확인할 수 있었다. 이때 구형의 입자는 매우 작은 크리를 가지며 많은 양의 입자가 생성되었다.

[0099] 도 15는 실시예 3의 EDS 측정 결과로, 페로브스카이트 산화물의 내부에 생성된 구형의 입자는 Co인 것을 알 수 있었다.

[0100] 이를 통해 실시예 3의 SBSCO-0.5/0.48/2.05는 온도가 승온함에 따라 내부에 우선적으로 Co 입자가 다량 생성되고 응집된 Co 입자에 의해 표면거칠기가 증가하는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 Co의 응집 및 생성 역시 Co의 용출 현상을 의미하며, 실시예 3의 SBSCO-0.5/0.48/2.05는 주로 내부로 Co 용출이 일어남을 확인할 수 있었다.

[0101] 이처럼, 화학량론 조성을 가지는 비교예 1의 페로브스카이트 산화물은 열처리 시 표면으로 Co의 용출이 일어남을 알 수 있었으며, 비화학량론 조성을 가지는 실시예 1 내지 3의 페로브스카이트 산화물은 열처리 시 주로 내부로의 Co 용출이 일어남을 확인할 수 있었다.

[0102] 2) Co 용출 입자의 평균 크기 분석:

[0103] 전술한 1)의 EDS 분석 결과의 Co 스펙트럼 이미지를 이용하여 Co 용출 입자의 평균 크기를 분석하였다.

[0104] 그 결과, 비교예 1의 SBSCO-0.5/0.5/2는 표면에 용출된 Co 용출 입자의 평균 크기가 약 78 nm로 다소 조대한 크기를 가진 것을 확인할 수 있었다.

[0105] 반면, 실시예 1 내지 3의 페로브스카이트 입자 내부에 용출된 Co 용출 입자의 평균 크기의 경우, 실시예 1의 SBSCO-0.5/0.5/2.05는 약 21 nm, 실시예 2의 SBSCO-0.45/0.5/1.9는 약 8 nm, 실시예 3의 SBSCO-0.5/0.48/2.05는 약 12 nm로, 비교예 1 대비 Co 용출의 크기가 50% 이상 작은 것을 확인할 수 있었다.

[0106] 3) 전기전도도 분석:

[0107] 페로브스카이트 입자의 전기전도도 측정을 위해서, 제조예 1 내지 3 및 비교제조예 1에서 각각 준비된 페로브스카이트 입자를 5.5 mm × 4 mm × 25 mm의 직사각형 시편으로 압축 성형한 후 공기 분위기 하 1100℃에서 3시간 동안 열처리하여 바(bar) 형태의 시편을 제작하였다.

[0108] DC 4-프로브법(4-probe)을 이용하여 시편의 전기전도도를 측정하기 위하여, 제조예 1 내지 3 및 비교제조예 1에 제조된 시편을 백금 와이어(Pt-wire) 및 백금 잉크(Pt paste)를 이용하여 연결하고 Keithley 2400 Source meter 장비를 이용하여 공기 분위기 하 50 내지 900℃의 온도 범위에서 50℃ 간격으로 전기전도도를 측정하였으며, 도 16에 600~800℃ 온도에서의 전기전도도를 나타내었다.

[0109] 도 16을 참조하면, 600~800℃의 모든 온도 구간에서 페로브스카이트 입자 표면으로 외부 용출이 나타난 비교예 1의 경우 가장 낮은 전기전도도 값을 나타냈으며, 내부 용출이 나타난 실시예 3의 경우 가장 높은 전기전도도 값을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0110] 4) 면적비저항(ASR) 분석:

[0111] 페로브스카이트 입자의 면적비저항 측정을 위해서 반쪽전지(half cell)를 제작하였다. 먼저, 전해질 물질인

Ce_{0.9}Gd_{0.1}O₂(CGO91, Rhodia) 분말 2.5 g을 칭량하고, 2x10³ kg/m²의 압력을 가해 압축 성형 뒤 1450℃에서 6시간 동안 열처리하였다.

