



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년07월10일
(11) 등록번호 10-2554185
(24) 등록일자 2023년07월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/86 (2006.01) H01M 4/88 (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01) H01M 8/12 (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/8621 (2013.01)
H01M 4/8605 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0009193
(22) 출원일자 2023년01월25일
심사청구일자 2023년01월25일
(56) 선행기술조사문헌
JP2006040869 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
김정현
세종특별자치시 새롬북로 13, 417동 1702호(새롬동, 새뜸마을4단지)
임지민
대전광역시 유성구 학하서로121번길 142, 302호(덕명동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인오암

전체 청구항 수 : 총 8 항

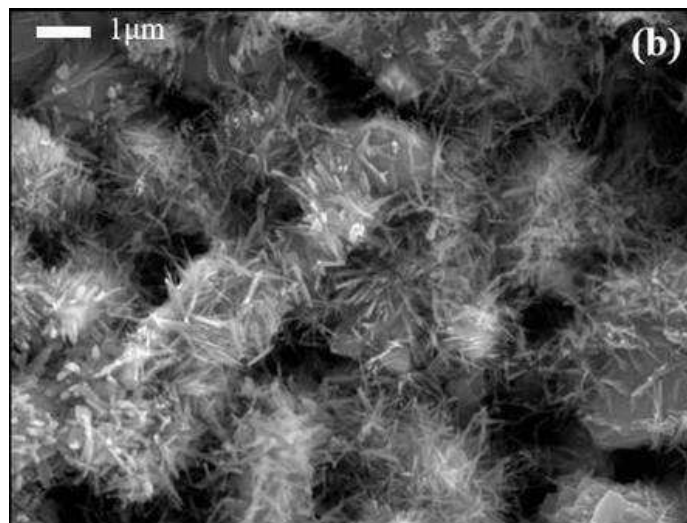
심사관 : 임홍철

(54) 발명의 명칭 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 a) 페로브스카이트 공기극을 제조하는 단계; 및 b) 질소 분위기 하에서 상기 공기극에 전류를 인가하여 공기극 표면 상에 나노구조체를 형성하는 단계;를 포함하는, 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극의 제조 방법 및 이로부터 제조된 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/8878 (2013.01)

H01M 4/9033 (2013.01)

H01M 2004/8689 (2013.01)

H01M 2008/1293 (2013.01)

(72) 발명자

송경은

대전광역시 유성구 전민로 30-1, 305호(전민동)

김찬규

충청남도 당진시 신평면 고무레길 66

백기상

대전광역시 유성구 배울2로 6, 110동 302호(관평동, 대덕테크노밸리1단지아파트)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020190027861 A*

KR102271142 B1*

Ceramics International Volume 48, Issue 11, 1 June 2022, Pages 15770-15779*

KR102213228 B1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711164241

과제번호 2019R1A2C1087534

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)

연구과제명 신개념 전기전도도 측정 기술을 적용한 다공성 고체산화물 연료전지 공기극의 전기 전도도 특성 규명

기 여 율 1/1

과제수행기관명 한밭대학교

연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

a) 페로브스카이트 공기극을 제조하는 단계; 및

b) 질소 분위기 하에서 상기 공기극에 전류를 인가하여 공기극 표면 상에 나노구조체를 형성하는 단계;를 포함하는 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극의 제조 방법으로,

상기 나노구조체는 니들 형태를 가지고, 길이가 300 내지 1,000 nm인 것을 특징으로 하며,

상기 제조 방법은,

상기 페로브스카이트 공기극이 기공도가 10 부피% 이하인 치밀성 구조를 가지는 것일 때, 상기 b)단계 시 1분에 0.8 내지 1.5 A의 전류를 6 내지 24 시간 동안 인가하며,

상기 페로브스카이트 공기극이 기공도가 30 부피% 이상인 다공성 구조를 가지는 것일 때, a)단계 후 b)단계 전, 산소 분위기 하에서 페로브스카이트 공기극에 1분에 0.1 내지 1.5 A의 전류를 6 내지 24 시간 동안 인가하는 단계를 더 포함하고, 상기 b)단계 시 1분에 0.01 A 내지 0.5 A의 전류를 6 내지 24 시간 동안 인가하는 것인, 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극의 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

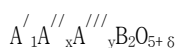
삭제

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 공기극은 하기 화학식 1을 만족하는 층상 페로브스카이트 산화물을 포함하는 것인, 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극의 제조 방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

A' 은 란타늄 원소이며, A'' 과 A''' 은 서로 다른 알칼리토금속 원소이고, B는 전이금속 원소이며; $x+y$ 는 1로, x는

$0.1 \leq x \leq 0.9$ 를 만족하는 실수이고, y 는 $0.1 \leq y \leq 0.9$ 를 만족하는 실수이며, δ 는 0 초과 0.5 이하의 값이다.)

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 화학식 1에서, A' 은 란타넘(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 터븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 어븀(Er), 툴륨(Tm), 이터븀(Yb) 또는 루테튬(Lu)인, 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극의 제조 방법.

