



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월01일
 (11) 등록번호 10-1902617
 (24) 등록일자 2018년09월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01M 4/90 (2006.01) H01M 12/06 (2006.01)
 H01M 8/12 (2016.01)
 (52) CPC특허분류
 H01M 4/9033 (2013.01)
 C25B 11/0442 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2016-0058228
 (22) 출원일자 2016년05월12일
 심사청구일자 2016년05월12일
 (65) 공개번호 10-2016-0135098
 (43) 공개일자 2016년11월24일
 (30) 우선권주장
 1020150068290 2015년05월15일 대한민국(KR)
 (56) 선행기술조사문헌
 Nature Communications volume 4, Article
 number: 2439 (2013.09.17)
 Solid State, Volume 117, Issues 3-4, 2
 February 1999, Pages 277-281
 Journal of Power Sources, Volume 192, Issue
 2, 15 July 2009, Pages 231-246

(73) 특허권자
세종대학교산학협력단
 서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
 (72) 발명자
박준영
 경기도 성남시 분당구 판교역로 49 901동 901호
 (백현동, 백현마을9단지아파트)
박가영
 전라북도 군산시 해탈길 16 (신관동)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 송현정

(54) 발명의 명칭 **삼중층 페로브스카이트 공기극 촉매를 구비하는 고체 산화물 전기화학소자**

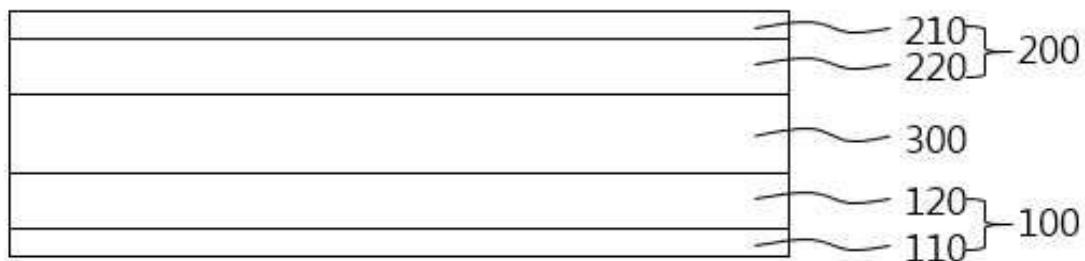
(57) 요약

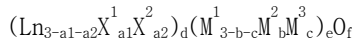
전기화학소자를 제공한다. 상기 전기화학소자는 연료전극, 하기 화학식 1로 나타낸 조성을 갖는 삼중층 페로브스카이트 공기극 촉매를 함유하는 공기극, 및 이들 사이에 배치된 고체 산화물 전해질층을 포함한다.

[화학식 1]

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2





상기 화학식 1에서, Ln는 란타계 원소일 수 있고, X¹ 및 X²는 Mg, Ca, Sr, 및 Ba로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 금속일 수 있고, M¹, M², 및 M³는 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 금속일 수 있고, a₁과 a₂는 각각 a₁+a₂는 2.5 내지 0.5을 만족하는 조건에서 0 이상의 값이고, b+c는 0 < b+c < 3을 만족하는 조건에서 양의 값들이고, d는 0.9 내지 1 사이의 값이고, e는 0.9 내지 1 사이의 값이며, f는 7.5 내지 9.5 사이의 값이다.

(52) CPC특허분류

H01M 12/06 (2013.01)

H01M 8/12 (2013.01)

Y02E 60/128 (2018.05)

Y02E 60/13 (2013.01)

Y02E 60/50 (2013.01)

조성화

경기도 성남시 분당구 내정로165번길 38 602동
1501호 (수내동, 양지마을금호6단지아파트)

소인섭

서울특별시 광진구 능동로27가길 18-4 (군자동)

(72) 발명자

김남인

서울특별시 동대문구 망우로21길 97-2 (휘경동)

조수연

경기도 광명시 모세로 27 주공아파트 841동 405호

양자윤

서울특별시 서대문구 경기대로1안길 20 103호 (충정로3가, 청송빌라)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711016569

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업

연구과제명 중저온형 장수명 고성능 다상 혼합이온 전도체 핵심 소재 설계 및 공정 기술 개발

기여율 33/100

주관기관 세종대학교 산학협력단

연구기간 2014.11.01 ~ 2017.10.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015M3D1A1069707

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 창의소재디스커버리사업

연구과제명 휴리스틱스 전산기반 기능성 무기소재 창제 연구

기여율 34/100

주관기관 세종대학교 산학협력단

연구기간 2015.12.04 ~ 2021.12.03

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20153010031940

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지기술개발사업

연구과제명 운전사이클 대응력을 보유한 고신뢰성 SOFC 스택모듈 개발

기여율 33/100

주관기관 (주)EG

연구기간 2015.06.01 ~ 2019.05.31

명세서

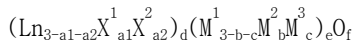
청구범위

청구항 1

연료전극;

하기 화학식 1로 나타낸 조성을 갖는 삼중층 페로브스카이트 공기극 촉매를 함유하는 공기극; 및 이들 사이에 배치된 고체 산화물 전해질층을 포함하는 전기화학소자:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

Ln는 란탄계 원소이고,

X^1 및 X^2 는 Mg, Ca, Sr, 및 Ba로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 금속이고,

M^1 , M^2 , 및 M^3 는 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 금속이고,

a_1 과 a_2 의 각각은 $0.5 \leq a_1+a_2 \leq 2.5$ 를 만족하는 조건에서 0 이상의 값이고,

b 와 c 의 각각은 $0 < b+c < 3$ 을 만족하는 조건에서 양의 값이고,

d 는 0.9 내지 1 사이의 값이고,

e 는 0.9 내지 1 사이의 값이며,

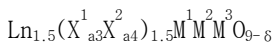
f 는 7.5 내지 9.5 사이의 값이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 d 는 1, a_1 과 a_2 의 합은 1.5, e 는 1, b 는 1, 및 c 는 1일 때, 상기 삼중층 페로브스카이트 공기극 촉매는 하기 화학식 2로 나타내어지는 전기화학소자:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, Ln, X^1 , X^2 , M^1 , M^2 , 및 M^3 는 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

a_3 와 a_4 의 각각은 $a_3+a_4=1$ 을 만족하는 조건에서 0 내지 1 사이의 값이고,

$9-\delta$ 는 화학식 1의 f 와 같고, δ 는 0 내지 1이다.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 화학식 2에서 a_3 는 1이고 a_4 는 0일 때, 상기 삼중층 페로브스카이트 공기극 촉매는 하기 화학식 3으로 나타내어지는 전기화학소자:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서, Ln, X¹, 및 M³는 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 삼중층 페로브스카이트 공기극 촉매는 Nd_{1.5}Ba_{1.5}CoFeMnO_{9-δ}, Nd_{1.5}Sr_{1.5}CoFeMnO_{9-δ}, Nd_{1.5}Ca_{1.5}CoFeMnO_{9-δ}, La_{1.5}Ba_{1.5}CoFeMnO_{9-δ}, Nd_{1.5}Ba_{1.5}CoFeNiO_{9-δ}, 또는 Nd_{1.5}Ba_{1.5}CoFeCuO_{9-δ}인 전기화학소자.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 삼중층 페로브스카이트 공기극 촉매는 Nd_{1.5}Ba_{1.5}CoFeMnO_{9-δ}인 전기화학소자.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 공기극은 산소 이온 전도체를 더 함유하는 전기화학소자.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 전해질층은 산소이온 전도성 금속 산화물, 프로톤 전도성 금속 산화물 또는 이들의 혼합물을 함유하는 전기화학소자.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 연료전극은 산소 이온 전도체 또는 프로톤 전도체인 이온 전도체와 촉매 금속을 구비하는 전기화학소자.

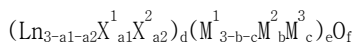
청구항 9

연료전극, 하기 화학식 1로 나타낸 조성을 갖는 삼중층 페로브스카이트 공기극 촉매를 함유하는 공기극, 및 이들 사이에 배치된 고체 산화물 전해질층을 포함하는 전기화학소자를 제공하는 단계;

상기 연료전극에 연료를 상기 공기극에 공기를 공급하여 전기를 생산하는 연료전지 모드로 상기 전기화학소자를 운전하는 단계; 및

상기 연료전극과 상기 공기극 사이에 전계를 인가하여, 상기 연료전극에서 연료를 생산하는 연료발생 모드로 상기 전기화학소자를 운전하는 단계를 포함하는 전기화학소자 운전방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

Ln는 란타계 원소이고,

X¹ 및 X²는 Mg, Ca, Sr, 및 Ba로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 금속이고,

M¹, M², 및 M³는 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 금속이고,

a₁과 a₂의 각각은 0.5 ≤ a₁+a₂ ≤ 2.5를 만족하는 조건에서 0 이상의 값이고,

b와 c의 각각은 0 < b+c < 3을 만족하는 조건에서 양의 값이고,

d는 0.9 내지 1 사이의 값이고,

e는 0.9 내지 1 사이의 값이며,
f는 7.5 내지 9.5 사이의 값이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기화학소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 공기극을 구비하는 전기화학소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기화학소자는 애노드, 캐소드, 및 애노드와 캐소드 사이에 전해질층을 포함한다. 이러한 전기화학소자들 중 공기를 소모하거나 발생시키는 소자들은 연료전지, 금속-공기전지, 물분해장치 등이 있다. 이러한 전기화학소자는 애노드와 캐소드 중 공기를 소모하거나 발생시키는 공기극을 구비하는데, 이 공기극은 촉매로서 백금, 이리듐, 또는 루테튬 등의 귀금속 촉매를 사용할 수 있다. 그러나, 이러한 귀금속 촉매는 소자의 단가 상승 및 제한된 내구성 때문에, 이를 대체하기 위한 다양한 촉매가 연구되고 있다.