[0112] 다음으로, 제조예 1 내지 3 및 비교제조예 1에서 각각 준비된 페로브스카이트 입자를 알파-테르피네올(α -Terpineol, Kanto chemical), 폴리비닐부티랄(Polyvinyl butyral, Butvar B-98, sigma aldrich) 및 아세톤을 이용하여 공기극 잉크로 제작한 후 Ce_{0.9}Gd_{0.1}O₂ 전해질 지지체에 스크린 프린팅 방식으로 코팅한 뒤 1000℃에서 1 시간 동안 열처리 하여 반쪽전지를 제작하였다.

[0113] 상기 반쪽전지의 전기화학 특성을 전기화학분석기(Model nStat, HS Technologies)를 이용하여 공기 분위기 하 600~800℃ 온도에서 주파수 0.05 Hz 내지 2.5 MHz 범위의 임피던스 결과를 확인하였으며, 그 결과를 도 17에 나타내었다.

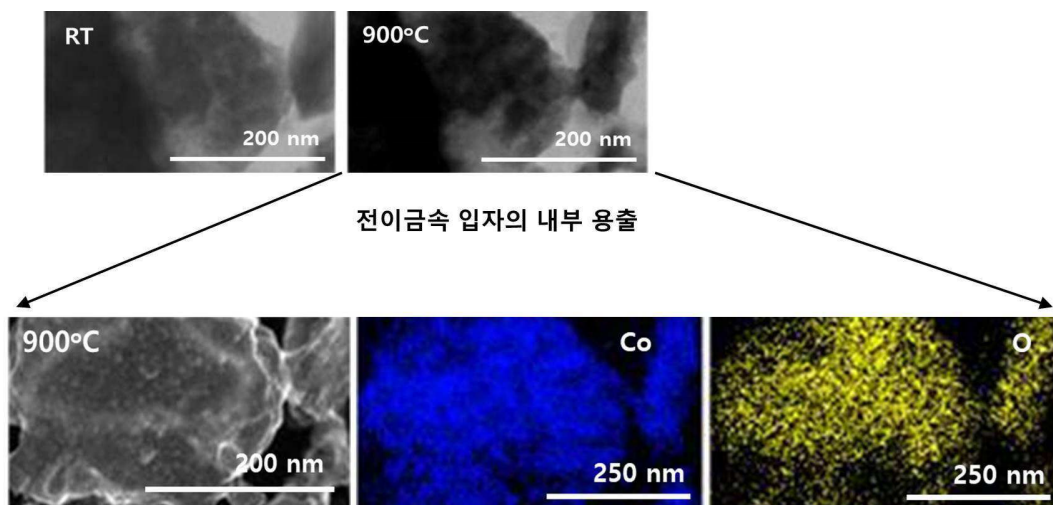
[0114] 도 17을 참조하면, 600~800℃의 모든 온도 구간에서 페로브스카이트 입자 표면으로 외부 용출이 나타난 비교예 1에 비해 내부 용출이 나타난 실시예 1 및 실시예 2의 공기극 소재가 더 낮은 ASR 값을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0115] 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.

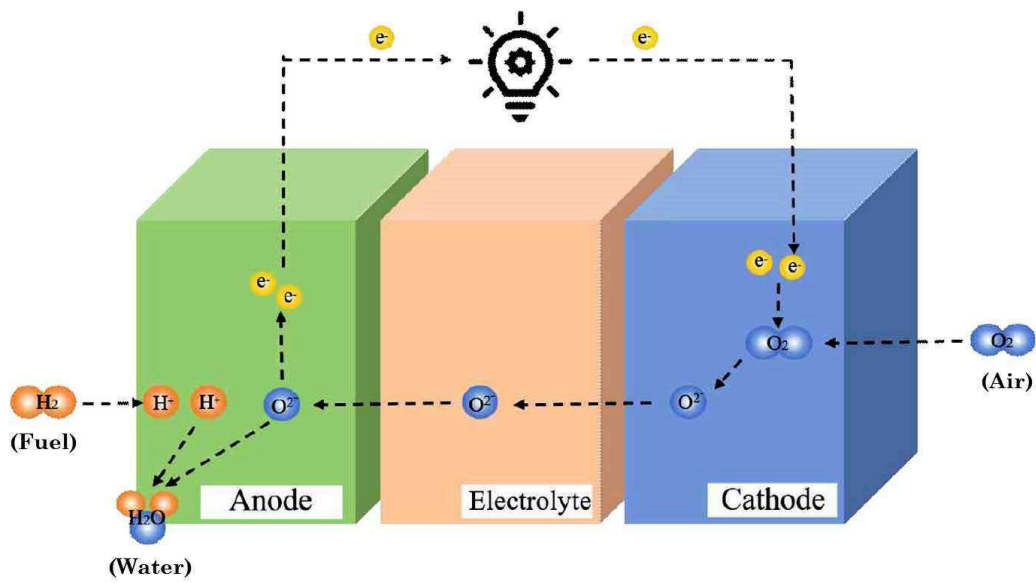
[0116] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

