

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2013년 9월 6일 (06.09.2013)



(10) 국제공개번호  
WO 2013/129749 A1

- (51) 국제특허분류: H01M 8/02 (2006.01) C04B 35/64 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/008149
- (22) 국제출원일: 2012년 10월 9일 (09.10.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2012-0019674 2012년 2월 27일 (27.02.2012) KR
- (71) 출원인: 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 330-825 충청남도 천안시 서북구 입장면 홍천리 35-3, Chungcheongnam-do (KR).
- (72) 발명자: 김호성 (KIM, Ho Sung); 443-751 경기도 수원시 영통구 매탄 3동 두산 위브 하늘채 아파트 108동 1604호, Gyeonggi-do (KR). 강주희 (KANG, Ju Hee); 502-855 광주시 서구 쌍촌동 1000-22번지, Gwangju-si (KR). 김효신 (KIM, Hyo Sin); 135-090 서울시 강남구 삼성동 107-8 정일빌딩 4층, Seoul (KR). 조진훈 (JO, Jin Hun); 445-749 경기도 화성시 봉담읍 동화리 신일우남클래식타운 107동 102호, Gyeonggi-do (KR). 김영목 (KIM, Yeong Mok); 700-280 대구시 중구 대안동 66-1, Daegu-si (KR). 허상훈 (HEO, Sang Hun); 631-164 경상남도 창원시 마산합포구 장군동 4가 26-12 정원

그린 빌라 B-302, Gyeongsangnam-do (KR). 오익현 (OH, Ik Hyun); 500-160 광주시 북구 일곡동 819-1번지 현대아파트 302동 1505호, Gwangju-si (KR).

(74) 대리인: 특허법인 무한 (MUHANN PATENT & LAW FIRM); 135-814 서울시 강남구 논현동 51-8 명림빌딩 2,5,6층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

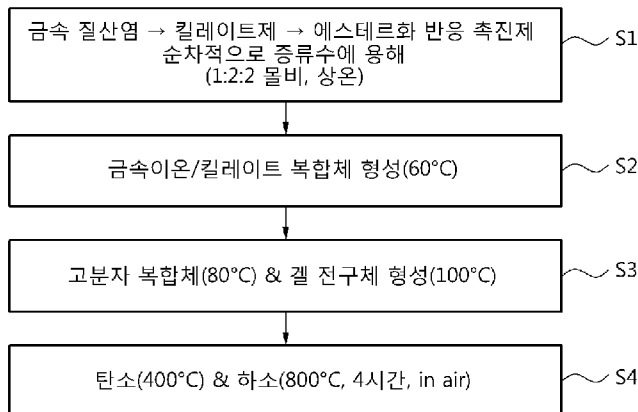
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR SYNTHESIZING AIR ELECTRODE POWDER FOR MID- AND LOW-TEMPERATURE SOLID OXIDE FUEL CELL ACCORDING TO SOL-GEL PROCESS

(54) 발명의 명칭: 졸겔법에 의한 중-저온형 고체산화물 연료전지용 공기극 분말 합성방법

[Fig. 1]



- S1 ... Dissolve in distilled water in order of metal nitrate -> chelate agent -> esterification reaction accelerating agent (mol ratio of 1:2:2, room temperature)
- S2 ... Form metal ion/chelate agent composite (60°C)
- S3 ... Form polymer composite (80°C) & gel precursor (100°C)
- S4 ... Carbon (400°C) and calcining (800°C, 4 hours, in air)

(57) Abstract: Provided is a method for synthesizing air electrode powder, which uses instead of an organic solvent lanthanum-nitrate, strontium-nitrate, cobalt-nitrate, and iron-nitrate, which are affordable and can undergo water-based synthesis, by controlling additional mol ratio and a synthesis temperature of a chelate agent and an esterification reaction accelerating agent instead of complex process controlling conditions, such as a hydrolysis condition and pH, in order to control particle shape.

(57) 요약서: 유기 용매 대신 수계 합성이 가능하며 저렴한 란타넘-질산염, 스트론튬-질산염, 코발트-질산염 및 철-질산염을 금속 전구체로 사용하고 입자 형상을 제어 하기 위해 가수 분해 조건, pH와 같은 복잡한 공정 제어 조건 대신 킬레이트제와 에스테르화 반응 촉진제의 첨가 몰비 및 합성 온도를 조절하여 공기극 분말을 합성하는 방법을 제공한다.

