



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년04월26일
(11) 등록번호 10-1615692
(24) 등록일자 2016년04월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D04H 1/728 (2012.01) C25B 11/06 (2006.01)
C25B 9/00 (2006.01) H01M 12/08 (2015.01)
H01M 4/86 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01)
H01M 8/12 (2016.01)
(21) 출원번호 10-2014-0169738
(22) 출원일자 2014년12월01일
심사청구일자 2014년12월01일
(56) 선행기술조사문헌
JP2014026809 A*
KR101314578 B1*
KR1020120091792 A*
JP2009197351 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
동의대학교 산학협력단
부산광역시 부산진구 엄광로 176(가야동)
(72) 발명자
김건태
울산광역시 울주군 범서읍 구영로 75-9, 308동
903호 (구영1차 우미린)
유선영
경상북도 구미시 산호대로39길 25, 104동 1601호
(옥계동, e-편한세상)
신지영
부산광역시 남구 분포로 111, 139동 1701호 (용호
동, LG메트로시티)
(74) 대리인
전용준

전체 청구항 수 : 총 11 항

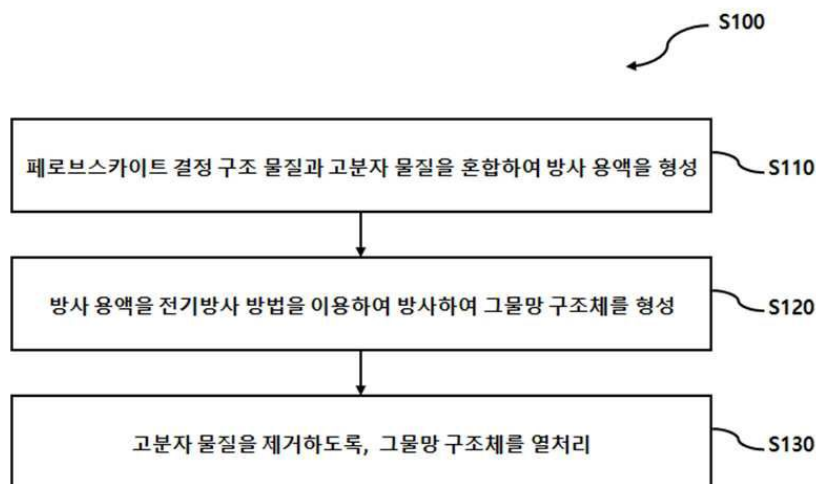
심사관 : 조호정

(54) 발명의 명칭 전기방사 방법을 이용한 페로브스카이트 결정 구조 물질로 구성된 전극 소재의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, 전기방사 방법을 이용한 전극 소재의 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 일실시예에 따른 전극 소재의 제조 방법은, 페로브스카이트 결정 구조 물질과 고분자 물질을 혼합하여 방사 용액을 형성하는 단계; 상기 방사 용액을 전기방사 방법을 이용하여 방사하여 그물망 구조체를 형성하는 단계; 및 상기 고분자 물질을 제거하도록, 그물망 구조체를 열처리하는 단계;를 포함한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 2011T100100628
 부처명 산업통상자원부
 연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
 연구사업명 신재생에너지융합원천기술개발
 연구과제명 고효율 장기안정성을 위한 고체 산화물 연료전지용 신개념 나노 전극 재료 개발 및 공정
 제어
 기 여 율 1/2
 주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단
 연구기간 2014.01.01 ~ 2014.12.31
 이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 1711015091
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 중견연구자지원
 연구과제명 PEM 연료전지의 내구성 향상을 위한 고전도 무기 지자체
 기 여 율 1/2
 주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교
 연구기간 2014.06.01 ~ 2015.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

페로브스카이트 결정 구조 물질과 고분자 물질을 혼합하여 방사 용액을 형성하는 단계;
상기 방사 용액을 전기방사 방법을 이용하여 방사하여 그물망 구조체를 형성하는 단계; 및
상기 고분자 물질을 제거하도록, 상기 그물망 구조체를 열처리하는 단계;
를 포함하고,
상기 열처리하는 단계는, 800℃ 내지 850℃ 범위의 온도에서 수행되는, 전극 소재의 제조 방법.

청구항 2

페로브스카이트 결정 구조 물질과 고분자 물질을 혼합하여 방사 용액을 형성하는 단계;
상기 방사 용액을 전기방사 방법을 이용하여 방사하여 그물망 구조체를 형성하는 단계; 및
상기 고분자 물질을 제거하도록, 상기 그물망 구조체를 열처리하는 단계;
를 포함하고,
상기 열처리하는 단계는, 상기 그물망 구조체로부터 상기 고분자 물질이 제거되어 상기 페로브스카이트 결정 구조 물질 사이에 기공이 형성되는, 전극 소재의 제조 방법.

청구항 3

페로브스카이트 결정 구조 물질과 고분자 물질을 혼합하여 방사 용액을 형성하는 단계;
상기 방사 용액을 전기방사 방법을 이용하여 방사하여 그물망 구조체를 형성하는 단계; 및
상기 고분자 물질을 제거하도록, 상기 그물망 구조체를 열처리하는 단계;
를 포함하고,
상기 페로브스카이트 결정 구조 물질은, 단일층 페로브스카이트 결정 구조 물질 또는 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질을 포함하는, 전극 소재의 제조 방법.

청구항 4

페로브스카이트 결정 구조 물질과 고분자 물질을 혼합하여 방사 용액을 형성하는 단계;
상기 방사 용액을 전기방사 방법을 이용하여 방사하여 그물망 구조체를 형성하는 단계;
상기 고분자 물질에 고리 구조가 형성되도록, 상기 그물망 구조체를 안정화 처리하는 단계; 및
상기 고리 구조가 형성된 상기 그물망 구조체를 탄화 처리하는 단계;
를 포함하고,
상기 페로브스카이트 결정 구조 물질은, 단일층 페로브스카이트 결정 구조 물질 또는 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질을 포함하는, 전극 소재의 제조 방법.

청구항 5

페로브스카이트 결정 구조 물질과 고분자 물질을 혼합하여 방사 용액을 형성하는 단계;
상기 방사 용액을 전기방사 방법을 이용하여 방사하여 그물망 구조체를 형성하는 단계; 및
상기 고분자 물질을 제거하도록, 상기 그물망 구조체를 열처리하는 단계;

를 포함하고,

상기 페로브스카이트 결정 구조 물질은, 하기의 화학식 1의 화합물을 포함하는, 전극 소재의 제조 방법:

<화학식 1>



상기 Ln은 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, O는 산소이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 6

페로브스카이트 결정 구조 물질과 고분자 물질을 혼합하여 방사 용액을 형성하는 단계;

상기 방사 용액을 전기방사 방법을 이용하여 방사하여 그물망 구조체를 형성하는 단계;

상기 고분자 물질에 고리 구조가 형성되도록, 상기 그물망 구조체를 안정화 처리하는 단계; 및

상기 고리 구조가 형성된 상기 그물망 구조체를 탄화 처리하는 단계;

를 포함하고,

상기 페로브스카이트 결정 구조 물질은, 하기의 화학식 1의 화합물을 포함하는, 전극 소재의 제조 방법:

<화학식 1>



상기 Ln은 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, O는 산소이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 7

페로브스카이트 결정 구조 물질과 고분자 물질을 혼합하여 방사 용액을 형성하는 단계;

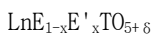
상기 방사 용액을 전기방사 방법을 이용하여 방사하여 그물망 구조체를 형성하는 단계; 및

상기 고분자 물질을 제거하도록, 상기 그물망 구조체를 열처리하는 단계;

를 포함하고,

상기 페로브스카이트 결정 구조 물질은, 하기의 화학식 2의 화합물을 포함하는, 전극 소재의 제조 방법:

<화학식 2>



상기 화학식 2에서, 상기 Ln은 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 E 및 E'는 알칼리토 금속족에서 선택된 서로 다른 원소들이고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 x는 0 초과 1.0 미만의 수이고, O는 산소이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 8

페로브스카이트 결정 구조 물질과 고분자 물질을 혼합하여 방사 용액을 형성하는 단계;

상기 방사 용액을 전기방사 방법을 이용하여 방사하여 그물망 구조체를 형성하는 단계;

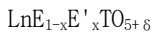
상기 고분자 물질에 고리 구조가 형성되도록, 상기 그물망 구조체를 안정화 처리하는 단계; 및

상기 고리 구조가 형성된 상기 그물망 구조체를 탄화 처리하는 단계;

를 포함하고,

상기 페로브스카이트 결정 구조 물질은, 하기의 화학식 2의 화합물을 포함하는, 전극 소재의 제조 방법:

<화학식 2>



상기 화학식 2에서, 상기 Ln은 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 E 및 E'는 알칼리토 금속족에서 선택된 서로 다른 원소들이고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 x는 0 초과 1.0 미만의 수이고, 0는 산소이고, 상기 δ는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 9

청구항 4, 청구항 6 또는 청구항 8에 있어서,

상기 안정화 처리하는 단계는, 250℃ 내지 350℃ 범위의 온도에서 수행되는, 전극 소재의 제조 방법.

