



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0131744
(43) 공개일자 2019년11월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/90 (2006.01) B01J 23/00 (2006.01)
C25B 1/04 (2006.01) C25B 11/04 (2006.01)
H01M 12/06 (2006.01) H01M 12/08 (2015.01)
H01M 8/124 (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/9033 (2013.01)
B01J 23/002 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0056503
(22) 출원일자 2018년05월17일
심사청구일자 2018년05월17일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
숙명여자대학교산학협력단
서울특별시 용산구 청파로47길 100 (청파동2가,
숙명여자대학교)
(72) 발명자
김건태
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
주상욱
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
전용준

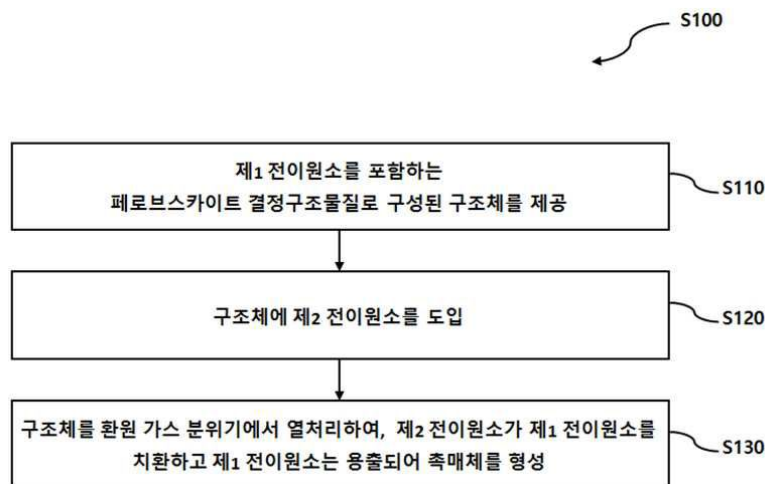
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 용출 및 치환된 전이원소를 가지는 촉매체를 포함하는 전극 소재의 제조 방법 및 이를 이용하여 제조한 전극 소재를 포함하는 고체 산화물 연료전지, 금속공기전지 및 고체 산화물 수전해 셀

(57) 요약

본 발명은, 용출 및 치환된 전이원소를 가지는 촉매체를 포함하여 우수한 전기 전도도를 제공할 수 있는 전극 소재의 제조 방법을 제공한다. 상기 전극 소재의 제조 방법은, 제1 전이원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조 물질로 구성된 구조체를 제공하는 단계; 상기 구조체에 제2 전이원소를 도입하는 단계; 및 상기 구조체를 환원 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 제2 전이원소가 상기 제1 전이원소를 치환하고 상기 제1 전이원소는 용출되어, 촉매체를 형성하는 단계;를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C25B 1/04 (2013.01)
C25B 11/04 (2013.01)
C25B 11/0463 (2013.01)
H01M 12/06 (2013.01)
H01M 12/08 (2019.01)
B01J 2523/25 (2013.01)
B01J 2523/3718 (2013.01)
B01J 2523/72 (2013.01)
H01M 2008/1293 (2013.01)

신지영

서울특별시 마포구 만리재로 35, 303호 (신공덕동, 공덕프로포즈2)

(72) 발명자

권오훈

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415154167
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국에너지기술평가원
연구사업명	신재생에너지핵심기술개발
연구과제명	다중 탄화수소 연료 기반 금속지지체형 SOFC에 대한 원천기술 및 상용화 연구
기 여 율	85/100
주관기관	울산과학기술원
연구기간	2017.12.01 ~ 2018.06.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711072092
부처명	과학기술정보통신부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	새로운 함침법을 이용한 고성능/고신뢰성 고체산화물연료전지 나노구조 연료극 개발
기 여 율	15/100
주관기관	숙명여자대학교
연구기간	2018.04.01 ~ 2019.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

제1 전이원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 구조체를 제공하는 단계;

상기 구조체에 제2 전이원소를 도입하는 단계; 및

상기 구조체를 환원 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 제2 전이원소가 상기 제1 전이원소를 치환하고 상기 제1 전이원소는 용출되어, 촉매체를 형성하는 단계;를 포함하는, 전극 소재의 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 제2 전이원소는 상기 제1 전이원소에 비하여 공동 분리 에너지가 높은, 전극 소재의 제조 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 제1 전이원소는 코발트(Co), 니켈(Ni) 또는 이들 모두를 포함하는, 전극 소재의 제조 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 제2 전이원소는 철(Fe), 망간(Mn) 또는 이들 모두를 포함하는, 전극 소재의 제조 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 제1 전이원소는 상기 제2 전이원소와 합금을 형성하는, 전극 소재의 제조 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 제2 전이원소는 상기 페로브스카이트 결정구조물질에 대하여 3 wt% 내지 12 wt%의 범위를 가지는, 전극 소재의 제조 방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 제2 전이원소를 도입하는 단계는, 용침, 원자층 증착법, 펄스 레이저 증착법, 화학기상증착법, 물리기상증착법 중 적어도 어느 하나를 이용하여 수행되는, 전극 소재의 제조 방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 환원 가스 분위기는 수소 가스, 암모니아 가스, 일산화탄소 가스, 메탄 가스, 및 프로판 가스 중 적어도 어느 하나를 포함하는, 전극 소재의 제조 방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 열처리는 850℃ 내지 약 950℃ 범위의 온도에서, 0.1 atm 내지 약 10 atm의 수소 압력 하에서, 1 시간 내

지 20 시간 범위 동안 수행되는, 전극 소재의 제조 방법.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

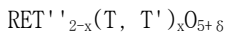
상기 페로브스카이트 결정구조물질은 단일 페로브스카이트 결정구조물질 또는 이중층 페로브스카이트 결정구조 물질을 포함하는, 전극 소재의 제조 방법.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기의 화학식 1의 화합물을 포함하는, 전극 소재의 제조 방법:

<화학식 1>



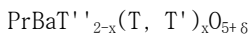
상기 화학식 1에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 T, T', 및 T''는 전 이원소에서 선택된 서로 다른 원소들이고, O는 산소이고, 상기 x는 0 초과 2 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기의 화학식 2의 화합물을 포함하는, 전극 소재의 제조 방법:

<화학식 2>



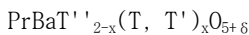
상기 화학식 2에서, 상기 T, T', 및 T''는 전이원소에서 선택된 서로 다른 원소들이고, 상기 O는 산소이고, 상 기 x는 0 초과 2 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성 으로 하는 값이다.

청구항 13

청구항 1에 있어서,

상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기의 화학식 3의 화합물을 포함하는, 전극 소재의 제조 방법:

<화학식 3>



상기 화학식 3에서, 상기 T, T', 및 T''는 전이원소에서 선택된 서로 다른 원소들이고, 상기 O는 산소이고, 상 기 x는 0 초과 2 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 3의 화합물을 전기적 중성 으로 하는 값이다.

청구항 14

제1 전이원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 구조체에 제2 전이원소를 도입한 후 환원 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 제2 전이원소가 상기 제1 전이원소를 치환하고 상기 제1 전이원소는 용출되어 형 성된, 촉매체.

청구항 15

애노드;

상기 애노드를 마주보고 배치되는 캐소드; 및

상기 애노드와 캐소드 사이에 배치되는 전해질을 포함하고,

상기 애노드는, 제1 전이원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 구조체에 제2 전이원소를 도입한 후 환원 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 제2 전이원소가 상기 제1 전이원소를 치환하고 상기 제1 전이원소는 용출되어 형성된 촉매체를 포함하는, 고체 산화물 연료전지.

청구항 16

캐소드;

상기 캐소드를 마주보고 배치되는 애노드; 및

상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 배치되는 전해질을 포함하고,

상기 캐소드는, 제1 전이원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 구조체에 제2 전이원소를 도입한 후 환원 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 제2 전이원소가 상기 제1 전이원소를 치환하고 상기 제1 전이원소는 용출되어 형성된 촉매체를 포함하는, 금속공기전지.

