



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년11월03일

(11) 등록번호 10-2463568

(24) 등록일자 2022년11월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

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

H01M 8/083 (2016.01) H01M 8/1253 (2016.01)

H01M 8/18 (2015.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/9016 (2013.01)

H01M 4/8615 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0097149

(22) 출원일자 2020년08월04일

심사청구일자 2020년08월04일

(65) 공개번호 10-2022-0017081

(43) 공개일자 2022년02월11일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020090006895 A*

KR1020150013998 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

박준영

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

박광호

서울특별시 송파구 성내천로 158(마천동) 301호
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 16 항

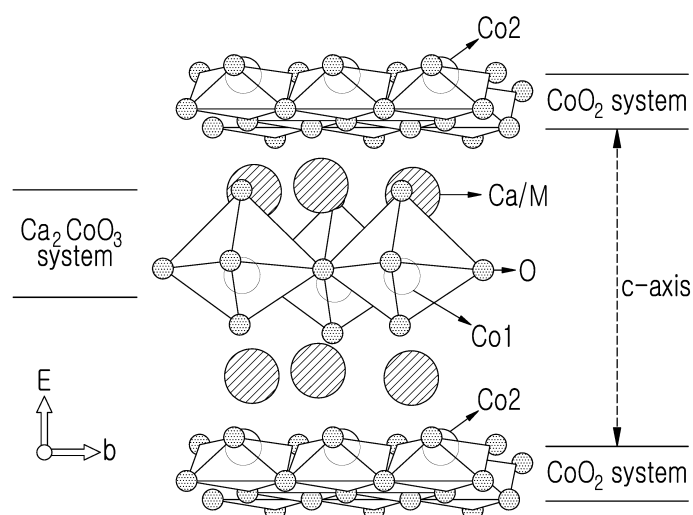
심사관 : 정영훈

(54) 발명의 명칭 공기극 활물질 및 이를 포함하는 전기화학 소자

(57) 요약

공기극 활물질 및 이를 포함하는 전기화학 소자를 제공한다. 상기 전기화학 소자는 연료극과 상기 연료극 상에 위치하는 전해질층을 구비한다. 상기 전해질층 상에 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)의 조성을 갖되, 상기 Ca 자리에 알칼리 금속이 도핑된 활물질을 구비하는 공기극이 위치한다. 상기 공기극 활물질은 미스핏 구조를 갖되, 도핑물질 및 도핑양을 조절함에 따라, 전기화학적 촉매 특성, 전기전도도 뿐 아니라 전기화학적 소자의 내구성을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1b



(52) CPC특허분류

H01M 4/9025 (2013.01)
H01M 8/083 (2013.01)
H01M 8/1253 (2013.01)
H01M 8/186 (2013.01)
H01M 2004/8689 (2013.01)

무하마드 사킵

서울특별시 성동구 송정16길 7-9(송정동) B01

(72) 발명자

신지섭

경기도 부천시 삼작로268번길 63-20(도당동, 경동
 장미아파트) 801호

조민경

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

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415167681
과제번호	20173010032290
부처명	정부출연기관
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	신재생에너지핵심기술개발(R&D)
연구과제명	프로톤전도성 고체 전해질 기반 저온용 SOFC 요소기술개발
기 여 율	40/100
과제수행기관명	전남대학교 산학협력단
연구기간	2020.03.01 ~ 2020.11.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711083074
과제번호	2017R1A2A2A05069812
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	차세대 가역고체산화물전지용 이원기능성 신규 전극소재의 이론적 탐구 및 고효율

셀 개발

기 여 율	40/100
과제수행기관명	세종대학교 산학협력단
연구기간	2020.03.01 ~ 2020.08.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711099586
과제번호	2019H1D8A2106002
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공계전문기술인력양성(R&D)
연구과제명	Power-to-gas 융합에너지 기술 분야 차세대 공학연구자 육성 사업단
기 여 율	20/100
과제수행기관명	세종대학교 산학협력단
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

연료극;

상기 연료극 상에 위치하는 전해질층; 및

상기 전해질층 상에 위치하고, 산소의 환원 또는 산화 반응이 일어나는 공기극을 포함하고,

상기 공기극 내 활물질은 $M_xCa_{3-x}Co_4O_{9-\delta}$ ($0 < \delta < 1$) 조성을 갖고, 상기 x 는 0.1 내지 0.3이고, 상기 M 은 Li, Na, 또는 K이며, 연료전지 또는 전해전지인 전기화학 소자.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 M 은 Na이고, 상기 x 는 0.13 내지 0.18인, 전기화학 소자.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 활물질은 $Na_{0.15}Ca_{2.85}Co_4O_{9-\delta}$ 인, 전기화학 소자.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 활물질은, $[CdI_2]$ 의 결정구조를 갖는 CoO_2 층과, 암염(Rock-salt)구조를 갖는 $M_aCa_{2-a}CoO_{3-\delta}$ 층(M 은 알칼리 금속, $0.06 \leq a \leq 0.3$, $0 \leq \delta \leq 1$)이 교호적층된 결정구조를 갖는 것인, 전기화학 소자.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 활물질은 수십 내지 수백 nm의 직경을 갖는 입자들인, 전기화학 소자.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 활물질은 100 내지 200 nm의 평균직경을 갖는 입자들인, 전기화학 소자.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 전기화학 소자는 프로톤 전도성 세라믹 전지인, 전기화학 소자.

청구항 9

제8항에 있어서,

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

청구항 10

제9항에 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, 전기화학 소자.

청구항 11

연료극;

상기 연료극 상에 위치하는 전해질층; 및

상기 전해질층 상에 위치하고, $[CdI_2]$ 의 결정구조를 갖는 CoO_2 층과, 암염(Rock-salt)구조를 갖는 $M_aCa_{2-a}CoO_{3-\delta}$ 층 (M 은 알칼리 금속, $0.06 \leq a \leq 0.3$, $0 \leq \delta \leq 1$)이 교호적층된 결정구조를 갖는 활물질을 구비하고, 산소의 환원 또는 산화 반응이 일어나는 공기극을 포함하는, 연료전지 또는 전해전지인 전기화학 소자.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 $M_aCa_{2-a}CoO_{3-\delta}$ 층에서 a 는 0.09 내지 0.12인, 전기화학 소자.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 활물질은 수십 내지 수백 nm의 직경을 갖는 입자들인, 전기화학 소자.

청구항 14

삭제

청구항 15

$M_xCa_{3-x}Co_4O_{9-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)조성을 갖고,

상기 x 는 0.1 내지 0.3이고,

상기 M 은 Li, Na, 또는 K인, 산소의 환원 또는 산화 반응이 일어나는 공기극용 활물질.

청구항 16

$[CdI_2]$ 의 결정구조를 갖는 CoO_2 층과,

암염(Rock-salt)구조를 갖고 $M_aCa_{2-a}CoO_{3-\delta}$ 층(M 은 알칼리 금속, $0.066 \leq a \leq 0.2$, $0 \leq \delta \leq 1$)이 교호적층된 결정구조를 갖는, 산소의 환원 또는 산화 반응이 일어나는 공기극용 활물질.

청구항 17

제15항 또는 제16항에 있어서,

상기 활물질은 수십 내지 수백 nm의 직경을 갖는 입자들인, 활물질.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 활물질은 100 내지 200 nm의 평균직경을 갖는 입자들인, 활물질.

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. 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 수소이온 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 모두에서의 반응 메커니즘에 대한 이해를 바탕으로 보다 우수한 성능을 가진 이원기 능성 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 전기화학 소자를 제공한다. 상기 전기화학 소자는 연료극과 상기 연료극 상에 위치하는 전해질층을 구비한다. 상기 전해질층 상에 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)의 조성을 갖되, 상기 Ca 자리에 알칼리 금속이 도핑된 활물질을 구비하는 공기극이 위치한다.

[0010] 상기 활물질은 $\text{M}_x\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)조성을 갖고, 상기 x는 0.1 내지 0.3이고, 상기 M은 Li, Na, 또는 K일

수 있다. 구체적으로, 상기 M은 Na이고, 상기 x는 0.13 내지 0.18일 수 있다. 일 예로서, 상기 활물질은 $\text{Na}_{0.15}\text{Ca}_{2.85}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ 일 수 있다.

[0011] 상기 활물질은, $[\text{CdI}_2]$ 의 결정구조를 갖는 CoO_2 층과, 암염(Rock-salt)구조를 갖는 $\text{M}_a\text{Ca}_{2-a}\text{CoO}_{3-\delta}$ 층(M은 알칼리 금속, $0.06 \leq a \leq 0.3$, $0 \leq \delta \leq 1$)이 교호적층된 결정 구조를 가질 수 있다.

[0012] 상기 활물질은 수십 내지 수백 nm의 직경을 갖는 입자들일 수 있다. 구체적으로, 상기 활물질은 100 내지 200 nm의 평균직경을 갖는 입자들일 수 있다. 상기 전기화학 소자는 프로톤 전도성 세라믹 전지일 수 있다. 이 때, 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 BCZYb(Yttrium- and ytterbium-doped barium-cerate-zirconate)일 수 있다.

[0013] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 전기화학 소자의 다른 예를 제공한다. 상기 전기화학 소자는 연료극과 상기 연료극 상에 위치하는 전해질층을 구비한다. 상기 전해질층 상에, $[\text{CdI}_2]$ 의 결정구조를 갖는 CoO_2 층과, 암염(Rock-salt)구조를 갖는 $\text{M}_a\text{Ca}_{2-a}\text{CoO}_{3-\delta}$ 층(M은 알칼리 금속, $0.06 \leq a \leq 0.3$, $0 \leq \delta \leq 1$)이 교호적층된 결정구조를 갖는 활물질을 구비하는 공기극이 위치한다. 상기 $\text{M}_a\text{Ca}_{2-a}\text{CoO}_{3-\delta}$ 층에서 a는 0.09 내지 0.12일 수 있다. 상기 활물질은 수십 내지 수백 nm의 직경을 갖는 입자들일 수 있다.