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 화학식 1에서, A'' 및 A''' 은 서로 독립적으로 바륨(Ba), 스트론튬(Sr), 칼슘(Ca) 또는 마그네슘(Mg)인, 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극의 제조 방법.

청구항 11

제 8항에 있어서,

상기 화학식 1에서, B는 코발트(Co), 플래티늄(Pt), 아연(Zn), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe) 또는 니켈(Ni)인, 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극의 제조 방법.

청구항 12

제 8항에 있어서,

상기 화학식 1에서, A' 은 사마륨(Sm)이며, A'' 은 바륨(Ba)이고, A''' 은 스트론튬(Sr)이며, B는 코발트(Co)이고; $x+y$ 는 1로, x 는 $0.3 \leq x \leq 0.7$ 을 만족하는 실수이고, y 는 $0.3 \leq y \leq 0.7$ 을 만족하는 실수인, 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극의 제조 방법.

청구항 13

제1항 및 제8항 내지 제12항에서 선택된 어느 한 항의 제조 방법으로 제조된 표면 상에 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극으로,

상기 나노구조체는 나들 형태를 가지며, 길이가 300 내지 1,000 nm인 것을 특징으로 하는, 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극.

청구항 14

제 13항에 있어서,

상기 나노구조체는 코발트(Co)가 포함된 코발트계 산화물(CO) 및 사마륨(Sm), 바륨(Ba), 코발트(Co)가 포함된 복합 산화물(SBCO)을 포함하는 것인, 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

고체 산화물 연료전지(SOFC, Solid Oxide Fuel Cells)는 산소와 수소의 화학에너지를 이용하여 고온에서 직접 전기에너지로 바꾸는 에너지 변환장치이다. 고체 산화물 연료전지는 세라믹으로 구성되어 높은 온도(600-1000℃)에서 구동되기 때문에 추가적인 귀금속 촉매가 필요하지 않다는 장점이 있으나 높은 온도에서 구동 시 전극의 화학반응 및 크롬(Cr)의 피독 등 장기적 성능에 문제점이 있다.

- [0003] 이러한 문제점을 해결하기 위해서 많은 국내외 연구기관에서 중저온 고체산화물 연료전지(IT-SOFC, Intermediate Temperature-operating Solid Oxide Fuel Cells)의 연구 및 개발에 주력하고 있다.
- [0004] 그러나 IT-SOFC의 경우 비교적 낮은 온도에서 구동 시 공기극의 낮은 이온 전도성 및 산소 환원 반응(ORR, Oxygen Reduction Reaction) 등의 문제점이 보고됨에 따라 보다 우수한 공기극 특성을 보이는 공기극 소재에 대한 연구 및 개발이 필요한 실정이다.
- [0005] 이에 대한 유사 선행문헌으로는 대한민국 등록특허공보 제10-1213060호가 제시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1213060호 (2012.12.11.)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은 우수한 공기극 특성을 보이는 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극 및 이의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0008] 다만 상기 목적은 예시적인 것으로, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태는 a) 페로브스카이트 공기극을 제조하는 단계; 및 b) 질소 분위기 하에서 상기 공기극에 전류를 인가하여 공기극 표면 상에 나노구조체를 형성하는 단계;를 포함하는, 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0010] 상기 일 양태에 있어, 상기 페로브스카이트 공기극은 기공도가 10 부피% 이하인 치밀성 구조를 가지는 것일 수 있다. 이때, 상기 제조 방법은 b)단계 시 0.5 A 이상의 전류를 1분마다 6 내지 24 시간 동안 인가할 수 있다.
- [0011] 또는, 상기 일 양태에 있어, 상기 페로브스카이트 공기극은 기공도가 30 부피% 이상인 다공성 구조를 가지는 것일 수 있다. 이때, 상기 제조 방법은, a)단계 후 b)단계 전, 산소 분위기 하에서 페로브스카이트 공기극에 전류를 인가하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 상기 전류는 0.1 A 이상으로 1분마다 6 내지 24 시간 동안 인가될 수 있다. 아울러, b)단계 시에는 0.01 A 내지 0.5 A의 전류를 1분마다 6 내지 24 시간 동안 인가할 수 있다.
- [0012] 상기 일 양태에 있어, 상기 페로브스카이트 공기극은 하기 화학식 1을 만족하는 층상 페로브스카이트 산화물을 포함하는 것일 수 있다.
- [0013] [화학식 1]
- [0014] $A'_{1-x}A''_xA'''_yB_2O_{5+\delta}$
- [0015] (상기 화학식 1에서,
- [0016] A' 은 란타늄 원소이며, A'' 과 A''' 은 서로 다른 알칼리토금속 원소이고, B는 전이금속 원소이며; $x+y$ 는 1로, x 는 $0.1 \leq x \leq 0.9$ 를 만족하는 실수이고, y 는 $0.1 \leq y \leq 0.9$ 를 만족하는 실수이다.)
- [0017] 상기 일 양태에 있어, 상기 화학식 1에서, A' 은 란타넘(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유클로뮴(Eu), 가돌리늄(Gd), 터븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 어븀(Er), 툴륨(Tm), 이터븀(Yb) 또는 루테튬(Lu)일 수 있다.
- [0018] 상기 일 양태에 있어, 상기 화학식 1에서, A'' 및 A''' 은 서로 독립적으로 바륨(Ba), 스트론튬(Sr), 칼슘(Ca) 또는 마그네슘(Mg)일 수 있다.
- [0019] 상기 일 양태에 있어, 상기 화학식 1에서, B는 코발트(Co), 플래티늄(Pt), 아연(Zn), 티타늄(Ti), 바나듐(V),

크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe) 또는 니켈(Ni)일 수 있다.