[0003] 이러한 대체 촉매 중 하나로 페로브스카이트 물질이 연구되고 있다. 일 예로서, KR 1334902호는 이중층 페로브스카이트 물질을 연료전지의 캐소드에 적용한 것을 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

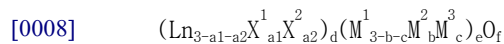
[0004] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 산소발생특성과 산소환원특성이 더욱 향상된 공기극 촉매를 구비하는 고체산화물 전기화학소자를 제공함에 있다.

[0005] 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

[0006] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 전기화학소자를 제공한다. 상기 전기화학소자는 연료전극, 하기 화학식 1로 나타낸 조성을 갖는 삼중층 페로브스카이트 공기극 촉매를 함유하는 공기극, 및 이들 사이에 배치된 고체 산화물 전해질층을 포함한다.

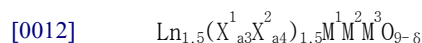
[0007] [화학식 1]



[0009] 상기 화학식 1에서, Ln는 란타네 원소일 수 있고, X^1 및 X^2 는 Mg, Ca, Sr, 및 Ba로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 금속일 수 있고, M^1 , M^2 , 및 M^3 는 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 금속일 수 있고, a1과 a2는 각각 a1+a2는 2.5 내지 0.5을 만족하는 조건에서 0 이상의 값이고, b+c는 0 < b+c < 3을 만족하는 조건에서 양의 값들이고, d는 0.9 내지 1 사이의 값이고, e는 0.9 내지 1 사이의 값이며, f는 7.5 내지 9.5 사이의 값이다.

[0010] 상기 삼중층 페로브스카이트 공기극 촉매는 하기 화학식 2로 나타내어질 수 있다.

[0011] [화학식 2]



[0013] 상기 화학식 2에서, Ln, X^1 , X^2 , M^1 , M^2 , 및 M^3 는 화학식 1에서 정의한 바와 같고, a3와 a4는 각각 a3+a4가 1을 만족하는 조건에서 0 내지 1 사이의 값이고, δ는 0 내지 1이다.

[0014] 상기 삼중층 페로브스카이트 공기극 촉매는 하기 화학식 3으로 나타내어질 수 있다.

[0015] [화학식 3]

[0016] $\text{Ln}_{1.5}\text{X}_{1.5}^1\text{CoFeM}^3\text{O}_{9-6}$

[0017] 상기 화학식 3에서, Ln, X^1 , 및 M^3 는 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0018] 상기 삼중층 페로브스카이트 공기극 촉매는 $\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{CoFeMnO}_{9-6}$, $\text{Nd}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{CoFeMnO}_{9-6}$, $\text{Nd}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{CoFeMnO}_{9-6}$, $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{CoFeMnO}_{9-6}$, $\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{CoFeNiO}_{9-6}$, 또는 $\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{CoFeCuO}_{9-6}$ 일 수 있다. 상기 삼중층 페로브스카이트 공기극 촉매는 $\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{CoFeMnO}_{9-6}$ 일 수 있다.

[0019] 상기 공기극은 산소 이온 전도체를 더 함유할 수 있다. 상기 전해질층은 산소이온 전도성 금속 산화물, 프로톤 전도성 금속 산화물 또는 이들의 혼합물을 함유할 수 있다. 상기 연료전극은 산소 이온 전도체 또는 프로톤 전도체인 이온 전도체와 촉매 금속을 구비할 수 있다.

[0020] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 상기 전기화학소자의 운전방법을 제공한다. 상기 운전 방법은 상기 연료전극에 연료를 상기 공기전극에 공기를 공급하여 전기를 생산하는 연료전지 모드로 상기 전기화학소자를 운전하는 단계를 포함한다. 또한, 상기 운전방법은 상기 연료전극과 상기 공기전극 사이에 전계를 인가하여, 상기 연료전극에서 연료를 생산하는 연료발생 모드로 상기 전기화학소자를 운전하는 단계를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학소자의 공기극을 개략적으로 나타낸 단면도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 산화물 전기화학소자의 단위 셀을 나타낸 개략도이다.

도 3은 제조예 1, 비교예 1, 및 비교예 2에 따른 페로브스카이트 물질의 X-선 회절그래프(X-Ray Diffraction Graph)이다.

도 4는 제조예 1, 비교예 1, 및 비교예 2에 따른 페로브스카이트 물질 각각의 a축 길이와 c축 길이를 나타낸 그래프이다.

도 5는 제조예 1, 비교예 1, 및 비교예 2에 따른 페로브스카이트 물질 각각의 산소 함량과 B 사이트 산화수를 나타낸 그래프이다.

도 6은 제조예 1, 비교예 1, 및 비교예 2에 따른 페로브스카이트 물질에 대한 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy)을 수행한 결과를 나타낸 그래프들이다.

도 7은 제조예들 1 내지 3 및 5 내지 6에 따른 페로브스카이트 물질의 X-선 회절그래프이다.

도 8은 제조예 1, 비교예 1, 및 비교예 2에 따른 페로브스카이트 물질에 대한 산소발생특성(a)와 산소환원특성(b)을 나타낸 그래프이다.

도 9a는 제조예들 7 내지 10 및 비교예 2에 따른 페로브스카이트 물질의 X-선 회절그래프이고, 도 9b는 제조예 1, 제조예들 7 내지 10, 비교예 1, 및 비교예 2에 따른 페로브스카이트 물질에 대한 산소발생특성을 나타낸 그래프이다.

도 10은 제조예 11에 따라 제조된 전기화학소자를 연료전지 모드로 운전시키면서 얻은 I-V (a)와 전기화학 임피던스(b) 특성을 나타낸 그래프이다.

도 11은 제조예 11에 따라 제조된 전기화학소자를 연료전지 모드와 물분해 모드로 운전시키면서 얻은 I-V 특성을 나타낸 그래프이다.

도 12는 제조예 11에 따라 제조된 전기화학소자를 순환 운전 모드로 운전시키면서 얻은 운전 시간에 따른 전압을 나타낸 그래프이다.

도 13은 제조예 12에 따라 제조된 전기화학소자를 연료전지 모드로 운전시키면서 얻은 I-V (a)와 전기화학 임피던스(b) 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여

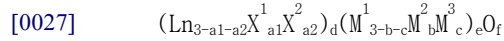
보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수도 있다.

[0023] **삼중층 페로브스카이트 공기극 촉매**

[0024] 전기화학소자에서 공기극은 산소발생 및/또는 산소환원 반응이 일어날 수 있으므로, 공기극 촉매는 산소발생 및 /또는 산소환원 촉매로도 불리워질 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 공기극 촉매는 하기 화학식 1로 나타낸 조성을 가질 수 있다.

[0026] [화학식 1]



[0028] 상기 화학식 1에서, Ln는 란타넘계 원소, 즉, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, 또는 Lu일 수 있다. 일 실시예에서, Ln은 La, Nd, Sm, 또는 Gd일 수 있다. 더 구체적으로, Ln은 La 또는 Nd일 수 있다.

[0029] X^1 및 X^2 는 알칼리 토금속 계열 원소로서, 일 예로서 Mg, Ca, Sr, 및 Ba로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 금속일 수 있고, 구체적으로 각각 Ba, Sr, 또는 Ca일 수 있다.

[0030] M^1 , M^2 , 및 M^3 는 전이금속 계열 원소로서, 일 예로서, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 금속일 수 있다. 일 실시예에서, M^1 , M^2 , 및 M^3 는 각각 Co, Fe, Mn, 또는 Ni일 수 있다.

[0031] 상기 화학식 1에서, a_1 과 a_2 는 $0 < a_1+a_2 < 3$ 을 만족하는 조건에서 0 이상의 값들일 수 있다. 구체적으로, a_1 과 a_2 는 a_1+a_2 가 2.5 내지 0.5을 만족하는, 더 구체적으로는 a_1+a_2 가 2 내지 1을 만족하는, 일 예로서 a_1+a_2 가 1.7 내지 1.3을 만족하는 조건에서 0 이상의 값들일 수 있다.