WO 2013/129749 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). **공개:**

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

## 명세서

### 발명의 명칭: 졸겔법에 의한 중·저온형 고체산화물 연료전지용 공기극 분말 합성방법

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 고체산화물 연료전지에 관한 것으로, 중·저온 운전이 가능한 공기극 분말 합성방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 연료전지의 종류로는 고온에서 작동하는 용융탄산염 연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC), 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) 및 비교적 낮은 온도에서 작동하는 인산형 연료전지(Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC), 알칼리형 연료전지(Alkaline Fuel Cell, AFC), 고분자전해질 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC), 직접메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cells, DEMFC) 등이 있다.
- [3] 고체산화물 연료전지는 산소 이온 전도성을 띄는 고체 산화물을 전해질로 사용하는 연료전지로 현존하는 연료전지 중 가장 높은 온도(900°C~1000°C)에서 작동하며, 모든 구성요소가 고체로 이루어져 있어 다른 연료전지에 비해 구조가 간단하고 전극물질의 손실 및 보충과 부식의 문제가 없다. 또한 고가의 귀금속 촉매를 사용할 필요가 없고 탄화수소 연료를 별도의 개질기 없이 직접 사용할 수 있으며 고온의 가스를 배출할 때 나오는 폐열을 이용해 열효율을 70%까지 끌어올릴 수 있기 때문에 현존하는 연료전지 중 가장 높은 효율을 가지고 있으며 열복합 발전이 가능하다는 장점도 있다.
- [4] 고체산화물 연료전지의 공기극 재료로 가장 많이 사용되고 있는 LSM ( $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ )은 산화/환원 분위기에서 높은 기계적 신뢰성, 안정성, 전기적 활성도를 가지며 전해질인 YSZ와의 열팽창 계수도 비슷하여 고체산화물 연료전지의 대표적인 공기극 재료로 알려져 있으나, 작동온도를 낮추게 되면 산소환원반응이 약화되어 과전압이 증가해 전지 성능을 저하시킨다. 이에 반하여 혼합 전도성을 띤  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}$  물질은 열적, 화학적으로 안정할 뿐만 아니라 높은 산소이온공공을 포함하고 있어 표면 전하교환반응속도가 빠르기 때문에 중·저온에서 높은 촉매 특성을 보여 기존의 LSM 공기극 물질을 대체할 가장 유망한 소재이다.
- [5] 이 중  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  가 600°C~800°C의 온도범위에서 가장 우수한 출력특성을 가진다고 보고되었다.
- [6]  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  공기극은 일반적으로 플라즈마 스프레이 등 고가의 제조장치에 의하여 제조되고 있다. 전극 제조 공정 단가가 높아질수록 상용화에 어려움이 있기 때문에 딥 코팅(dip-coating)이나 스크린 프린팅과 같은 저가 공정으로의 전극제조가 요구되고 있다. 연료극 지지체 위에 공기극은 슬러리

형태로 30~50  $\mu\text{m}$ 의 두께로 도포된다. 연료극 지지체형 SOFC의 공기극의 두께는 한정되어 있으므로 단위면적당 밀도를 높이고 일정한 기공을 가지기 위해서 공기극에 이용되는  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 는 분말의 형상이 구형을 띠고 입자의 크기가 작고 비표면적이 높아야 전기전도성과 이온 전도성이 높은 양극 물질이 합성되므로 나노 크기의 분말을 합성할 수 있는 공침법, 용액 연소법, 스프레이 분무 열분해법, 수열 합성방법 등 다양한 합성방법이 소개되었으나 현재까지 효율적으로  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  공기극 물질을 얻을 수 있는 방법이 확립되지 못하고 있는 실정이다.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [7] 본 발명의 실시예들에 따르면, 페로브스카이트 분말을 제조하는 종래의 방법으로서 가장 일반적인 것은 고상반응법인데, 이 방법은 양산성은 우수하나 제조된 분말의 조성 및 상(像)의 제어가 어려워 품질과 성능이 우수한 공기극 분말을 얻을 수 없다. 따라서 고품질의 나노 크기의 분말을 합성하기 위하여 공침법, 용액 연소법, 스프레이 분무 열분해법, 수열합성방법 등 다양한 합성방법이 연구되고 있다.
- [8] 위의 합성방법은 나노 크기의 분말을 합성하는 방법으로는 성공적이지만 합성 공정이 복잡하고 공정 변수가 다양하므로 정확하게 컨트롤 하지 않으면 입자 형상, 크기 제어 및 품질 관리가 어려워 실제 양산 시스템에는 부적당하다. 고체산화물 연료전지의 공기극에서는 연료의 빠른 확산과 더불어 전기화학 반응이 일어나는 삼상계면의 면적이 최대한으로 증대되어야 한다. 따라서 나노 크기의 고른 입자를 재현성이 우수한 저가의 공정으로 제조할 수 있는 기술이 필수적이다.

### 과제 해결 수단

- [9] 상술한 본 발명의 실시예들에 따른 고체산화물 연료전지용 공기극 분말 합성방법에 따르면, 졸겔법을 이용하여 단시간 내에 합성이 가능하고 나노 입자를 가지며 우수한 전지 특성을 보이는  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  공기극 물질을 제조하는 방법을 제공할 수 있다. 또한, 기존의 졸겔 공정을 개선하여 공정이 단순하고 공정 제어 인자수를 줄여 재현성이 우수하며 단시간에 합성하면서도 입자가 미세하고 비표면적이 큰 분말을 제조할 수 있다. 여기서, 본 발명의 실시예에 따른 고체산화물 연료전지용 공기극 분말의 합성 방법은, 란타늄-질산염, 스트론튬-질산염, 코발트-질산염 및 철-질산염을 금속 전구체로 사용하고, 킬레이트제와 에스테르화 반응 촉진제를 순차적으로 혼합하는 단계, 상기 혼합된 용액을 가열하여 금속염/킬레이트 복합체를 형성하는 단계, 상기 금속염/킬레이트 복합체를 가열하여 졸을 형성하는 단계, 상기 졸을 가열하여 겔 전구체를 형성하는 단계 및 상기 겔 전구체를 소성하여 나노  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  공기극 분말을 형성하는 단계를 포함하여 구성된다.