[0020] 상기 일 양태에 있어, 상기 화학식 1에서, A' 은 사마륨(Sm)이며, A'' 은 바륨(Ba)이고, A''' 은 스트론튬(Sr)이며, B는 코발트(Co)이고; $x+y$ 는 1로, x 는 $0.3 \leq x \leq 0.7$ 을 만족하는 실수이고, y 는 $0.3 \leq x \leq 0.7$ 을 만족하는 실수일 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 전술한 제조 방법으로 제조된 표면 상에 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극에 관한 것으로, 상기 나노구조체는 니들 형태를 가지며, 길이가 100 내지 1,000 nm인 것을 특징으로 하는, 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극에 관한 것이다.

[0022] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 나노구조체는 코발트(Co)가 포함된 코발트계 산화물(CO) 및 사마륨(Sm), 바륨(Ba), 코발트(Co)가 포함된 복합 산화물(SBCO)을 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 따른 페로브스카이트 공기극의 제조 방법을 통해 페로브스카이트 공기극의 표면 상에 나노구조체를 효과적으로 형성할 수 있으며, 이를 통해 우수한 공기극 특성을 확보할 수 있다. 예를 들어 코발트계 산화물(CO)은 기하학적인 특성으로 높은 표면적을 가지는 특징이 있어 공기극 표면에 형성될 경우 우수한 산소 흡착 및 분해 특성에 의해 공기극에서 빠른 산소환원반응이 발생할 수 있다. 따라서 CO는 공기극의 전기화학적 성능을 증가시킬 수 있다. 또한 사마륨(Sm), 바륨(Ba), 코발트(Co)가 포함된 산화물(SBCO)은 200℃에서 570 S/cm의 높은 전기전도도를 가짐에 따라 공기극의 전기적인 성능을 증가시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 실시예 2에 따라 높은 인가 전류값을 인가하여 제조된 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 2는 치밀한 공기극 시편 및 그 모식도이다.

도 3은 다공성 공기극 시편 및 그 모식도이다.

도 4는 실시예 1에 따라 낮은 인가 전류값을 인가하여 제조된 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극의 SEM 이미지이다.

도 5는 실시예 1에 따라 높은 인가 전류값을 인가하여 제조된 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극의 SEM 이미지이다.

도 6은 비교예 1에 따라 낮은 인가 전류값을 인가하여 제조된 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극의 SEM 이미지이다.

도 7은 비교예 1에 따라 높은 인가 전류값을 인가하여 제조된 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극의 SEM 이미지이다.

도 8은 비교예 2에 따라 낮은 인가 전류값을 인가하여 제조된 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극의 SEM 이미지이다.

도 9는 비교예 2에 따라 높은 인가 전류값을 인가하여 제조된 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극의 SEM 이미지이다.

도 10은 비교예 3에 따라 낮은 인가 전류값을 인가하여 제조된 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극의 SEM 이미지이다.

도 11은 비교예 3에 따라 높은 인가 전류값을 인가하여 제조된 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극의 SEM 이미지이다.

도 12는 실시예 2에 따라 낮은 인가 전류값을 인가하여 제조된 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극의 SEM 이미지이다.