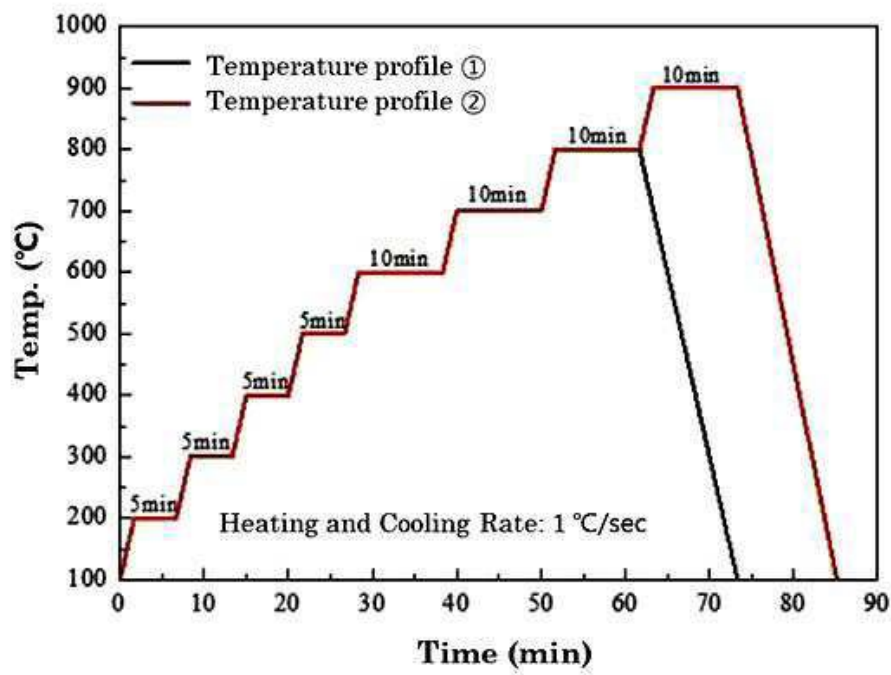
도면1



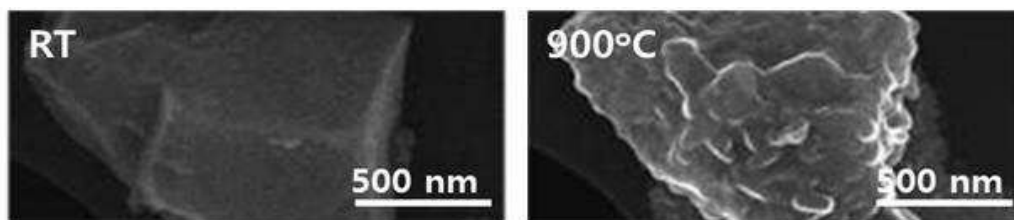
도면2



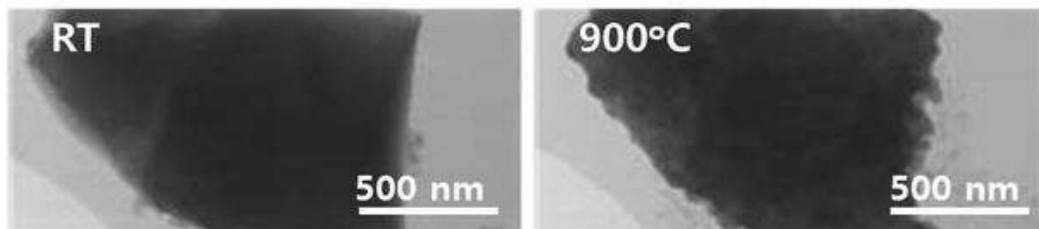
도면3



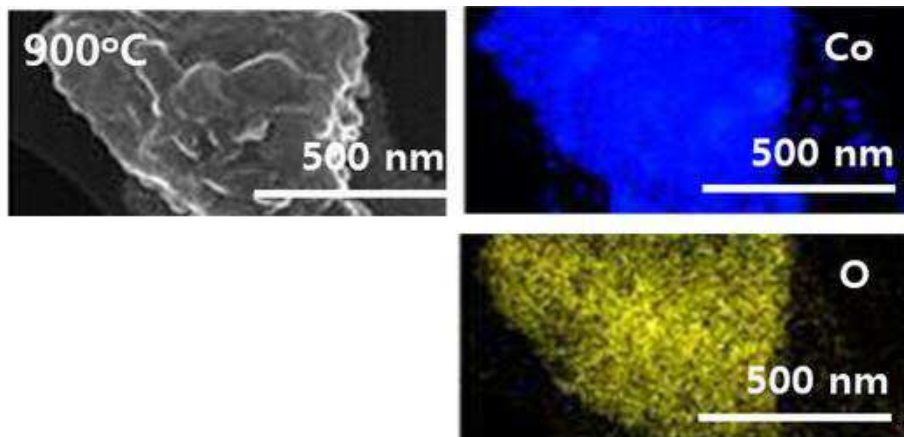