청구항 17

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, 제1 전이원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 구조체에 제2 전이원소를 도입한 후 환원 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 제2 전이원소가 상기 제1 전이원소를 치환하고 상기 제1 전이원소는 용출되어 형성된 촉매체를 포함하는, 고체 산화물 수전해 셀.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전극 소재에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 본 발명은 용출된 금속 합금 촉매체를 포함하는 전극 소재의 제조 방법 및 이를 이용하여 제조한 전극 소재를 포함하는 고체 산화물 연료전지, 금속공기전지 및 고체 산화물 수전해 셀에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 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. 고체 산화물 연료전지는 상대적으로 불순물 함량이 높은 연료도 사용할 수 있고, 복합 발전 능력(hybrid power generation capability), 높은 효율 등과 같은 많은 장점을 지니고 있다. 게다가 연료를 수소로 개질할 필요 없이 탄화수소계 연료를 직접 사용할 수 있어 연료전지 시스템의 단순화와 제작비용 감소로 이어질 수 있다.

[0003] SOFC는 수소 또는 탄화수소와 같은 연료가 산화되는 애노드(anode 또는 연료극, 음극), 산소 기체가 산소 이온(O^{2-})으로 환원되는 캐소드(cathode 또는 공기극, 양극) 및 산소 이온이 전도되는 산소 이온 전도성 고체 전해질을 포함하며, 사용되는 소재의 종류에 따라 특별한 물성이 요구된다.

[0004] 애노드 전극으로서, 니켈계 물질을 주로 사용하고 있다. 니켈은 매우 우수한 변환 촉매이며 전기 화학적 촉매(electro-catalyst)로서 우수한 전자 전도성을 나타내어 수소의 전기화학적 산화에 도움을 주는 등 장점이 있다. 현재 주로 사용되고 있는 니켈-서멧(cermet)은 가격이 저렴하고 고온의 환원 분위기에서 안정한 장점이 있다. Ni-YSZ는 열팽창 계수가 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria-stabilized zirconia, YSZ)와 비슷하며 Ni-YSZ 계면에서 전하 이동 저항이 낮은 여러 장점으로 인해 가장 널리 연구되고 있다.

[0005] 반면, 니켈-서멧은 탄화수소 계열 연료에 포함된 탄소(C)와 황(S)에 대해 저항성이 낮은 한계가 있다. 건조한

연료 가스에 수증기를 공급하지 않고, 충분히 높은 전류밀도의 인가 없이 탄화 수소와 일산화탄소를 직접 산화시키면, 니켈이 탄소-탄소 결합을 형성하는 촉매 특성을 가지기 때문에 탄소 증착(carbon deposition)에 의하여 애노드 재료가 급격히 파괴되는 문제점이 있다. 니켈은 수소의 전기화학적 산화에 대해 뛰어난 전기 화학적 촉매이지만 천연 가스 또는 탄화 수소가 직접적으로 연료로 사용되는 경우에는 탄소 증착에 의해 활동도가 저하되며, 니켈 입자에 탄소가 증착되면 활성화 분극(activation polarization)이 매우 높아지게 되어 애노드 성능이 저하되는 문제점이 있다. 또한, 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 전극 물질 또는 촉매체가 요구된다.

[0006] 최근 나노입자 용출법(Exsolution)에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. 종래에는, 모체로부터 나노입자를 용출시키는 경우에서, 파티클 수 또는 모체 격자와의 상호작용 등과 같은 입자의 특성을 조절하기 위하여, 물질 자체의 특성을 조절하는 내부적 방법과, 외부 조건을 조절하는 외부적 방법이 제안되어 있다. 상기 내부적 방법은, 예를 들어 양이온(cation)의 비화학양론(non-stoichiometry) 결합을 이용하는 방법, 도판트(dopant) 종류를 바꾸는 방법, 결정성을 바꾸는 방법, 및 격자 스트레인(lattice strain)을 바꾸는 방법 등이 있다. 상기 외부적 방법에는, 가스 분위기 조건, 온도 조건, 열적 조건, 전기적 극성 조건 등을 변화시키는 방법이 있다. 그러나, 이러한 방법들은 환경적 조건이나 물질 자체 특성 조절에만 한정된 한계가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본특허공개번호 제2007-515745호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 기술적 과제는 용출 및 치환된 전이원소를 가지는 촉매체를 포함하여 우수한 전기 전도도를 제공할 수 있는 전극 소재의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 기술적 과제는 용출 및 치환된 전이원소를 가지는 촉매체를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 기술적 과제는 상기 전극 소재를 포함하는 고체 산화물 연료전지를 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 기술적 과제는 상기 전극 소재를 포함하는 금속공기전지를 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 다른 기술적 과제는 상기 전극 소재를 포함하는 고체 산화물 수전해 셀을 제공하는 것이다.

[0013] 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재의 제조 방법은, 제1 전이원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 구조체를 제공하는 단계; 상기 구조체에 제2 전이원소를 도입하는 단계; 및 상기 구조체를 환원 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 제2 전이원소가 상기 제1 전이원소를 치환하고 상기 제1 전이원소는 용출되어, 촉매체를 형성하는 단계;를 포함한다.

[0015] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 제2 전이원소는 상기 제1 전이원소에 비하여 공동 분리 에너지가 높을 수 있다.

[0016] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 제1 전이원소는 코발트(Co), 니켈(Ni) 또는 이들 모두를 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 제2 전이원소는 철(Fe), 망간(Mn) 또는 이들 모두를 포함할 수 있다..

[0018] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 제1 전이원소는 상기 제2 전이원소와 합금을 형성할 수 있다.

[0019] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 제2 전이원소는 상기 페로브스카이트 결정구조물질에 대하여 3 wt% 내지 12 wt%의 범위를 가질 수 있다.

- [0020] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 제2 전이원소를 도입하는 단계는, 용침, 원자층 증착법, 펄스 레이저 증착법, 화학기상증착법, 물리기상증착법 중 적어도 어느 하나를 이용하여 수행될 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 환원 가스 분위기는 수소 가스, 암모니아 가스, 일산화탄소 가스, 메탄 가스, 및 프로판 가스 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 열처리온도는 850℃ 내지 약 950℃ 범위의 온도에서, 0.1 atm 내지 약 10 atm의 수소 압력 하에서, 1 시간 내지 20 시간 범위 동안 수행될 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 단일 페로브스카이트 결정구조물질 또는 이중층 페로브스카이트 결정구조물질을 포함할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기의 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0025] <화학식 1>
- [0026] $RE'T'_{2-x}(T, T')_xO_{5+\delta}$
- [0027] 상기 화학식 1에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타넘족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 T, T', 및 T'는 전이원소에서 선택된 서로 다른 원소들이고, 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 2 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0028] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기의 화학식 2의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0029] <화학식 2>
- [0030] $PrBaT'_{2-x}(T, T')_xO_{5+\delta}$
- [0031] 상기 화학식 2에서, 상기 T, T', 및 T'는 전이원소에서 선택된 서로 다른 원소들이고, 상기 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 2 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0032] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기의 화학식 3의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0033] <화학식 3>
- [0034] $PrBaT'_{2-x}(T, T')_xO_{5+\delta}$
- [0035] 상기 화학식 3에서, 상기 T, T', 및 T'는 전이원소에서 선택된 서로 다른 원소들이고, 상기 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 2 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 3의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0036] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 촉매체는 제1 전이원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 구조체에 제2 전이원소를 도입한 후 환원 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 제2 전이원소가 상기 제1 전이원소를 치환하고 상기 제1 전이원소는 용출되어 형성된다.
- [0037] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 고체 산화물 연료전지는, 애노드; 상기 애노드를 마주보고 배치되는 캐소드; 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 배치되는 전해질을 포함하고, 상기 애노드는, 제1 전이원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 구조체에 제2 전이원소를 도입한 후 환원 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 제2 전이원소가 상기 제1 전이원소를 치환하고 상기 제1 전이원소는 용출되어 형성된 촉매체를 포함한다,
- [0038] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 금속공기전지는, 캐소드; 상기 캐소드를 마주보고 배치되는 애노드; 및 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 배치되는 전해질을 포함하고, 상기 캐소드는 제1 전이원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 구조체에 제2 전이원소를 도입한 후 환원 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 제2 전이원소가 상기 제1 전이원소를 치환하고 상기 제1 전이원소는 용출되어 형성

된 촉매체를 포함한다.