[0014] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 활물질을 제공한다. 상기 활물질은 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)의 조성을 갖되, 상기 Ca 자리에 알칼리 금속이 도핑된다. 상기 활물질은 $\text{M}_x\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)조성을 갖고, 상기 x는 0.1 내지 0.3이고, 상기 M은 Li, Na, 또는 K일 수 있다.

[0015] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 활물질의 다른 예를 제공한다. 상기 활물질은 $[\text{CdI}_2]$ 의 결정구조를 갖는 CoO_2 층과, 암염(Rock-salt)구조를 갖는 $\text{M}_a\text{Ca}_{2-a}\text{CoO}_{3-\delta}$ 층(M은 알칼리 금속, $0.06 \leq a \leq 0.3$, $0 \leq \delta \leq 1$)이 교호적층된 결정구조를 갖는다.

[0016] 상기 활물질은 수십 내지 수백 nm의 직경을 갖는 입자들일 수 있다. 구체적으로, 상기 활물질은 100 내지 200 nm의 평균직경을 갖는 입자들일 수 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따르면, 연료전지 및 전해전지에 이원기능성을 갖는 공기극 활물질을 제공할 수 있다. 이러한 공기극 활물질은 미스핏 구조를 갖되, 도핑물질 및 도핑양을 조절함에 따라, 전기화학적 촉매 특성, 전기전도도 뿐 아니라 전기화학적 소자의 내구성을 향상시킬 수 있다.

[0018] 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

[0019] 도 1a는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학 소자의 구조를 모식적으로 나타낸 단면도이다.

도 1b는 도 1a의 공기극 내 활물질의 결정구조를 구체화하여 나타낸 것이다.

도 2는 하기 반쪽전지 제조예들에 따른 반쪽전지(a)와 하기 완전전지 제조예들에 따른 완전전지(b)를 개략적으로 나타낸다.

도 3a는 활물질 제조예들 B1, B3, 및 B5에 따른 활물질들의 엑스선 회절(X-ray Diffraction, XRD) 그래프이고, 도 3b는 활물질 제조예들 B6 내지 B10에 따른 활물질들의 엑스선 회절 그래프이고, 도 3c는 활물질 제조예들 B11, B13, 및 B15에 따른 활물질들의 엑스선 회절 그래프이다.

도 4는 활물질 제조예 A8에 따른 활물질을 촬영한 SEM 이미지이다.

도 5는 활물질 제조예 B8에 따른 활물질을 촬영한 SEM 이미지(a)와 입자사이즈 분포(Particle size distribution, PSD)를 나타낸 그래프(b)이다.

도 6은 활물질 제조예 B13에 따른 활물질을 촬영한 SEM 이미지(a)와 입자사이즈 분포(PSD)를 나타낸 그래프(b)

이다.

도 7은 활물질 제조에 B10에 따른 활물질을 촬영한 SEM 이미지이다.

도 8은 반쪽전지 제조예들 B1, B3, 및 B5, 그리고 반쪽전지 비교예에 따른 전지의 건조 공기 분위기(a)와 가습 공기 분위기(b)에서의 전기전도도를 보여주는 그래프이다.

도 9는 반쪽전지 제조예들 B6 내지 B10, 그리고 반쪽전지 비교예에 따른 전지의 건조 공기 분위기(a)와 가습 공기 분위기(b)에서의 전기전도도를 보여주는 그래프이다.

도 10은 반쪽전지 제조예들 B11, B13, 및 B15에 따른 전지의 건조 공기 분위기(a)와 가습 공기 분위기(b)에서의 전기전도도를 보여주는 그래프이다.

도 11은 반쪽전지 제조예들 B1, B6, 및 B11, 그리고 반쪽전지 비교예에 따른 전지의 건조 공기 분위기(a)와 가습 공기 분위기(b)에서의 전기전도도를 보여주는 그래프이다.

도 12는 완전전지 제조예 B6, B8, 및 B10에 따른 전지들을 연료전지 모드로 운전하면서 얻어진 분극 및 전력밀도 그래프들(a, c, e)과 임피던스 그래프들(b, d, f)을 보여준다.

도 13은 완전전지 제조예 B8에 따른 전지를 연료전지 모드로 운전할 때의 내구성을 보여주는 그래프이다.

도 14는 완전전지 제조예 B8에 따른 전지를 전해전지 모드로 운전하면서 얻어진 초기 I-V 그래프(a)와 정전류($200\text{mA}/\text{cm}^2$) 조건에서 50시간 내구성 테스트를 진행한 후 얻어진 I-V 그래프(b)를 보여준다.

도 15는 완전전지 제조예 B8에 따른 전지를 전해전지 모드로 정전류($200\text{mA}/\text{cm}^2$) 조건에서 50시간 내구성 테스트를 진행하면서 얻어진 그래프이다.

도 16은 완전전지 제조예 B6 내지 B10에 따른 전지들을 연료전지 모드(건조공기)와 전해전지 모드(가습 공기)로 650도에서 운전할 때 얻은 Rp(Polarization resistance)값을 보여주는 그래프이다.

도 17은 완전전지 제조예 B8에 따른 전지의 내구성 평가(도 13)이후, 사후분석 결과를 나타낸 주사전자현미경(SEM)이미지로서, (a)와 (b)는 전지 전체의 단면, (c)는 연료극(anode)의 단면, (d)는 공기극(cathode)의 단면, 그리고 (e)는 전해질의 단면을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명에 의한 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0021] 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.
- [0022] 층, 영역 또는 기관과 같은 요소가 다른 구성요소 "상(on)"에 존재하는 것으로 언급될 때, 이것은 직접적으로 다른 요소 상에 존재하거나 또는 그 사이에 중간 요소가 존재할 수도 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.
- [0023] 도 1a는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학 소자의 구조를 모식적으로 나타낸 단면도이고, 도 1b는 도 1a의 공기극 내 활물질의 결정구조를 구체화하여 나타낸 것이다.
- [0024] 도 1a를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학 소자는, 연료극(10), 전해질층(20) 및 공기극(30)이 차례로 형성되고, 상기 공기극(30)은 미스핏(misfit) 구조를 갖되, 도핑물질을 구비하는 활물질을 포함할 수 있다.
- [0025] 상기 전기화학 소자는 전지로서 연료전지(fuel cell) 또는 이의 역반응에 의해 동작하는 전해전지일 수 있다. 구체적으로, 상기 전기화학 소자는 인산형 전지(PAC), 알칼리형 전지(AC), 음이온 교환막 전지(Anion exchange membrane cell, AEMC), 고분자전해질형 전지(PEMC), 직접메탄올 전지(DMC), 용융탄산염 전지(MCC), 고체 산화물 전지(SOC) 및 프로톤 전도성 세라믹 전지(protonic ceramic cell, PCC) 등일 수 있다. 그러나, 이에 한정되지는 않고, 상기 공기극(30)을 포함하는 전기화학 소자라면 어느 것이든 가능하다.
- [0026] 구체적으로, 상기 전기화학 소자는 음이온 교환막 전지(Anion exchange membrane cell, AEMC), 산소이온 전도성 고체산화물 전지(SOC), 또는 프로톤 전도성 세라믹 전지(protonic ceramic cell, PCC)일 수 있다.

- [0027] 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.
- [0028] 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($\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$)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.
- [0029] 상기 전기화학 소자가 산소이온 전도성 고체산화물 전지(SOC)일 경우, 상기 연료극(10)은 산소이온 전도체와 촉매금속을 구비할 수 있다. 상기 산소이온 전도체는 형석형(fluorite) 구조를 갖는 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, $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$); 및 ScSZ(scandia stabilized zirconia, $\text{ZrO}_2/\text{Sc}_2\text{O}_3$)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 촉매금속의 예시 물질은 전술된 바와 동일할 수 있다.
- [0030] 상기 전기화학 소자가 음이온 교환막 전지(Anion exchange membrane cell, AEMC)일 경우, 상기 연료극(10)은 수산화이온 전도성 산화물과 촉매금속을 구비할 수 있다. 상기 수산화이온 전도성 산화물은 상기 산소이온 전도체와 동일할 수 있다. 또한, 상기 촉매금속은 전술된 바와 동일할 수 있다.
- [0031] 일 예로서, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 전기화학 소자는 프로톤 전도성 세라믹 전지일 수 있으며, 이 때 상기 연료극(10)은 $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZYYb) 및 NiO의 혼합물일 수 있다. 예컨대, 상기 연료극(10)은 약 $1\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$, 구체적으로, $10\mu\text{m}$ 내지 $30\mu\text{m}$ 두께의 박막일 수 있다.
- [0032] 상기 전해질층(20)은 상기 연료전지의 종류에 따라 달라질 수 있다. 상기 전해질층(20)은 약 $1\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$, 구체적으로, 약 $5\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 의 두께일 수 있으며, 기공이 거의 없는 치밀한 막의 형태일 수 있다.
- [0033] 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($\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$)일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0034] 상기 전기화학 소자가 산소이온 전도성 고체산화물 전지일 경우, 상기 전해질층(20)은 산소이온 전도체층일 수 있다. 예를 들어, 상기 전해질층(20)은 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia), ScSZ(Scandia Stabilized Zirconia) 또는 GDC(Gadolinium doped Ceria)일 수 있으며, 이에 한정되지는 않는다.
- [0035] 상기 연료전지가 음이온 교환막 전지일 경우, 상기 전해질층(20)은 높은 수산화이온 전도도와 기계적 강도, 탈수에 대한 저항성을 갖는 것일 수 있다. 예컨대, 상기 전해질층(20)은 알칼리성 고분자 막, 예를 들어, 폴리스티렌(polystyrene)계 혹은 폴리아미드(polyamide)계 고분자 막을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0036] 일 예로서, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 전기화학 소자는 프로톤 전도성 세라믹 전지일 수 있으며, 상기 전해질층(20)은 BCZYYb($\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$)일 수 있다.
- [0037] 상기 공기극(30)은 미스뮷 결정 구조를 갖는 $\text{M}_x\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ ($0 < \delta < 1$) 조성의 활물질을 포함할 수 있다. 상기 M은 알칼리 금속으로, 일 예로서 Li, Na, 또는 K일 수 있다. 즉, 상기 활물질은 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ (CCO) ($0 < \delta < 1$)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)으로 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. 그러나, 이에 한정되지 않고 상기 활물질은 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ (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.