도면4



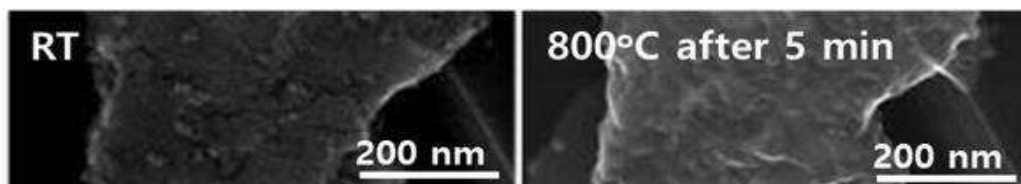
도면5



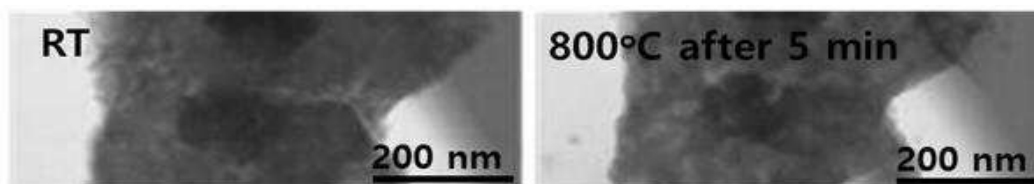
도면6



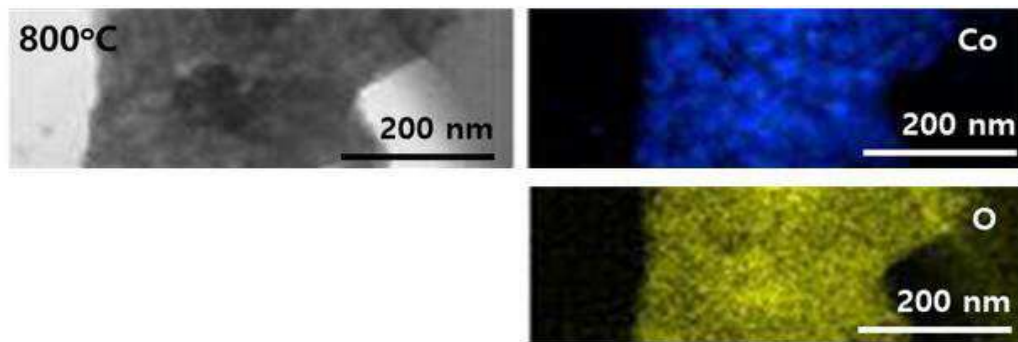
도면7