[0039] 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, 제1 전이원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 구조체에 제2 전이원소를 도입한 후 환원 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 제2 전이원소가 상기 제1 전이원소를 치환하고 상기 제1 전이원소는 용출되어 형성된 촉매체를 포함한다.

발명의 효과

[0040] 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재의 제조 방법은 제1 전이원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 구조체에 제2 전이원소를 도입한 후 환원 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 제2 전이원소가 상기 제1 전이원소를 치환하고 상기 제1 전이원소는 용출되어 형성된 촉매체를 포함한다. 상기 제2 전이원소는 상기 제1 전이원소에 비하여 공동 분리 에너지가 높으므로, 상기 제2 전이원소에 의하여 상기 제1 전이원소의 용출이 더 촉진될 수 있다. 이와 같이 형성한 촉매체는 수소의 전기 화학적 산화에 도움을 주는 변환 촉매 기능을 수행할 수 있고, 고온에서 전기 전도도와 최대전력밀도가 증가될 수 있고, 또한, 고온에서의 우수한 열적 화학적 안정성을 제공할 수 있다. 또한, 전극 소재에 촉매를 별도로 첨가하는 공정을 생략할 수 있으므로, 공정 단순화, 비용절감의 효과를 제공할 수 있다.

[0041] 상술한 본 발명의 효과들은 예시적으로 기재되었고, 이러한 효과들에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0042] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 전극 소재의 제조 방법을 개략적으로 도시하는 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 도 1의 전극 소재의 제조 방법에서, 제1 전이원소의 용출과 제2 전이원소의 치환을 설명하는 개략도이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 도 1의 전극 소재의 제조 방법에서, 제1 전이원소의 용출을 설명하기 위한 페로브스카이트 결정구조물질의 구조를 나타내는 모식도이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 도 1의 전극 소재의 제조 방법에서, 제1 전이원소의 용출을 위한 공동 분리 에너지를 나타내는 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 도 1의 전극 소재의 제조 방법에서, 철의 함량에 따른 코발트의 용출을 나타내는 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 전극 소재를 구성하는 페로브스카이트 결정구조물질로서 이중층 페로브스카이트 결정구조물질을 도시하는 개략도이다.

도 7은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 전극 소재로 형성된 전극을 포함하는 금속공기전지를 설명하는 개략도이다.

도 8은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 전극 소재로 형성된 전극을 포함하는 고체산화물 연료전지를 설명하는 개략도이다.

도 9는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 전극 소재로 형성된 전극을 포함하는 고체 산화물 수전해 셀을 설명하는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 이하 본 발명에 대하여 더 상세하게 설명한다. 이하 본 명세서 및 청구 범위에 사용된 용어나 단어를 해석하는데 있어서는, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 반드시 통상적이거나 사전적인 의미로만 한정해서 해석할 것이 아니며, 본 명세서에서 기재하는 바에 따라 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석하여야 한다는 것을 밝혀 둔다.

[0044] 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재의 제조 방법은 상술한 방식의 용출 외의 것으로서, 모체 물질을 형성

한 후 후 증착 방법에 의하여 형성한 물질에 의하여 용출을 가속화하는 방법을 포함한다.

- [0045] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 전극 소재의 제조 방법(S100)을 개략적으로 도시하는 흐름도이다.
- [0046] 도 1을 참조하면, 전극 소재의 제조 방법(S100)은, 제1 전이원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 구조체를 제공하는 단계(S110); 상기 구조체에 제2 전이원소를 도입하는 단계(S120); 및 상기 구조체를 환원 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 제2 전이원소가 상기 제1 전이원소를 치환하고 상기 제1 전이원소는 용출되어, 촉매체를 형성하는 단계(S130);를 포함한다.
- [0047] 구체적으로, 상기 제1 전이원소는 상기 구조체의 내부로부터 용출되어 상기 구조체의 표면으로 배출될 수 있다. 상기 제2 전이원소는 상기 구조체의 표면으로부터 내부로 인입되어 용출된 상기 제1 전이원소를 치환하여 상기 제1 전이원소의 용출된 자리를 차지할 수 있다. 상기 용출과 치환은 환원 분위기 하의 열처리 동안에 주로 발생한다. 이러한 치환을 위하여, 상기 제2 전이원소는 상기 제1 전이원소에 비하여 공동 분리(co-segregation) 에너지가 높을 수 있다.
- [0048] 상기 제1 전이원소는, 예를 들어 코발트(Co), 니켈(Ni) 또는 이들 모두를 포함할 수 있다. 상기 제2 전이원소는, 예를 들어 철(Fe), 망간(Mn) 또는 이들 모두를 포함할 수 있다. 또한, 상기 구조체 내에 잔존하거나, 표면으로 배출된 상기 제1 전이원소는 상기 제2 전이원소와 합금을 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 합금은 코발트-철 합금, 코발트-망간 합금, 니켈-철 합금, 또는 니켈-망간 합금일 수 있다.
- [0049] 상기 제2 전이원소는 상기 페로브스카이트 결정구조물질에 대하여 3 wt% 내지 12 wt%의 범위를 가질 수 있다. 또한, 상기 구조체는 다공성(porous) 구조를 가질 수 있다.
- [0050] 상기 제2 전이원소를 도입하는 단계는, 예를 들어, 용침(infiltration), 원자층 증착법(atomic layer deposition, ALD), 펄스 레이저 증착법(pulsed laser deposition, PLD), 화학기상증착법(chemical vapor deposition, CVD), 물리기상증착법(physical vapor deposition, PVD) 중 적어도 어느 하나를 사용하여 수행될 수 있다.
- [0051] 상기 환원 가스 분위기는 상기 페로브스카이트 결정구조물질을 환원시킬 수 있는 가스를 포함하여 구성될 수 있고, 예를 들어 수소 가스, 암모니아 가스, 일산화탄소 가스, 메탄 가스, 및 프로판 가스 중 적어도 어느 하나를 포함하여 구성될 수 있다. 상기 열처리는, 예를 들어 약 850℃ 내지 약 950℃ 범위의 온도에서, 예를 들어 약 0.1 atm 내지 약 10 atm의 수소 압력 하에서, 예를 들어 1 시간 내지 20 시간 범위 동안 수행될 수 있다. 또한, 상기 환원 가스 분위기는 97%의 수소 가스와 3%의 수증기(H₂O)로 구성될 수 있다. 상기 전극 소재가 고체산화물 연료전지의 애노드 소재로서 사용되는 경우에는, 동작 중에 애노드가 수소 가스와 접촉되므로 상술한 용출 및 치환이 발생할 수 있으며, 이러한 경우에는 상술한 열처리를 수행하지 않을 수 있다.
- [0052] 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 단일 페로브스카이트 결정구조물질 또는 이중층 페로브스카이트 결정구조물질을 포함할 수 있다.
- [0053] 상술한 방법에 의하여 형성한 촉매체는, 제1 전이원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 구조체에 제2 전이원소를 도입한 후 환원 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 제2 전이원소가 상기 제1 전이원소를 치환하고 상기 제1 전이원소는 용출되어 형성된다.
- [0054] 이하에서는, 상기 전이원소들의 용출과 치환의 메커니즘에 대하여 상세하게 설명하기로 한다.
- [0055] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 도 1의 전극 소재의 제조 방법에서, 제1 전이원소의 용출과 제2 전이원소의 치환을 설명하는 개략도이다.
- [0056] 도 2를 참조하면, 예시적으로 상기 페로브스카이트 결정구조물질로서 $\text{PrBaMn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{5+\delta}$, 상기 제1 전이원소로서 코발트(Co), 상기 제2 전이원소로서 철(Fe)을 선택하였다. 간명한 설명을 위하여, 제1 전이원소(15)를 포함하는 제1 층(10) 및 제2 전이원소(25)를 포함하는 제2 층(20)을 나타내도록 예시하였으며, 이러한 층을 형성하지 않는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.
- [0057] 제1 층(10)은 제1 전이원소(15)를 포함하는 상기 페로브스카이트 결정구조물질을 포함한다. 제2 층(20)은 제2 전이원소(25)를 포함하고, 제1 층(10) 상에 배치된다. 열처리에 의하여, 제1 전이원소(15)와 제2 전이원소(25)는 서로 치환되어, 제1 전이원소(15)는 제1 층(10)으로부터 용출되고, 제2 전이원소(25)는 제2 층(20)으로부터 제1 층(10)으로 삽입되어 제1 전이원소(15)의 용출된 자리를 차지하게 된다. 이에 따라, 이러한 치환과 용출에 의하여 촉매체(30)를 형성한다. 이에 따라, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 $\text{PrBaMn}_{1.7}(\text{Co}, \text{Fe})_{0.3}\text{O}_{5+\delta}$