도 13은 실시예 2에 따라 높은 인가 전류값을 인가하여 제조된 나노구조체의 에너지 분산 분광법(EDS) 분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하 본 발명에 따른 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극 및 이의 제조 방법에 대하여 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0026] 고체 산화물 연료전지(SOFC, Solid Oxide Fuel Cells)는 연료인 수소와 산소의 화학 에너지를 전기 에너지로 직접 변환 시켜주는 장치로서 약 65 % 이상의 높은 에너지 변환 효율을 나타낸다. 특히, SOFC는 600 ~ 1000℃의 고온에서 구동하기 때문에 수소 이외에도 메탄올, 에탄올, 메탄가스, 프로판가스 등 다양한 연료를 사용할 수 있다.
- [0027] SOFC의 핵심은 단전지로서 공기극(Cathode)/전해질(Electrolyte)/연료극(Anode)으로 구성되며, 전해질, 연료극 및 공기극이 모두 세라믹으로 구성되어 있으므로 다른 연료전지에 비해 구조가 간단하고, 전해질 손실 및 보충과 부식의 문제가 없다는 장점이 있다.
- [0028] SOFC는 고온에서 구동하기 때문에 높은 효율을 나타낸다는 장점이 있지만, 각 구성 성분간의 화학 반응, 열화, 입자 성장 등이 일어나 고온에서 장시간 구동시 성능 감소 문제가 발생할 수 있다.
- [0029] 이에 본 발명자들은 보다 우수한 공기극 특성을 보이는 공기극에 대해 거듭 연구한 끝에 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0030] 상사하게, 본 발명의 일 양태는 a) 페로브스카이트 공기극을 제조하는 단계; 및 b) 질소 분위기 하에서 상기 공기극에 전류를 인가하여 공기극 표면 상에 나노구조체를 형성하는 단계;를 포함하는, 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0031] 이와 같은 방법을 통해 페로브스카이트 공기극의 표면 상에 나노구조체를 효과적으로 형성할 수 있으며, 이를 통해 우수한 공기극 특성을 확보할 수 있다.
- [0032] 이하, 본 발명의 일 예에 따른 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극의 제조 방법에 대하여 보다 상세히 설명한다.
- [0033] 먼저, a) 페로브스카이트 공기극을 제조하는 단계를 수행할 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 페로브스카이트 공기극은 하기 화학식 1을 만족하는 층상 페로브스카이트 산화물을 포함하는 것일 수 있다.
- [0035] [화학식 1]
- [0036]
$$A'_1 A''_x A'''_y B_2 O_{5+\delta}$$
- [0037] (상기 화학식 1에서,
- [0038] A' 은 란타늄 원소이며, A'' 과 A''' 은 서로 다른 알칼리토금속 원소이고, B는 전이금속 원소이며; $x+y$ 는 1로, x 는 $0.1 \leq x \leq 0.9$ 를 만족하는 실수이고, y 는 $0.1 \leq y \leq 0.9$ 를 만족하는 실수이다.)
- [0039] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1에서, A' 은 란타넘(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 터븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀름(Ho), 어븀(Er), 툴륨(Tm), 이터븀(Yb) 또는 루테튬(Lu)일 수 있으며, A'' 및 A''' 은 서로 독립적으로 바륨(Ba), 스트론튬(Sr), 칼슘(Ca) 또는 마그네슘(Mg)일 수 있고, B는 코발트(Co), 플래티늄(Pt), 아연(Zn), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe) 또는 니켈(Ni)일 수 있다.
- [0040] 이때, 상기 화학식 1에서 δ 는 침입형 산소(interstitial oxygen)를 나타내는 것일 수 있으며, 이를 포함함으로써 산소 이온의 전도성이 향상될 수 있다. 구체적인 일 예로, δ 는 0 초과 0.5 이하의 값을 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 구체적인 결정 구조에 따라 δ 의 값이 정해질 수 있다.