- [10] 일 측에 따르면, 상기 킬레이트제는 구연산( $C_6H_8O_7$ , citric acid), 글리콜릭산( $C_2H_4O_3$ , glycolic acid) 중 어느 하나의 물질이 사용되고, 상기 에스테르화 반응 촉진제는 에틸렌글리콜을 사용한다. 또한, 상기 금속 전구체:상기 킬레이트제는 1:2의 몰비로 혼합하고, 킬레이트 착화물:상기 에스테르화 반응 촉진제는 1:1의 몰비로 혼합한다. 그리고 상기 금속 전구체는  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Sr(NO_3)_2$ ,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  및  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  를 3:2:1:4의 몰비로 혼합한다.
- [11] 일 측에 따르면, 상기 금속염/킬레이트 복합체를 형성하는 단계는, 반응 용기에 수용된 상기 혼합 용액을 핫플레이트를 이용하여 2시간 동안 가열한다. 그리고 상기 졸을 형성하는 단계는,  $60^\circ C \sim 80^\circ C$ 의 온도구간에서  $5^\circ C/hr$ 의 속도로 가열하여 금속염/킬레이트 복합체를 고분자화시킬 수 있다. 또한, 상기 졸을 형성하는 단계는, 상기 금속염/킬레이트 복합체를 핫플레이트를 이용하여  $60^\circ C$ 에서  $80^\circ C$ 의 온도까지  $5^\circ C/hr$ 의 속도로 단계적으로 승온시킨 후 가열할 수 있다. 그리고 상기 겔을 형성하는 단계는, 상기 졸을  $100^\circ C$ 에서 일정시간 동안 유지시켜 형성할 수 있다. 또한, 상기 겔을 형성하는 단계는, 상기 졸을 히팅 맨틀을 이용하여 일정 온도로 가열하고, 교반자를 이용하여 일정 속도로 교반하여 형성할 수 있다.
- [12] 일 측에 따르면, 상기 분말을 형성하는 단계는, 상기 겔 전구체를  $400^\circ C$  온도에서 가열하는 단계 및 상기 가열된 겔 전구체를 공기분위기의 소성로에서  $800^\circ C$ 로 열처리하는 단계를 포함하여 구성된다.

### 발명의 효과

- [13] 이상에서 본 바와 같이, 본 발명의 실시예들에 따르면, 종래의 졸겔법을 개선하여  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$  공기극 분말을 합성함으로써 중·저온에서 SOFC의 출력특성이 우수한  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$  나노 공기극 분말을 제조하는 방법을 제공하는데 효과가 있다.
- [14] 또한, 본 발명에 따른 제조방법은 간단한 방법으로 고품질의  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$  분말을 얻을 수 있으며 기존의 주요 세라믹 분말 합성방법인 공침법, 연소분무 열분해법보다 비교적 경제적이고 간단하며 공정 제어 인자가 단순하기 때문에 실제의 양산 환경에 적합하다. 상기 방법으로  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$  분말을 제조할 경우 구형의 균일하고 미세한 입자를 얻을 수 있고 다공성의 구조를 가지고 있을 뿐 아니라 조성 제어가 정확해 전기 전도성이 우수한 양질의 분말을 제조할 수 있으므로 고체산화물 연료전지의 공기극 물질로 유용하게 사용 될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [15] 도 1은  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$  분말 제조공정을 설명하기 위한 순서도이다.
- [16] 도 2는  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$  분말 제조공정 장비를 보여주는 모식도이다.
- [17] 도 3은  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$  분말의 X선 회절 패턴을 보여주는 그래프이다.
- [18] 도 4는  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$  분말 구조 분석한 표이다.

[19] 도 5는  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.5}$  분말의 전기전도도 측정 결과 표이다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

[20] 이하 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 본 발명을 설명함에 있어서, 공지된 기능 혹은 구성에 대해 구체적인 설명은 본 발명의 요지를 명료하게 하기 위하여 생략될 수 있다.

[21] 이하, 도 1 내지 도 5를 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 고체산화물 연료전지의 공기극 분말 합성방법에 대해 상세하게 설명한다.

[22] 유기 용매 대신 수계 합성이 가능하며 저렴한 란타넘-질산염, 스트론튬-질산염, 코발트-질산염 및 철-질산염을 금속 전구체로 사용하고 입자 형상을 제어 하기 위해 가수 분해 조건, pH 와 같은 복잡한 공정 제어 조건 대신 킬레이트제와 에스테르화 반응 촉진제의 첨가 몰비 및 합성 온도를 조절하여 공기극 분말을 합성한다.