의 화합물로 변환된다.

- [0058] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 도 1의 전극 소재의 제조 방법에서, 제1 전이원소의 용출을 설명하기 위한 페로브스카이트 결정구조물질의 구조를 나타내는 모식도이다.
- [0059] 도 3을 참조하면, 상기 페로브스카이트 결정구조물질에서, "Vo"는 산소 결함(Oxygen vacancy)을 나타내고, "T"는 제1 전이원소를 나타낸다. 열처리에 의하여, 상기 산소 결함과 상기 제1 전이원소는 공동 분리되어 표면으로 이동하게 된다. 이러한 이동에 필요한 에너지를 공동 분리 에너지라고 지칭하며, 상기 공동 분리 에너지가 높을수록 공동 분리가 어렵게 된다.
- [0060] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 도 1의 전극 소재의 제조 방법에서, 제1 전이원소의 용출을 위한 공동 분리 에너지를 나타내는 그래프이다.
- [0061] 도 4를 참조하면, $\text{PrBaMn}_{1.7}\text{T}_{0.3}\text{O}_{5+\delta}$ (PBMT0 (T=Co, Ni, Mn, Fe))의 페로브스카이트 결정구조물질에서의 공동 분리 에너지는, 코발트가 -0.55 eV, 니켈이 -0.50 eV, 망간이 -0.47 eV, 철이 -0.15 eV 이다. 따라서, 코발트가 공동 분리 에너지가 가장 작고, 철이 공동 분리 에너지가 가장 크게 나타난다. 그러므로, 코발트가 공동 분리가 가장 활발하게 발생하고, 철은 공동 분리가 발생하기 어렵다고 분석된다.
- [0062] 즉, PBMT0 (T=Co, Ni, Mn, Fe)가 모체인 경우, 용출되는 원소는 원소에 따라 각각 용출되려는 에너지 상태가 다르며, 용출되는 순서가 코발트, 니켈, 망간, 철의 순으로 나타난다. 코발트와 니켈의 경우에는 공동 분리 에너지가 크므로 용출되려는 경향이 강한 반면, 망간과 철의 경우는 용출되려는 경향이 약하거나 모체의 격자 내에 있으려고 하는 경향이 있다. 따라서, 모체의 격자 내에 머물려는 경향이 강한 철 원소를 표면에 증착 등의 방법으로 배치하면, 코발트 또는 니켈은 용출되면서 그 자리를 철과 바꿀 수 있다. 따라서, 이러한 치환으로 인해, 제2 전이원소가 첨가됨에 따라 제1 전이원소의 용출 현상을 더 촉진시킬 수 있다.
- [0063] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 도 1의 전극 소재의 제조 방법에서, 철의 함량에 따른 코발트의 용출을 나타내는 그래프이다.
- [0064] 도 5를 참조하면, 다공성 구조를 가지는 페로브스카이트 결정구조물질을 모체로서 사용하였고, 철은 용침(infiltration) 방식을 이용하여 주입하였다. 철의 함량은 페로브스카이트 결정구조물질에 대하여, 0 wt%, 3 wt%, 7 wt%, 및 12 wt%로 변화시켰다. 또한, 철의 함량이 증가됨에 따라, 용출되는 코발트 양이 증가됨을 알 수 있다. 특히, 철의 함량이 12 wt% 인 경우에는 용출된 입자 수가 103 정도로 철이 없는 경우인 24에 비하여 4배 정도 증가되었다. 또한, 철의 함량이 증가됨에 따라, 표면적이 증가됨을 알 수 있다. 이러한 표면적의 증가는 용출된 코발트가 표면에 존재하게 되어 표면 거칠기가 증가되었기 때문으로 분석된다.
- [0065] 이하에서는, 상기 페로브스카이트 결정구조물질에 대하여 상세하게 설명하기로 한다.
- [0066] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 전극 소재를 구성하는 페로브스카이트 결정구조물질로서 이중층 페로브스카이트 결정구조물질을 도시하는 개략도이다.
- [0067] 도 6을 참조하면, 이중층 페로브스카이트 결정구조물질이 도시되어 있다. 페로브스카이트 결정구조물질은 크게 단일 페로브스카이트 결정구조물질과 이중층 페로브스카이트 결정구조물질로 구분될 수 있다.
- [0068] 단일 페로브스카이트(simple perovskite) 결정구조물질은 ABO_3 의 화학식을 가질 수 있다. 상기 단일 페로브스카이트 결정 구조는, 큐빅 격자(cubic lattice)의 코너 위치인 A-자리(A-site)에 이온반경이 상대적으로 큰 원소들이 위치할 수 있고, 산소 이온에 의해 12 배위수(CN, Coordination number)를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 A-자리에는 희토류 원소, 알칼라인 희토류 원소, 알칼라인 원소들이 위치할 수 있다. 상기 큐빅 격자의 체심(body center) 위치인 B-자리(B-site)에는 이온반경이 상대적으로 작은 원소들이 위치할 수 있고, 산소 이온에 의해 6 배위수를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 B-자리에는 코발트(Co), 철(Fe) 등과 전이금속이 위치할 수 있다. 상기 큐빅 격자의 각 면심(face center)에는 산소이온이 위치할 수 있다. 이러한 단일 페로브스카이트 구조는 일반적으로 A-자리(site)에 다른 물질이 치환될 경우 구조적인 변위가 발생할 수 있고, 주로 B-자리(site)에 위치한 원소를 중심으로 이의 최인접 산소이온(6개)으로 이루어지는 BO_6 의 8면체에서 구조적인 변이가 발생할 수 있다.
- [0069] 도 6에 도시된, 이중층 페로브스카이트(double perovskite) 결정구조물질은, A-자리(site)에 두 원소 이상이 규칙적으로 배열된 결정 격자 구조를 가지며, 예를 들어 $\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_{5+\delta}$ 의 화학식을 가질 수 있다. 구체적으로, 이중층

페로브스카이트 결정 구조를 가지는 란탄족 화합물은 기본적으로 $[BO_2]-[AO]-[BO_2]-[A'O]$ 의 적층 순열이 c축을 따라 반복될 수 있다. 예를 들어, 상기 B는 망간(Mn)이고, 상기 A는 이트륨(Y) 또는 프라세오디뮴(Pr) 등을 포함하는 란탄족일 수 있고, 상기 A'는 바륨(Ba)일 수 있다.