청구항 10

청구항 4, 청구항 6 또는 청구항 8에 있어서,

상기 탄화 처리하는 단계는, 불활성 분위기에서 900℃ 내지 1100℃ 범위의 온도에서 수행되는, 전극 소재의 제조 방법.

청구항 11

청구항 1 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전기방사 방법은, 100 V 내지 30000 V 의 범위의 전압을 인가하여 수행되는, 전극 소재의 제조 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 기술적 사상은 전극 소재에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 전기방사 방법을 이용한 페로브스카이트 결정 구조 물질로 구성된 전극 소재의 제조 방법, 및 이를 이용하여 제조한 전극 소재를 포함하는 금속공기전지, 고체 산화물 연료전지, 및 고체 산화물 수전해 셀에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근에는 기존을 리튬 이온 전지를 대체할 수 있는 이차 전지로서, 고체 산화물 연료전지 및 금속공기전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 고체 산화물 연료전지(solid oxide fuel cell: SOFC)는 연료 가스의 화학적 에너지를 전기적 에너지로 직접 변환시키는 고효율의 환경친화적인 전기화학적 발전 기술이다. SOFC는 모든 구성요소가 고체로 이루어져 있기 때문에 다른 연료전지에 비해 구조가 간단하고, 소재가 상대적으로 저렴하며, 전해질의 손실 및 보충과 부식의 문제가 없다. 또한 금속공기전지는 현재 쓰이는 이차전지 중 에너지 밀도가 가장 높은 리튬이온전지보다 에너지 밀도가 훨씬 높은 이차전지 기술로, 전기 자동차 등의 차세대 에너지원으로 활발하게 연구되는 전지이다.

[0004] 고체 산화물 연료전지와 금속공기전지는, 느린 산소환원반응으로 백금과 같은 귀금속 촉매가 요구되므로, 제조 단가가 높은 한계가 있다. 또한, 캐소드의 부반응으로 형성되는 Li_2CO_3 화합물 등은 전지 성능을 약화시키고,

전지 수명을 단축시킬 우려가 있다. 그러므로, 탄소체 등으로 구성된 집전체가 리튬 이온 등과 반응하지 않는 안정성이 요구된다. 따라서, 상온에서 높은 전기 전도도를 가지고 활성이 높고, 안정성이 높은 캐소드 전극의 개발이 요구된다.

- [0005] 또한, 촉매로서 사용되는 니켈이 탄소 증착(carbon deposition)에 의하여 애노드 전극이 급격히 파괴되는 문제점이 있다. 또한, 애노드 전극이 수소 환경에서 구조 상이 안정해야 되며, 동시에 일정 값 이상의 전기 전도도를 유지하는 것이 매우 중요하다. 이러한 수소 환경에서 장기간 사용시 애노드의 성능 저하가 발생할 우려가 있으므로, 열적 화학적 안정성이 우수하고 전기 전도도가 높은 애노드 전극의 개발이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1314578호
(특허문헌 0002) 한국등록특허 제10-1113311호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 기술적 과제는 높은 전기 전도도를 가지고, 활성이 높고, 안정성이 높은 전극 소재를 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명의 다른 기술적 과제는 상기 전극 소재를 포함하는 금속공기전지를 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명의 다른 기술적 과제는 상기 전극 소재를 포함하는 고체 산화물 연료전지를 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 다른 기술적 과제는 상기 전극 소재를 포함하는 고체 산화물 수전해 셀을 제공하는 것이다.
- [0011] 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재의 제조 방법은, 페로브스카이트 결정 구조 물질과 고분자 물질을 혼합하여 방사 용액을 형성하는 단계; 상기 방사 용액을 전기방사 방법을 이용하여 방사하여 그물망 구조체를 형성하는 단계; 및 상기 고분자 물질을 제거하도록, 상기 그물망 구조체를 열처리하는 단계;를 포함한다.
- [0013] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재의 제조 방법은, 페로브스카이트 결정 구조 물질과 고분자 물질을 혼합하여 방사 용액을 형성하는 단계; 상기 방사 용액을 전기방사 방법을 이용하여 방사하여 그물망 구조체를 형성하는 단계; 상기 고분자 물질에 고리 구조가 형성되도록, 상기 그물망 구조체를 안정화 처리하는 단계; 및 상기 고리 구조가 형성된 상기 그물망 구조체를 탄화 처리하는 단계;를 포함한다.
- [0014] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 열처리하는 단계는, 800℃ 내지 850℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 열처리하는 단계는, 상기 그물망 구조체로부터 상기 고분자 물질이 제거되어 상기 페로브스카이트 결정 구조 물질 사이에 기공이 형성될 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 안정화 처리하는 단계는, 250℃ 내지 350℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 탄화 처리하는 단계는, 불활성 분위기에서 900℃ 내지 1100℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 페로브스카이트 결정 구조 물질은, 단일층 페로브스카이트 결정 구조 물질 또는 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질을 포함할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 페로브스카이트 결정 구조 물질은, 하기의 화학식 1의 화합물을 포함할

수 있다.

[0020] <화학식 1>

[0021] $\text{LnETO}_{5+\delta}$

[0022] 상기 Ln은 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, O는 산소이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0023] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 페로브스카이트 결정 구조 물질은, 하기의 화학식 2의 화합물을 포함할 수 있다.

[0024] <화학식 2>

[0025] $\text{LnE}_{1-x}\text{E}'_x\text{TO}_{5+\delta}$

[0026] 상기 화학식 2에서, 상기 Ln은 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 E 및 E'는 알칼리토 금속족에서 선택된 서로 다른 원소들이고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 x는 0 초과 1.0 미만의 수이고, O는 산소이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0027] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 전기방사 방법은, 100 V 내지 30000 V 의 범위의 전압을 인가하여 수행될 수 있다.

[0028] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 금속공기전지, 캐소드; 상기 캐소드를 마주보고 배치되는 애노드; 및 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 배치되는 전해질을 포함하고, 상기 캐소드 및 상기 애노드 중 적어도 어느 하나는, 상술한 전극 소재의 제조 방법으로 제조한 전극 소재로 구성된다.

[0029] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 고체 산화물 연료전지는, 캐소드; 상기 캐소드를 마주보고 배치되는 애노드; 및 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 배치되는 전해질을 포함하고, 상기 캐소드 및 상기 애노드 중 적어도 어느 하나는, 상술한 전극 소재의 제조 방법으로 제조한 전극 소재로 구성된다.

[0030] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 고체 산화물 수전해 셀은, 물이 분해되어 형성된 수소 가스를 배출하는 캐소드; 상기 캐소드를 마주보고 배치되고 상기 물이 분해되어 형성된 산소 가스를 배출하는 애노드; 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치되는 전해질을 포함하는, 수소 및 산소를 생성하는 고체 산화물 수전해 셀로서, 상기 캐소드 및 상기 애노드 중 적어도 어느 하나는, 상기 전극 소재의 제조 방법으로 제조한 전극 소재로 구성된다.

발명의 효과

[0031] 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재의 제조 방법은 전기방사 방법을 이용하여 형성한 페로브스카이트 결정 구조 물질과 고분자 물질을 포함하는 그물망 구조체를 열처리하거나 안정화 및 탄화 처리하여 전극 소재를 형성한다. 이러한 전극 소재는 페로브스카이트 구조를 유지하면서 원하지 않는 부반응을 방지하고, 전압 차에 의한 부식 반응에 대한 내부식성이 강하므로 장기 안정성을 제공할 수 있으며, 또한, 우수한 성능의 산소환원반응 및 산소발생반응을 나타내므로, 전지의 활성을 증가시킬 수 있고, 안정성을 증가시킬 수 있고, 가격을 절감시킬 수 있다.

[0032] 상기 전극 소재는 금속공기전지, 고체 산화물 연료전지, 및 고체 산화물 수전해 셀의 캐소드 및 애노드로 이용될 수 있다.

[0033] 상술한 본 발명의 효과들은 예시적으로 기재되었고, 이러한 효과들에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른, 전극 소재의 제조 방법을 도시하는 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른, 전극 소재의 제조 방법을 도시하는 흐름도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른, 전극 소재의 제조 방법의 전기방사 방법을 수행하는 전기방사 장치를 도시

하는 개략도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른, 도 3의 전기방사 장치에서 방사 용액이 방사되는 형태를 나타내는 도시는 개략도이다.

도 5 내지 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른, 전극 소재를 나타내는 주사전자 현미경 사진이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른, 전극 소재를 구성하는 이중층 페로브스카이트 결정 구조를 도시한 도면이다.