[23] 여기서, 킬레이트제는 구연산( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , citric acid), 글리콜릭산( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ , glycolic acid) 중에서 선택되며 에스테르화 반응 촉진제는 에틸렌글리콜을 사용한다. 킬레이트 대 총 금속 이온은 1:2의 몰비로, 킬레이트 착화합물 대 에틸렌글리콜은 1:1의 몰비로 혼합한다. 또한, 킬레이트/금속이온 복합체 형성 온도는  $60^\circ\text{C}$ , 착화합물과 고분자 복합체 형성 온도로  $80^\circ\text{C}$ 의 온도까지  $5^\circ\text{C/hr}$ 의 속도로 단계적으로 승온시킨 후 제조한다. 상기의 공정으로 몰비와 온도를 제어하여 형성된 졸은 금속염과 킬레이트제의 결합구조를 강화시켜 수율을 증가 시킬 뿐만 아니라 금속 양이온들의 고른 분포 및 고정을 통해 미세하고 균질한 조성의 분말을 제조하는 것이 가능하다.

[24]

[25] 상세한  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.5}$  분말의 제조공정은 다음과 같다.

[26] 참고적으로, 도 1은  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.5}$  분말 제조공정을 설명하기 위한 순서도이고, 도 2는 본 발명에 따른  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.5}$  분말을 제조하기 위한 장비의 모식도이다. 제조 장비(10)는, 금속 질산염과 킬레이트제(chelate agent, 이하, 'CA'라 한다)와 에스테르화 반응 촉진제(esterification agent, 이하, 'EA'라 한다) 및 증류수를 용해하기 위한 반응 용기(11), 온도 상승을 위한 핫플레이트(13), 온도를 유지시키기 위한 히팅 맨틀(15)을 수용하는 가열 용기(16) 및 교반자(17)를 포함하여 구성된다.

[27] 우선, 금속질산염을 증류수에 용해시키고, 킬레이트제(chelate agent)와 에스테르화 반응 촉진제(esterification agent)를 순차적으로 증류수에 용해시킨다(S1).

[28] 상세하게는, 도 2에 도시한 바와 같이, 증류수가 담긴 상운의 반응 용기(11) 안에  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  를 3:2:1:4의 몰비로 정량하여 용해시킨 후 상기의 몰비로 계산된 킬레이트제와 에스테르화

- 반응 촉진제를 순차적으로 용해시킨다. 여기서, 킬레이트제는 구연산( $C_6H_8O_7$ , citric acid), 글리콜릭산( $C_2H_4O_3$ , glycolic acid) 중에서 어느 하나의 물질이 사용되고, 에스테르화 반응 촉진제는 에틸렌글리콜(ethylene glycol)이 사용된다.
- [29] 다음으로, 반응 용기(11)를 핫플레이트(13)를 이용하여  $60^{\circ}C \sim 80^{\circ}C$ 의 온도로 2시간 가열하여 안정한 금속이온/킬레이트 복합체를 형성한다(S2).
- [30] 다음으로, 상기와 같이 제조된 금속이온/킬레이트 복합체를  $60^{\circ}C$ 에서  $80^{\circ}C$ 까지 온도를  $5^{\circ}C/hr$ 의 속도로 단계적으로 승온시킨 후 가열하여 고분자 복합체인 졸을 형성한다.
- [31] 다음으로, 상기와 같이 형성된 고분자 복합체 졸을  $100^{\circ}C$ 에서 일정시간 동안 유지시켜 주황색을 띤 다공성의 겔 전구체를 형성한다(S3). 여기서, 겔 전구체를 형성하는 단계는, 반응 용기(11)에 수용된 고분자 복합체에 교반자(17)를 이용하여 일정 온도에서 일정 속도로 교반하고, 반응 용기(11) 하부의 히팅 맨틀(15)을 이용하여 일정 온도를 유지시킨다. 여기서, 반응 용기(11) 내의 혼합 용액을 졸로 형성하고 상기 졸을 겔로 형성하며, 탄화시키기 위해서 반응 용기(11)는 가열 용기(16)에 수용되고, 상기 가열 용기(16) 내부에서 반응 용기(11) 하부에 히팅 맨틀(15)이 수용되어 있어서 졸을 일정 온도로 가열하고 온도를 유지시킬 수 있다.
- [32] 그리고 상기 겔 전구체를  $400^{\circ}C$  온도에서 스스로 점화가 되어 재가 되는 시간까지 가열하여 탄화시키고, 공기 분위기의 소성로에서  $800^{\circ}C$ 로 4시간 열처리 하는 하소 공정을 통해 최종 산화물을 얻는다(S4).
- [33] 본 실시예들에 따르면, 나노 크기의 분말을 합성하는 공정으로, 공정이 단순하고 빠르며 양산이 용이한 졸겔법을 사용하여 전기전도성이 우수하고 구형이며 다공성의 미세한 나노 분말을 합성할 수 있다. 그리고 이와 같이 제조된 나노 분말을 이용하여 제조한 공기극은 균일한 기공 분포를 가지므로, 기공을 통해 획득되는 특성이 극대화 되어 공기극의 분극 저항을 줄일 수 있다. 또한, 전기화학반응이 일어나는 삼상계면이 넓어지고, 전자, 이온 전도성이 우수해 출력 성능이 향상된다. 또한, 딥 코팅(dip-coating)이나 스크린 프린팅 기법으로 제조된 공기극은 한정된 면적에 균일하고 연속적으로 도포되는데, 이러한 분말을 적용하면 단위면적당 밀도가 높고 균일한 기공 분포를 가져 산소와 표면전하 교환 속도가 빠르게 일어나 분극 저항이 현저히 줄어들게 된다.
- [34]
- [35] 도 3은 본 발명에 따른 합성방법에 따른  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$  분말의 X선 회절분석 패턴 분석을 시행한 결과로,  $600 \sim 1000^{\circ}C$ 의 온도범위에서 4시간 동안 열처리 하여 얻은 최종 부산물인 분말의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 하소 온도가 증가하여도 다른 이차상은 나타나지 않으며  $700^{\circ}C$ 부터 뚜렷한 단일상을 형성하였음을 알 수 있다. 열처리 온도가 증가함에 따라 피크의 인텐시티(intensity)가 증가하는 경향을 보이며  $800^{\circ}C$ 이상의 온도에서부터 모든 각도들의 피크가 안정화 되는 경향을 볼 수 있다.