- [0070] 수소 분위기에서 환원을 시키면 단일 페로브스카이트 결정구조물질에서 이중층 페로브스카이트 결정구조물질로 변하게 된다. 이러한 이중층 페로브스카이트 결정 구조가 되면 산소 이온의 움직임이 빨라지고 열적 및 화학적 안정성이 향상될 수 있다. 또한 종래의 전극 소재에 비하여 수소 분위기에서의 전기 전도성이 높고 열적 화학적 안정성을 가지고 우수한 성능을 나타내는 전극 소재를 구현할 수 있다.
- [0072] 본 발명의 일 구현예에 따른 전극 소재를 구성하는 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기의 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0073] <화학식 1>
- [0074] $RET''_{2-x}(T, T')_xO_{5+\delta}$
- [0075] 상기 화학식 1에서, 상기 R은 희토류족 또는 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 T, T', 및 T''는 전이원소에서 선택된 서로 다른 원소들이고, 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 2 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0076] 상기 R은 희토류족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 이트륨(Y), 스칸듐(Sc), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 또한, 상기 R은 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 란탄(La), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유클로뮴(Eu), 터븀(Tb), 에르븀(Er), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0077] 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 바륨(Ba), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0078] 상기 T, T', 및 T''는 전이원소에서 선택된 서로 다른 원소들로서, 상기 T 및 T' 각각은 코발트(Co), 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu), 팔라듐(Pd), 망간(Mn) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0079] 상기 0는 산소이다. 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다. 상기 δ 는 페로브스카이트 구조에서의 침입형 산소(interstitial oxygen)를 나타내고 구체적인 결정 구조에 따라 상기 δ 의 값이 정해질 수 있다.
- [0080] 본 발명의 일 구현예에 따른 전극 소재를 구성하는 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기의 화학식 2의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0081] <화학식 2>
- [0082] $PrBaT''_{2-x}(T, T')_xO_{5+\delta}$
- [0083] 상기 화학식 2에서, 상기 T, T', 및 T''는 전이원소에서 선택된 서로 다른 원소들이고, 상기 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 2 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0084] 본 발명의 일 구현예에 따른 전극 소재를 구성하는 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기의 화학식 3의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0085] <화학식 3>
- [0086] $PrBaT''_{2-x}(T, T')_xO_{5+\delta}$
- [0087] 상기 화학식 3에서, 상기 T, T', 및 T''는 전이원소에서 선택된 서로 다른 원소들이고, 상기 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 2 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 3의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0088] 본 발명의 일 구현예에 따른 전극 소재를 구성하는 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기의 화학식 4의 화

합물을 포함할 수 있다.

[0089] <화학식 4>

[0090] $\text{PrBaMn}_{2-x}(\text{Co}, \text{T}')_x\text{O}_{5+\delta}$

[0091] 상기 화학식 2에서, 상기 T'은 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu) 또는 팔라듐(Pd)을 포함하고, 상기 O는 산소이고, 상기 x는 0 초과 2 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0092] 본 발명의 일 구현예에 따른 전극 소재를 구성하는 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기의 화학식 4의 화합물을 포함할 수 있다.

[0093] <화학식 5>

[0094] $\text{PrBaMn}_{2-x}(\text{Ni}, \text{T}')_x\text{O}_{5+\delta}$

[0095] 상기 화학식 5에서, 상기 T'은 철(Fe), 구리(Cu) 또는 팔라듐(Pd)을 포함하고, 상기 O는 산소이고, 상기 x는 0 초과 2 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 5의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0097] 이하에서는, 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재의 제조 방법을 설명하기로 한다.

[0098] 상기 전극 소재의 제조 방법은, 상기 화학식 1 내지 상기 화학식 3 중 어느 하나의 화합물의 조성에 맞도록 계량된 각 금속 전구체를 (예를 들어 용매를 이용하여 습식) 혼합하는 단계, 상기 혼합물로부터 고형물을 얻는 단계, 상기 고형물을 공기 중에서 소성하여 소성물을 얻는 단계 및 상기 소성물을 연마하는 단계를 포함한다.

[0099] 상기 금속 전구체는 상기 화학식의 화합물을 얻을 수 있는 화학양론적 비율로 혼합한다. 금속 전구체의 예는 상기 화학식의 상기 전극 소재를 구성하는 각 성분의 질화물, 산화물, 할로겐화물 등을 사용할 수 있지만 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 전극 소재를 형성하는 화합물이 화학식 2의 $\text{PrBaMn}_{2-x}(\text{Co}, \text{T}')_x\text{O}_{5+\delta}$ 화합물 또는 화학식 3의 $\text{PrBaMn}_{2-x}(\text{Ni}, \text{T}')_x\text{O}_{5+\delta}$ 화합물인 상기 금속 전구체는 Pr, Ba, Mn, Co, Ni 등의 적어도 하나를 포함하는 질화물, 산화물, 할로겐화물 등일 수 있다.

[0100] 상기 금속 전구체를 상기 용매와 혼합하는 단계에서는, 물을 용매로서 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 금속 전구체를 용해시킬 수 있는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 부탄올 등의 총 탄소수가 5 이하의 저급 알코올; 질산, 염산, 황산, 구연산 등의 산성 용액; 물; 톨루엔, 벤젠, 아세톤, 디에틸에테르, 에틸렌 글리콜 등의 유기용매; 등을 단독으로 혹은 혼합하여 사용할 수 있다.

[0101] 상기 금속 전구체를 상기 용매와 혼합하는 단계는, 약 100 °C 내지 약 200°C 범위의 온도에서 수행될 수 있고, 각 성분이 충분히 혼합될 수 있도록 교반하에 소정 시간 동안 수행할 수 있다. 상기 혼합 과정과 용매 제거 및 이를 위하여 필요한 첨가제 부가는 예를 들어 페치니법(pechini method) 등으로 잘 알려져 있으니 여기서는 상세하지 않는다.

[0102] 상기 혼합 과정을 거친 후, 자발 연소 과정에 의해 초미세 고형물을 얻을 수 있다. 이어서, 약 400°C 내지 약 950°C의 온도 범위로 약 1 시간 내지 약 5 시간 범위 동안, 예를 들어 약 600°C에서 약 4시간 동안 상기 초미세 고형물을 열 처리(하소, 소결)할 수 있다.

[0103] 필요한 경우 상기 소성 후 제 2의 열 처리(하소, 소결)를 할 수도 있다. 이 제 2 열처리 공정은 공기 중에서 소성하는 공정으로서 약 950°C 내지 약 1500°C 범위의 온도에서 약 1 시간 내지 약 24 시간 범위 동안, 예를 들어 약 950 내지 약 1500°C 범위 의 온도에서 약 12 시간 동안 수행하여 분말상의 결과물을 얻게 된다.

[0104] 이어서, 상기 소성된 결과물은 연마하거나 분쇄하여 일정 크기의 미세 분말상을 얻을 수 있다. 예를 들어, 약 24 시간 동안 아세톤 내에서 볼 밀링 하여 분쇄 및 혼합한다. 다음으로, 혼합된 분말을 금속몰드에 넣고 프레스한 후, 가압된 펠렛(Pellet)을 대기 중에서 소결하여 전극 소재를 제조할 수 있다. 소결은 약 950°C 내지 약 1500°C 범위의 온도으로 약 12 시간 내지 약 24 시간 범위 동안, 예를 들어 약 950 내지 약 1500°C 범위의 온도에서 약 24 시간 동안 수행할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 소성된 결과물은 연마하거나 분쇄하여

일정 크기의 미세 분말상의 전극 소재를 얻을 수 있다.