도 9는 침입형 산소를 함유하는 정렬 이중 페로브스카이트 결정 구조의 란탄족 산화물로서, 프라세오디뮴, 바륨과 코발트의 한 산화물의 결정 구조를 보여 주는 도면이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른, 전극 소재로 형성된 전극을 포함하는 금속공기전지를 설명하는 개략도이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른, 전극 소재로 형성된 전극을 포함하는 고체산화물 연료전지를 개략적으로 도시하는 도면이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른, 전극 소재로 형성된 전극을 포함하는 고체 산화물 수전해 셀을 개략적으로 도시하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 기술적 사상을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 기술적 사상의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 기술적 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다. 동일한 부호는 시종 동일한 요소를 의미한다. 나아가, 도면에서의 다양한 요소와 영역은 개략적으로 그려진 것이다. 따라서, 본 발명의 기술적 사상은 첨부한 도면에 그려진 상대적인 크기나 간격에 의해 제한되지 않는다.

[0036] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른, 전극 소재의 제조 방법(S100)을 도시하는 흐름도이다.

[0037] 도 1을 참조하면, 전극 소재의 제조 방법(S100)은, 페로브스카이트 결정 구조 물질과 고분자 물질을 혼합하여 방사 용액을 형성하는 단계(S110); 상기 방사 용액을 전기방사 방법을 이용하여 방사하여 그물망 구조체를 형성하는 단계(S120); 및 상기 고분자 물질을 제거하도록, 상기 그물망 구조체를 열처리하는 단계(S130);를 포함한다.

[0038] 상기 방사 용액을 형성하는 단계(S110)는, 페로브스카이트 결정 구조 물질과 고분자 물질을 균일한 혼합을 이루도록 수행하는 것으로서, 용매를 더 포함할 수 있다. 상기 방사 용액을 형성하는 단계(S110)는, 적절한 온도 하에서 적절한 혼합 시간 동안 이루어질 수 있고, 예를 들어 상온에서 수행되거나, 또는 예를 들어 0℃ 내지 100℃ 범위의 온도에서 이루어질 수 있고, 1분 내지 24 시간의 범위의 혼합 시간에서 이루어질 수 있다. 상기 페로브스카이트 결정 구조 물질과 상기 고분자 물질은 적절한 비율로서 혼합될 수 있고, 예를 들어 질량비로 8 대 2 내지 9.5 대 0.5의 비율로 혼합될 수 있고, 예를 들어 질량비로 9 대 1 또는 8.5 대 1.5의 비율로 혼합될 수 있다.

[0039] 상기 페로브스카이트 결정 구조 물질은 전도성을 가지는 산화물 물질로서, 단일층 페로브스카이트 결정 구조 물질 또는 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질을 포함할 수 있다. 상기 페로브스카이트 결정 구조 물질에 대하여는 하기에 상세하게 설명하기로 한다.

[0040] 상기 고분자 물질은 다양한 고분자 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 고분자 물질은, 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리메틸메스아크릴레이트(PMMA), 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리우레탄(PU), 폴리에테르우레탄, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 폴리메틸아크릴레이트(PMA), 폴리비닐아세테이트(PVAc), 폴리퍼플루오랄콜(PPFA), 폴리스티렌, 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리프로필렌옥사이드(PP0), 폴리카보네이트(PC), 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리카프로락톤, 폴리비닐플루오라이드, 폴리아미드(PA), 폴리아크릴아미드(PAA), 폴리우레탄(PU), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리벤지미다졸(PBI), 및 폴리비닐부티랄로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 또한, 상기 고분자 물질은 상술한 물질의 공중합체를 포함할 수 있다. 그러나,

이러한 고분자 물질은 예시적이며, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0041] 상기 방사 용액은 상기 페로브스카이트 결정 구조 물질과 상기 고분자 물질이 혼합되어 형성될 수 있다. 또한, 상기 방사 용액은 상기 페로브스카이트 결정 구조 물질과 상기 고분자 물질을 위한 용매를 포함할 수 있다. 상기 용매는 다양한 용매 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 아세톤, 벤젠, 톨루엔, 헥산, 아세토니트릴, N,N'-디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), N-메틸피롤리돈(NMP), 메틸렌클로라이드(CH_2Cl_2), 클로로포름(CH_3Cl), 테트라하이드로퓨란(THF) 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 그러나, 이러한 용매는 예시적이며, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0042] 상기 그물망 구조체를 형성하는 단계(S120)는 전기방사 방법을 이용하여 수행될 수 있다. 상기 전기방사 방법은 방사 용액을 컬렉터 기판 또는 컬렉터 기판 상에 배치된 별개의 기판 등과 같은 타겟 기판 상에 방사하여 그물망 구조체를 형성할 수 있다. 상기 타겟 기판은, 상기 그물망 구조체를 형성한 후, 상기 열처리 하는 단계(S130)를 수행하기 전에 제거되거나 상기 열처리하는 단계(S130)를 수행한 후에 제거될 수 있다. 상기 타겟 기판은 다양한 형상과 재질을 가질 수 있고, 예를 들어 판형, 드럼형, 평행한 로드들, 교차된 복수의 로드들, 또는 그리드형 등과 같은 형상을 가질 수 있고, 금속과 같은 도전성 물질을 포함하거나, 또는 유리 또는 폴리머 물질과 같은 절연성 물질을 포함할 수 있다.
- [0043] 이러한 전기방사 방법은 전기방사 장치에 의하여 수행될 수 있고, 이러한 전기방사 장치 및 방법에 대하여는 도 3을 참조하여 상세하게 설명하기로 한다.
- [0044] 상기 열처리하는 단계(S130)는, 상기 그물망 구조체로부터 상기 고분자 물질을 제거할 수 있는 온도 범위에서 수행될 수 있다. 상기 열처리하는 단계(S130)는, 예를 들어 700℃ 내지 1000℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있고, 예를 들어 800℃ 내지 850℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 또한, 상기 열처리하는 단계(S130)는 다양한 분위기 하에서 수행될 수 있고, 예를 들어 공기 분위기, 산소 가스 등을 포함하는 산화성 분위기, 수소 가스 등을 포함하는 환원성 분위기, 또는 아르곤 가스나 질소 가스를 포함하는 불활성 분위기에서 수행될 수 있다. 상기 열처리하는 단계(S130)는, 예를 들어 1분 내지 24 시간 범위의 시간 동안 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 열처리하는 단계(S130)는, 약 800℃ 내지 약 900℃의 온도에서, 약 1 분 내지 약 24 시간 동안 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 열처리하는 단계(S130)는, 공기 분위기에서, 약 850℃의 온도에서 약 3 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0045] 상기 열처리하는 단계(S130)에서 이루어지는 상기 고분자 물질의 제거는, 상기 고분자 물질을 구성하는 탄소, 수소, 산소 등과 같은 원소가 서로 결합하여 기체화되어 구현되거나, 상기 고분자 물질의 구성 물질이 외부 분위기의 수소 또는 산소 등의 기체와 결합하여 기체화되어 구현될 수 있다.
- [0046] 이와 같이 상기 고분자 물질이 제거됨에 따라, 상기 그물망 구조체의 상기 페로브스카이트 결정 구조 물질이 잔류할 수 있고, 상기 페로브스카이트 결정 구조 물질 사이에 기공이 형성될 수 있고, 비표면적이 증가될 수 있으며, 더 나아가 그물망 구조체가 해체되어 상기 페로브스카이트 결정 구조 물질로 구성된 입자 구조체로 변형될 수 있다. 또한, 상기 열처리에 의하여 전극 소재가 페로브스카이트 결정 구조 물질만을 포함하는 단일 상으로 형성될 수 있다.
- [0047] 도 1의 전극 소재의 제조 방법(S100)에 의하여 형성된 상기 입자 구조체는, 금속공기전지, 고체 산화물 연료전지, 및 고체 산화물 수전해 셀 등의 캐소드 또는 애노드의 전극 소재로서 사용될 수 있다.
- [0048] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른, 전극 소재의 제조 방법(S200)을 도시하는 흐름도이다.
- [0049] 도 2를 참조하면, 전극 소재의 제조 방법(S200)은, 페로브스카이트 결정 구조 물질과 고분자 물질을 혼합하여 방사 용액을 형성하는 단계(S210); 상기 방사 용액을 전기방사 방법을 이용하여 방사하여 그물망 구조체를 형성하는 단계(S220); 상기 고분자 물질에 고리 구조가 형성되도록, 상기 그물망 구조체를 안정화 처리하는 단계(S230); 및 상기 고리 구조가 형성된 상기 그물망 구조체를 탄화 처리하는 단계(S240);를 포함한다.
- [0050] 상기 방사 용액을 형성하는 단계(S210) 및 상기 그물망 구조체를 형성하는 단계(S220)는 도 1를 참조하여 설명한 단계와 동일하게 수행될 수 있다.
- [0051] 상기 안정화 처리하는 단계(S230)는, 상기 그물망 구조체를 구성하는 상기 고분자 물질에 고리 구조가 형성될 수 있는 온도 범위에서 수행될 수 있다. 상기 안정화 처리하는 단계(S230)는, 예를 들어 250℃ 내지 350℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 또한, 상기 안정화 처리하는 단계(S230)는 다양한 분위기 하에서 수행될 수 있

고, 예를 들어 공기 분위기, 산소 가스 등을 포함하는 산화성 분위기, 수소 가스 등을 포함하는 환원성 분위기, 또는 아르곤 가스나 질소 가스를 포함하는 불활성 분위기에서 수행될 수 있다. 상기 안정화 처리하는 단계(S230)는, 예를 들어 1분 내지 24 시간 범위의 시간 동안 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 안정화 처리하는 단계(S230)는, 약 200℃ 내지 약 400℃의 온도에서, 약 1 분 내지 약 24 시간 동안 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 안정화 처리하는 단계(S230)는, 공기 분위기에서, 약 280℃의 온도에서 약 1 시간 동안 수행될 수 있다.