- [0041] 더욱 구체적인 일 예시로, 상기 화학식 1에서, A' 은 사마륨(Sm)이며, A'' 은 바륨(Ba)이고, A''' 은 스트론튬(Sr)이며, B는 코발트(Co)이고; $x+y$ 는 1로, x 는 $0.3 \leq x \leq 0.7$ 을 만족하는 실수이고, y 는 $0.3 \leq x \leq 0.7$ 을 만족하는 실수일 수 있다. 이와 같은 범위에서 보다 우수한 공기극 특성을 가질 수 있다.
- [0042] 이와 같은 층상 페로브스카이트 산화물이 준비되면 통상의 방법을 통해 페로브스카이트 공기극을 제조할 수 있으며, 페로브스카이트 공기극은 치밀성 구조 또는 다공성 구조를 가진 것일 수 있다.
- [0043] 일 예로, 치밀성 공기극은 층상 페로브스카이트 산화물을 몰드에 넣고 0.1×10^3 내지 $10 \times 10^3 \text{ kg/m}^2$ 의 압력을 가해 압축 성형한 후 이를 800 내지 1500℃에서 30분 내지 24시간 동안 열처리하여 제조된 것일 수 있으나, 이는 하나의 예시일 뿐 반드시 이에 제한되는 것은 아님은 물론이다.
- [0044] 다른 일 예로, 다공성 공기극은 공기극용 잉크를 스크린 프린팅한 후 소결하여 제조할 수 있다.
- [0045] 구체적으로, 본 발명의 일 예에 따른 다공성 공기극은 층상 페로브스카이트 산화물, 유기 바인더 및 용제를 포함하는 공기극용 잉크로부터 제조된 것일 수 있으며, 각 성분의 함량은 통상적인 수준이라면 특별히 제한하지 않으나, 예를 들면 상기 공기극용 잉크는 층상 페로브스카이트 산화물 100 중량부에 대하여 유기 바인더 1 내지 10 중량부 및 용제 50 내지 500 중량부를 포함하는 것일 수 있다.
- [0046] 상기 유기 바인더는 상기 고체산화물 연료전지용 공기극 소재 파괴와 전해질층 간 접착력을 높이기 위해 사용되는 것으로, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적인 일 예시로 폴리비닐부티랄, 폴리비닐아세탈, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리비닐알코올, 폴리부틸아세테이트 및 폴리비닐피롤리돈 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.
- [0047] 상기 용제는 각 구성 성분이 잘 혼합될 수 있도록 하기 위한 것으로, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적인 일 예시로 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 아세톤 및 톨루엔 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합용제일 수 있다.
- [0048] 전술한 바와 같이 공기극용 잉크가 준비되면, 전해질층 상에 스크린 프린팅 방식으로 공기극용 잉크를 코팅한 후 800 내지 1500℃에서 30분 내지 24시간 동안 소결하여 다공성 공기극을 제조할 수 있으며, 이는 하나의 예시일 뿐 반드시 이에 제한되는 것은 아님은 물론이다.
- [0049] 아울러, 다공성 구조와 치밀성 구조에 있어, 상기 다공성 공기극은 기공도가 30 부피% 이상이며, 상기 치밀성 공기극은 기공도가 10 부피 % 이하인 것일 수 있으며, 보다 구체적으로는 상기 다공성 구조는 기공도가 40 부피 % 이상이며, 상기 치밀성 구조는 기공도가 5 부피 % 이하인 것일 수 있다. 이때, 상기 기공도는 질소 등은 흡탈착법을 통해 획득한 것일 수 있다. 아울러, 상기 다공성 공기극의 기공도 상한은 특별히 한정하지 않으나 60 부피%일 수 있으며, 치밀성 공기극의 기공도 하한은 특별히 한정하지 않으나 0 부피%일 수 있다.
- [0050] 다음으로, b) 질소 분위기 하에서 상기 공기극에 전류를 인가하여 공기극 표면 상에 나노구조체를 형성하는 단계를 수행할 수 있다.
- [0051] 일 예로, 상기 페로브스카이트 공기극이 기공도가 10 부피% 이하인 치밀성 구조를 가지는 것일 경우, 상기 제조 방법은 b)단계 시 0.5 A 이상의 전류를 1분마다 6 내지 24 시간 동안 인가할 수 있으며, 보다 좋게는 0.7 A 이상의 전류를 1분마다 8 내지 20 시간 동안 인가할 수 있고, 바람직한 일 예시로, 0.8 내지 1.5 A의 전류를 1분마다 10 내지 16 시간 동안 인가할 수 있다. 이와 같은 범위에서 니들 형태를 가지는 나노구조체가 효과적으로 형성될 수 있다.
- [0052] 다른 일 예로, 상기 페로브스카이트 공기극이 기공도가 30 부피% 이상인 다공성 구조를 가지는 것일 경우, 상기 제조 방법은 b)단계 시 0.01 내지 0.5 A의 전류를 1분마다 6 내지 24 시간 동안 인가할 수 있으며, 보다 좋게는 0.015 내지 0.1 A의 전류를 1분마다 8 내지 20 시간 동안 인가할 수 있고, 바람직한 일 예시로, 0.02 내지 0.05 A의 전류를 1분마다 10 내지 16 시간 동안 인가할 수 있다. 반면, 1 A 이상의 전류를 1분마다 인가할 시 다공성을 지지하는 전해질 지지체의 절연파괴가 발생할 수 있어 좋지 않으며, 다공성 페로브스카이트 공기극은 산소 분압이 낮은 환경에서 낮은 전도도를 보이는 P형 반도체 특성을 가지는데, 질소 분위기 하에서 다공성 페로브스카이트 공기극에 너무 높은 전류 값을 인가할 경우 과전압이 일어나 다공성 공기극의 파괴가 일어날 수 있다.
- [0053] 또한, 페로브스카이트 공기극이 다공성 구조를 가지는 경우, 상기 제조 방법은, a)단계 후 b)단계 전, 산소 분위기 하에서 페로브스카이트 공기극에 전류를 인가하는 단계를 더 포함할 수 있다. 보다 상세하게, a)단계 후 b)단계 전, 상기 전류는 0.1 A 이상으로 1분마다 6 내지 24 시간 동안 인가될 수 있으며, 보다 좋게는 0.3 A 이

상으로 1분마다 8 내지 20 시간 동안 인가될 수 있으며, 바람직한 일 예시로, 0.5 내지 1.5 A의 전류를 1분마다 10 내지 16 시간 동안 인가할 수 있다. 이처럼, 다공성 공기극은 산소 분위기 및 질소 분위기에서 각각 전류를 인가해야 니들 형태를 가지는 나노구조체가 효과적으로 형성될 수 있다.

[0054] 반면, 페로브스카이트 공기극이 다공성 구조를 가지는 경우, 질소 또는 산소 분위기만을 조성하여 높은 전류값을 인가하였을 때 공기극 표면에 미세입자의 산화물이 일부 나타나니들 형태를 가지는 나노구조체는 형성되지 않을 수 있다.