[36] 도 4는 합성된  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.6}$  분말의 구조 분석을 시행한 결과이다. 온도 별로 하소한 분말의 격자상수를 분석한 결과, 합성된 분말은 R-3C space group의 rhombohedral perovskite 상을 띄고 있으며 800°C부터 격자 상수가 일정해짐을 알 수 있다. 이에 따르면, 나노 크기의 분말로 합성되었으며 본 발명의 합성방법을 사용하면 700°C의 비교적 낮은 온도에서도 결정성이 우수한 양질의 분말을 제조할 수 있음을 알 수 있다. 본 실시예들에 따른 제조방법으로 제조된 분말은 구형의 미세한 다공질 분말이 제조되며, 결정립 크기 및 형상 분석 결과, 50nm ~100nm 범위의 나노 사이즈를 가지면서 비교적 구형의  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.6}$  공기극 분말이 얻어짐을 알 수 있다.

[37]

[38] <실시예>

[39] 본 발명의 실시예에 따른 합성방법으로 제조된  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.6}$  분말을 사용해서 전기전도도를 측정하였다. 시편은 일축 가압 방식으로 제조하였으며 원형 몰드에 분말을 담아 49Mpa의 압력으로 3시간 압착 후, 1100°C에서 7시간 동안 소결하고 직육면체 형태로 가공하여 전기전도도 측정 시편을 제조하였다.

[40] 본 발명의 제조 방법에 따라 준비된  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.6}$  분말의 전기전도도 평가 실험을 하기와 같이 수행하였다.

[41] 상기의 제작된 시편으로 전기전도도 측정장비를 이용하여 직류 2단자법(DC 2-probe method)으로 700~800°C의 작동 온도 범위에서 승온과 냉각 분위기에서 측정하여 평균값을 산출하였다.

[42]

[43] <비교예>

[44] 연소 분무 열분해법(combustion spray pyrolysis)을 이용하여 합성한 상용파우더(P사)를 이용하여 상기 실시예의 방법으로 전기전도도를 평가하였다.

[45]

[46] 실시예와 비교예의 전기전도도를 측정한 결과, 실시예는 298S/cm의 우수한 전기전도도를 확인하였다. 여기서, 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 공기극 분말과 비교예에 따른 연소 분무 열분해법을 이용하여 상용화된 분말의 전기전도도를 측정한 결과이다.

[47] 도 5를 참조하면, 상용화된 합성방법인 연소 분무 열분해법(combustion spray pyrolysis)을 이용한  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.6}$  상용 분말의 전기전도도 보다 우수한 성능을 나타냄을 알 수 있다.

[48] 따라서 본 발명에 의해 제조된  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.6}$ 는 분말 특성이 우수하고 높은 전기전도도를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 이러한 특성은 본 발명에 의해 제조된 분말 특성이 매우 우수하여 공기극에 적용시 출력 성능이 우수한 SOFC 단전지 제조가 가능할 것이다.