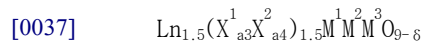
[0032] 상기 화학식 1에서, b 와 c 는 $0 < b+c < 3$ 을 만족하는 양의 값들일 수 있다. 구체적으로, b 와 c 는 각각 0.5 내지 1.5 사이의 값을 가질 수 있다.

[0033] 상기 화학식 1에서, d 는 0.9 내지 1 사이의 값일 수 있고, e 는 0.9 내지 1 사이의 값일 수 있다. 또한, f 는 7.5 내지 9.5 사이의 값일 수 있다.

[0034] 이러한 페로브스카이트 물질은 단위 결정이 란타넘계 원소의 존재로 인해 층상 구조를 가질 수 있고 나아가 삼중층을 가질 수 있다. 구체적으로, 이러한 삼중층 페로브스카이트 물질은 단위 결정 내에 세층의 페로브스카이트 층들이 적층된 물질로서, 정방정계 시스템 구체적으로는 이온 반경에 따라 z 축(c 축) 길이가 x 와 y 축(a 와 b 축) 길이의 3배 정도인 약 9 내지 12Å을 보이는 시스템을 가질 수 있다. 이러한 삼중층 페로브스카이트 물질은 층상구조를 가짐에 따라 산소 분자의 이동이 원활해지고, 격자 내 산소원자 비율이 증가하게 되며, 산소원자 내 전자구조의 차이가 발생함에 따라, 산소환원 또는 산소발생을 위한 특성이 향상될 수 있다.

[0035] 이러한 삼중층 페로브스카이트 물질은 하기 화학식 2로 나타낸 조성을 가질 수 있다. 하기 화학식 2로 나타낸 페로브스카이트 물질은 상기 화학식 1에서 a_1+a_2 가 1.5, d 는 1, e 는 1, b 는 1, 그리고 c 는 1인 경우에 해당할 수 있다.

[0036] [화학식 2]



[0038] 상기 화학식 2에서, Ln, X^1 , X^2 , M^1 , M^2 , 및 M^3 는 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0039] 상기 화학식 2에서, a_3 와 a_4 는 a_3+a_4 가 1을 만족하는 조건에서 각각 0 내지 1 사이의 값일 수 있다. δ 는 0 내지 1일 수 있다.

[0040] 이러한 삼중층 페로브스카이트 물질은 하기 화학식 3으로 나타낼 수 있다.

[0041] [화학식 3]



[0043] 상기 화학식 3에서, Ln, X^1 , 및 M^3 는 화학식 1에서 정의한 바와 같을 수 있고, δ 는 1이하의 양수일 수 있다. 구체적으로는 Ln은 Nd 또는 La일 수 있고, X^1 은 Ba, Sr, 또는 Ca일 수 있고, M^3 은 Mn, Ni, 또는 Cu일 수 있다. 특히, X^1 는 상기 란타넘 원소(L)와 원자 반경의 차이가 크지 않아 격자의 변형 정도가 적은 Ba일 수 있다.

[0044] 구체적으로, 삼중층 페로브스카이트 물질은 $Nd_{1.5}Ba_{1.5}CoFeMnO_{9-\delta}$, $Nd_{1.5}Sr_{1.5}CoFeMnO_{9-\delta}$, $Nd_{1.5}Ca_{1.5}CoFeMnO_{9-\delta}$, $La_{1.5}Ba_{1.5}CoFeMnO_{9-\delta}$, $Nd_{1.5}Ba_{1.5}CoFeNiO_{9-\delta}$, 또는 $Nd_{1.5}Ba_{1.5}CoFeCuO_{9-\delta}$ 일 수 있다.

[0045] 이러한 삼중층 페로브스카이트는 각 금속 성분의 산화물, 탄화물, 할로겐화물, 탄산염, 질산염, 아세트산염 등의 전구체 분말을 금속 원소 비율에 맞게 혼합하여 밀링한 후, 펠렛 등으로 성형, 소성, 그리고 분쇄 과정을 거쳐 얻을 수 있다. 이 외에도 상기 삼중층 페로브스카이트 물질은 공침법, 수열합성법, 용액연소법, 졸-겔법, CVD(chemical vapor deposition) 등의 화학적 합성법; RF-Magnetron Sputter, PVD(physical vapor deposition), APD(Arc Plasma Deposition) 등의 물리적 합성법을 사용하여 제조할 수 있다.

[0046]

[0047] **전기화학소자의 공기극**

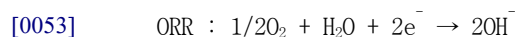
[0048] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학소자의 공기극을 개략적으로 나타낸 단면도이다. 전기화학소자는 공기극 또는 양극(cathode), 음극, 및 이들 사이에 위치하는 전해질층을 포함한다. 이러한 전기화학소자는 연료전지, 금속-공기 전지, 물분해 장치, 가스센서, 또는 커패시터일 수 있다.

[0049] 도 1을 참조하면, 공기극 집전체(150)는 다수의 기공을 함유하는 전도체로서, 금속 메쉬(metal mesh), 금속 폼(metal foam), 또는 다공성 탄소 구조체일 수 있다. 금속 메쉬 또는 금속 폼의 경우, Ni, Co, Mn, 또는 이들 각각의 합금으로 이루어지거나, 표면에 Ni, Co, Mn, 또는 이들 각각의 합금으로 코팅된 스테인리스 강일 수 있다.

[0050] 상기 공기극 집전체(110) 상에 공기극 촉매층(120)이 위치할 수 있다. 상기 공기극 촉매층(120)은 촉매로서 앞서 설명한 삼중층 페로브스카이트와 바인더를 포함할 수 있다. 일 예로서, 상기 삼중층 페로브스카이트와 바인더를 혼합한 슬러리를 상기 공기극 집전체(110) 상에 코팅한 후 열처리하여 상기 공기극 촉매층(120)을 형성할 수 있다. 상기 바인더는 카본 블랙(Ketjen Black), PVdF, 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 스티렌, 부타디엔 및 고무계 폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 물질을 포함할 수 있다.

[0051] 상기 공기극에서는 전기화학소자의 종류에 따라 하기 반응식 1로 나타낸 산소환원반응(Oxygen Reduction Reaction; ORR), 하기 반응식 2로 나타낸 산소발생반응(Oxygen Evolution Reaction; OER), 또는 이들 두 반응이 모두 일어날 수 있다.

[0052] [반응식 1]



[0054] [반응식 2]



[0056] 고체산화물연료전지 등의 연료전지의 공기극에서는 산소환원반응이 일어날 수 있고, 금속-공기전지의 공기극에서는 충전시 산소발생반응이 방전시 산소환원반응이 일어날 수 있으며, 물분해 장치의 경우 공기극에서는 산소발생반응이 일어날 수 있다.

[0057] 상기 공기극 촉매층(120)내에 삼중층 페로브스카이트 물질을 사용하는 경우, 삼중층 페로브스카이트 물질은 층상구조를 가짐에 따라 산소 분자의 이동이 원활해지고, 격자 내 산소원자 비율이 증가하게 되며, 산소원자 내 전자구조의 차이가 발생함에 따라, 상기 산소환원반응과 상기 산소발생반응을 촉진시킬 수 있다.

[0058] **고체 산화물 전기화학소자**

[0059] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 산화물 전기화학소자의 단위 셀을 나타낸 개략도이다.

[0060] 도 2를 참조하면, 단위 셀은 서로 마주보는 연료전극(200)과 공기전극(100), 그리고 연료전극(200)과 공기전극(100) 사이에 배치된 전해질층(300)을 구비할 수 있다. 고체 산화물 전기화학소자는 이러한 단위 셀을 다수 개

구비할 수 있다. 이 때, 상기 단위 셀들은 차례로 적층될 수 있다.