[0055] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 전술한 제조 방법으로 제조된 표면 상에 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극에 관한 것으로, 상기 나노구조체는 니들 형태를 가지며, 길이가 100 내지 1,000 nm인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 도 1 및 도 5를 참조하면, 상기 나노구조체는 나노니들이 단독으로 존재하거나 또는 이들이 뭉친 번들 형태를 가지는 것일 수 있다. 아울러, 상기 나노구조체는 코발트(Co)가 포함된 코발트계 산화물(CO) 및 사마륨(Sm), 바륨(Ba), 코발트(Co)가 포함된 복합 산화물(SBCO)을 포함하는 것일 수 있다. 코발트계 산화물(CO)은 기하학적인 특성으로 높은 표면적을 가지는 특징이 있어 공기극 표면에 형성될 경우 우수한 산소 흡착 및 분해 특성에 의해 공기극에서 빠른 산소환원반응이 발생할 수 있다. 따라서 CO는 공기극의 전기화학적 성능을 증가시킬 수 있다. 또한 사마륨(Sm), 바륨(Ba), 코발트(Co)가 포함된 산화물(SBCO)은 200℃에서 570 S/cm의 높은 전기전도도를 가짐에 따라 공기극의 전기적인 성능을 증가시킬 수 있다.

[0056] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극 및 이의 제조 방법에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0057] 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.

[0058] [제조예 1] 공기극 잉크 제작

[0059] $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\text{d}}$ (SBSCO)를 고상합성법(Solid state reaction)을 통해 분말 형태로 제조하였다.

[0060] 상세하게, 정확한 실험을 위해서 시약급의 Sm_2O_3 , BaCO_3 , SrCO_3 및 Co_3O_4 를 150℃의 전기로에서 1시간 동안 열처리하여 수분을 제거한 뒤 SBSCO의 조성에 따라 Sm_2O_3 , BaCO_3 , SrCO_3 및 Co_3O_4 를 정확한 무게로 칭량하였다. 칭량된 각 분말을 에탄올 용매와 함께 볼밀 혼합한 뒤 대기 분위기 하 1000℃에서 6시간, 1100℃에서 8시간 열처리를 진행하여 SBSCO 분말을 제조하였다.

[0061] 다음으로, SBSCO 분말을 5 g 칭량한 후, 분산제(KD-1) 및 아세톤과 함께 날젠병에 넣어 24시간 동안 볼밀하였다. 볼밀이 끝난 용액을 비히클(a-Terpineol 95 중량% + Butvar 5 중량%)과 함께 비커에 넣어 상온에서 교반하여 공기극 잉크를 제조하였다.

[0062] [제조예 2] 치밀한 미세구조 시편 제작

[0063] SBSCO 분말 2.5 g을 칭량한 후, 금속 몰드에 넣고 $2 \times 10^3 \text{ kg/m}^2$ 의 압력을 가하여 직육면체 모양으로 압축 성형하였다. 이를 1100℃의 전기로에서 3시간 동안 소결하여 치밀한 미세구조의 공기극 시편을 제조하였다.

[0064] [제조예 3] 다공성 미세구조 시편 제작

[0065] $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\text{d}}$ (CGO91) 분말을 9 g 칭량하여 각각 금속 몰드에 넣고 $1.5 \times 10^3 \text{ kg/m}^2$ 의 압력을 가하여 직육면체 형태로 압축 성형하였다. 이를 1450℃ 전기로에서 6시간 동안 소결하여 치밀한 미세구조의 CGO91 펠렛을 완성하였다.

[0066] 앞서 제작한 공기극 잉크를 CGO91 전해질 지지체 상에 2회 스크린 프린팅한 후, 4 probe 형태에 맞추어 전류와 전압 인가 선(line)을 스크린 프린팅하였다. 이후 1000℃ 전기로에서 3시간 동안 소결하여 다공성 미세구조의 공기극 시편을 제조하였다.

[0067] [실시예 1]

[0068] 제조예 2에서 제조된 공기극 시편에, 도 2에 도시된 바와 같이, Pt 와이어를 일정한 간격으로 4개 감아 4 probe

형태로 만든 뒤, Keithley 2400 current source meter와 연결하였다. 질소 분위기를 형성하기 위해 N₂ 가스를 석영 튜브에 주입한 후 공기극 시편에 전류를 인가하였다.

[0069] 50 ~ 900℃ 온도 구간에서 50℃ 간격으로 승온하고, 900 ~ 50℃ 온도 구간에서 하온하여 전류를 인가하였다. 인가 전류의 값에 따른 미세구조를 비교하기 위해서, 낮은 인가 전류값(0.1 A의 전류를 1분마다 12시간 동안 인가)과 높은 인가 전류값 (1 A의 전류를 1분마다 12시간 동안 인가)을 구분하였다. 이때의 인가 전류값은 총 전류값을 시간 단위로 나누어 계산하여 실험 인가 전류값을 설정하였다.

[0070] [실시예 2]

[0071] 제조예 3에서 제조된 공기극 시편에, 도 3에 도시된 바와 같이, Pt 와이어와 Pt 클램프를 이용하여 Keithley 2400 current source meter와 연결하였다. 산소 분위기를 형성하기 위해 O₂ 가스를 석영 튜브에 주입한 후 공기극 시편에 낮은 인가 전류값(0.3 A의 전류를 10분마다 12시간 동안 인가)과 높은 인가 전류값(0.3 A의 전류를 2분 18초마다 12시간 동안 인가)을 각각 인가하였다.