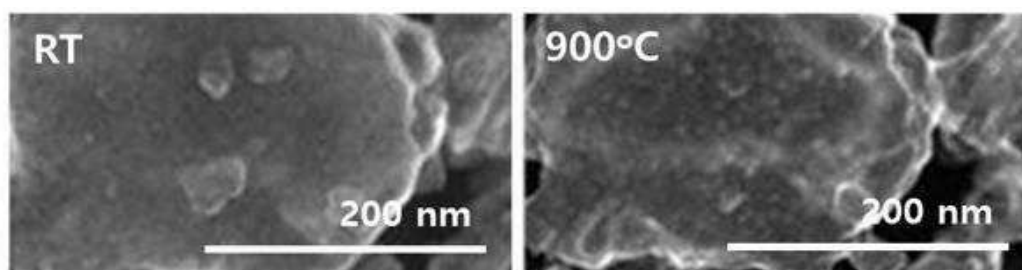
도면8



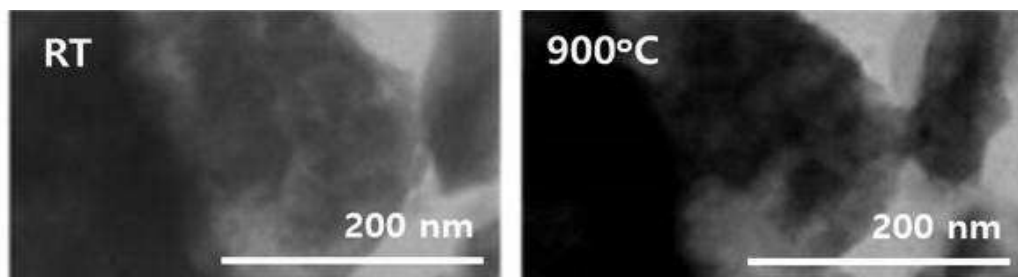
도면9



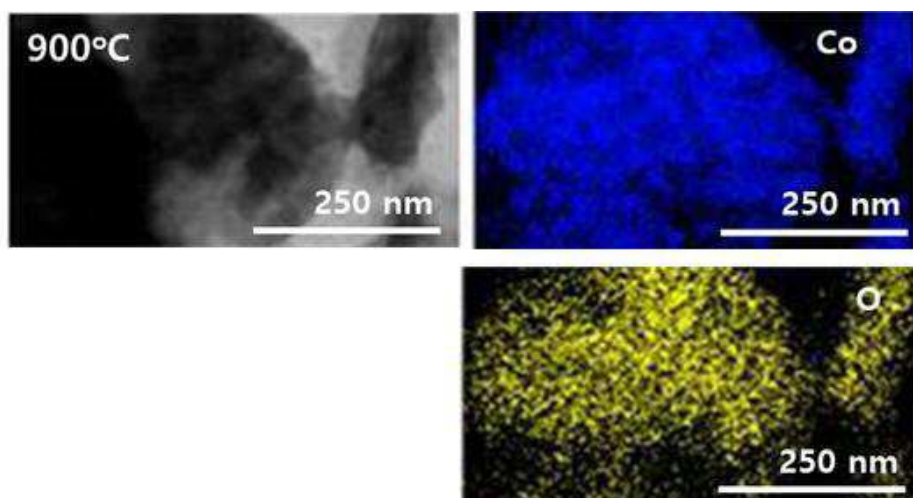
도면10



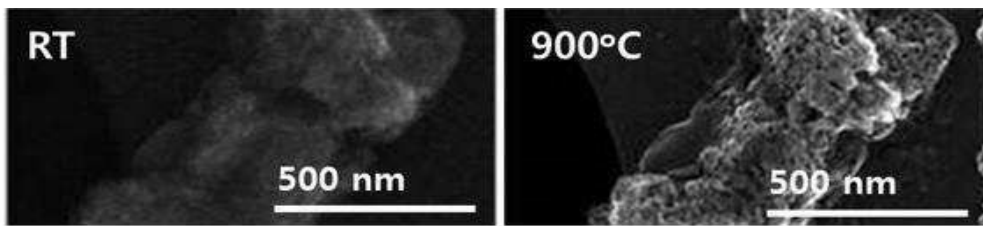