- [0038] $M_xCa_{3-x}Co_4O_{9-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 1$) 조성의 활물질은 수십 내지 수백 nm의 직경 일 예로서, 50 내지 300nm의 직경, 구체적으로 100 내지 200 nm의 평균직경을 갖는 입자들일 수 있다. 이와 같이 비교적 입자 직경은 활물질의 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있다. 또한, 이 입자들은 판상형 입자들일 수 있다. 여기서, 판상형 입자들은 실질적으로 편평한 상하부면들을 갖는 것으로서, 상기 상부면 또는 하부면의 폭에 대한 상하부면들 사이의 높이의 비 다시 말해서 종횡비가 0.1 내지 0.5인 입자들을 의미할 수 있다.
- [0039] 도 1b를 함께 참조하면, 상기 $M_xCa_{3-x}Co_4O_{9-\delta}$ 조성을 갖는 활물질은, $[CdI_2]$ 의 결정구조를 갖는 CoO_2 층과, 암염(Rock-salt)구조를 갖고 산소 결핍층의 역할을 하는 $M_aCa_{2-a}CoO_{3-\delta}$ 층($0.06 \leq a \leq 0.3$, $0 \leq \delta \leq 1$)이 교호적층되어 있는 구조일 수 있다. $M_aCa_{2-a}CoO_{3-\delta}$ 층에서도 Ca 자리는 알칼리 금속(M)으로 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. 이에 따라, 상기 a는 0.06 내지 0.3, 구체적으로 0.066 내지 0.2, 더 구체적으로는 0.08 내지 0.14, 보다 구체적으로 0.09 내지 0.12, 일 예로 0.1일 수 있다. Ca 자리에 알칼리 금속을 도핑 즉, 2가의 산화수를 갖는 Ca의 자리에 1가의 산화수를 갖는 알칼리 금속을 도핑함에 따라, 역셉터 효과에 의해 산소 공공과 정공 발생이 유도되어 전기전도도가 크게 향상될 수 있다.
- [0040] 상기 적층구조는 높은 산소 이온전도도와 높은 표면교환 상수 (surface exchange coefficient; $1.6 \times 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$, 700°C)를 나타내고, 2^+ , 3^+ , 4^+ 의 다중 원자가수를 갖는 코발트에 의하여 산소 환원 및 산화 반응에서 촉매 역할을 할 수 있다. 이로써, 공기극 내에서 혼합 이온 전자 전도체(Mixed ionic and electronic conductor)의 역할을 할 수 있다.
- [0041] 또한, $[CdI_2]$ 의 결정구조를 갖는 CoO_2 층과, 암염(Rock-salt)구조를 갖는 $M_aCa_{2-a}CoO_{3-\delta}$ 층과 같이 서로 다른 결정구조를 갖는 층들이 교호적층되어 있는 구조인 미스핏 구조는, 코발트가 함유되었음에도 불구하고, 두 개층의 전기화학적 균형으로 인해 상대적으로 낮은 열팽창계수를 가져 전해질층(20)과의 결합력이 우수하다는 장점을 가지고 있다. 이는 전기화학소자의 내구성을 향상시킬 수 있다.
- [0042] 다시 도 1a를 참조하면, 상기 공기극(30)은 상기 $M_xCa_{3-x}Co_4O_{9-\delta}$ 인 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 $1\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$, 구체적으로, $10\mu\text{m}$ 내지 $30\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있다.
- [0043] 상기 공기극(30)은 연료전지와 전해전지에 대한 이원기능성을 가질 수 있다. 이러한, 공기극 활물질은 미스핏 구조를 갖되, 도핑물질 및 도핑양을 조절함으로써, 전술된 연료전지 및 전해전지에서 전기화학적 촉매 특성을 향상시키고, 전자이동을 용이하며 또한 내구성을 향상시킬 수 있다.
- [0044] 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 $10\mu\text{m}$ 내지 $30\mu\text{m}$ 두께의 박막으로 형성될 수 있다.
- [0045] 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°C 내지 1600°C 에서 5 내지 10시간 동안 소결하여 구조를 보다 치밀화시킨 후, 상기 연료극(10), 구체적으로, 연료극 기능층 상에 $10\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 두께의 박막 형태로 형성될 수 있다.
- [0046] 상기 공기극(30)은 $M_xCa_{3-x}Co_4O_{9-\delta}$ 조성의 활물질을 제조하는 단계 및 상기 활물질 및 이온 전도성 산화물의 혼합물을 상기 전해질층(20) 상에 스크린 프린팅하여 $10\mu\text{m}$ 내지 $30\mu\text{m}$ 두께의 박막으로 형성될 수 있다.

[0047] 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℃ 내지 300℃ 에서 수행될 수 있다. 상기 2차 열처리는 800℃ 내지 950℃에서 일 예로, 10 내지 30시간동안 수행될 수 있다. 상기 용매는 물일 수 있다. 얻어진 활물질을 볼밀을 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.

[0048] 상기 공기극(30) 내 이온 전도성 산화물은 프로톤 전도성 산화물 일 예로, BCZYb(BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ})일 수 있고, 상기 M_xCa_{3-x}Co₄O_{9-δ} 조성의 활물질과 프로톤 전도성 산화물을 일 예로, 6:4의 비율로 유기 용매 내에 혼합한 후, 상기 전해질층 상에 스크린 프린팅한 후, 900℃에서 2시간동안 소결하여 공기극층(40)을 형성할 수 있다.

[0049] 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.

[0050] <활물질 제조예 A1 내지 A15: 공기극 활물질 제조(MCCO)>

[0051] Ca(NO₃)₂, Co(NO₃)₂, 및 MNO₃ (M은 Li, Na, 또는 K)을 준비한 다음, 이들을 하기 표 1에 나타난 성분비에 맞추어 순수한 물에 글리신(glycine)과 함께 넣고 280℃로 가열하여 검은재를 얻은 후, 검은재를 900℃에서 24시간에 하소하였다. 그 결과, 하기 표 1에 나타난 활물질들을 제조하였다.

표 1

[0052]

	몰비			얻어진 활물질	Ca 자리에서 M의 함량
	MNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	Co(NO ₃) ₂		
제조예 A1	M=Li, 0.1	2.9	4	Li _{0.1} Ca _{2.9} Co ₄ O _{9-δ}	3.3 mol%
제조예 A2	M=Li, 0.12	2.88	4	Li _{0.12} Ca _{2.88} Co ₄ O _{9-δ}	4 mol%
제조예 A3	M=Li, 0.15	2.85	4	Li _{0.15} Ca _{2.85} Co ₄ O _{9-δ}	5 mol%
제조예 A4	M=Li, 0.21	2.79	4	Li _{0.21} Ca _{2.79} Co ₄ O _{9-δ}	7 mol%
제조예 A5	M=Li, 0.3	2.7	4	Li _{0.3} Ca _{2.7} Co ₄ O _{9-δ}	10 mol%
제조예 A6	M=Na, 0.1	2.9	4	Na _{0.1} Ca _{2.9} Co ₄ O _{9-δ}	3.3 mol%
제조예 A7	M=Na, 0.12	2.88	4	Na _{0.12} Ca _{2.88} Co ₄ O _{9-δ}	4 mol%
제조예 A8	M=Na, 0.15	2.85	4	Na _{0.15} Ca _{2.85} Co ₄ O _{9-δ}	5 mol%
제조예 A9	M=Na, 0.21	2.79	4	Na _{0.21} Ca _{2.79} Co ₄ O _{9-δ}	7 mol%
제조예 A10	M=Na, 0.3	2.7	4	Na _{0.3} Ca _{2.7} Co ₄ O _{9-δ}	10 mol%
제조예 A11	M=K, 0.1	2.9	4	K _{0.1} Ca _{2.9} Co ₄ O _{9-δ}	3.3 mol%
제조예 A12	M=K, 0.12	2.88	4	K _{0.12} Ca _{2.88} Co ₄ O _{9-δ}	4 mol%
제조예 A13	M=K, 0.15	2.85	4	K _{0.15} Ca _{2.85} Co ₄ O _{9-δ}	5 mol%
제조예 A14	M=K, 0.21	2.79	4	K _{0.21} Ca _{2.79} Co ₄ O _{9-δ}	7 mol%
제조예 A15	M=K, 0.3	2.7	4	K _{0.3} Ca _{2.7} Co ₄ O _{9-δ}	10 mol%

[0053] <활물질 제조예 B1 내지 B15: 공기극 활물질 제조(MCCO)>

[0054] 활물질 제조예 A1 내지 A15에 따른 공기극 활물질들의 각각을 48시간동안 180rpm으로 볼밀링하여 입자 사이즈가 줄어든 활물질 제조예 B1 내지 B15에 따른 공기극 활물질들을 얻었다.