[0052] 상기 안정화 처리하는 단계(S230)에서 이루어지는 상기 고리 구조의 형성은, 상기 고분자 물질을 구성하는 탄소, 수소, 산소, 질소 등과 같은 원소들이 결합되어 고리 구조를 형성함으로써 구현될 수 있다. 예를 들어, 상기 고분자 물질이, 폴리아크릴로니트릴(PAN)인 경우에, 상기 폴리아크릴로니트릴을 구성하는 물질이 피리미딘(pyrimidine) 고리를 형성할 수 있다. 이러한 피리미딘 고리는 탄소화 반응을 제어할 수 있고, 내열화 공정으로 지칭될 수 있다.

[0053] 상기 탄화 처리하는 단계(S240)는, 상기 고리 구조가 형성된 상기 그물망 구조체를 탄화 처리하는 온도 범위에서 수행될 수 있다. 상기 탄화 처리하는 단계(S240)는, 예를 들어 900℃ 내지 1100℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 또한, 상기 탄화 처리하는 단계(S240)는, 아르곤 가스나 질소 가스를 포함하는 불활성 분위기에서 수행될 수 있다. 상기 탄화 처리하는 단계(S240)는, 예를 들어 1분 내지 24 시간 범위의 시간 동안 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 탄화 처리하는 단계(S240)는, 약 800℃ 내지 약 1200℃의 온도에서, 약 1 분 내지 약 24 시간 동안 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 탄화 처리하는 단계(S240)는, 질소 가스 분위기에서, 약 1000℃의 온도에서 약 1 시간 동안 수행될 수 있다.

[0054] 이러한 탄화 처리에 의하여, 그물망 구조체의 불필요한 유기물은 모두 제거되고, 탄소 성분과 상기 페로브스카이트 결정 구조 물질이 잔류하게 된다. 도 1의 경우와는 달리, 상기 안정화 처리 및 상기 탄화 처리 이전에 형성된 그물망 구조체의 형태가 잔류될 수 있다. 여기에서, 상기 페로브스카이트 결정 구조 물질은 전극 물질로서 기능하고, 상기 탄소 성분은 촉매 물질로서 기능할 수 있다.

[0055] 도 2의 전극 소재의 제조 방법(S100)에 의하여 형성된 상기 그물망 구조체는, 금속공기전지, 고체 산화물 연료 전지, 및 고체 산화물 수전해 셀 등의 캐소드 또는 애노드의 전극 소재로서 사용될 수 있다.

[0056] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른, 전극 소재의 제조 방법의 전기방사 방법을 수행하는 전기방사 장치(1)를 도시하는 개략도이다.

[0057] 도 3을 참조하면, 전기방사 장치(1)은 방사 용액 탱크(10), 방사 노즐(20), 방사 노즐팁(30), 외부 전원(40), 및 컬렉터 기관(50)을 포함한다.

[0058] 방사 용액 탱크(10)는 방사 용액(60)을 저장할 수 있다. 방사 용액(60)은 방사(Spinning)를 원하는 물질에 따라 변화할 수 있다. 방사 용액(60), 예를 들어, 결정 구조 물질, 고분자 물질, 및 용매를 포함할 수 있다. 방사 용액 탱크(10)는 내장된 펌프(미도시)를 이용하여 방사 용액(60)을 가압하여 방사 노즐(20)에 방사 용액(60)을 제공할 수 있다.

[0059] 방사 노즐(20)은 방사 용액 탱크(10)로부터 방사 용액(60)을 제공받아 일단부에 위치한 방사 노즐팁(30)을 통하여 방사 용액(60)을 방사할 수 있다.

[0060] 방사 노즐팁(30)은 상기 펌프에 의하여 방사 용액(60)이 가압되어 내부의 노즐관을 채운 후에, 외부 전원(40)에 의하여 인가된 전압에 의하여 방사 용액(60)을 방사할 수 있다.

[0061] 외부 전원(40)은 방사 노즐(20)에 방사 용액(60)이 방사되도록 전압을 제공할 수 있다. 상기 전압은 방사 용액(60)의 종류, 방사 양, 컬렉터 기관(50)의 종류 및 공정 환경 등에 따라 변화될 수 있고, 예를 들어 약 100 V 내지 약 30000 V 의 범위일 수 있고, 직류이거나 교류일 수 있다. 상술한 바와 같이, 외부 전원(40)에 의하여 인가된 전압은 방사 노즐팁(30)에 채워진 방사 용액(60)을 방사시킬 수 있다.

[0062] 컬렉터 기관(50)은 방사 노즐(20)의 하측에 위치하고, 방사되는 방사 용액(60)을 수용한다. 컬렉터 기관(50)은 접지될 수 있고, 이에 따라 접지 전압, 예를 들어 0V의 전압을 가질 수 있다. 또는, 컬렉터 기관(50)은 방사 노즐(20)과는 반대의 전압을 가질 수 있다. 컬렉터 기관(50)과 방사 노즐(20)의 위치 관계는 예시적이며, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 컬렉터 기관(50)이 방사 노즐(20)의 상측에 위치하고 방사 노즐(20)에서 방사되는 방사 용액(60)이 상측 방향으로 방사되는 경우도 본 발명의 기술적 사상에

포함된다. 예를 들어, 컬렉터 기관(50)이 방사 노즐(20)에 대하여 수평하게 위치하고 방사 노즐(20)에서 방사되는 방사 용액(60)이 수평 방향으로 방사되는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다. 컬렉터 기관(50)은 방사 노즐(20)과 수평하거나 같은 공간 축 상에 있을 수 있다.

[0063] 외부 전원(40)에 의하여 방사 노즐(20) 및 방사 노즐팁(30)이 양의 전압 또는 음의 전압으로 하전되고, 이에 따라 방사 용액(60)도 하전되므로, 접지되거나 반대의 전압을 가지는 컬렉터 기관(50)과 전압 차이가 발생된다. 외부 전원(40)에 의하여 방사 노즐(20) 및 방사 노즐팁(30)에 전압이 인가되면, 방사 노즐팁(30)의 단부에서 방사 용액(60)은 테일러 콘과 같은 원뿔형 형상을 가질 수 있다. 이때, 방사 노즐팁(30)과 방사 용액(60) 사이에는 약 50000 V/m 내지 약 150000 V/m 범위의 전기장이 형성될 수 있다. 상기 전압 차이에 의하여 방사 용액(60)은 컬렉터 기관(50)으로 방사되어 수용될 수 있다. 이러한 방사 원리를 전기수력학적 잉크 방사(electro-hydro dynamic inkjet) 또는 전기방사(electro-spinning)으로 지칭할 수 있다.

[0064] 방사 용액(60)의 유량과 방사 노즐팁(30)과 컬렉터 기관(50)의 전압 차이를 제어함에 따라, 방사 용액(60)의 방사에 의하여 컬렉터 기관(50)에 수용되는 화이버의 직경과 길이를 제어할 수 있다. 예를 들어, 상기 화이버는 약 50 nm 내지 1 μ m 범위의 두께 및 약 수 μ m 내지 수백 μ m 범위의 길이를 가질 수 있다.

[0065] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른, 도 3의 전기방사 장치(1)에서 방사 용액이 방사되는 형태를 나타내는 도시하는 개략도이다.

[0066] 도 4를 참조하면, 방사 노즐팁(30)은 방사 용액(60)을 선형 형태로, 예를 들어 와이어 형태 또는 로드 형태로 방사시킬 수 있다. 이러한 방사를 스피닝 모드(Spinning mode)로 지칭할 수 있다. 방사 용액(60)은 용액의 점성, 용액 내의 용질의 무게 비, 용질과 용액의 종류, 및 용질과 용매의 분자량 등과 같은 자신의 물성에 따라 다른 형태로 방사될 수 있다. 또한, 인가되는 전압의 크기에 따라 다른 형태로 방사될 수 있다. 예를 들어, 방사 노즐팁(30)은 방사 용액(60)을 스프레이 형태로 방사시킬 수 있다. 이러한 방사를 스프레이 모드(Spray mode)로 지칭할 수 있다.