도면11



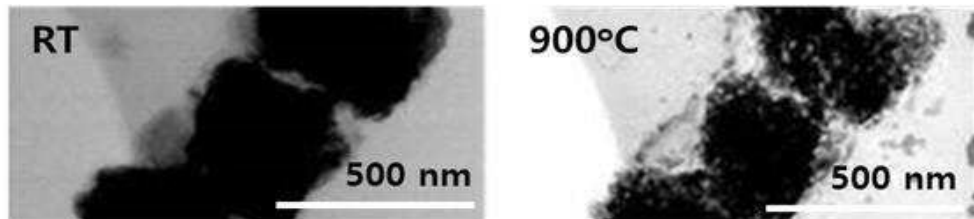
도면12



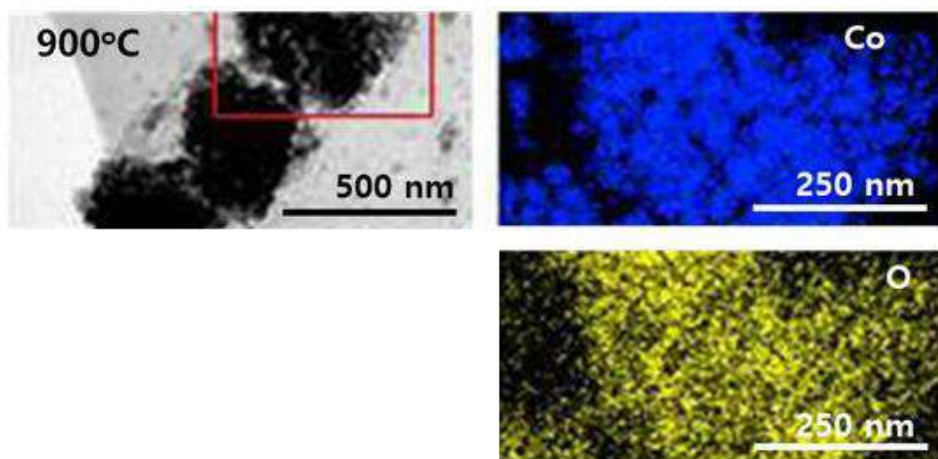
도면13



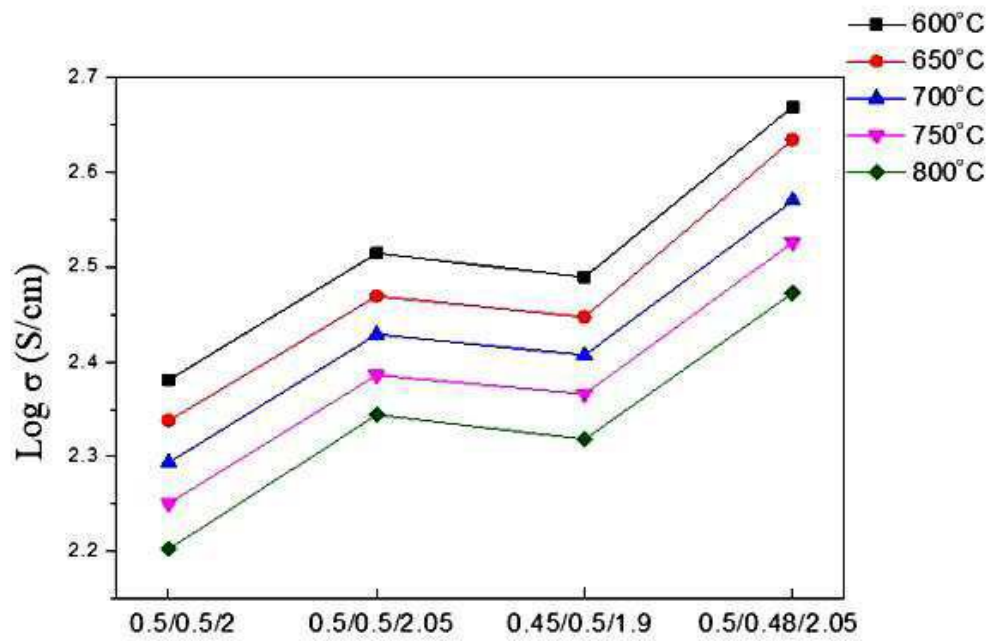
도면14



도면15



도면16



도면17