- [0061] 공기전극(100)은 도 1을 참조하여 설명한 바와 같이, 공기극 집전체(110)와 이의 상부에 배치된 삼중층 페로브스카이트 물질을 구비하는 공기극 촉매층(120)을 구비할 수 있다. 이러한 공기전극(100)은 산소 환원 반응 뿐만 아니라 산소 발생 반응을 수행할 수 있다. 공기극 집전체(110)와 공기극 촉매층(120)에 대한 구체적인 설명은 도 1을 참조하여 설명한 부분을 참고하기로 한다. 다만, 공기극 촉매층(120)은 상기 삼중층 페로브스카이트 물질과 더불어, 산소 이온 전도체를 더 포함할 수 있다. 산소 이온 전도체는 산소이온 전도성 금속산화물로서, 희토류-도핑된 세리아(rare-earth-doped ceria, RDC), 일 예로서, NDC(neodymium-doped ceria), GDC(gadolinium-doped ceria), 및 SDC(samarium-doped ceria); YSZ(yttria stabilized zirconia, ZrO_2/Y_2O_3); ScSZ(scandia stabilized zirconia, ZrO_2/Sc_2O_3); 및 LSGM(strontium- and magnesium-doped lanthanum gallate)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0062] 전해질층(300)은 고체 산화물 전해질층으로서, 상술한 산소이온 전도체, 프로톤 전도체 또는 이들의 혼합물을 함유할 수 있다. 상기 프로톤 전도체는 프로톤 전도성 금속산화물로서, 일 예로서, 3가 원소가 도핑된 바륨 지르코네이트(barium zirconate, $BaZrO_3$), 바륨 세레이트(barium cerate, $BaCeO_3$), 바륨 지르코네이트 세레이트($BaZr_{(1-x)}Ce_xO_3$, $0.05 \leq x \leq 0.95$), 스트론튬 세레이트(strontium cerate, $SrCeO_3$), 스트론튬 지르코네이트(strontium zirconate, $SrZrO_3$), 및 스트론튬 지르코네이트 세레이트($SrZr_{(1-x)}Ce_xO_3$, $0.05 \leq x \leq 0.95$)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 프로톤 전도체 내에 도핑된 3가 원소는 이트륨(Y), 란타넘족(예를 들어, 이터븀(Yb)), 또는 이들이 조합될 수 있다. 일 예로서, 상기 프로톤 전도체는 저온작동이 가능하고 높은 효율을 나타내는 이트륨(Y) 도핑된 바륨 지르코네이트, 구체적으로 $Ba_1Zr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$; δ 는 x의 양에 따라 달라지나, 일 예로서 $2.95 \leq \delta \leq 2.975$), 또는 상기 프로톤 전도체는 이트륨(Y)과 이터븀(Yb)이 코-도핑된 바륨 지르코네이트 세레이트, 구체적으로 $Ba_1Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{2.95}$ 일 수 있다.
- [0063] 상기 전해질층(300)이 산소이온 전도체층인 경우 상기 전기화학소자는 산소이온 전도성 전기화학소자로, 상기 전해질층(300)이 프로톤 전도체층인 경우 전기화학소자는 프로톤 전도성 전기화학소자로, 또는 상기 전해질층(300)이 산소이온 전도체와 프로톤 전도체 혼합물층인 경우 혼합 전도성 전기화학소자로 명명될 수 있다.
- [0064] 연료전극(200)은 그 내부에서 연료의 확산과 전자의 전도가 가능한 전극일 수 있다. 연료는 수소일 수 있다. 이러한 연료전극(200)은 연료전극 집전체(210)와 이의 상부에 배치된 연료전극 촉매층(220)을 구비할 수 있다. 연료전극 집전체(210)는 다수의 기공을 함유하는 전도체로서, 금속 메쉬(metal mesh), 금속 폼(metal foam), 또는 다공성 탄소 구조체일 수 있다. 금속 메쉬 또는 금속 폼의 경우, Ni, Co, Mn, 또는 이들 각각의 합금으로 이루어지거나, 표면에 Ni, Co, Mn, 또는 이들 각각의 합금으로 코팅된 스테인리스 강일 수 있다.
- [0065] 연료전극 촉매층(220)은 촉매 금속과 이온 전도체 구체적으로, 산소 이온 전도체 또는 프로톤 전도체를 구비할 수 있으며, 나아가 촉매 금속과 산소 이온 전도체의 서멧(cermet)이거나 촉매 금속과 프로톤 전도체의 서멧(cermet)일 수 있다. 상기 전해질층(300)이 산소이온 전도체층인 경우 상기 연료전극 촉매층(220) 또한 전해질층(300)에 포함된 산소이온 전도체와 같거나 다른 종류의 산소 이온 전도체를 구비할 수 있고, 상기 전해질층(300)이 프로톤 전도체층인 경우 상기 연료전극 촉매층(220) 또한 전해질층(300)에 포함된 프로톤 전도체와 같거나 다른 종류의 프로톤 전도체를 구비할 수 있다. 산소 이온 전도체와 프로톤 전도체의 구체적인 예는 위에서 설명한 바와 같다.
- [0066] 상기 촉매 금속은 연료전극 촉매층(220)의 전자전도성을 향상시키고 또한 연료로부터 프로톤 및 전자를 발생시키거나 혹은 프로톤 및 전자로부터 연료를 생성하는 것을 촉진하는 역할을 할 수 있다. 이러한 촉매 금속은 전이 금속일 수 있고, 일 예로서, Ni, Cu, Pt, Pd, 또는 이들 중 둘 이상의 조합일 수 있다.
- [0067] 이에 더하여, 상기 연료전극 촉매층(220)은 탄소 물질을 추가로 함유할 수 있다. 이러한 연료전극 촉매층(220)은 촉매 금속 산화물과 산소 이온 전도체, 추가적으로 탄소 전구체를 혼합한 후, 이를 소결하여 형성할 수 있다. 상기 촉매 금속 산화물은 상기 전기화학소자가 운전하기 전에 공급된 수소를 통해 환원되어 촉매 금속으로 상기 연료전극 촉매층(220) 내에 위치할 수 있다.
- [0068] 상기 전기화학소자는 상기 연료전극에 연료를 상기 공기전극에 공기를 공급하여 전기를 생산하는 연료전지 모드로 운전할 수 있고, 또한 상기 연료전극과 상기 공기전극 사이에 전계를 인가하여 상기 연료전극에서 연료를 생산하는 연료발생 모드로 운전할 수 있다. 상기 연료발생 모드 구체적으로는 수소발생 모드는 물분해 모드 또

는 전기분해 모드로도 불리워질 수 있다.

[0069] 상기 프로톤 전도성 고체산화물 전기화학소자는 하기와 같은 반응식을 통해 연료전지 모드와 물분해 모드의 듀얼 모드로 운전될 수 있다.

[0070] 연료전지 모드

[0071] 연료전극 : $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

[0072] 공기전극 : $2H^+ + 1/2O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O$ (산소환원반응)

[0073] 물분해 모드

[0074] 연료전극 : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

[0075] 공기전극 : $H_2O \rightarrow 2H^+ + 1/2O_2 + 2e^-$ (산소발생반응)

[0076] 상기 산소이온 전도성 고체산화물 전기화학소자는 하기와 같은 반응식을 통해 연료전지 모드와 물분해 모드의 듀얼 모드로 운전될 수 있다.

[0077] 연료전지 모드

[0078] 연료전극 : $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$

[0079] 공기전극 : $1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ (산소환원반응)

[0080] 물분해 모드

[0081] 연료전극 : $H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$

[0082] 공기전극 : $O^{2-} \rightarrow 1/2O_2 + 2e^-$ (산소발생반응)

[0083] 이와 같이 본 실시예에 따른 고체 산화물 연료전지는 공기전극 내에 삼중층 페로브스카이트를 함유함에 따라 산소 환원 반응이 일어나는 연료전지 모드와 산소 발생 반응이 일어나는 물분해 모드 또는 전기분해 모드를 모두 수행할 수 있다. 다시 말해서, 본 실시예에 따른 고체 산화물 연료전지는 기존 전기화학소자들과는 달리 하나의 전지로 두 기능을 구현할 수 있는 우수성을 가진다.

[0084] 예를 들어, 전력소모량이 많은 낮 시간의 경우 상기 연료전지를 연료전지 모드로 운전하여 전기를 생산하고, 전력소모량이 적은 밤 시간의 경우 상기 연료전지를 물분해 모드로 운전하여 연료를 생산할 수 있다.

[0085] 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.

[0086] <제조예 1 : $Nd_{1.5}Ba_{1.5}CoFeMnO_{9-\delta}$ >

[0087] 용액연소법을 사용하였는데, 구체적으로 $Nd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.01몰), $Ba(NO_3)_2$ (0.01몰), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.0067몰), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0.0067몰), 및 $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (0.0067몰)의 금속전구체들과 연료인 0.02몰의 글리신(glycine)을 증류수에 넣고 용해한 후, 핫 플레이트 상에서 교반하면서 가열하여 물을 증발시켜 자연발화(auto-ignition)가 일어나도록 하였다. 결과물로서 얻은 재(ash)를 600도에서 4시간 동안 1차 하소하였다. 그 후, 지르코니아 불을 사용하여 에탄올과 함께 24시간 불밀링하고, 건조시킨 후, 900도에서 4시간 2차 하소하여 물질을 합성하였다.

[0088] <제조예 2 : $Nd_{1.5}Sr_{1.5}CoFeMnO_{9-\delta}$ >

[0089] $Nd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.01몰), $Sr(NO_3)_2$ (0.01몰), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.0067몰), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0.0067몰), 및 $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (0.0067몰)의 금속전구체들을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 물질을

합성하였다.