[0067] 도 4에 도시된 바와 같이, 방사 용액(60)이 선형 형태로 방사되는 경우에는, 상술한 그물망 구조체를 형성할 수 있다. 이러한 그물망 구조체는 1차원, 2차원 또는 3차원 네트워크 구조체를 구성하도록 배열될 수 있다. 예를 들어, 상기 그물망 구조체는 복수의 선형 형상의 구조들이 평행하게 서로 겹쳐져 연결되어 하나의 선형 형상으로 연결된 1차원 네트워크 구조체로 이루어 질 수 있다. 예를 들어, 상기 그물망 구조체는 복수의 선형 형상의 구조들이 소정의 각도를 가지도록 서로 겹쳐져 연결되어 하나의 평면 형상으로 연결된 2차원 네트워크 구조체로 이루어질 수 있다. 예를 들어, 상기 그물망 구조체는 복수의 선형 형상의 구조들이 소정의 각도를 가지도록 서로 겹쳐져 연결되어 하나의 입체 형상으로 연결된 3차원 네트워크 구조체로 이루어 질 수 있다. 상기 그물망 구조체는, 다양한 형상을 포함할 수 있고, 예를 들어 메쉬(mesh) 형상 또는 웹(web) 형상을 가질 수 있다.

[0068] 도 5 내지 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른, 전극 소재를 나타내는 주사전자 현미경 사진이다.

[0069] 도 5를 참조하면, 상기 방사 용액을 전기방사 방법을 이용하여 방사하여 형성한 그물망 구조체가 나타나 있다. 상기 그물망 구조체는 수 내지 수백 마이크로 미터의 길이를 가지고, 수백 나노 미터 수준의 직경을 가지는 화이버로 형성되어 있다. 상기 그물망 구조체는 페로브스카이트 결정 구조 물질과 고분자 물질의 혼합 용액을 전기방사 방법을 이용하여 형성하였으므로, 그 내에 상기 물질들이 균일하게 분포됨을 예측할 수 있다.

[0070] 도 6을 참조하면, 도 1을 참조하여 설명한, 상기 그물망 구조체를 열처리 한 후에 형성된 입자 구조체가 나타나 있다. 상기 입자 구조체는 페로브스카이트 결정 구조 물질과 그 사이에 위치하는 기공을 가지고 있다. 상기 페로브스카이트 결정 구조 물질은 상기 기공에 의하여 서로 응집되지 못하고, 마이크로 미터 수준 이하의 입자 크기를 가진다. 즉, 상기 입자 크기는 나노 크기 범위를 가질 수 있다. 도 5의 그물망 구조는 해체되어 잔존하지 않음이 확인된다. 상기 입자는 미세하고 균일하게 분포되는 것이 확인되었다. 이는 전기방사 방법에 의하여 도포됨에 다른 효과이다.

[0071] 도 7을 참조하면, 도 2을 참조하여 설명한, 탄화 처리를 거친 그물망 구조체가 나타나 있다. 상기 그물망 구조체는 수 내지 수백 마이크로 미터의 길이를 가지고, 수백 나노 미터 수준의 직경을 가지는 화이버로 형성되어 있다.

[0072] 이하에서는, 페로브스카이트 결정 구조 물질에 대하여 설명하기로 한다.

- [0073] ABO_3 로 표현되는 단일층 페로브스카이트(simple perovskite) 결정 구조는 큐빅 격자(cubic lattice)의 코너 위치인 A-자리(A-site)에 희토류 원소, 알칼라인 희토류, 알칼라인 등의 이온반경이 큰 원소들이 위치하고 있으며, 산소이온에 의해 12 배위수(CN, Coordination number)를 가진다. 큐빅 격자의 체심 위치인 B-자리(B-site)에는 Co 및 Fe과 같은 원자반경이 작은 전이금속이 위치하고 있으며, 산소이온에 의해서 8면체(6배위수)를 이루고 있다. 마지막으로 큐빅 격자의 각 면심에는 산소이온이 위치하고 있다.
- [0074] 이러한 단일층 페로브스카이트(simple perovskite) 결정 구조는 일반적으로 A-자리(site)에 다른 물질이 치환될 경우 구조적인 변위가 발생하며, 주로 B-자리(site)에 위치한 원소를 중심으로 이의 최인접 산소이온(6개)으로 이루어지는 BO_6 의 8면체에서 구조적인 변이가 발생한다.
- [0075] 도 8에 도시된 바와 같이 이중층 페로브스카이트 결정 구조는, A-자리(site)에 두 원소 이상이 규칙적으로 배열된 결정 격자 구조로서, $AA'B_2O_{5+\delta}$ 의 화학식을 가질 수 있다. 이러한 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질은 산소 공공 군집이 존재하여 이온의 움직임을 보다 용이하게 함으로써, 캐소드에 향상된 이온 전도성을 부여할 수 있다. 본 명세서에서 정렬 이중 페로브스카이트란 ABO_3 형태의 일반적인 비정렬 단순 페로브스카이트에서 A 자리 또는 B 자리 이온이 두 원소 이상으로 치환되어 있는 결정 격자 구조를 의미한다.
- [0076] 도 9는 침입형 산소를 함유하는 정렬 이중 페로브스카이트 결정 구조의 란탄족 산화물로서, 프라세오디뮴, 바륨과 코발트의 한 산화물의 결정 구조를 보여 주는 도면이다.
- [0077] 도 9에 나타난 것과 같이, 정렬 이중 페로브스카이트는 A 자리 이온과 B 자리 이온, 이 경우, 프라세오디뮴(Pr)과 바륨(Ba)이 규칙적으로 배열되어 있는 구조이다. 정렬 이중 페로브스카이트의 다른 예로 NBSCO (또는, NdBaSrCO로 지칭함)를 들 수 있다. NBSCO는 도 3의 이중층 페로브스카이트 결정 구조에서 프라세오디뮴 대신 네오디뮴(Nd)이, A 자리에 바륨 대신 스트론튬(Sr)이 일부 치환되면서 Nd와 Ba/Sr의 원자 크기의 차이로 인해 Nd 층 위에 Ba/Sr 층이 있으며, 다시 그 위에 Nd가 규칙적으로 배열되어 있다. 하지만 비정렬 페로브스카이트의 경우는 원자가 무질서하게 있기 때문에 정렬 페로브스카이트처럼 층이 규칙적으로 분리되지 않는다. 예를 들면 $LaBaCo_2O_{5+\delta}$ 의 경우 La와 Ba는 원자 크기가 많이 차이 나지 않기 때문에, La와 Ba이 층을 이루어 규칙적으로 배열되지 못하고 비정렬 페로브스카이트 구조를 형성할 수 있다. 그러나, 이는 예시적이며 합성 방법에 따라서 $LaBaCo_2O_{5+\delta}$ 의 경우에도 정렬 페로브스카이트 구조를 형성할 수 있다.
- [0078] 본 발명의 일 구현예에 따른, 전극 소재를 구성하는 페로브스카이트 결정 구조 물질은 하기의 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0079] <화학식 1>
- [0080] $LnEO_{5+\delta}$
- [0081] 상기 화학식 1에서, 상기 Ln은 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0082] 상기 Ln은 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 E는 알칼리토 금속일 수 있고, 예를 들어, 칼슘(Ca), 바륨(Ba), 스트론튬(Sr), 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 T는 전이 금속일 수 있고, 예를 들어 코발트(Co), 철(Fe), 구리(Cu), 망간(Mn), 니켈(Ni), 또는 이들의 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0083] 상기 화학식 1의 화합물은 단일층 페로브스카이트 결정 구조 또는 이중층 페로브스카이트 결정 구조를 가질 수 있다.
- [0084] 상기 화학식 1의 화합물은, 예를 들어, $NdBaCo_2O_{5+\delta}$ 화합물, $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 화합물, $SmBaCo_2O_{5+\delta}$ 화합물, $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ 화합물, $NdSrCo_2O_{5+\delta}$ 화합물, $PrSrCo_2O_{5+\delta}$ 화합물, $SmSrCo_2O_{5+\delta}$ 화합물, 또는 $GdSrCo_2O_{5+\delta}$ 화합물을 포함할 수 있다. 그러나 이러한 화합물들은 예시적이며, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0085] 본 발명의 일 구현예에 따른, 전극 소재를 구성하는 페로브스카이트 결정 구조 물질은 하기의 화학식 2의 화합

물을 포함할 수 있다.