[0072] 다음으로, 질소 분위기를 형성하기 위해 N₂ 가스를 석영 튜브에 주입한 후 산소 분위기-낮은 인가 전류값으로 전류가 인가된 공기극 시편에 낮은 인가 전류값(0.05 A의 전류를 10분마다 12시간 동안 인가)을, 산소 분위기-높은 인가 전류값으로 전류가 인가된 공기극 시편에 높은 인가 전류값(0.05 A의 전류를 1분 18초마다 12시간 동안 인가)을 인가하였다.

[0073] 전류 인가 시, 50 ~ 900℃ 온도 구간에서 50℃ 간격으로 승온하고, 900 ~ 50℃ 온도 구간에서 하온하여 전류를 인가하였다.

[0074] [비교예 1]

[0075] 질소 분위기 대신 산소 분위기 하에서 전류를 인가한 것 외 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0076] [비교예 2]

[0077] 산소 분위기 하에서 전류를 인가하였으며, 낮은 인가 전류값(0.3 A의 전류를 10분마다 12시간 동안 인가)과 높은 인가 전류값(0.3 A의 전류를 2분 18초마다 12시간 동안 인가)을 구분한 것 외 모든 과정을 실시예 2와 동일하게 진행하였다(질소 분위기 전류 인가는 진행하지 않음).

[0078] [비교예 3]

[0079] 질소 분위기 하에서 전류를 인가하였으며, 낮은 인가 전류값(0.05 A의 전류를 10분마다 12시간 동안 인가)과 높은 인가 전류값(0.05 A의 전류를 1분 18초마다 12시간 동안 인가)을 구분한 것 외 모든 과정을 실시예 2와 동일하게 진행하였다(산소 분위기 전류 인가는 진행하지 않음).

[0080] [특성 평가]

[0081] 1) 주사전자현미경 분석:

[0082] 전류를 인가한 시편의 미세구조를 관찰하기 위해 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM) 측정을 진행하였다. 그 결과, 도 4 내지 7에 도시한 바와 같이, 치밀한 미세구조의 공기극 시편에 낮은 전류값을 인가하였을 때에 비해 높은 전류값을 인가했을 때 많은 산화물이 공기극 표면에 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 도 5와 같이 질소 분위기에서 높은 전류값을 인가했을 때, 나노 크기를 가지는 나들 형태의 나노구조체가 발견되었다. 상기 나노구조체는 나노니들이 군집된 형태를 가졌는데, 나노니들의 길이는 약 400 nm이었다.

[0083] 치밀한 미세구조 시편과 달리, 다공성 미세구조 시편은 질소 분위기에서 더 낮은 전류를 인가하였는데, 이는 질소 분위기에서 높은 전류를 가해주면 낮은 산소 분압으로 인한 낮은 전도도를 보이는 P형 시편에 과전압이 일어나 다공성 공기극 시편이 파괴될 수 있기 때문이다.

[0084] 또한, 도 9 및 도 11과 같이 다공성 미세구조 시편에는 높은 전류값을 인가했음에도 비교예 2 및 비교예 3 모두 나노구조체가 발견되지 않았다. 반면, 도 1과 같이 산소, 질소 분위기를 각각 한 번씩 조성하여 높은 전류값을 인가했을 때 나노구조체가 발견되었다. 즉, 다공성 미세구조 시편에서는 치밀한 미세구조 시편에 비해 더 많은 전류가 인가되어야 나노구조체를 생성한다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 산소 분위기를 조성할 때보다 질소 분위기를 조성하였을 때 나노구조체가 보다 잘 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 상기 나노구조체의 길이는 약 300 내지 600 nm이었다.

[0085] 2) 에너지 분산 분광법 분석:

[0086] 다공성 미세구조 시편에서 발생한 나노구조체의 정확한 조성을 알아보기 위해 에너지 분산 분광법(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) 측정을 진행하였으며, 그 결과를 하기 표 1 및 도 13에 나타내었다.

표 1

[0087]

원소	line	mass%	atom%
O	K	18.02	58.60
Co	K	22.73	20.06
Ba	L	22.54	9.67
Sm	L	33.71	11.66
total		100	100