[49]

- [50] 상기와 같은 본 발명은 졸겔법을 개선하여  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  공기극 분말을 합성함으로써 중·저온에서 SOFC의 출력특성이 우수한  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  나노 분말을 제조하는 방법을 제공할 수 있다. 보다 상세하게는, 기존의 졸겔 공정에서는 수율을 높이기 위한 방법으로 금속염과 킬레이트제의 결합 안정 및 유지를 위해 졸 용액을 70°C 이상의 일정 온도에서 지속적으로 가열하여 겔 전구체로 전환하는 방법으로 금속 분말을 제조하였으나, 이러한 방법은 공정 시간이 오래 걸릴 뿐만 아니라 스케일에 따른 조건 최적화가 어렵다. 그러나 본 발명에 따르면, 에스테르화 반응 촉매를 첨가하여 60°C ~ 80°C의 온도구간에서 5°C/hr의 속도로 가열하여 금속염/킬레이트 결합체를 고분자 복합화 시키면 금속염/킬레이트 결합체의 구조 안정성이 우수하므로 졸 용액에서 겔 전구체로의 전환 공정, 즉 일정 온도에서 일정한 교반 속도로 지속적으로 가열하는 용매 휘발 공정 시간 단축이 가능하게 되어 공정 단가가 절감된다. 따라서 본 발명에서 제시된 도 2의  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  분말 제조공정 장비 모식도에서 묘사한 바와 같이 용매 휘발 공정에서 용매의 빠른 증발을 위해 고속의 기계 교반자(1)를 사용하더라도 결합체의 끊어짐이 없어서 공정 시간을 현저히 단축시키면서도 조성이 정확하며, 수율이 우수한 양질의 분말 제조가 가능하다.
- [51] 본 발명에 따른 제조방법은 간단한 방법으로 고품질의  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  분말을 얻을 수 있으며 기존의 세라믹 분말 합성방법인 공침법, 연소 분무 열분해법보다 비교적 경제적이고 간단하며 공정 제어 인자가 단순하기 때문에 실제의 양산 환경에 적합하다. 상기 방법으로  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  분말을 제조할 경우 구형의 균일하고 미세한 입자를 얻을 수 있고 다공성의 구조를 가지고 있을 뿐 아니라 조성 제어가 정확해 전기 전도성이 우수한 양질의 분말을 제조할 수 있으므로 고체산화물 연료전지의 공기극 물질로 유용하게 사용 될 수 있다.
- [52]
- [53] 이상과 같이 본 발명에서는 구체적인 구성 요소 등과 같은 특정 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것이다. 또한, 본 발명이 상술한 실시예들에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상적인 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 사상은 상술한 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

## 청구범위

- [청구항 1] 고체산화물 연료전지용 공기극 분말의 합성방법에 있어서, 란타넘-질산염, 스트론튬-질산염, 코발트-질산염 및 철-질산염을 금속 전구체로 사용하고, 킬레이트제와 에스테르화 반응 촉진제를 순차적으로 혼합하여 혼합 용액을 형성하는 단계; 상기 혼합 용액을 가열하여 금속염/킬레이트 복합체를 형성하는 단계; 상기 금속염/킬레이트 복합체를 가열하는 졸을 형성하는 단계; 상기 졸을 가열하여 겔 전구체를 형성하는 단계; 및 상기 겔 전구체를 소성하여 나노  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  분말을 형성하는 단계; 를 포함하는 고체산화물 연료전지용 공기극 분말의 합성방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 킬레이트제는 구연산( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , citric acid), 글리콜릭산( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ , glycolic acid) 중 어느 하나의 물질이 사용되고, 상기 에스테르화 반응 촉진제는 에틸렌글리콜을 사용하는 고체산화물 연료전지용 공기극 분말의 합성방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 금속 전구체:상기 킬레이트제는 1:2의 몰비로 혼합하고, 킬레이트 착화물:상기 에스테르화 반응 촉진제는 1:1의 몰비로 혼합하는 고체산화물 연료전지용 공기극 분말의 합성방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 금속 전구체는  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  를 3:2:1:4의 몰비로 혼합한 고체산화물 연료전지용 공기극 분말의 합성방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 금속염/킬레이트 복합체를 형성하는 단계는, 반응 용기에 수용된 상기 혼합 용액을 핫플레이트를 이용하여 2시간 동안 가열하는 고체산화물 연료전지용 공기극 분말의 합성방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 졸을 형성하는 단계는,  $60^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 의 온도구간에서  $5^\circ\text{C}/\text{hr}$ 의 속도로 가열하여 금속염/킬레이트 복합체를 고분자화시키는 고체산화물 연료전지용 공기극 분말의 합성방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 졸을 형성하는 단계는, 상기 금속염/킬레이트 복합체를 핫플레이트를 이용하여  $60^\circ\text{C}$ 에서  $80^\circ\text{C}$ 의 온도까지  $5^\circ\text{C}/\text{hr}$ 의

속도로 단계적으로 승온시킨 후 가열하는 고체산화물 연료전지용 공기극 분말의 합성방법.

[청구항 8]

제1항에 있어서,

상기 겔을 형성하는 단계는,

상기 졸을 100°C에서 일정시간 동안 유지시켜 형성하는 고체산화물 연료전지용 공기극 분말의 합성방법.

[청구항 9]

제8항에 있어서,

상기 겔을 형성하는 단계는, 상기 졸을 히팅 맨틀을 이용하여 일정 온도로 가열하고, 교반자를 이용하여 일정 속도로 교반하는 고체산화물 연료전지용 공기극 분말의 합성방법.