- [0090] <제조예 3 : $Nd_{1.5}Ca_{1.5}CoFeMnO_{9-\delta}$ >
- [0091] $Nd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.01몰), $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.01몰), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.0067몰), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0.0067몰), 및 $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (0.0067몰)의 금속전구체들을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 물질을 합성하였다.
- [0092] <제조예 4 : $La_{1.5}Ba_{1.5}CoFeMnO_{9-\delta}$ >
- [0093] $La(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.01몰), $Ba(NO_3)_2$ (0.01몰), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.0067몰), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0.0067몰), 및 $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (0.0067몰)의 금속전구체들을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 물질을 합성하였다.
- [0094] <제조예 5 : $Nd_{1.5}Ba_{1.5}CoFeNiO_{9-\delta}$ >
- [0095] $Nd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.01몰), $Ba(NO_3)_2$ (0.01몰), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.0067몰), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0.0067몰), 및 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.0067몰)의 금속전구체들을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 물질을 합성하였다.
- [0096] <제조예 6 : $Nd_{1.5}Ba_{1.5}CoFeCuO_{9-\delta}$ >
- [0097] $Nd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.01몰), $Ba(NO_3)_2$ (0.01몰), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.0067몰), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0.0067몰), 및 $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ (0.0067몰)의 금속전구체들을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 물질을 합성하였다.
- [0098] <제조예 7 : $Nd_2BaCo_3O_{9-\delta}$ >
- [0099] $Nd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.013몰), $Ba(NO_3)_2$ (0.0067몰), 및 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.02몰)의 금속전구체들을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 물질을 합성하였다.
- [0100] <제조예 8 : $Nd_2BaCo_2FeO_{9-\delta}$ >
- [0101] $Nd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.013몰), $Ba(NO_3)_2$ (0.0067몰), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.013몰), 및 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0.0067몰)의 금속전구체들을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 물질을 합성하였다.
- [0102] <제조예 9 : $NdBa_2Co_3O_{9-\delta}$ >
- [0103] $Nd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.0067몰), $Ba(NO_3)_2$ (0.013몰), 및 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.02몰)의 금속전구체들을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 물질을 합성하였다.
- [0104] <제조예 10 : $NdBa_2Co_2FeO_{9-\delta}$ >
- [0105] $Nd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.0067몰), $Ba(NO_3)_2$ (0.013몰), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.013몰), 및 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0.0067몰)의 금속전구체들을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 물질을 합성하였다.
- [0106] <비교예 1 : $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ >
- [0107] $Ba(NO_3)_2$ (0.0125몰), $Sr(NO_3)_2$ (0.0125몰), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.01몰), 및 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0.005몰)의 금속전구체들을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 물질을 합성하였다.
- [0108] <비교예 2 : $Nd(Ba_{0.5}Sr_{0.5})Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{6-\delta}$ >
- [0109] $Nd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.0067몰), $Ba(NO_3)_2$ (0.0033몰), $Sr(NO_3)_2$ (0.0033몰), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.02몰), 및 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0.0033몰)의 금속전구체들을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 물질을 합성하

였다.

- [0110] 도 3은 제조예 1, 비교예 1, 및 비교예 2에 따른 페로브스카이트 물질의 X-선 회절그래프(X-Ray Diffraction Graph)이다.
- [0111] 도 3을 참조하면, 비교예 1에 따른 단일층 페로브스카이트 물질은 입방정계(cubic) 구조를 나타내는 반면, 비교예 2에 따른 이중층 페로브스카이트 물질 및 제조예 1에 따른 삼중층 페로브스카이트 물질은 정방정계(tetragonal) 구조를 나타냄을 알 수 있다.
- [0112] 도 4는 제조예 1, 비교예 1, 및 비교예 2에 따른 페로브스카이트 물질 각각의 a축 길이와 c축 길이를 나타낸 그래프이다. 이 때, a축 길이와 c축 길이는 도 3의 X-선 회절값들을 브래그법칙(Bragg's Law, $n\lambda=2d \sin\theta$)을 사용해서 계산된 값들이다.
- [0113] 도 4를 참조하면, 비교예 1에 따른 페로브스카이트 물질, 비교예 2에 따른 페로브스카이트 물질, 및 제조예 1에 따른 페로브스카이트 물질은 약 3.8 내지 4Å의 a축 길이 또는 a축 격자상수 값을 가짐을 알 수 있다. 한편, c축 길이 또는 c축 격자상수 값의 경우, 비교예 1에 따른 페로브스카이트 물질은 약 3.99Å (a:c≒1:1), 비교예 2에 따른 페로브스카이트 물질은 약 7.36Å (a:c≒1:2), 그리고 제조예 1에 따른 페로브스카이트 물질은 약 11.64Å (a:c≒1:3)인 것을 알 수 있다. 이로부터, 비교예 1에 따른 페로브스카이트 물질은 단일층 페로브스카이트 물질이고, 비교예 2에 따른 페로브스카이트 물질은 이중층 페로브스카이트 물질이고, 그리고 제조예 1에 따른 페로브스카이트 물질은 삼중층 페로브스카이트 물질인 것이 확인되었다고 할 수 있다.
- [0114] 도 5는 제조예 1, 비교예 1, 및 비교예 2에 따른 페로브스카이트 물질 각각의 산소 함량과 B 사이트 산화수를 나타낸 그래프이다. 이 때, 상기 산소 함량과 B 사이트 산화수는 화학적정 실험을 사용하여 얻었다.
- [0115] 도 5를 참조하면, 비교예 1에 따른 페로브스카이트 물질 즉, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 에서 δ 는 약 0.264이고, B 사이트 금속 즉, Co와 Fe의 평균산화수는 약 2.973인 것으로 나타났으며, 비교예 2에 따른 페로브스카이트 물질 즉, $Nd(Ba_{0.5}Sr_{0.5})Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{6-\delta}$ 에서 δ 는 약 0.392이고, B 사이트 즉, Co와 Fe의 평균산화수는 약 3.112인 것으로 나타났으며, 또한 제조예 1에 따른 페로브스카이트 물질 즉, $Nd_{1.5}Ba_{1.5}CoFeMnO_{9-\delta}$ 에서 δ 는 약 0.444이고, B 사이트 즉, Co, Fe, 및 Mn의 평균산화수는 약 3.277인 것으로 나타났다.
- [0116] 이와 같이, 제조예 1에 따른 페로브스카이트 물질은 산소 결핍(δ)이 비교예 1 및 2에 따른 페로브스카이트 물질에 비해 높은 것으로 나타났다.
- [0117] 도 6은 제조예 1, 비교예 1, 및 비교예 2에 따른 페로브스카이트 물질에 대한 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy)을 수행한 결과를 나타낸 그래프들이다.
- [0118] 도 6을 참조하면, (a)는 산소 관련 XPS 스펙트럼들로서, O^{2-} 피크는 격자 내 산소를, 그리고 OH^- 피크는 전자가 부족한 산소를 나타낸다. 산소 발생 반응에 주도적인 역할을 하는 것은 O^{2-} 이다. 한편, 산소 공공의 함량은 OH^- 피크의 면적으로부터 알 수 있는데, 제조예 1에 따른 삼중층 페로브스카이트가 산소 공공 함량이 가장 큰 것을 알 수 있다.
- [0119] (b), (c), 및 (d)는 각각 Co, Fe 및 Nd관련 XPS 스펙트럼들로서, B 사이트 원소들인 Co와 Fe는 모두 다원자가를 나타냄을 알 수 있다. 이로부터, 상기 도 5를 참조하여 설명한 바와 마찬가지로, 페로브스카이트 물질 내 산소 공공이 형성됨을 알 수 있다.
- [0120] 도 7은 제조예들 1 내지 3 및 5 내지 6에 따른 페로브스카이트 물질의 X-선 회절그래프이다.
- [0121] 도 7을 참조하면, 제조예들 1 내지 3 및 5 내지 6에 따른 페로브스카이트 물질은 전체적으로 정방정계(tetragonal) 구조를 나타냄을 알 수 있다(a, b).
- [0122] 화학식 3의 X^1 자리의 물질이 Ba, Sr, Ca로 이온반경이 줄어들 때(제조예 1, 제조예 2, 제조예 3), X-선 회절 그래프의 위치가 높은 각으로 이동하는 것을 알 수 있다. 이는 브래그 법칙에서 알 수 있는 바와 같이, 이온반경이 줄어들에 따라 격자 내 면간 거리 감소에 따른 결과로 보여진다(a).
- [0123] 한편, 화학식 3의 M^3 자리의 물질이 Mn, Ni, Cu로 달라지더라도(제조예 1, 제조예 5, 제조예 6), 큰 차이가 없음을 알 수 있다(a).