- [0055] <활물질 비교예: 공기극 활물질 제조(CCO)>
- [0056] MNO_3 (M은 Li, Na, 또는 K) 는 사용하지 않고 3:4의 몰비를 갖는 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 을 사용한 것을 제외하고는 활물질 제조에 A1과 동일한 방법을 수행하여 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-8}$ 조성의 공기극 활물질을 얻었다.
- [0057] 도 2는 하기 반쪽전지 제조예들에 따른 반쪽전지(a)와 하기 완전전지 제조예들에 따른 완전전지(b)를 개략적으로 나타낸다.
- [0058] 도 2를 참조하면, 반쪽전지(a)는 하기 반쪽전지 제조예들에 기술된 바와 같이 전해질층(20')의 양측에 배치된 공기극들(30a, 30b)을 구비할 수 있다.
- [0059] 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.
- [0060] <반쪽전지 제조예들 B1 내지 B15>
- [0061] $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-8}$ (BCZYYb) 2g을 기계적으로 가압한 후 1550℃에서 10시간 동안 소결하여 치밀한 구조의 버튼(button) 형태의 전해질층을 얻었다. 상기 활물질 제조예들 B1 내지 B15 중 어느 하나의 활물질(MCCO)과 BCZYYb($\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-8}$)를 6:4의 질량비로 섞고, 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, 800℃에서 2시간 동안 소결을 진행하여 공기극/ 전해질층/ 공기극 구조의 반쪽전지를 얻었다.
- [0062] <반쪽전지 비교예>
- [0063] 상기 활물질 제조예들 B1 내지 B15 중 어느 하나의 활물질(MCCO) 대신에 활물질 비교예에 따른 활물질(CCO)를 사용한 것을 제외하고는 반쪽전지 제조예 B1과 동일한 방법을 사용하여 반쪽전지를 얻었다.
- [0064] <완전전지 제조예들 B1 내지 B15>
- [0065] 65 중량부의 NiO, 35 중량부의 BCZYYb($\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-8}$), 2 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 50 μm 의 버튼(button) 형태의 지지체를 형성하였다. 상기 지지체를 900℃에서 가소결하였다. 상기 가소결된 지지체의 상부면 상에 상기 연료극 슬러리를 스크린 프린팅법을 사용하여 2회 코팅한 후, 400℃에서 소결하여 연료극 기능층(두께: 10 μm)을 형성하였다. 이어서 상기 연료극 기능층의 상에 BCZYYb($\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-8}$), 바인더인 PVB(Polyvinyl Butyral) 및 용매인 에탄올(99.9%)을 포함하는 전해질 슬러리를 스크린 프린팅법을 사용하여 3회 코팅한 후, 1450℃에서 4시간 동안 소결하여 전해질층(두께: 13.7 μm)/연료극 기능층/지지체 구조를 얻었다. 이 후, 상기 활물질 제조예들 B1 내지 B15 중 어느 하나의 활물질(MCCO)과 BCZYYb($\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-8}$)를 6:4 질량비로 섞고, 용매와 바인더의 혼합물인 ESL(Electroscience Laboratories)사의 441 제품을 사용하여 잉크 제작 후 이 잉크를 상기 전해질층 상에 직경 6 mm의 원 모양으로 도포하였다. 이후, 900℃에서 2시간 동안 소결을 진행하여 공기극(두께: 40 μm)/ 전해질층/ 연료극 기능층/ 지지체 구조의 완전전지를 얻었다.
- [0066] <반쪽전지 비교예>
- [0067] 상기 활물질 제조예들 B1 내지 B15 중 어느 하나의 활물질(MCCO) 대신에 활물질 비교예에 따른 활물질(CCO)를 사용한 것을 제외하고는 반쪽전지 제조예 B1과 동일한 방법을 사용하여 반쪽전지를 얻었다.
- [0068] 하기 표 2는 상기 활물질 제조예들, 반쪽전지 제조예들, 및 완전전지 제조예들에서 사용된 활물질 조성을 보여 준다.

표 2

[0069]

언어진 활물질	Ca 자리에서 M의 함량	활물질 제조예		반쪽전지 제조예	완전전지 제조예
$\text{Li}_{0.1}\text{Ca}_{2.9}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$	3.3 mol%	A1	B1	B1	B1
$\text{Li}_{0.12}\text{Ca}_{2.88}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$	4 mol%	A2	B2	B2	B2
$\text{Li}_{0.15}\text{Ca}_{2.85}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$	5 mol%	A3	B3	B3	B3
$\text{Li}_{0.21}\text{Ca}_{2.79}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$	7 mol%	A4	B4	B4	B4
$\text{Li}_{0.3}\text{Ca}_{2.7}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$	10 mol%	A5	B5	B5	B5
$\text{Na}_{0.1}\text{Ca}_{2.9}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$	3.3 mol%	A6	B6	B6	B6
$\text{Na}_{0.12}\text{Ca}_{2.88}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$	4 mol%	A7	B7	B7	B7
$\text{Na}_{0.15}\text{Ca}_{2.85}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$	5 mol%	A8	B8	B8	B8
$\text{Na}_{0.21}\text{Ca}_{2.79}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$	7 mol%	A9	B9	B9	B9
$\text{Na}_{0.3}\text{Ca}_{2.7}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$	10 mol%	A10	B10	B10	B10
$\text{K}_{0.1}\text{Ca}_{2.9}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$	3.3 mol%	A11	B11	B11	B11
$\text{K}_{0.12}\text{Ca}_{2.88}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$	4 mol%	A12	B12	B12	B12
$\text{K}_{0.15}\text{Ca}_{2.85}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$	5 mol%	A13	B13	B13	B13
$\text{K}_{0.21}\text{Ca}_{2.79}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$	7 mol%	A14	B14	B14	B14
$\text{K}_{0.3}\text{Ca}_{2.7}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$	10 mol%	A15	B15	B15	B15

[0070]

도 3a는 활물질 제조예들 B1, B3, 및 B5에 따른 활물질들의 엑스선 회절(X-ray Diffraction, XRD) 그래프이다. 도 3b는 활물질 제조예들 B6 내지 B10에 따른 활물질들의 엑스선 회절 그래프이다. 도 3c는 활물질 제조예들 B11, B13, 및 B15에 따른 활물질들의 엑스선 회절 그래프이다.

[0071]

도 3a를 참조하면, Li를 3.3 mol% 도핑하였을 때는 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ 와 동일한 단일상을 유지하지만, Li를 5 mol% 이상 도핑한 경우에는 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ 가 아닌 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 와 동일한 상이 형성되는 것을 알 수 있다.

[0072]

도 3b 및 도 3c를 참조하면, Na와 K를 3.3 내지 10 mol% 도핑하였을 때 모두 이차상 및 분순물 없이 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ 와 동일한 단일상이 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0073]

도 4는 활물질 제조예 A8에 따른 활물질을 촬영한 SEM 이미지이고, 도 5는 활물질 제조예 B8에 따른 활물질을 촬영한 SEM 이미지(a)와 입자사이즈 분포(Particle size distribution, PSD)를 나타낸 그래프(b)이고, 도 6은 활물질 제조예 B13에 따른 활물질을 촬영한 SEM 이미지(a)와 입자사이즈 분포(PSD)를 나타낸 그래프(b)이다. 또한, 도 7은 활물질 제조예 B10에 따른 활물질을 촬영한 SEM 이미지이다.

[0074]

도 4를 참조하면, 글리신을 활용한 자전연소합성법(Self-Propagating High Temperature Synthesis)을 이용한 활물질 제조예 A8에 따른 활물질 즉, $\text{Na}_{0.15}\text{Ca}_{2.85}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ 는 대략 1 μm 의 직경을 갖는 판상형 입자들로 형성된 것을 알 수 있다.

[0075]

도 5를 참조하면, 제조예 A8에 따른 활물질 즉, $\text{Na}_{0.15}\text{Ca}_{2.85}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ 를 볼밀링하여 얻어진 제조예 B8에 따른 활물질은 대략 50 내지 300 nm의 직경 구체적으로 약 139 nm의 평균 직경을 갖는 판상형 입자들로 형성된 것을 알 수 있다.

[0076]

도 6을 참조하면, 제조예 B13에 따른 활물질 즉, $\text{K}_{0.15}\text{Ca}_{2.85}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ 은 대략 50 내지 300 nm의 직경 구체적으로 약 119 nm의 평균 직경을 갖는 판상형 입자들로 형성된 것을 알 수 있다.

[0077]

도 7을 참조하면, 제조예 B10에 따른 활물질 즉, $\text{Na}_{0.3}\text{Ca}_{2.7}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ 은 도 5의 $\text{Na}_{0.15}\text{Ca}_{2.85}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ 대비 비교적 큰 약 200 nm의 평균 직경을 갖는 판상형 입자들로 형성된 것을 알 수 있다.