[청구항 10]

제1항에 있어서,

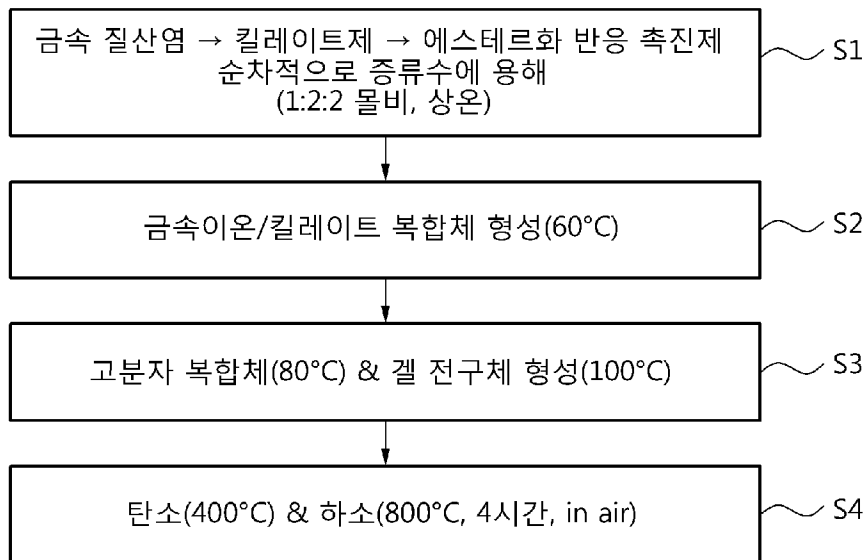
상기 분말을 형성하는 단계는,

상기 겔 전구체를 400°C 온도에서 가열하는 단계; 및

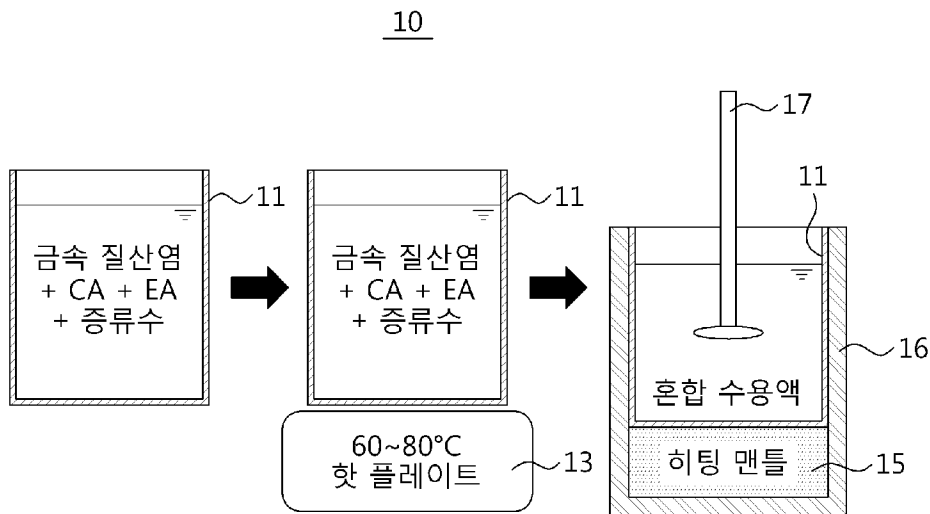
상기 가열된 겔 전구체를 공기분위기의 소성로에서 800°C로 열처리하는 단계;

를 포함하는 고체산화물 연료전지용 공기극 분말의 합성방법.

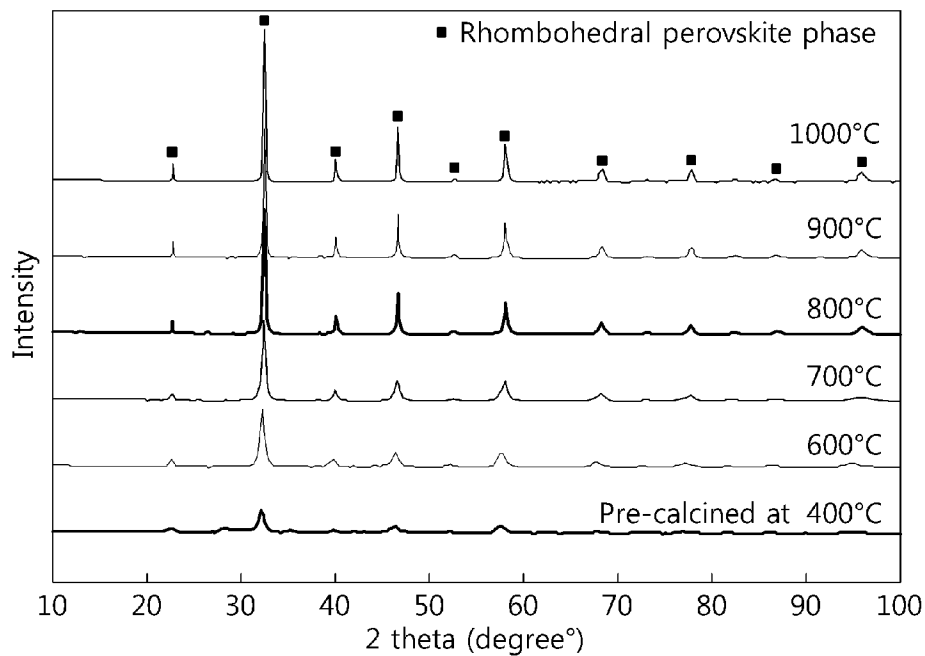
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]