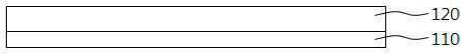
- [0124] 도 8은 제조예 1, 비교예 1, 및 비교예 2에 따른 페로브스카이트 물질에 대한 산소발생특성(a)와 산소환원특성(b)을 나타낸 그래프이다.
- [0125] 산소발생특성과 산소환원특성을 살펴보기 위해, 3 전극 시스템을 준비하였다. 구체적으로, 상기 실험예들에 따른 물질 10mg, 카본블랙 (Vulcan X-72, Cabot) 5mg, 증류수 750uL, 이소프로필알콜 250uL, 및 나파온(Nafion) 용액 (Sigma-Aldrich) 16uL을 바이알에 넣고 30분간 초음파 분산해서 잉크를 만들었다. 이 잉크 3uL를 RDE(Rotating Disk Electrode) 팁(tip) 위에 드롭한 후 건조시켜 반쪽전지 즉, 작동전극을 제작하였다. 이 작동전극, 상대전극인 백금 와이어, 그리고 기준전극인 Hg/HgO를 전해질은 0.1M KOH 용액에 담가 3전극 시스템을 만들었다.
- [0126] 산소발생반응의 경우, 상기 실험예들에 따른 물질의 활성화를 위해 순환전류전압법 (Cyclic Voltammetry)을 이용하여 전처리를 하였다. 이때 범위는 0.05V~1.2V (vs. RHE), 속도는 100mV/s로 진행하였다. 50회 반복하여 전처리를 완료하고, 1.2~1.7V (vs. RHE)의 범위를 5mV/s의 속도로 한번 진행하여 산소발생 특성을 평가하였다.
- [0127] 산소환원반응은 산소발생반응과 마찬가지로 순환전류전압법 (Cyclic Voltammetry)을 이용하여 촉매 전처리를 하였다. 이 때 범위는 0.05V~1.2V (vs. RHE), 속도는 100mV/s로 진행하였다. 50회 반복하여 전처리를 완료하고, 1.1V~0.2V의 범위를 5mV/s의 속도로 진행하여 산소환원 특성을 분석하였다. 이 때 전해용액에 산소를 계속해서 공급하여 산소가 포화되도록 유지하였으며, 작동전극을 400, 900, 1600, 2500rpm으로 회전시키면서 특성 평가를 진행 하였다.
- [0128] 도 8을 참조하면, 비교예 1에 따른 단일층 페로브스카이트 물질과 비교예 2에 따른 이중층 페로브스카이트 물질에 비해 제조예 1에 따른 삼중층 페로브스카이트 물질의 산소발생특성(a)과 산소환원특성(b)이 모두 우수한 것으로 나타났다. 이는 란타게 원소의 추가에 따른 층상구조와 격자내 산소 원자의 비율 증가 및 산소 원자 내 전자 구조의 차이가 발생하였기 때문인 것으로 추측되었다.
- [0129] 도 9a는 제조예들 7 내지 10 및 비교예 2에 따른 페로브스카이트 물질의 X-선 회절그래프이고, 도 9b는 제조예 1, 제조예들 7 내지 10, 비교예 1, 및 비교예 2에 따른 페로브스카이트 물질에 대한 산소발생특성을 나타낸 그래프이다.
- [0130] 도 9a를 참조하면, 제조예들 7 내지 10에 따른 페로브스카이트 물질은 조성에 따라 특히 제조예 9와 제조예 10에 따른 물질의 경우 단일상 형성이 잘 이루어지지 않은 것을 알 수 있다
- [0131] 또한, 도 9b를 참조하면, 제조예들 7 내지 10에 따른 페로브스카이트 물질은 비교예 2에 따른 이중층 페로브스카이트 물질과 유사하거나(제조예 8 및 제조예 10) 또는 이보다 낮은(제조예 7 및 제조예 9) 산소발생특성을 나타내었다. 반면, 제조예 1에 따른 페로브스카이트 물질은 삼중층 페로브스카이트가 단일상으로 형성되었으며(도 3), 산소발생특성이 이중층 페로브스카이트 물질보다 매우 우수한 것으로 나타났다(도 5a).
- [0132] 이러한 결과로부터, 란타게 금속과 알칼리토금속의 비율이 1.5:1.5인 경우에 삼중층 페로브스카이트 구조를 형성하는 것에 유리하며 또한, 산소발생특성이 우수한 것을 알 수 있다.
- [0133] <제조예 11 : 프로톤 전도성 고체산화물 전기화학소자>
- [0134] 65 wt% NiO와 프로톤 전도체인 35 wt% Ba₁Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ}, 바인더 및 가소제를 기계적으로 혼합하여 테이프 캐스팅 방법을 사용하여 직경 25mm, 두께 1mm의 원형의 연료전극을 형성하고, 900℃에서 가소결(pre-sintering)을 실시하였다. 미리 준비된 프로톤 전도체인 Ba₁Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} 슬러리를 상기 연료전극의 한쪽면에 3회 코팅을 하고, 1450℃에서 4시간 동안 공소결(co-firing)을 통해 직경 20mm, 두께 0.75mm의 반쪽전지를 제조했다. 공기전극은 제조예 1에 따른 삼중층 페로브스카이트 물질인 Nd_{1.5}Ba_{1.5}CoFeMnO_{9-δ}와 NDC를 1:1 질량비로 계량한 후 알파-터피네올(alpha-terpineol), 다이-n-부틸 프탈레이트(Di-n butyl phthalate), 및 폴리비닐부티랄(Polyvinyl butyral)의 혼합용매에 혼합한 후 반쪽전지의 전해질위에 도포(반응면적: 0.2827 cm²)하여 형성하였다. 그 이후 950℃에서 2시간 동안 열처리를 통해 버튼 형태의 단위소자를 완성하였다.
- [0135] <제조예 12 : 산소이온 전도성 고체산화물 전기화학소자>
- [0136] 65 wt% NiO와 산소이온 전도체인 35 wt% NDC(neodymium-doped ceria, Nd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-δ}), 바인더 및 가소제를 기계적으로 혼합하여 테이프 캐스팅 방법을 사용하여 직경 25mm, 두께 1mm의 원형의 연료전극을 형성하고, 900℃에서 가소결(pre-sintering)을 실시하였다. 미리 준비된 산소이온 전도성 NDC 전해질 슬러리를 상기 연료전극의

한쪽 면에 3회 코팅을 하고, 1550℃에서 4시간 동안 공소결(co-firing)을 통해 직경 20mm, 두께 0.75mm의 반쪽 전지를 제조했다. 공기전극은 제조에 1에 따른 삼중층 페로브스카이트 물질인 Nd_{1.5}Ba_{1.5}CoFeMnO_{9-δ}와 NDC를 1:1 질량비로 계량한 후 알파-터피네올(alpha-terpineol), 다이-n-부틸 프탈레이트(Di-n butyl phthalate), 및 폴리비닐 부티랄(Polyvinyl butyral)의 혼합용매에 혼합한 후 반쪽전지의 전해질위에 도포(반응면적: 0.2827 cm²)하여 형성하였다. 그 이후 950℃에서 2시간 동안 열처리를 통해 버튼 형태의 단위소자를 완성하였다.