- [0078] [전기전도도 측정]
- [0079] 상기 반쪽전지 제조예들 혹은 비교예를 통해 얻어진 반쪽전지들 중 하나를 공기 분위기를 형성할 수 있는 쿼츠 반응기에 연결한 후, 고온용 전기로에 위치시켜 450 내지 800℃의 온도 범위에서 전기화학분석(Biologic社, VSP)을 실시하였다. 이때 공기 유량은 200 sccm 흘려주되 건조된 공기 혹은 3% 수분을 포함하는 가습공기(3% H₂O-97% Air)를 사용하였다.
- [0080] 도 8은 반쪽전지 제조예들 B1, B3, 및 B5, 그리고 반쪽전지 비교예에 따른 전지의 건조 공기 분위기(a)와 가습 공기 분위기(b)에서의 전기전도도를 보여주는 그래프이다. 도 9는 반쪽전지 제조예들 B6 내지 B10, 그리고 반쪽전지 비교예에 따른 전지의 건조 공기 분위기(a)와 가습 공기 분위기(b)에서의 전기전도도를 보여주는 그래프이다. 도 10은 반쪽전지 제조예들 B11, B13, 및 B15에 따른 전지의 건조 공기 분위기(a)와 가습 공기 분위기(b)에서의 전기전도도를 보여주는 그래프이다. 도 11은 반쪽전지 제조예들 B1, B6, 및 B11, 그리고 반쪽전지 비교예에 따른 전지의 건조 공기 분위기(a)와 가습 공기 분위기(b)에서의 전기전도도를 보여주는 그래프이다.
- [0081] 도 8, 도 9, 도 10, 및 도 11을 참조하면, 공기극 내에 Ca₃Co₄O_{9-δ}를 활물질로 함유하는 반쪽전지 비교예에 따른 전지 대비, 알칼리 금속 구체적으로, Li, Na, 또는 K가 3.3 내지 10 mol% 도핑된 M_xCa_(3-x)Co₄O_{9-δ} (0.1 ≤ x ≤ 0.3)를 활물질로 함유하는 반쪽전지는 건조 공기 분위기의 경우에는 모든 온도 범위에서 더 높은 전기전도도를 나타내고, 가습 공기 분위기의 경우에는 적어도 저온 범위(600℃ 이하, 1000/T(K⁻¹)는 1.1 이상)에서 더 높은 전기전도도를 나타내었다. 이는 2가의 산화수를 갖는 Ca의 자리에 1가의 산화수를 갖는 알칼리 금속을 도핑함에 따라, 억셉터 효과에 의해 산소 공공과 정공 발생이 유도되어 전도도가 향상된 것으로 추정할 수 있다.
- [0082] 또한, Li, Na, 또는 K가 3.3 내지 10 mol% 도핑된 M_xCa_(3-x)Co₄O_{9-δ} (0.1 ≤ x ≤ 0.3)를 활물질로 함유하는 반쪽전지는 건조 공기 환경 대비 가습 환경에서는 더 높은 전기전도도를 나타내었다. 상기 가습 환경은 프로톤세라믹전지의 공기극에서 물이 발생되거나 소모되는 것을 고려한 것으로, M_xCa_(3-x)Co₄O_{9-δ} (0.1 ≤ x ≤ 0.3)는 전자와 이온이 이동할 수 있는 혼합이온전자도체(MIEC, Mixed Ionic/Electronic Conductor) 성질을 가짐에 따라, 가습 환경에서는 높은 수소이온 이동도를 가지게 되어 반응정도가 현저하게 빨라지는 것으로 추정되었다.
- [0083] 한편, Li 또는 K가 도핑된 경우에는 저온으로 갈수록 즉, 1000/T(K⁻¹)가 증가할수록, 낮은 도핑농도에서 Ca₃Co₄O_{9-δ} 대비 더 높은 전기전도도를 나타내었다(도 8, 도 10).
- [0084] 한편, Na가 도핑된 경우 건조 및 가습 환경의 모든 온도 영역에서 도핑되지 않은 Ca₃Co₄O_{9-δ} 대비 전기전도도가 상대적으로 증가한 것을 확인할 수 있다. 모든 온도영역에서 높은 전기전도도를 나타내는 것은 프로톤세라믹전지의 성능과 효율을 향상시킬 수 있음을 의미한다. 이에 더하여, 5 mol%의 Na를 도핑한 경우, 전기전도도의 향상이 가장 큰 것으로 나타났다. 또한, 건조공기에 비해 가습 공기 분위기에서는 K가 도핑된 경우와 마찬가지로의 경향성을 가져 전기전도도가 고온에서는 낮게, 저온에서는 높게 측정되었다(도 9, 도 11).
- [0085] 도 11을 다시 참조하면, Na가 도핑된 경우가 K가 도핑된 경우 대비 고온에서는 약간 높은 전기전도도를 가지고, 저온에서는 K가 도핑된 경우와 근소한 차이를 보인다. 또한 Na의 이온 반경은 227pm로 Ca의 이온 반경인 230pm과 유사하나, K의 이온 반경이 280pm으로 Ca의 이온 반경에 비해 매우 큰 것을 감안하면, Ca의 자리에 K에 비해 Na를 도핑하는 것이 구조 안정성을 향상시킬 수 있을 것으로 추정되었다.
- [0086] [전류-전압특성, 전력밀도, 및 임피던스 측정]
- [0087] 완전전지는 세라믹 반응기에 위치시켜, 연료극과 공기극 사이 각각에 주입되는 기체 누수 방지를 위해 세라믹 본드를 실링제로 사용하였다. 또한 해당 반응기를 고온용 전기로에 위치시켜 450 내지 750℃범위에서 온도를 낮춰가면서 전류-전압특성, 전력밀도, 및 임피던스를 Potentiostat/Galvanostat 장비(Biologic社, SP-240)를 이용하여 측정하였다.
- [0088] 한편, 완전전지는 연료전지모드와 전해전지모드로 운전될 수 있는데, 연료전지모드에서는 연료극과 공기극에 각각 3vol%의 수증기가 함유된 수소와 건조된 공기를 공급하였고, 전해전지모드에서는 연료극과 공기극을 각각 30 sccm의 건조된 수소와 20vol%의 수증기가 함유된 공기를 공급하였다.
- [0089] 도 12는 완전전지 제조예 B6, B8, 및 B10에 따른 전지들을 연료전지 모드로 운전하면서 얻어진 분극 및 전력밀도 그래프들(a, c, e)과 임피던스 그래프들(b, d, f)을 보여준다.

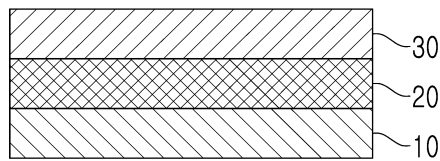
- [0090] 도 12를 참조하면, Na 5 mol% 도핑한 활물질을 사용한 경우(c) 450 내지 750도의 온도 범위 전체에서, Na 3.3 mol% 도핑한 활물질을 사용한 경우(a) 혹은 Na 10 mol% 도핑한 활물질을 사용한 경우(e) 대비 우수한 출력밀도를 나타내었으며, 또한 저온으로 갈수록 출력밀도 감소폭이 적은 것을 알 수 있다. 구체적으로, Na 5 mol% 도핑한 활물질을 사용한 경우(c) 750, 700, 650, 600, 550, 500, 및 450도에서, 출력밀도들(power density)은 각각 2310, 1860, 1310, 840, 510, 250, 110 mW/cm²을 나타내었고, Rp(polarization resistance)는 각각 0.03, 0.05, 0.11, 0.28, 0.75, 2.64, 9.16Ω · cm²을 나타내었다.
- [0091] 이와 같이, Na 5 mol% 도핑한 활물질을 중 · 저온에서 사용하는 프로톤세라믹전지의 공기극 활물질로 사용할 때 우수한 특성을 얻을 수 있음을 알 수 있다.
- [0092]
- [0093] 도 13은 완전전지 제조예 B8에 따른 전지를 연료전지 모드로 운전할 때의 내구성을 보여주는 그래프이다. 이 때, 전지는 650℃ 정전류(300mA/cm²) 조건에서에서 800시간동안 연료전지 모드로 운전하였다.
- [0094] 도 13을 참조하면, 800시간 동안 전압이 유지되는 등 완전전지 제조예 B8에 따른 전지는 내구성이 매우 우수한 것을 알 수 있다.
- [0095] 도 14는 완전전지 제조예 B8에 따른 전지를 전해전지 모드로 운전하면서 얻어진 초기 I-V 그래프(a)와 정전류(200mA/cm²) 조건에서 50시간 내구성 테스트를 진행한 후 얻어진 I-V 그래프(b)를 보여준다. 도 15는 완전전지 제조예 B8에 따른 전지를 전해전지 모드로 정전류(200mA/cm²) 조건에서 50시간 내구성 테스트를 진행하면서 얻어진 그래프이다.
- [0096] 도 14를 참조하면, 초기상태에서 전압 1.6V 기준에서의 전류밀도로 -1.11 (500℃), -3.14 (600℃), -8.12 (700℃), -10.53 A/cm² (750℃)을 얻을 수 있었다(a).
- [0097] 도 15를 참조하면, 성능 측정 후에는 해당 전지에 대해 내구성 테스트를 정전류(200mA/cm²) 조건하 약 50시간 진행하였으며, 전압이 일정하게 유지됨을 보아 좋은 내구성을 가졌음을 확인할 수 있었다.
- [0098] 도 14를 다시 참조하면, 내구성 측정 후, 전류밀도는 초기 성능 대비 내구성 테스트 진행 후 성능이 소폭 상승하였음을 확인할 수 있었다(b).
- [0099] 도 16은 완전전지 제조예 B6 내지 B10에 따른 전지들을 연료전지 모드(건조공기)와 전해전지 모드(가습 공기)로 650도에서 운전할 때 얻은 Rp(Polarization resistance)값을 보여주는 그래프이다.
- [0100] 도 16을 참조하면, Na를 5 mol% 도핑한 공기극 활물질을 사용한 완전전지 제조예 B8에 따른 전지가 다른 도핑농도를 가진 공기극 활물질을 사용한 완전전지 대비 낮은 분극저항을 나타냄을 알 수 있다.
- [0101] 도 17은 완전전지 제조예 B8에 따른 전지의 내구성 평가(도 13)이후, 사후분석 결과를 나타낸 주사전자현미경(SEM)이미지로서, (a)와 (b)는 전지 전체의 단면, (c)는 연료극(anode)의 단면, (d)는 공기극(cathode)의 단면, 그리고 (e)는 전해질의 단면을 보여준다.
- [0102] 도 17을 참조하면, 내구성 평가후에도 전해질층과 공기극(cathode)이 잘 접촉되어있는 것을 확인했으며, 공기극(cathode)의 미세구조가 크게 열화되지 않았다는 것을 확인할 수 있다.
- [0103] 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.