	격자 상수 (Å)		결정 사이즈 $d_{\text{xrd}} = \text{nm}$	결정 화도 (%)
	a=b	c		
LSCF 600°C	5.53	13.50	6	6
LSCF 700°C	5.51	13.48	18	18
LSCF 800°C	5.49	13.47	35	35
LSCF 900°C	5.49	13.47	42	42
LSCF 1000°C	5.49	13.47	59	59

[Fig. 5]

온도(°C)	실시예 1	비교예 1
200	120.63	-
300	200.66	-
400	240.87	-
500	270.51	-
600	288.4	-
700	298.08	297.09
800	289.35	261.34
900	230.54	210.32

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2012/008149**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**H01M 8/02(2006.01)i, C04B 35/64(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 8/02; H01M 8/12; H01G 9/04; H01M 4/04; H01M 4/505; H01M 4/88

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above  
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) &amp; Keywords: lanthanum, strontium, cobalt, iron, nitrate, chelate, emulsifier

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2011-0096998 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 31 August 2011 See claims 1-7, paragraphs [0033-0035].	1-10
A	KR 10-1998-0043926 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 05 September 1998 See the entire document.	1-10
A	KR 10-2001-0011170 A (HANWHA CHEMICAL CORPORATION) 15 February 2001 See the entire document.	1-10
A	KR 10-2010-0108955 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 08 October 2010 See abstract and claims 1,2.	1-10
A	KR 10-2011-0094933 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 24 August 2011 See abstract and claims 1,2.	1-10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 MARCH 2013 (26.03.2013)

Date of mailing of the international search report

**27 MARCH 2013 (27.03.2013)**

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office  
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,  
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2012/008149**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0096998 A	31.08.2011	NONE	
KR 10-1998-0043926 A	05.09.1998	JP 03-007066 B2 JP 10-247497 A JP 3007066 B2 KR 10-0198882 B1 KR 10-0211179 B1 KR 10-0237311 B1 KR 10-0241493 B1 US 6071489 A	26.11.1999 14.09.1998 07.02.2000 15.06.1999 15.07.1999 15.01.2000 01.02.2000 06.06.2000
KR 10-2001-0011170 A	15.02.2001	NONE	
KR 10-2010-0108955 A	08.10.2010	NONE	
KR 10-2011-0094933 A	24.08.2011	NONE	

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
  
**H01M 8/02(2006.01)i, C04B 35/64(2006.01)i**

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)  
H01M 8/02; H01M 8/12; H01G 9/04; H01M 4/04; H01M 4/505; H01M 4/88

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌  
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC  
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))  
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 란타눔, 스트론튬, 코발트, 철, 질산염, 킬레이트, 에스테르화제

**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2011-0096998 A (한국생산기술연구원) 2011.08.31 청구항 1-7항, 단락[0033-0035] 참조.	1-10
A	KR 10-1998-0043926 A (삼성전관 주식회사) 1998.09.05 전체문헌 참조.	1-10
A	KR 10-2001-0011170 A (한화석유화학 주식회사) 2001.02.15 전체문헌 참조.	1-10
A	KR 10-2010-0108955 A (한국생산기술연구원) 2010.10.08 요약 및 청구항 1,2 참조.	1-10
A	KR 10-2011-0094933 A (한국에너지기술연구원) 2011.08.24 요약 및 청구항 1,2 참조.	1-10

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.  대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

\* 인용된 문헌의 특별 카테고리:  
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌  
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌  
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌  
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌  
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌  
 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌  
 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.  
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.  
 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2013년 03월 26일 (26.03.2013)	국제조사보고서 발송일 <b>2013년 03월 27일 (27.03.2013)</b>
--	--

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 82-42-472-7140	심사관 김대영 전화번호 82-42-481-8651
--	-----------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0096998 A	2011.08.31	없음	
KR 10-1998-0043926 A	1998.09.05	JP 03-007066 B2 JP 10-247497 A JP 3007066 B2 KR 10-0198882 B1 KR 10-0211179 B1 KR 10-0237311 B1 KR 10-0241493 B1 US 6071489 A	1999.11.26 1998.09.14 2000.02.07 1999.06.15 1999.07.15 2000.01.15 2000.02.01 2000.06.06
KR 10-2001-0011170 A	2001.02.15	없음	
KR 10-2010-0108955 A	2010.10.08	없음	
KR 10-2011-0094933 A	2011.08.24	없음	