- [0086] <화학식 2>
- [0087] $\text{LnE}_{1-x}\text{E}'_x\text{TO}_{5+\delta}$
- [0088] 상기 화학식 2에서, 상기 Ln은 란타늄에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 E 및 E'는 알칼리토 금속족에서 선택된 서로 다른 원소들이고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 x는 0 초과 1.0 미만의 수이고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0089] 상기 화학식 1의 화합물은 단일층 페로브스카이트 결정 구조 또는 이중층 페로브스카이트 결정 구조를 가질 수 있다.
- [0090] 상기 화학식 2의 화합물은, $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 화합물, $\text{PrBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 화합물, $\text{SmBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 화합물, $\text{GdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 화합물, $\text{NdBa}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 화합물, $\text{PrBa}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 화합물, $\text{SmBa}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 화합물, 또는 $\text{GdBa}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 화합물을 포함할 수 있다. 그러나 이러한 화합물들은 예시적이며, 본 발명의 기술적 사상에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0091] 상기 전극 소재가 금속공기전지의 캐소드에 적용되는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.
- [0092] 도 10은 본 발명의 일실시예에 따른, 전극 소재로 형성된 전극을 포함하는 금속공기전지(100)를 설명하는 개략도이다.
- [0093] 도 10을 참조하면, 금속공기전지(100)는, 음극인 애노드(110), 양극인 캐소드(120) 및 애노드(110)와 캐소드(120) 사이에 위치하는 전해질(130)을 포함한다. 캐소드(120)는 집전체(140)와 촉매체(150)를 더 포함할 수 있다.
- [0094] 금속공기전지(100)는 금속과 산소의 반응을 이용하여 전력을 생성한다. 금속공기전지(100)의 최대 장점은 자연계에 무한히 존재하는 산소를 활물질로 이용하며, 다른 이차전지에 비하여 매우 높은 이론 에너지 밀도를 가지고, 또한 친환경적인 특성을 보유하는 것이다. 또한, 금속공기전지(100)는 내부에 화학 산화제를 포함하지 않으므로 폭발이나 화재의 우려가 없으며 무게를 크게 감소시킬 수 있다. 또한, 수소나 알코올을 사용하는 연료전지에 비하여 매우 경제적이고 안정성이 우수하고 낮은 온도에서의 작동능력도 우수하다.
- [0095] 애노드(110)는, 방전 시에 전자를 잃어 양이온이 되는 물질을 포함할 수 있고, 예를 들어 금속을 포함할 수 있고, 예를 들어 리튬, 아연, 마그네슘, 알루미늄, 칼슘을 포함할 수 있다. 특히, 리튬은 이론적인 에너지 밀도가 11,140 Wh/kg으로서 13,000 Wh/kg의 가솔린에 거의 유사한 수준을 나타낸다. 참고로, 알루미늄은 8130 Wh/kg, 칼슘은 4180 Wh/kg, 아연은 1350 Wh/kg의 이론적인 에너지 밀도를 가진다. 또한, 애노드(110)는 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재를 이용하여 구성될 수 있다.
- [0096] 캐소드(120)는 공기 중의 산소를 이용하도록 구성되며, 상기 산소를 집전할 수 있다. 캐소드(120)는 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재를 이용하여 구성될 수 있다. 금속공기전지(100)는 캐소드(120)를 공기 중의 산소를 이용할 수 있으므로, 이론적으로는 캐소드(120)의 무게를 0으로 또는 비약적으로 감소시킬 수 있다. 그러므로, 캐소드(120)의 무게를 감소시킴에 따라 애노드(110)의 무게를 증가시킬 수 있으므로, 금속공기전지(100)의 전체 무게에 대한 애노드(110)의 무게 비율이 증가되어, 결과적으로 전지 단위 무게 당 높은 에너지 밀도를 제공할 수 있다.
- [0097] 전해질(130)은 애노드(110)와 캐소드(120) 사이에 위치하고, 전해 물질을 포함할 수 있다. 전해질(130)은, 예를 들어 수산화나트륨(NaOH) 용액이나 수산화칼슘(KOH) 용액을 포함할 수 있다. 또한, 전해질(130)은 고상의 매체로 구성될 수 있다.
- [0098] 이하에서는, 금속공기전지(100)에서의 전력 생성에 대하여 설명하기로 한다. 애노드(110)와 캐소드(120)에서는 방전 반응과 충전 반응이 이루어질 수 있다. 애노드(110)와 캐소드(120)에서의 방전 반응은 다음과 같다. 충전 반응은 하기의 반응들이 반대 방향으로 향하게 된다. 아래의 반응식에서 "M"은 애노드(110)를 구성하는 물질로서 금속일 수 있다.

- [0099] <애노드 반응>
- [0100] $M \rightarrow M^+ + e^-$
- [0101] <캐소드 반응>
- [0102] $2(M^+ + e^-) + O_2 \rightarrow M_2O_2$
- [0103] 이러한 방전 반응에 의하여 애노드(110)에서 형성된 양이온(170)은 전해질(130)을 통과하여 캐소드(120)로 향하게 된다. 이때, 상기 양이온이 잃어버린 전자는 별도의 도선을 거쳐 부하(190)를 통과함으로써, 결과적으로 부하(190)에 전력을 공급하게 된다.
- [0104] 외부로부터 산소(180)가 캐소드(120)에 제공되고, 양이온(170)은 산소(180)와 캐소드(120)에서 반응하여 산화물을 형성한다. 이때에, 부하(190)를 통과한 전자가 캐소드(120)에 제공되어 상기 산화물을 함께 형성한다.
- [0105] 반면, 충전 시에는 상기 산화물이 분해되어 상기 양이온은 전자를 획득하여 캐소드(120)로부터 전해질(130)을 거쳐서 애노드(110)로 다시 돌아가게 된다.
- [0106] 또한, 상기 전극 소재가 고체산화물 연료전지의 애노드와 캐소드에 적용되는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.
- [0107] 도 11은 본 발명의 일실시예에 따른, 전극 소재로 형성된 전극을 포함하는 고체산화물 연료전지(200)를 개략적으로 도시하는 도면이다.
- [0108] 도 11을 참조하면, 고체산화물 연료전지(200)는 애노드(210), 애노드(210)를 마주보고 배치되는 캐소드(220), 및 애노드(210)와 캐소드(220) 사이에 배치되는 산소 이온 전도성 고체 산화물인 전해질(electrolyte)(230)을 포함한다. 선택적으로(optionally), 애노드(210)와 전해질(230) 사이에 배치되는 버퍼층(240)을 더 포함할 수 있다.
- [0109] 고체산화물 연료전지(200)의 전기화학반응은 하기 반응식에 나타난 바와 같이, 캐소드(220)의 산소가스 O_2 가 산소이온 O^{2-} 으로 변하는 양극반응과 애노드(210)의 연료(H_2 또는 탄화수소)와 전해질을 통해 이동해 온 산소이온이 반응하는 음극반응으로 이루어진다.
- [0110] <반응식>
- [0111] 양극반응: $1/2 O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
- [0112] 음극반응: $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
- [0113] 고체산화물 연료전지(200)의 캐소드(220)에서는 전극표면에 흡착된 산소가 해리 및 표면 확산을 거쳐 전해질(230), 캐소드(220), 기공(미도시)이 만나는 삼상계면(triple phase boundary)으로 이동하여 전자를 얻어 산소이온으로 되고 생성된 산소이온은 전해질(230)을 통해 연료극인 애노드(210)로 이동하게 된다.
- [0114] 고체산화물 연료전지(200)의 애노드(210)에서는 이동한 산소이온이 연료 내에 포함된 수소와 결합하여 물을 생성한다. 이때 수소는 전자를 배출하여 수소 이온(H^+)으로 변화하여 상기 산소이온과 결합한다. 배출된 전자는 배선(미도시)를 통하여 캐소드(220)로 이동하여 산소를 산소 이온으로 변화시킨다. 이러한 전자 이동을 통하여, 고체산화물 연료전지(200)는 전지 기능을 수행할 수 있다.
- [0115] 고체산화물 연료전지(200)는 해당 기술 분야에서 각종 문헌에 공지되어 있는 통상적인 방법을 이용하여 제조할 수 있으므로, 여기서는 그에 대한 상세한 설명은 생략하기로 한다. 또한, 고체산화물 연료전지(200)는 원통형(tubular) 스택, 평관형(flat tubular) 스택, 평판형(planar type) 스택 등 다양한 구조에 적용될 수 있다.
- [0116] 고체산화물 연료전지(200)는 단위 전지의 스택(stack) 형태일 수 있다. 예를 들어, 애노드(210), 캐소드(220), 및 전해질(230)로 구성되는 단위 전지(MEA, Membrane and Electrode Assembly)가 직렬로 적층되고 상기 단위

전지들 사이에 이들을 전기적으로 연결하는 분리판(separator)가 개재되어 단위 전지의 스택(stack)이 얻어질 수 있다.

[0117] 애노드(210) 및 캐소드(220) 중 적어도 어느 하나는 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재를 이용하여 형성될 수 있다.

[0118] 전해질(230)은 본 기술 분야에서 일반적으로 사용할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 전해질(230)은, 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(ScSZ) 등의 안정화 지르코니아계; 사마리아 도핑된 세리아(SDC), 가돌리니아 도핑된 세리아(GDC) 등과 같은 희토류 원소가 첨가된 세리아계; 기타 LSGM ((La, Sr)(Ga, Mg)O₃)계; 등을 포함할 수 있다. 또한, 전해질(230)은, 스트론튬 또는 마그네슘이 도핑된 란타넘 갈레이트(lanthanum gallate) 등을 포함할 수 있다.