- [0105] 상기 전극 소재로부터 애노드 또는 캐소드의 전극을 제조할 수 있다. 예를 들어 상기 전극 소재를 기재 상에 코팅한 후 열처리하여 애노드를 형성할 수 있다. 상기 열처리는 애노드로부터 복수의 전이원소들이 용출되어 합금화되도록, 수소 분위기와 같은 환원 분위기에서 수행될 수 있다. 상기 열처리는, 예를 들어 약 700℃ 내지 약 800℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 열처리는, 예를 들어 약 3 atm의 수소 압력 하에서 수행될 수 있다. 상기 용출되어 합금화된 전이원소 합금은 애노드 또는 캐소드와 같은 전극의 표면 상에 형성된 금속 합금 촉매체를 형성할 수 있다.
- [0106] 상기 전극의 두께는 약 1 μm 내지 약 100 μm의 범위일 수 있다. 예를 들어, 상기 전극의 두께는 약 5 μm 내지 약 50 μm의 범위일 수 있다.
- [0108] 상기 전극 소재가 금속공기전지의 캐소드에 적용되는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.
- [0109] 도 7는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 전극 소재로 형성된 전극을 포함하는 금속공기전지(100)를 설명하는 개략도이다.
- [0110] 도 7을 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.
- [0111] 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.
- [0112] 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.
- [0113] 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. 구체적으로, 캐소드(120)는 제1 전이원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 구조체에 제2 전이원소를 도입한 후 환원 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 제2 전이원소가 상기 제1 전이원소를 치환하고 상기 제1 전이원소는 용출되어 형성된 촉매체를 포함하는 전극 소재로 구성될 수 있다. 이 경우, 상기 촉매체는 촉매체(150)일 수 있다.
- [0114] 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.
- [0115] 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.
- [0116] 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.
- [0117] <애노드 반응>
- [0118]
$$M \rightarrow M^{+} + e^{-}$$

- [0119] <캐소드 반응>
- [0120] $2(\text{M}^+ + \text{e}^-) + \text{O}_2 \rightarrow \text{M}_2\text{O}_2$
- [0121] 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.
- [0122] 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.
- [0123] 반면, 충전 시에는 상기 산화물이 분해되어 상기 양이온은 전자를 획득하여 캐소드(120)로부터 전해질(130)을 거쳐서 애노드(110)로 다시 돌아가게 된다.
- [0125] 또한, 상기 전극 소재가 고체산화물 연료전지의 애노드와 캐소드에 적용되는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.
- [0126] 도 8은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 전극 소재로 형성된 전극을 포함하는 고체산화물 연료전지(200)를 설명하는 개략도이다.
- [0127] 도 8을 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.
- [0128] 고체산화물 연료전지(200)의 전기화학반응은 하기 반응식에 나타낸 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.
- [0129] <반응식>
- [0130] 양극반응: $1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$
- [0131] 음극반응: $\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
- [0132] 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.
- [0133] 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.
- [0134] 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, 평판형(flat tubular) 스택, 평판형(planar type) 스택 등 다양한 구조에 적용될 수 있다.
- [0135] 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.
- [0136] 애노드(210)는 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재를 이용하여 형성될 수 있다. 구체적으로, 애노드(210)는 제1 전이원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 구조체에 제2 전이원소를 도입한 후 환원

가스 분위기에서 열처리하여, 상기 제2 전이원소가 상기 제1 전이원소를 치환하고 상기 제1 전이원소는 용출되어 형성된 촉매체를 포함하는 전극 소재로 구성될 수 있다

[0137] 캐소드(220)는 특별히 제한되지 않으며 공지의 캐소드를 사용할 수 있다. 캐소드(220)는, 예를 들어 LaSrFe-YSZ를 포함할 수 있고, 예를 들어 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe-YSZ}$ 를 포함할 수 있다. 캐소드(220)는, 예를 들어 NBSCF-40GDC ($\text{NdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$)를 포함할 수 있다. 또한, 캐소드(220)가 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재를 이용하여 형성되는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.

[0138] 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.

[0139] 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($\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{2-\delta}$)를 포함할 수 있다. 버퍼층(240)은 선택적인 구성요소로서 생략될 수 있다.

[0141] 또한, 상기 전극 소재가 고체 산화물 수전해 셀의 애노드와 캐소드에 적용되는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.

[0142] 도 9는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 전극 소재로 형성된 전극을 포함하는 고체 산화물 수전해 셀(300)을 설명하는 개략도이다.

[0143] 도 9를 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)는 수소 gas와 접촉하므로 수소 전극으로 지칭될 수 있고, 애노드(310)는 산소 gas와 접촉하므로 산소 전극으로 지칭될 수 있다.

[0144] 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.

[0145] <반응식>

[0146] 음극반응: $\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}_2$

[0147] 양극반응: $\text{O}^{2-} \rightarrow 1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^-$

[0148] 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.

[0149] 애노드(310) 및 캐소드(320) 중 적어도 어느 하나는 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재를 이용하여 형성될 수 있다. 구체적으로, 애노드(310) 및 캐소드(320) 중 적어도 어느 하나는 제1 전이원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 구조체에 제2 전이원소를 도입한 후 환원 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 제2 전이원소가 상기 제1 전이원소를 치환하고 상기 제1 전이원소는 용출되어 형성된 촉매체를 포함하는 전극 소재로 구성될 수 있다.

[0150] 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.

[0152] 전술한 바와 같이 특정 내용과 일부 실시예를 들어 본 발명을 설명하였으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 구체적인 예로써 제시한 설명일 뿐임을 밝혀 둔다. 본 발명은 전술한 실시 형태들로만 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 실시 형태에 대하여 다양한 수정 및 변형을 할 수 있고, 이러한 수정 및 변형도 본 발명의 기술 사상 속에서 망라하고 있다.

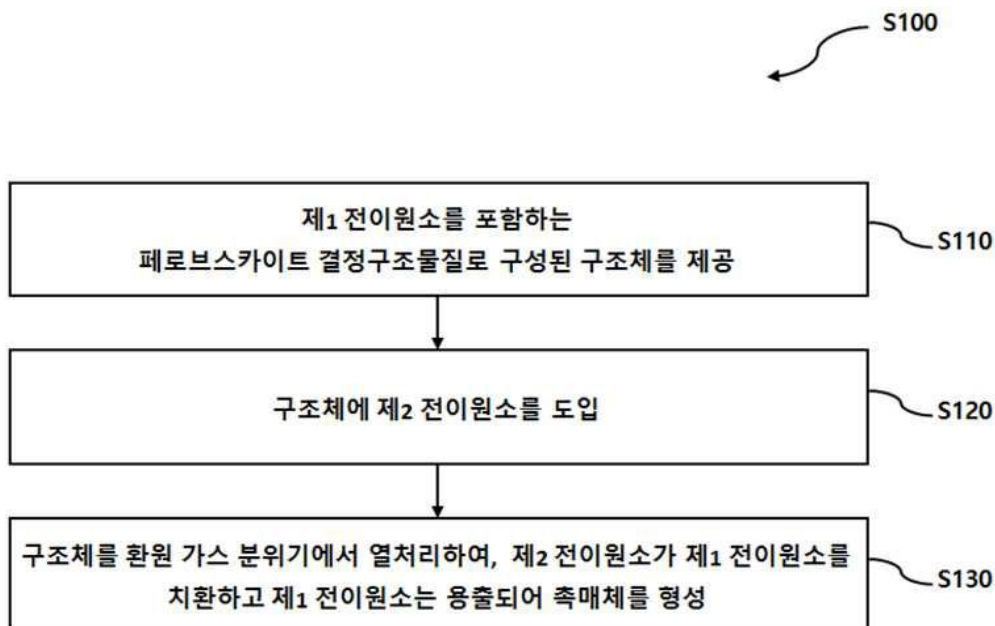
[0153] 따라서 앞에서 설명한 실시 형태들과 후술하는 특허 청구의 범위는 물론, 이 특허 청구 범위의 모든 균등물이나 등가인 변경 실시 형태들도 본 발명 기술 사상의 범주에 속한다.