부호의 설명

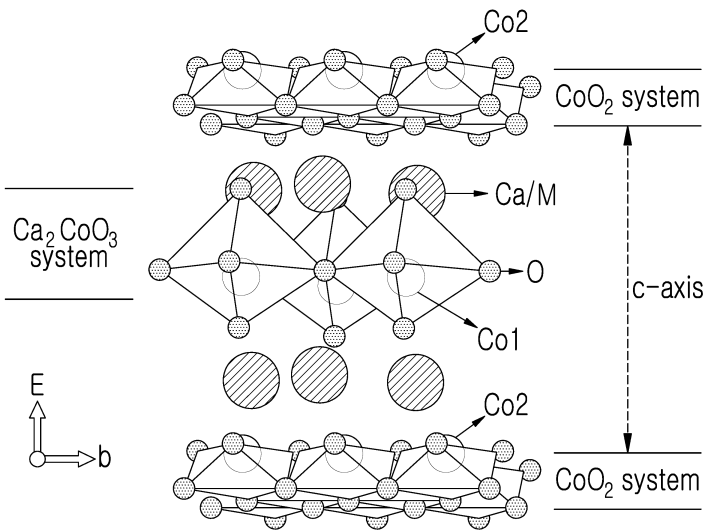
- [0104] 10: 연료극
20: 전해질층
30: 공기극

도면

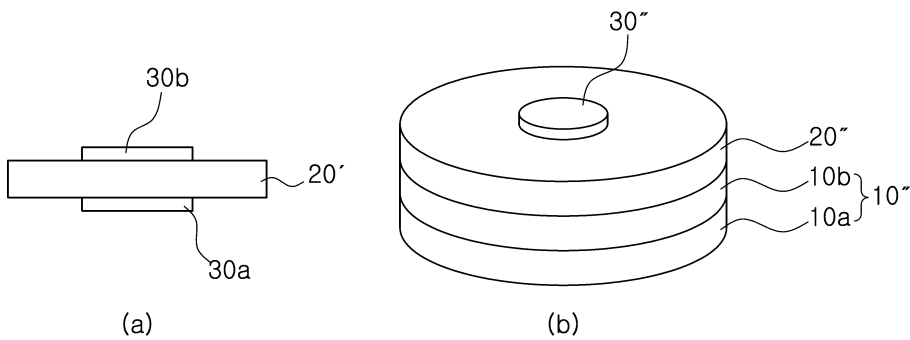
도면1a



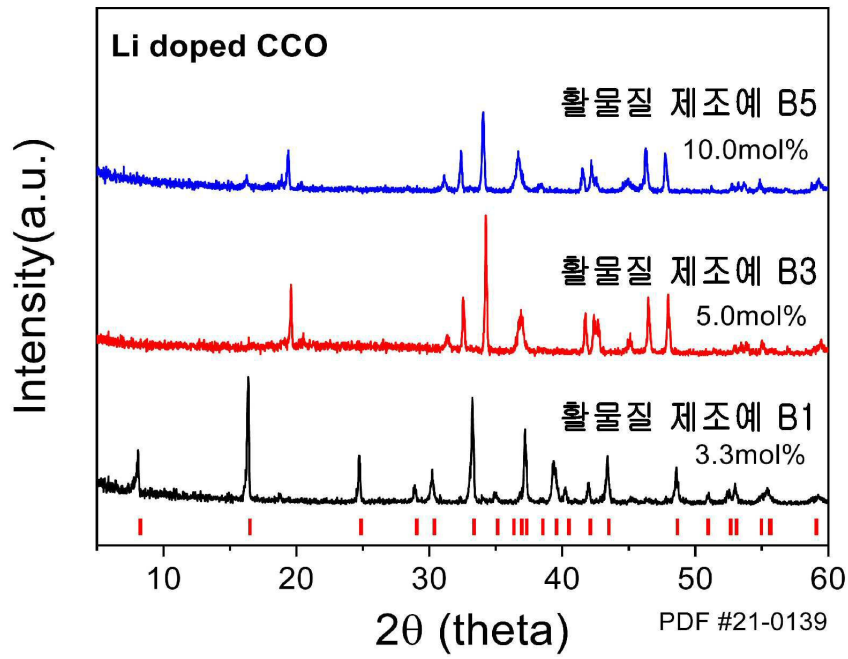
도면1b



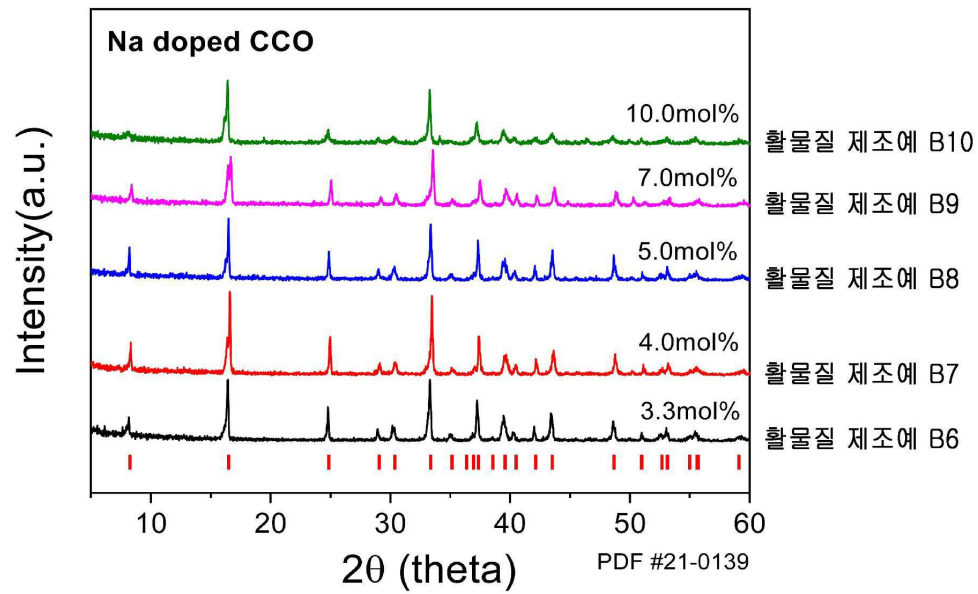
도면2



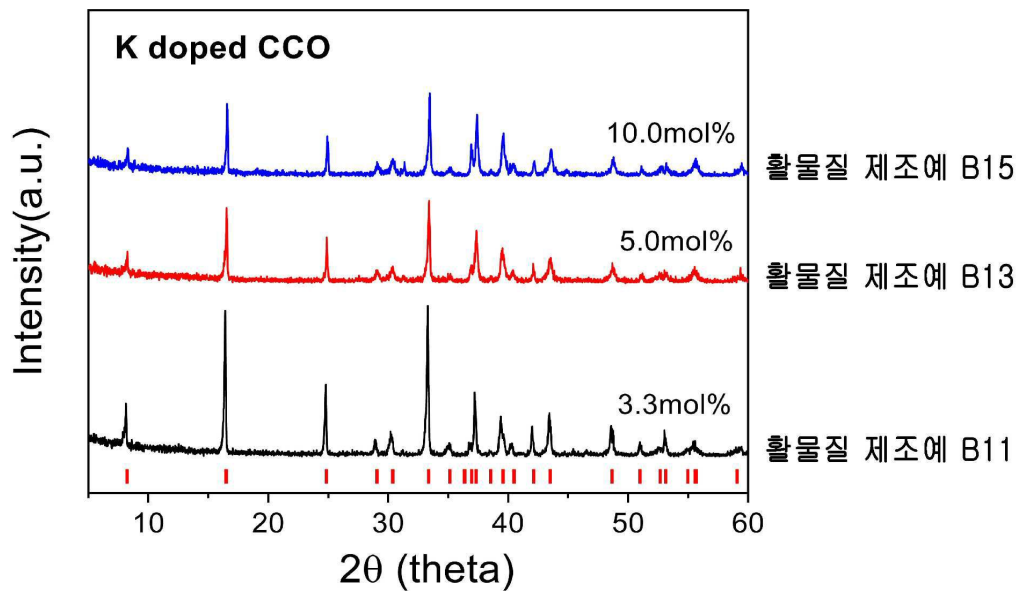
도면3a



도면3b

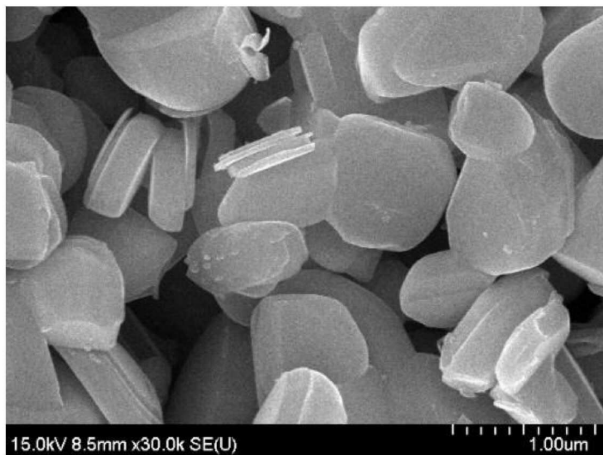


도면3c



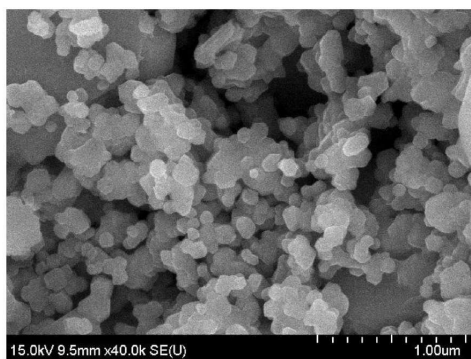
도면4

활물질 제조예 A8

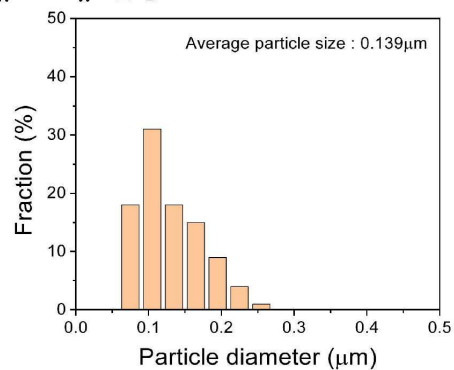


도면5

활물질 제조예 B8



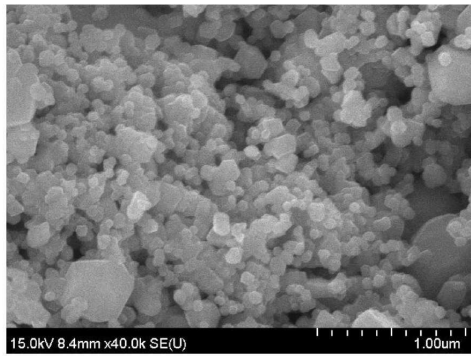
(a)