[0119] 버퍼층(240)은 애노드(210)와 전해질(230) 사이에 위치하여 원활한 접촉을 제공하는 기능을 수행할 수 있다. 버퍼층(240)은, 예를 들어 애노드(210)와 전해질(230) 사이의 결정 격자 뒤틀림을 완화하는 기능을 수행할 수 있다. 버퍼층(240)은, 예를 들어 LDC(La_{0.4}Ce_{0.6}O_{2-δ})를 포함할 수 있다. 버퍼층(240)은 선택적인 구성요소로서 생략될 수 있다.

[0120] 또한, 상기 전극 소재가 고체 산화물 수전해 셀의 애노드와 캐소드에 적용되는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.

[0121] 도 12는 본 발명의 일실시예에 따른, 전극 소재로 형성된 전극을 포함하는 고체 산화물 수전해 셀(300)을 개략적으로 도시하는 도면이다.

[0122] 도 12를 참조하면, 고체 산화물 수전해 셀(300)은 애노드(310), 애노드(310)를 마주보고 배치되는 캐소드(320), 및 애노드(310)와 캐소드(320) 사이에 배치되는 산소 이온 전도성 고체 산화물인 전해질(electrolyte)(330)을 포함한다. 캐소드(320)은 수소 gas와 접촉하므로 수소 전극으로 지칭될 수 있고, 애노드(310)는 산소 gas와 접촉하므로 산소 전극으로 지칭될 수 있다.

[0123] 고체 산화물 수전해 셀(300)의 전기화학반응은 하기 반응식에 나타난 바와 같이, 캐소드(320)의 물(H₂O)이 수소 가스(H₂)와 산소 이온(O²⁻)으로 변하는 음극반응과 전해질(330)을 통해 이동해 온 상기 산소 이온이 산소 가스(O₂)로 변하는 양극반응으로 이루어진다. 이러한 반응은 통상적인 연료 전지의 반응 원리와는 반대이다.

[0124] <반응식>

[0125] 음극반응: $\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}_2$

[0126] 양극반응: $\text{O}^{2-} \rightarrow 1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^-$

[0127] 고체 산화물 수전해 셀(300)에 외부 전원(340)으로부터 전력이 인가되면, 외부 전원(340)으로부터 고체 산화물 수전해 셀(300)에 전자가 제공된다. 상기 전자는 캐소드(320)에 제공되는 물과 반응하여 수소 gas와 산소 이온을 생성한다. 상기 수소 gas는 외부로 배출되고, 상기 산소 이온은 전해질(330)을 통과하여 애노드(310)로 이동된다. 애노드(310)로 이동된 상기 산소 이온은 전자를 잃고 산소 gas로 변환하여 외부로 배출된다. 상기 전자는 외부 전원(340)으로 흐르게 된다. 이러한 전자 이동을 통하여, 고체 산화물 수전해 셀(300)은 물을 전기 분해하여, 캐소드(320)에서 수소 gas를 형성하고, 애노드(310)에서 산소 gas를 형성할 수 있다.

[0128] 애노드(310) 및 캐소드(320) 중 적어도 어느 하나는 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재를 이용하여 형성될 수 있다.

[0129] 전해질(330)은 본 기술 분야에서 일반적으로 사용할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 전해질(330)은 상술한 고체 산화물 연료전지(200)의 전해질(230)과 동일한 물질을 포함하거나 동일한 구조를 가질 수 있다.

[0130] 이상에서 설명한 본 발명의 기술적 사상이 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은, 본 발명의 기술적 사상이

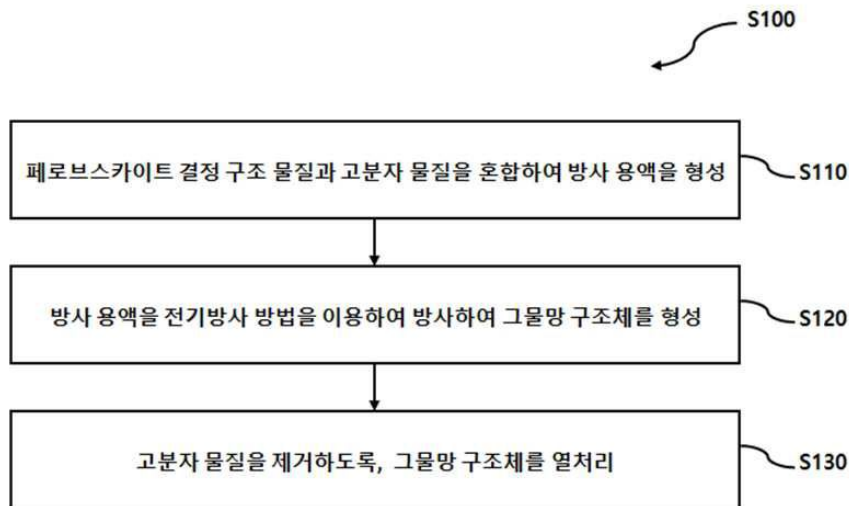
속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다.

부호의 설명

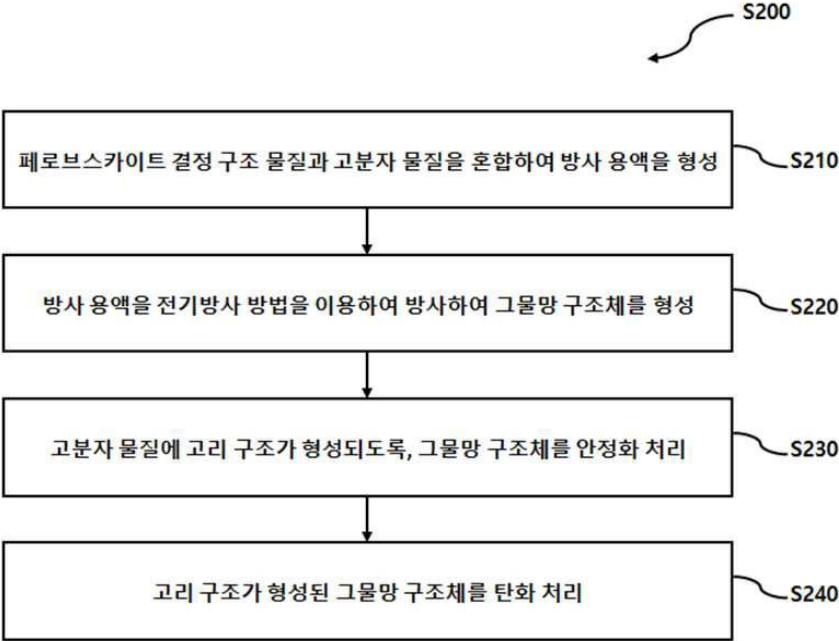
- [0131]
- 1: 전기방사 장치, 10: 방사 용액 탱크, 20: 방사 노즐,
 30: 방사 노즐팁, 40: 외부 전원, 50: 컬렉터 기관, 60: 방사 용액,
 100: 금속공기전지, 110: 애노드, 120: 캐소드, 130: 전해질,
 140: 집전체, 142: 탄소체, 144: 전도성 고분자 물질,
 150: 촉매체, 170: 양이온, 180: 산소, 190: 부하,
 200: 고체산화물 연료전지, 210: 애노드,
 220: 캐소드, 230: 전해질, 240: 버퍼층,
 300: 고체 산화물 수전해 셀, 310: 애노드, 320: 캐소드,
 330: 전해질, 340: 외부 전원,