부호의 설명

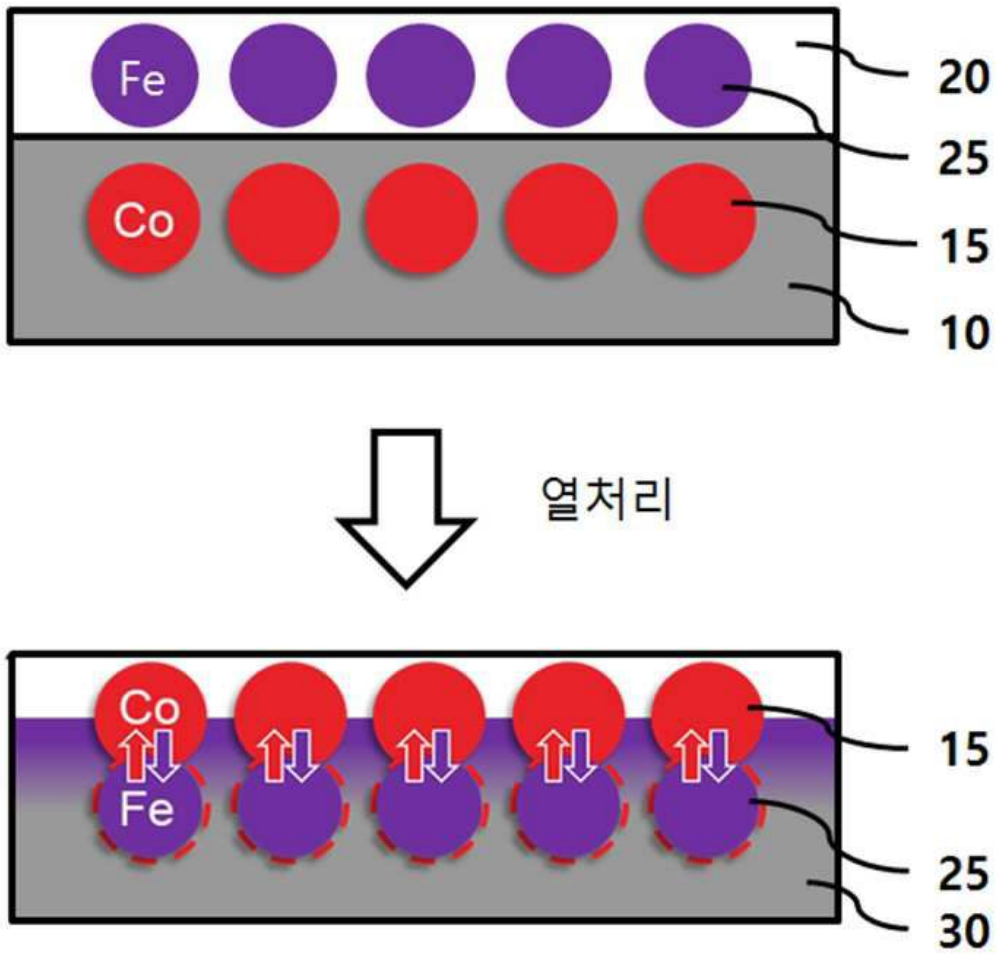
[0154] 10: 제1 층, 15: 제1 전이원소
20: 제2 층, 25: 제2 전이원소, 30: 촉매체
100: 금속공기전지, 110: 애노드, 120: 캐소드, 130: 전해질,
140: 집전체, 142: 탄소체, 144: 전도성 고분자 물질,
150: 촉매체, 170: 양이온, 180: 산소, 190: 부하,
200: 고체산화물 연료전지, 210: 애노드,
220: 캐소드, 230: 전해질, 240: 버퍼층,
300: 고체 산화물 수전해 셀, 310: 애노드, 320: 캐소드,
330: 전해질, 340: 외부 전원,