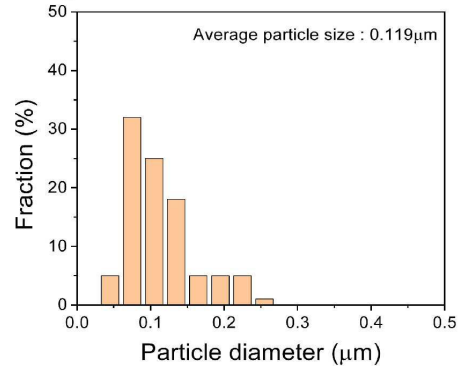
(b)

도면6

활물질 제조예 B13



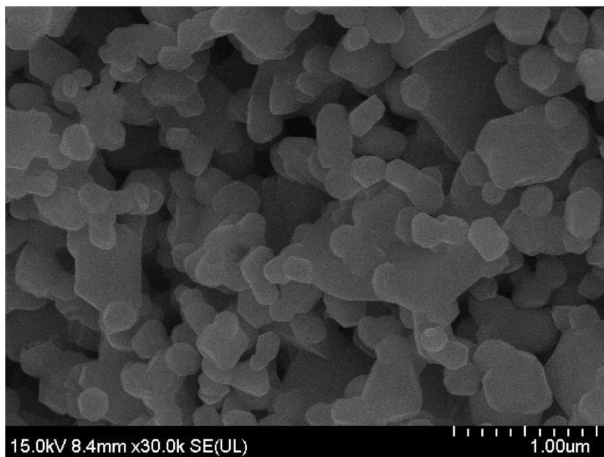
(a)



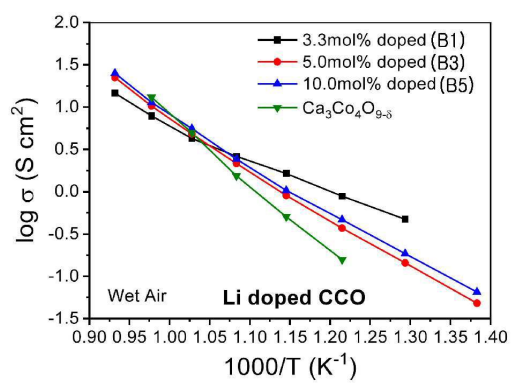
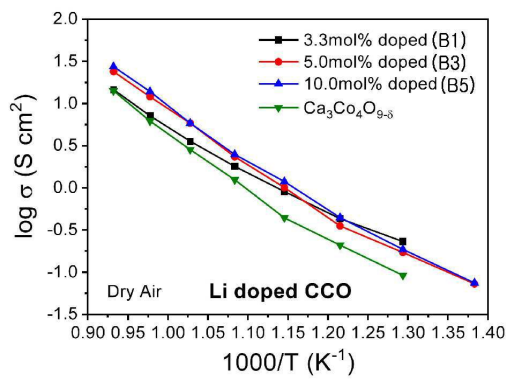
(b)