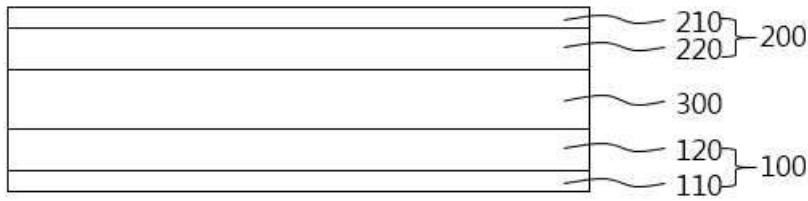
- [0137] <운전에 : 고체산화물 전기화학소자의 운전>
- [0138] 제조예 11 또는 12에서 제조된 단위소자를 반응기에 위치시키고, 연료전극과 공기전극 사이의 산소분압차를 유지하기 위해 실링제로 마감하였다.
- [0139] 연료전지 모드 운전은 작동온도 650℃에서 연료전극으로 수소를 200sccm의 유량으로, 또한 공기전극으로 공기를 200sccm의 유량으로 공급하는 조건에서 수행되었다.
- [0140] 또한, 물분해 모드 운전은 작동온도 650℃에서 연료전극으로 수소를 25sccm의 유량으로, 또한 공기전극으로 가습된 공기를 200sccm의 유량으로 공급하는 조건에서 수행되었다.
- [0141] 이에 더하여, 순환 운전 모드는 상기 연료전지 모드 운전을 약 20 시간 동안 수행한 뒤, 상기 물분해 모드 운전을 약 2 시간 동안 수행하는 것을 1 사이클로 하여 총 4사이클 진행하였다.
- [0142] 도 10은 제조예 11에 따라 제조된 전기화학소자를 연료전지 모드로 운전시키면서 얻은 I-V (a)와 전기화학 임피던스(b) 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0143] 도 10을 참조하면, 최대출력밀도는 약 560 mWcm⁻²으로 기존 프로톤 전도성 연료전지에 비해 높은 성능을 나타내었다. 이는 공기전극에 사용된 삼중층 페로브스카이트가 많은 산소 결핍을 가지기 때문에 산소 분자의 이동이 원활해진 결과, 전기화학적 특성이 향상된 것으로 판단되었다.
- [0144] 도 11은 제조예 11에 따라 제조된 전기화학소자를 연료전지 모드와 물분해 모드로 운전시키면서 얻은 I-V 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0145] 도 11을 참조하면, 본 실험예에 따른 전기화학소자는 공기전극에서 산소 환원 반응이 일어나는 연료전지 모드 (fuel cell mode)와 산소 발생 반응이 일어나는 물분해 모드 즉 전기분해 모드(electrolysis mode)를 모두 수행할 수 있음을 알 수 있다.
- [0146] 도 12는 제조예 11에 따라 제조된 전기화학소자를 순환 운전 모드로 운전시키면서 얻은 운전 시간에 따른 전압을 나타낸 그래프이다.
- [0147] 도 12를 참조하면, 제조예 11에 따라 제조된 전기화학소자는 약 0.8V에서 연료전지 모드로 작동하였고 약 1.2V에서 물분해 모드로 작동하였다. 한편, 종래 물분해 장치는 물분자를 공급하기 위해 높은 수증기 분압(P_{H2O})을 유지해야 하고, 비교적 높은 전위(V)에서 작동하는 등 비교적 가혹한 환경에서 운전되기 때문에, 이같은 조건에서 열화가 쉽게 발생하는 단일 페로브스카이트를 적용하기 힘들었다. 그러나, 삼중 페로브스카이트 물질을 적용한 제조예 11에 따라 제조된 전기화학소자는 약 100 시간동안의 연료전지 모드와 물분해 모드를 반복하는 운전에서도 더 안정된 거동을 보이는 것을 알 수 있다.
- [0148] 도 13은 제조예 12에 따라 제조된 전기화학소자를 연료전지 모드로 운전시키면서 얻은 I-V (a)와 전기화학 임피던스(b) 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0149] 도 13을 참조하면, 최대출력밀도는 약 1200 mWcm⁻²으로 매우 높은 성능을 나타내었다. 이는 공기전극에 사용된 삼중층 페로브스카이트가 많은 산소 결핍을 가지기 때문에 산소 분자의 이동이 원활해진 결과, 전기화학적 특성이 크게 향상된 것으로 판단되었다.
- [0150] 또한, 도 10과 도 12를 동시 참조하면, 삼중층 페로브스카이트를 프로톤 전도성 고체산화물 전기화학소자와 산소이온 전도성 고체산화물 전기화학소자 모두에 적용할 수 있음을 알 수 있다.
- [0151] 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