도면

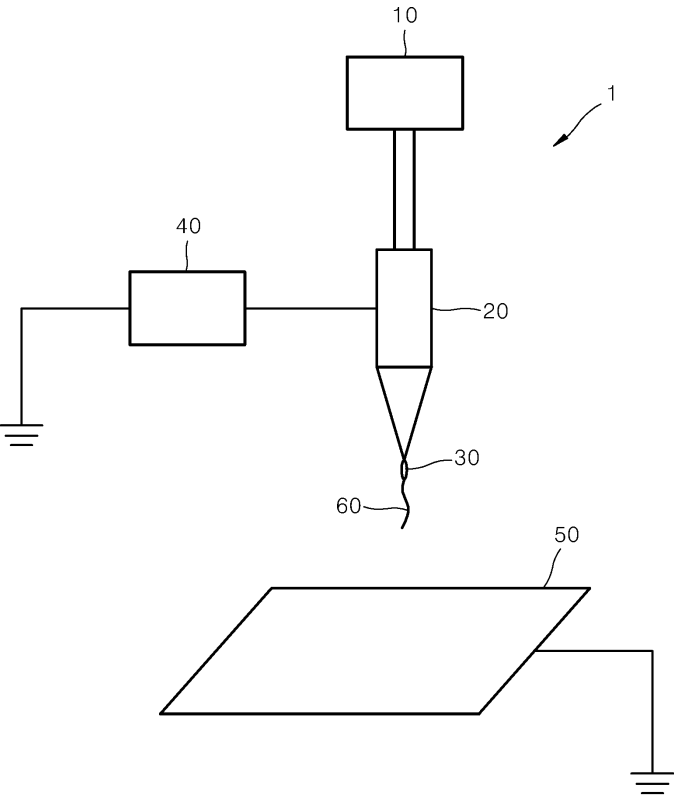
도면1



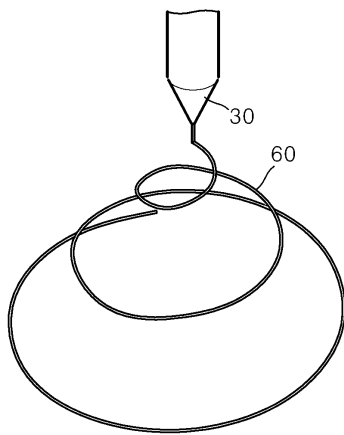
도면2



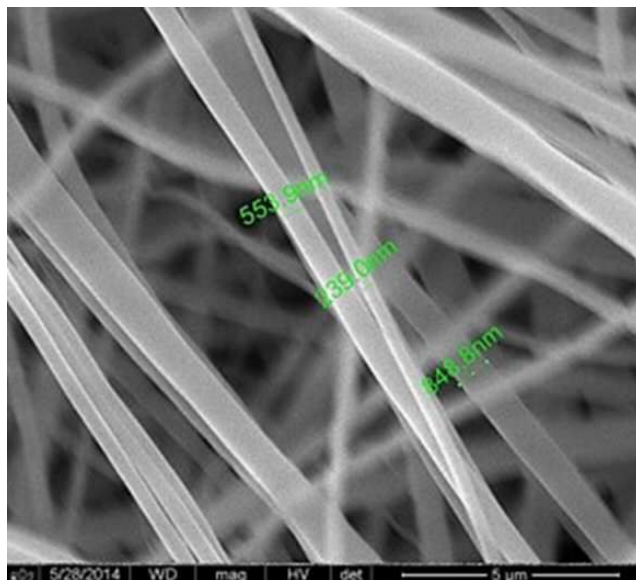
도면3



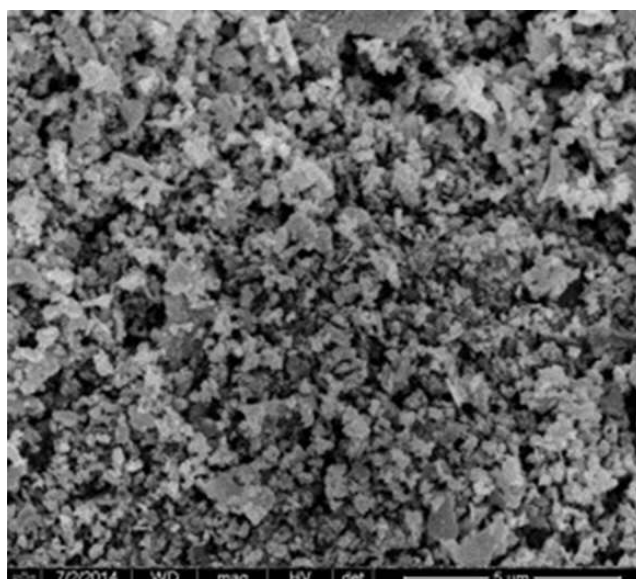
도면4



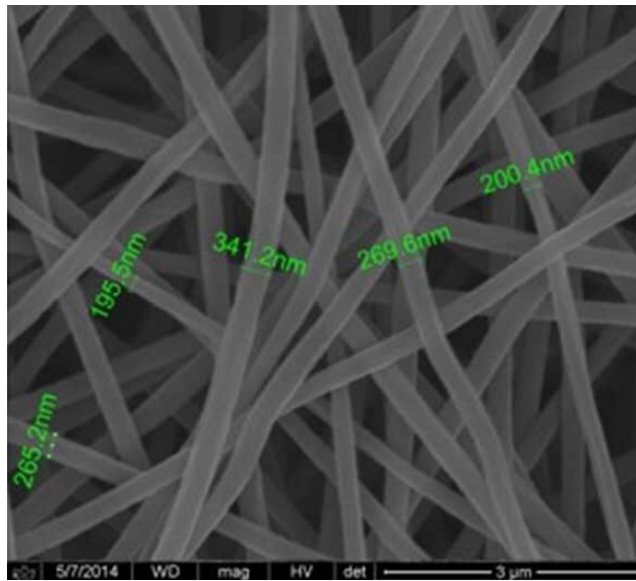
도면5



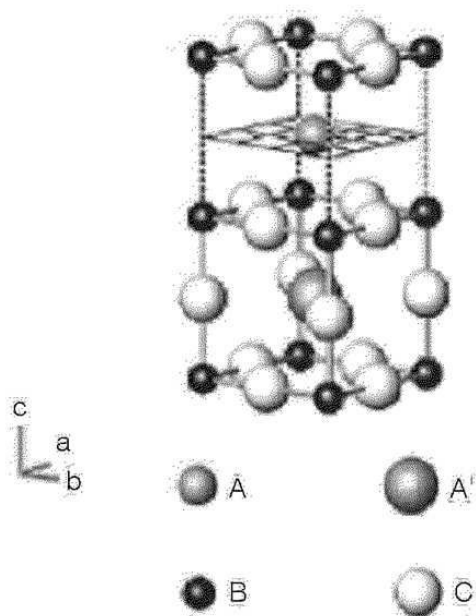
도면6



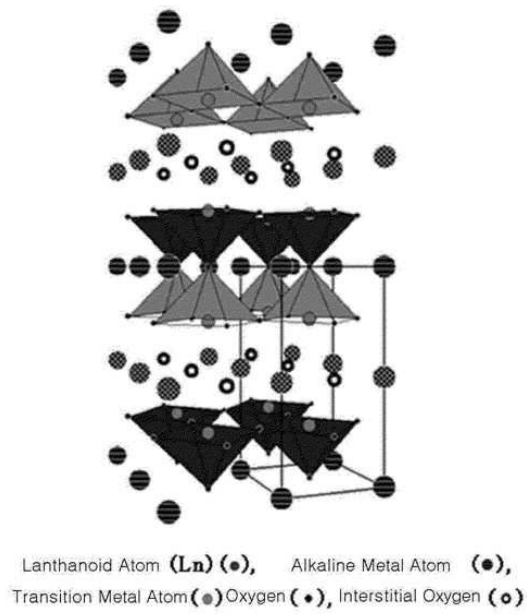
도면7



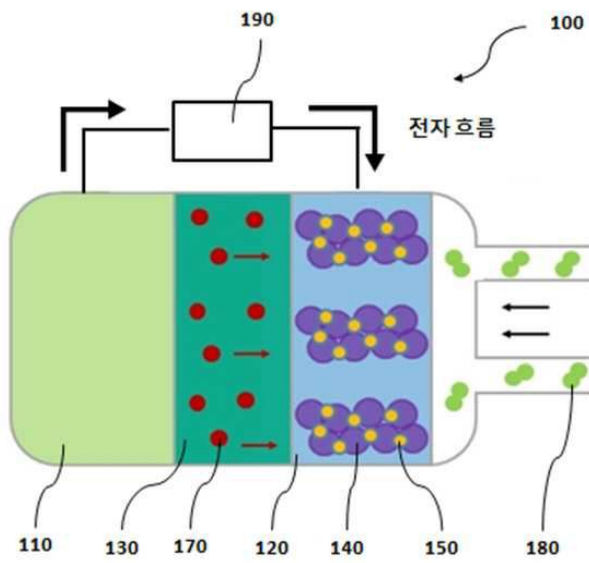
도면8



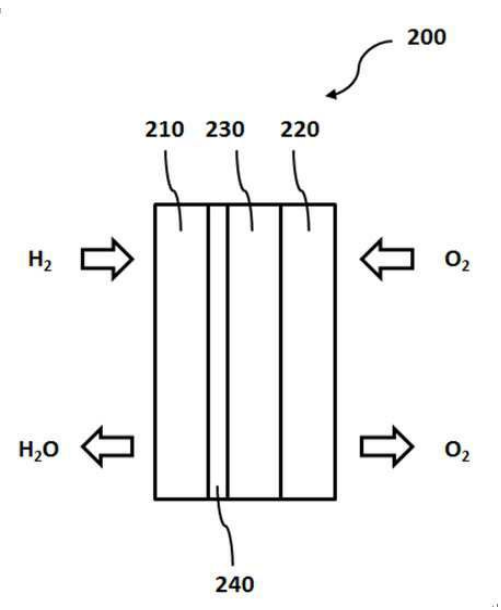
도면9



도면10



도면11



도면12