도면7

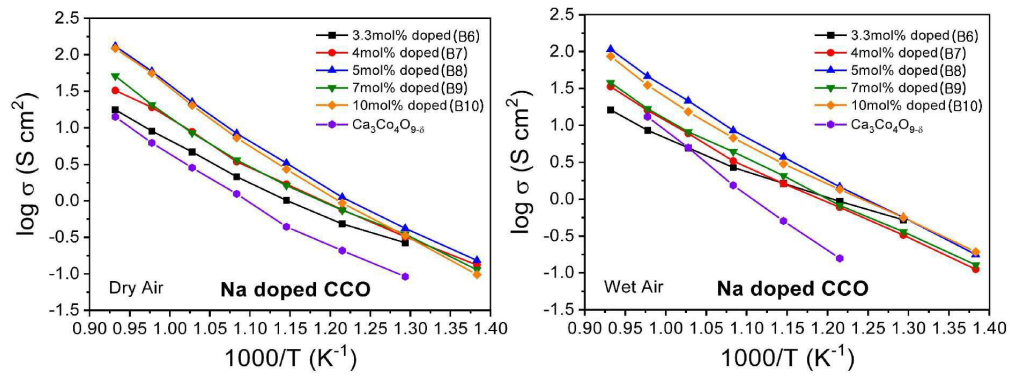
활물질 제조예 B10



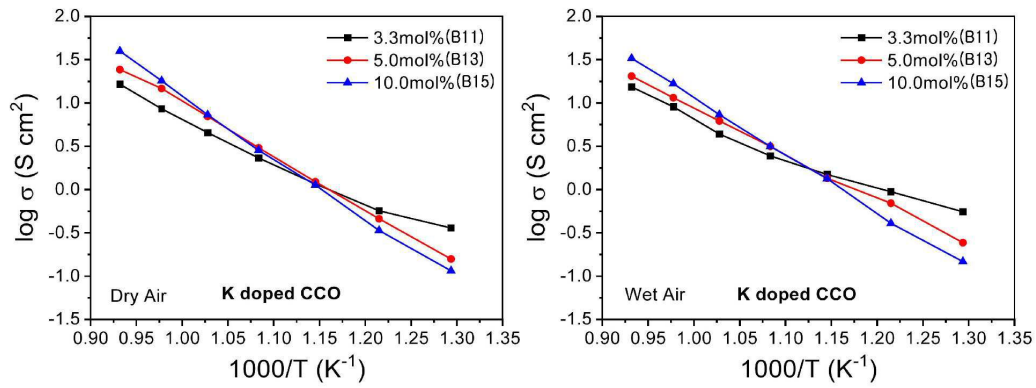
도면8



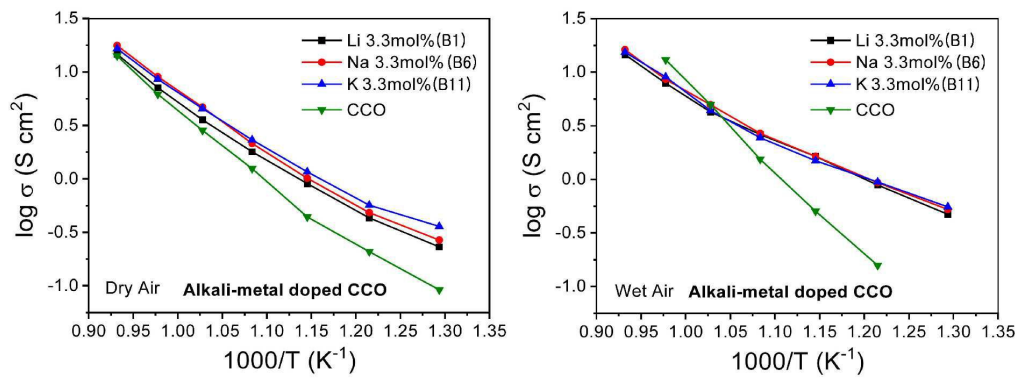
도면9



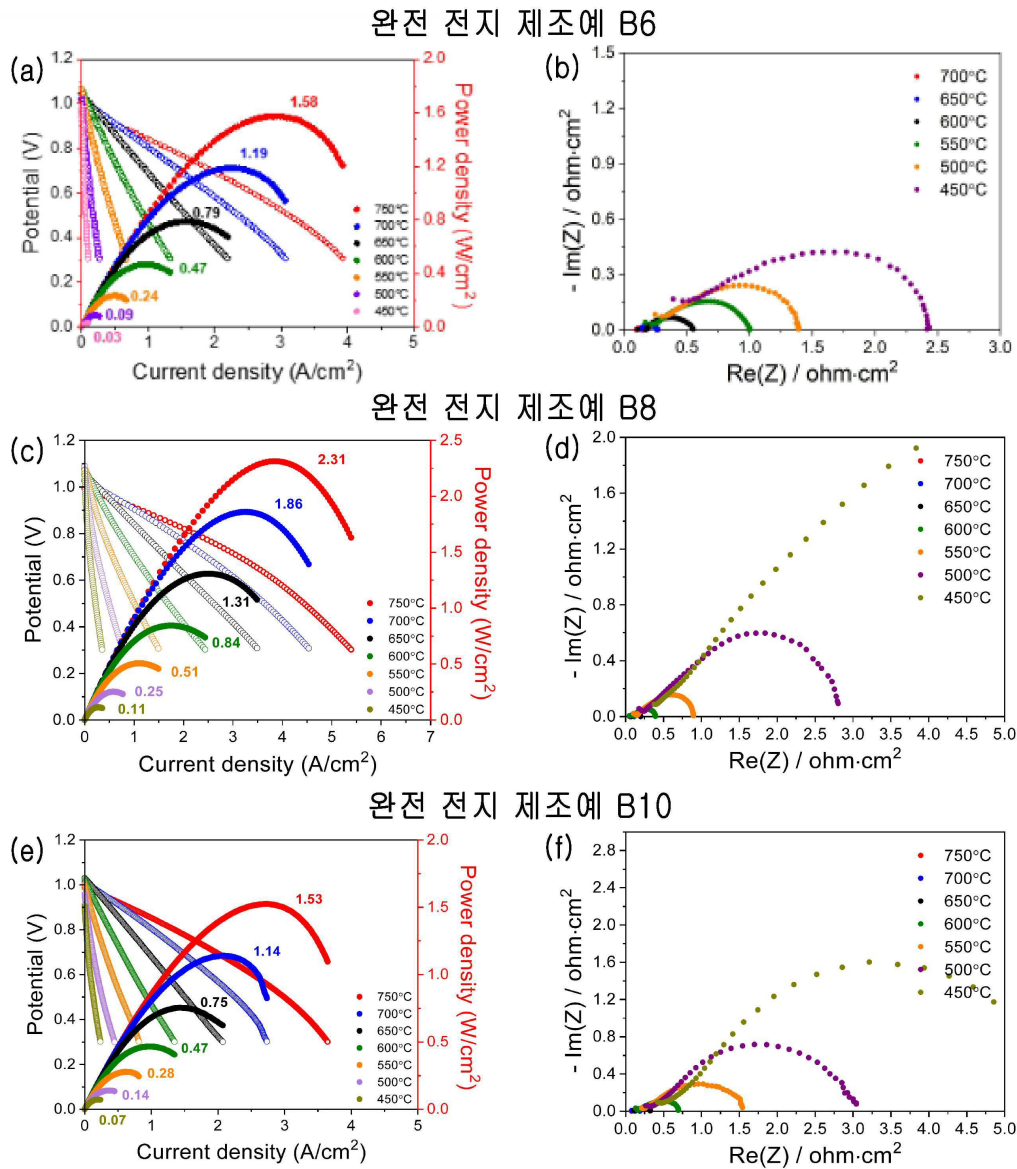
도면10



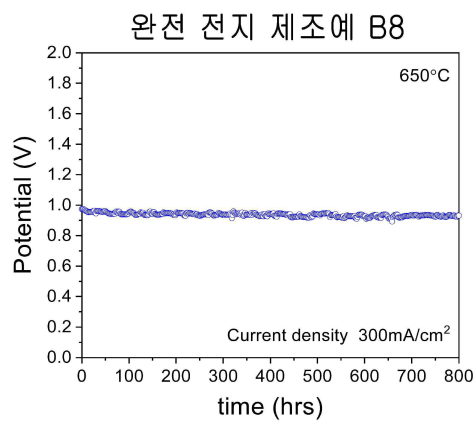
도면11



도면12

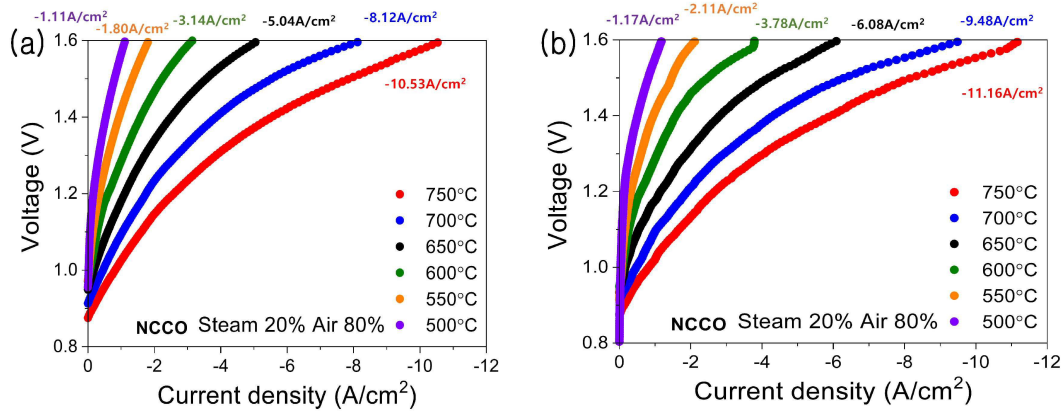


도면13

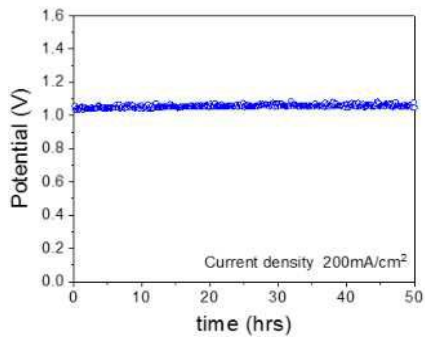


도면14

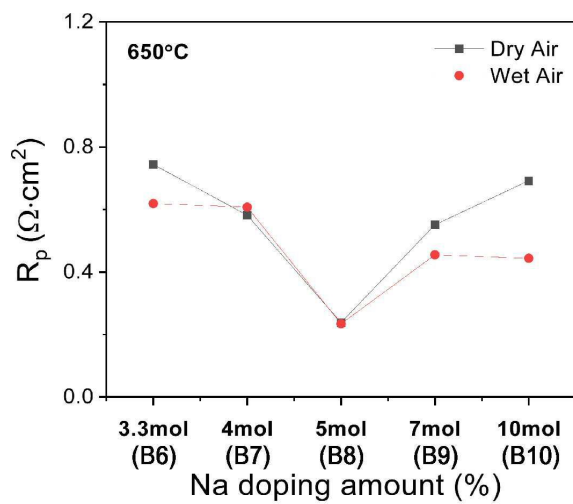
완전 전지 제조예 B8



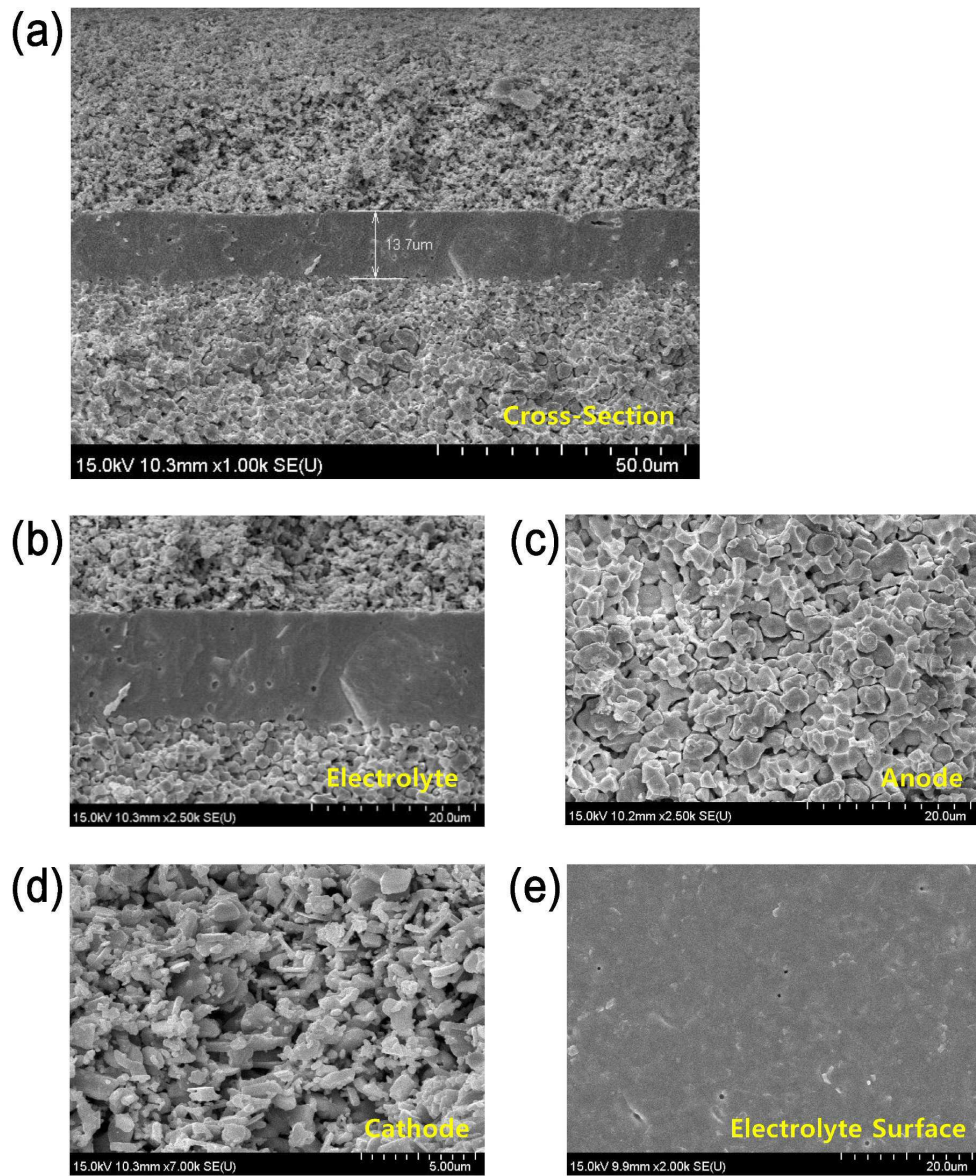
도면15



도면16



도면17



완전 전지 제조예 B8