도면

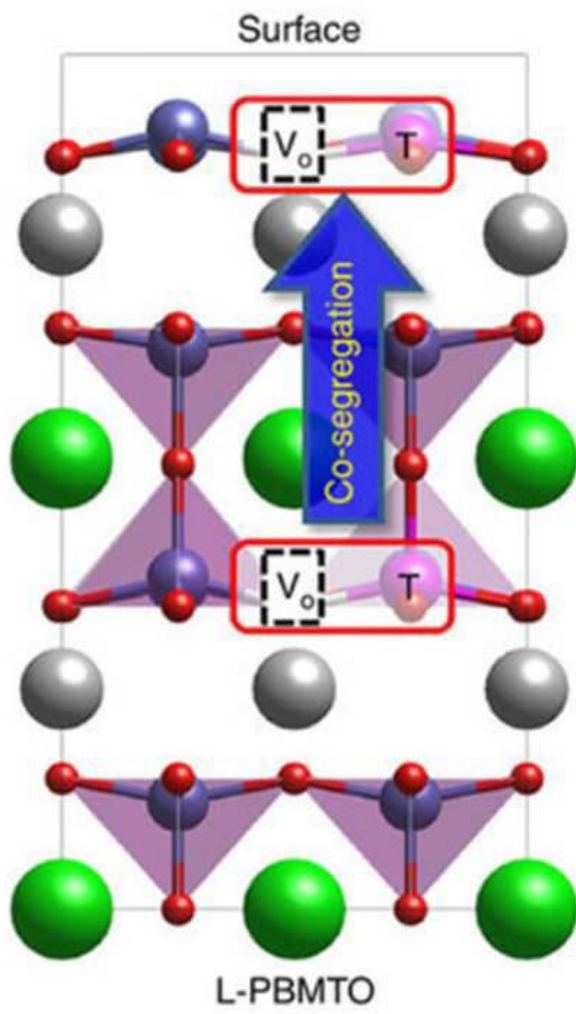
도면1



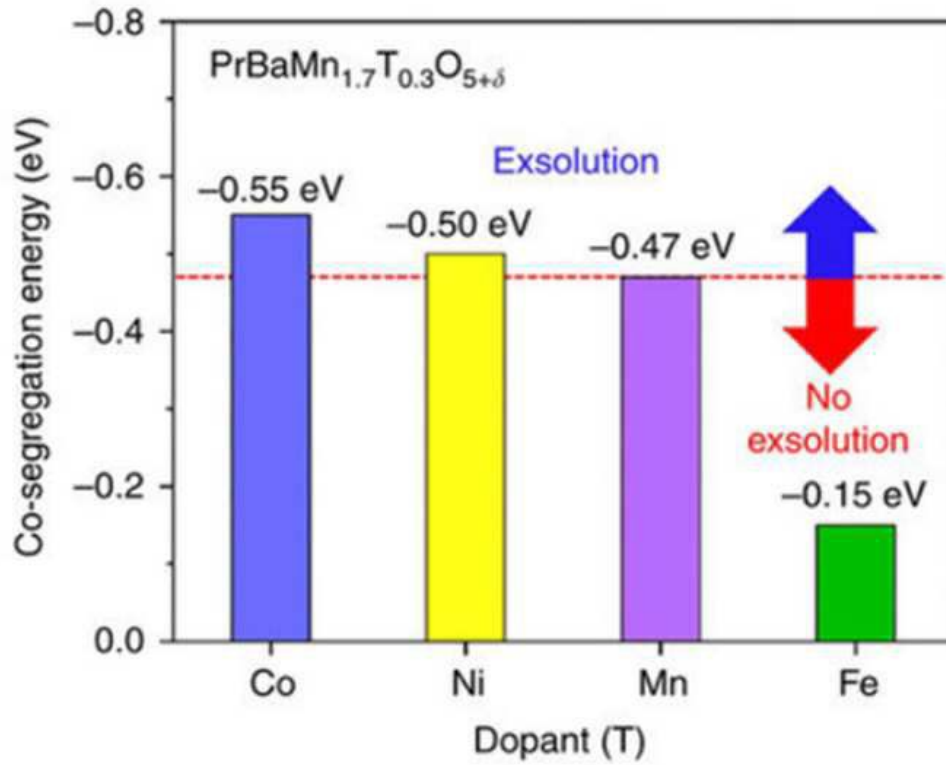
도면2



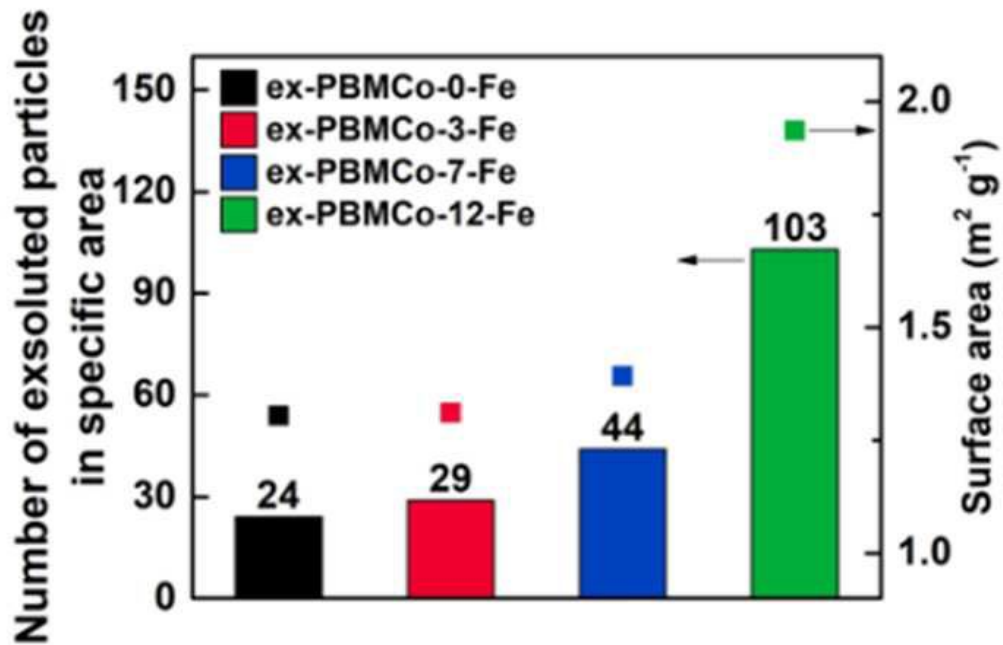
도면3



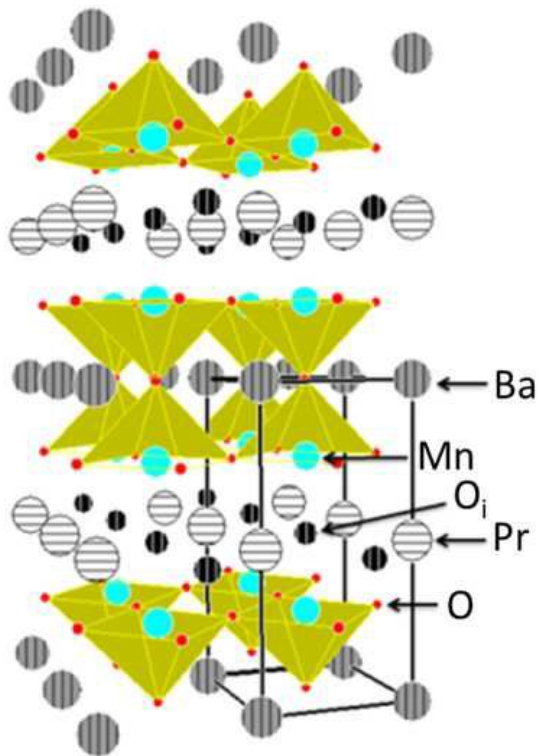
도면4



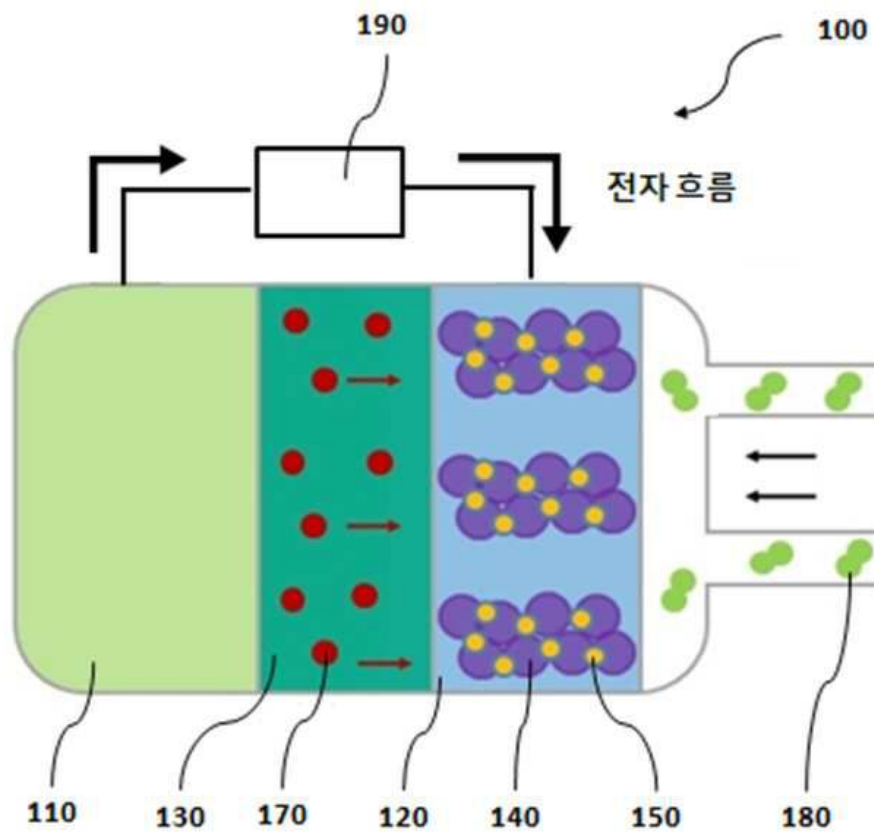
도면5



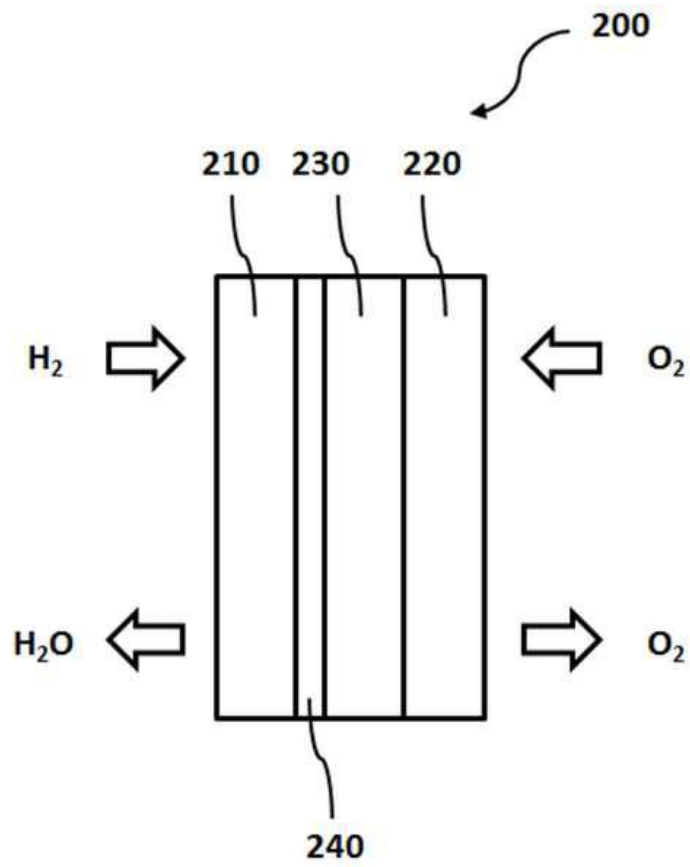
도면6



도면7



도면8



도면9