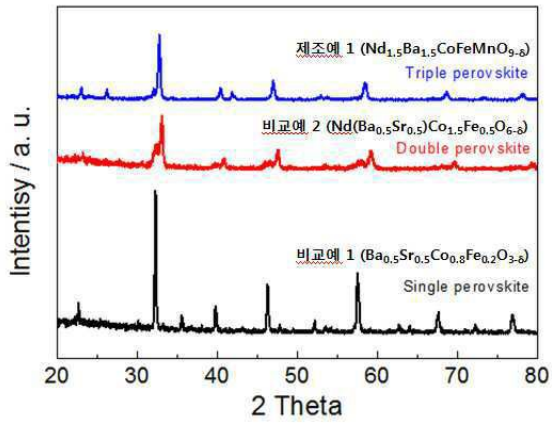
도면1



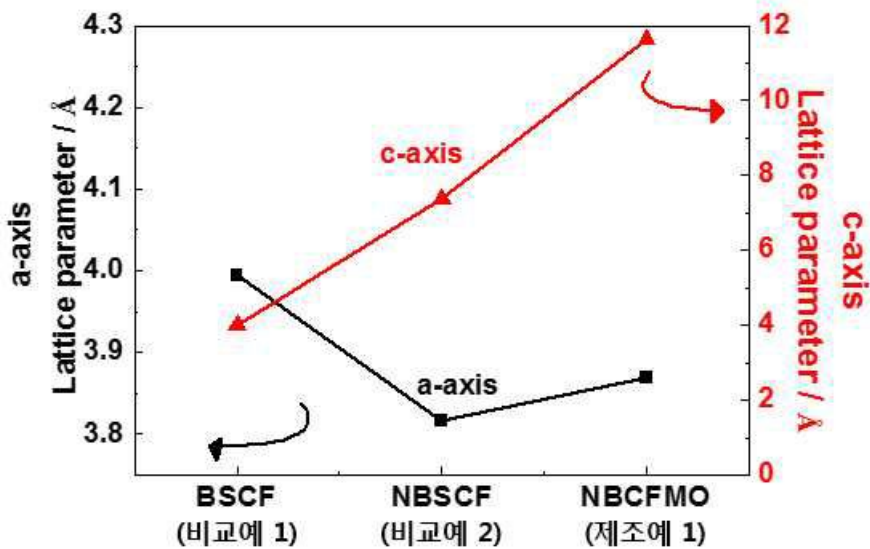
도면2



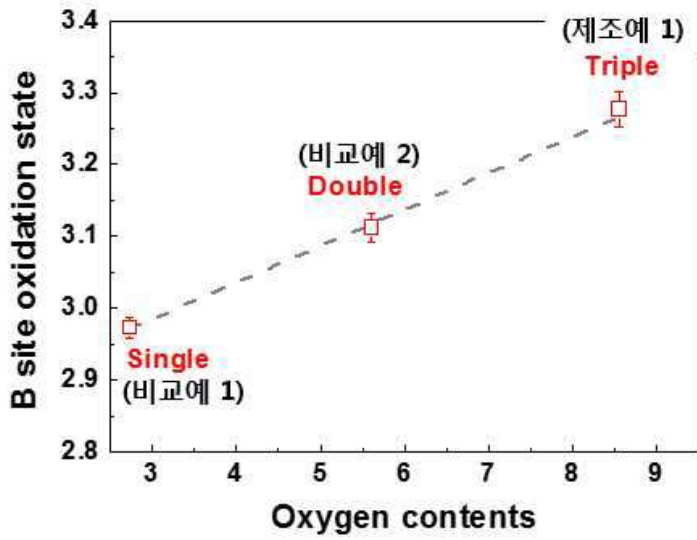
도면3



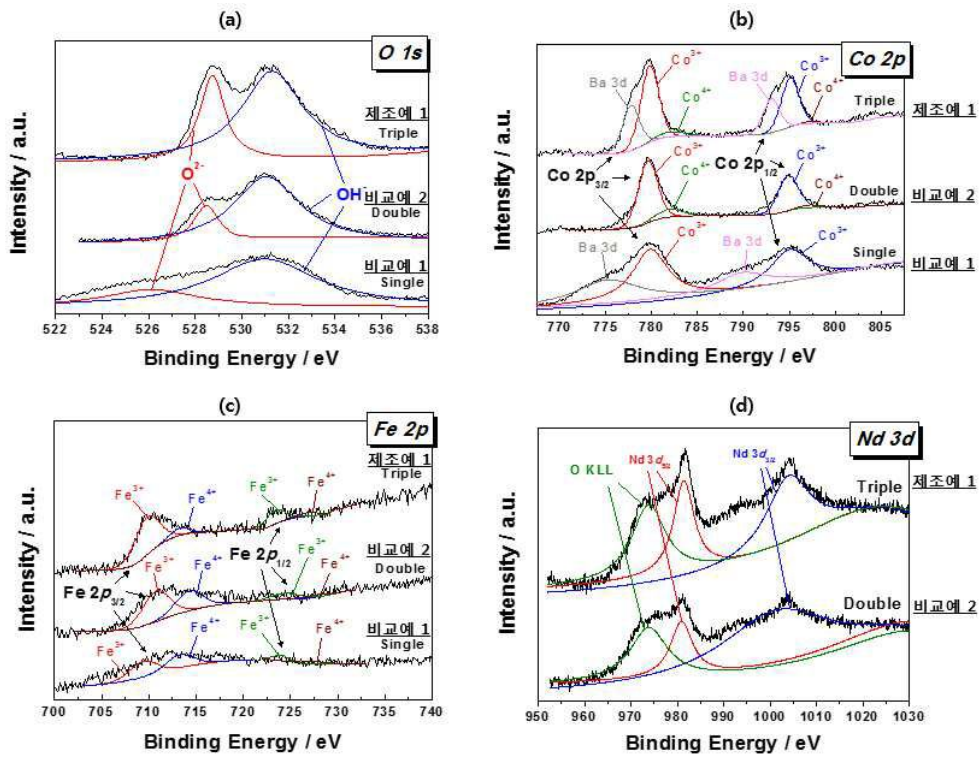
도면4



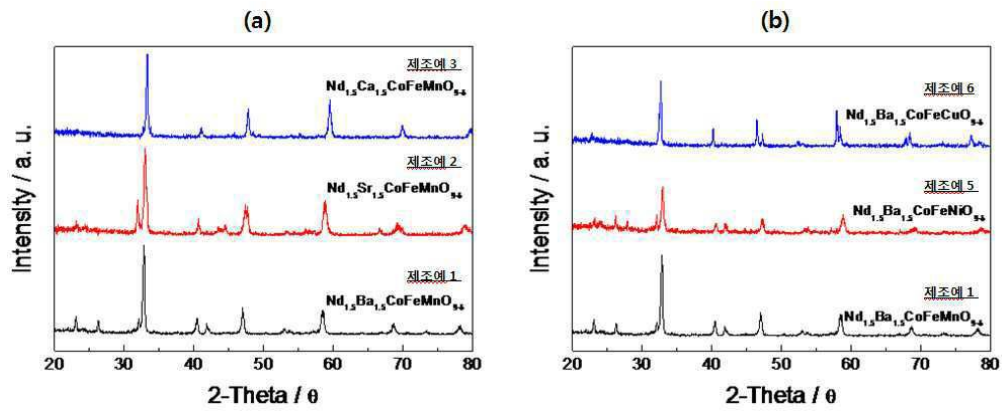
도면5



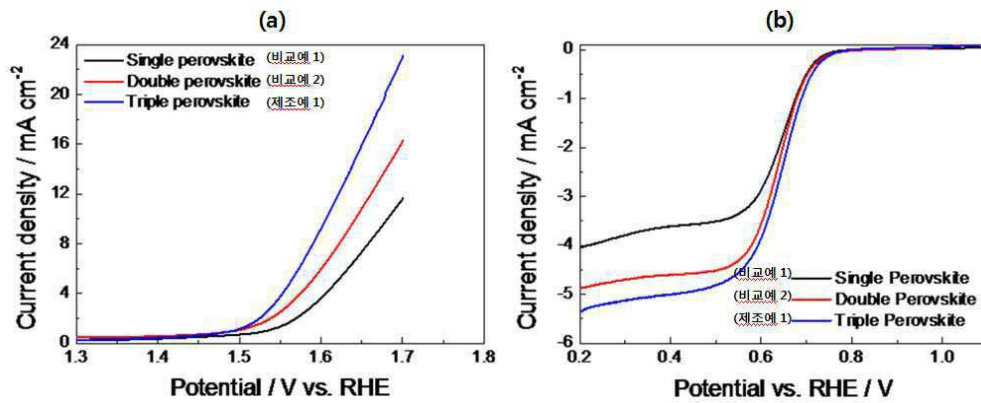
도면6



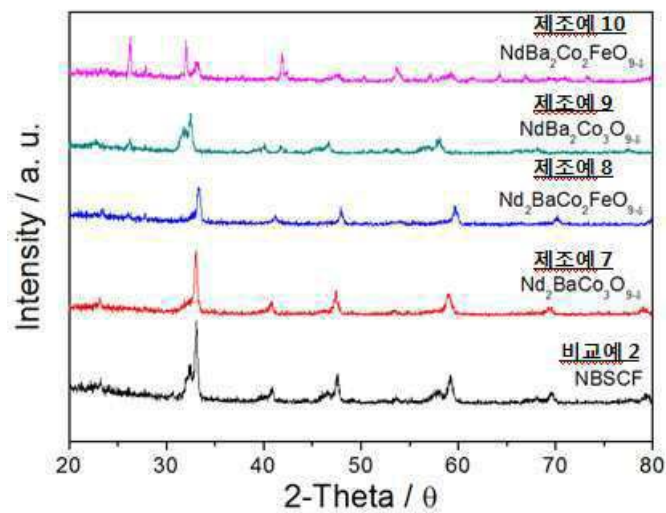
도면7



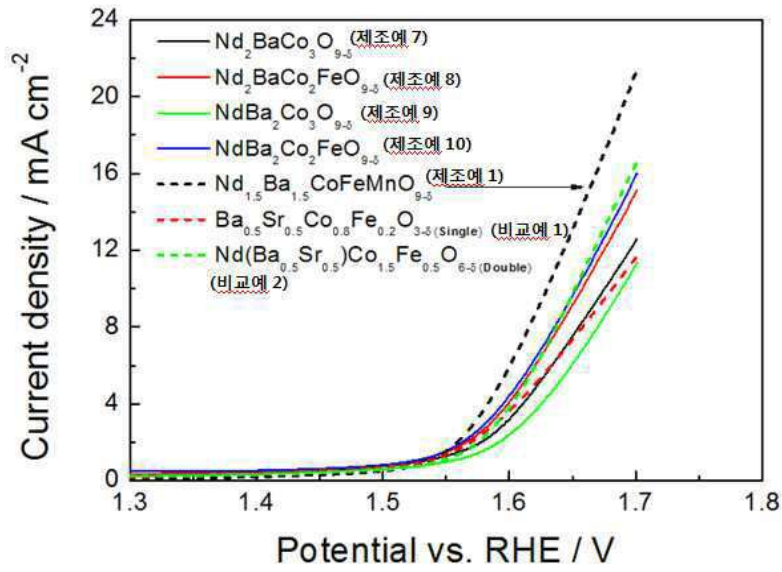
도면8



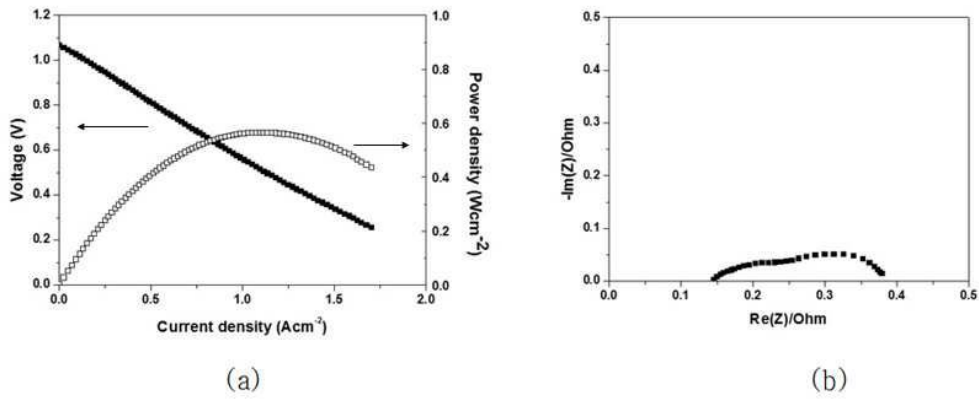
도면9a



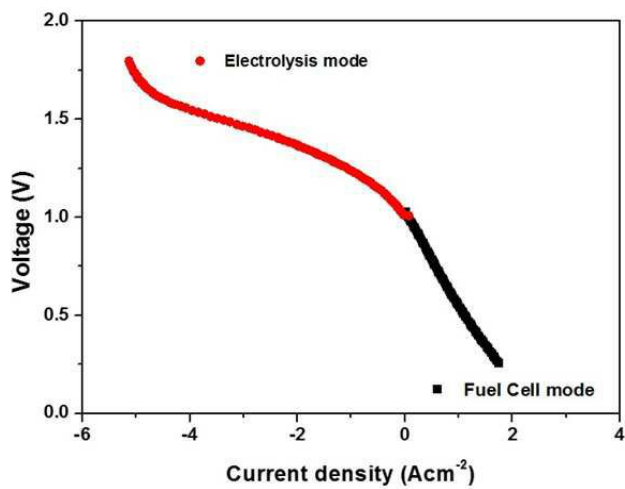
도면9b



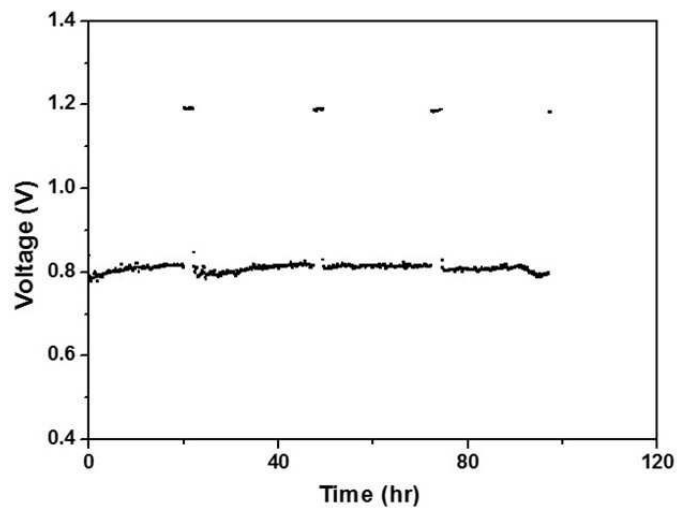
도면10



도면11



도면12



도면13