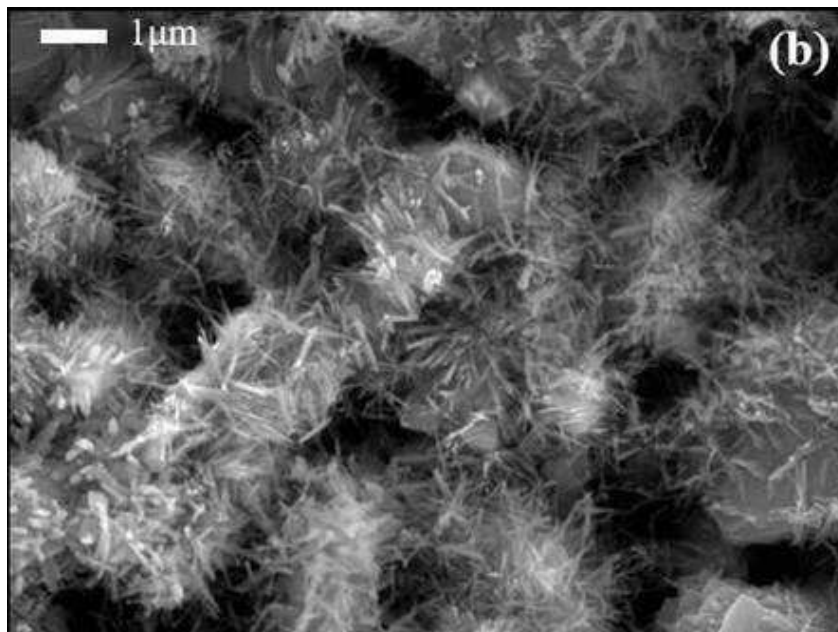
[0088] 표 1 및 도 13을 참조하면, 나노구조체는 SBSCO 공기극을 구성하는 원소 중 Sm, Ba, Co, O로 이루어진 산화물인 것을 알 수 있었다. 보다 상세하게 상기 나노구조체는 코발트(Co)가 포함된 코발트 산화물(CO) 및 사마륨(Sm), 바륨(Ba), 코발트(Co)가 포함된 복합 산화물(SBCO)로 구성되었다. Sm, Ba, Co, O는 높은 전류인가와 많은 온도 변화로 인해 반응하여 공기극 표면에 산화물을 형성하였지만, 공기극을 구성하는 원소 중 유일하게 Sr은 높은 전류 인가에도 안정한 것을 알 수 있었다.

[0089] 이상과 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 본 발명이 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

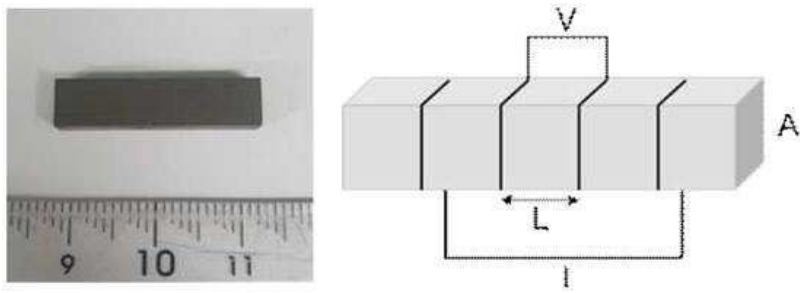
[0090] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

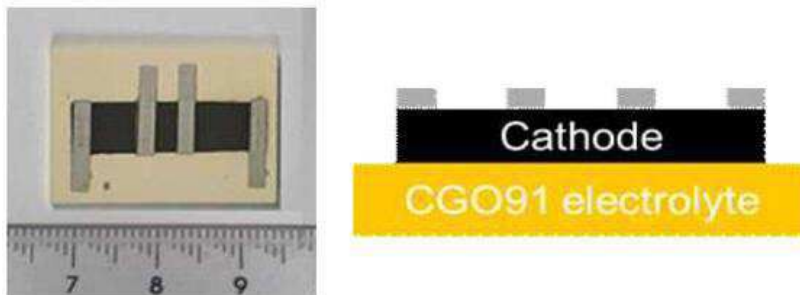
도면1



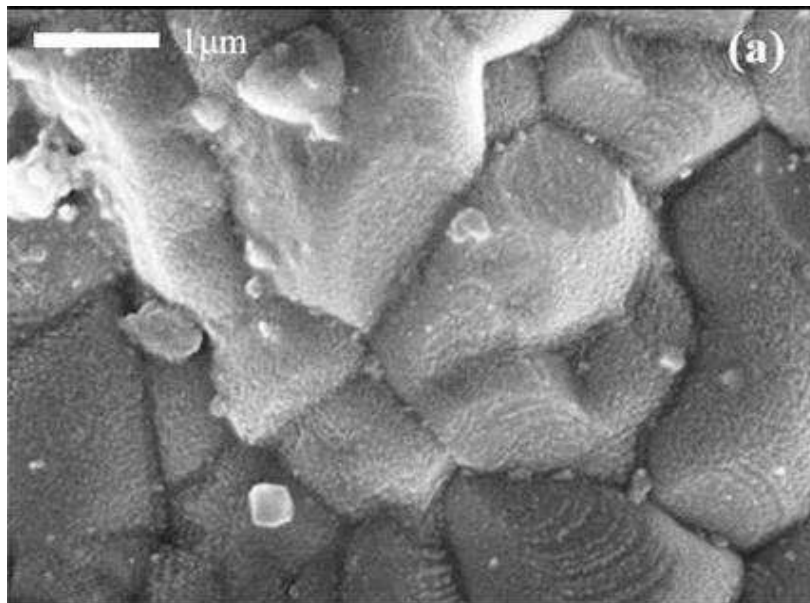
도면2



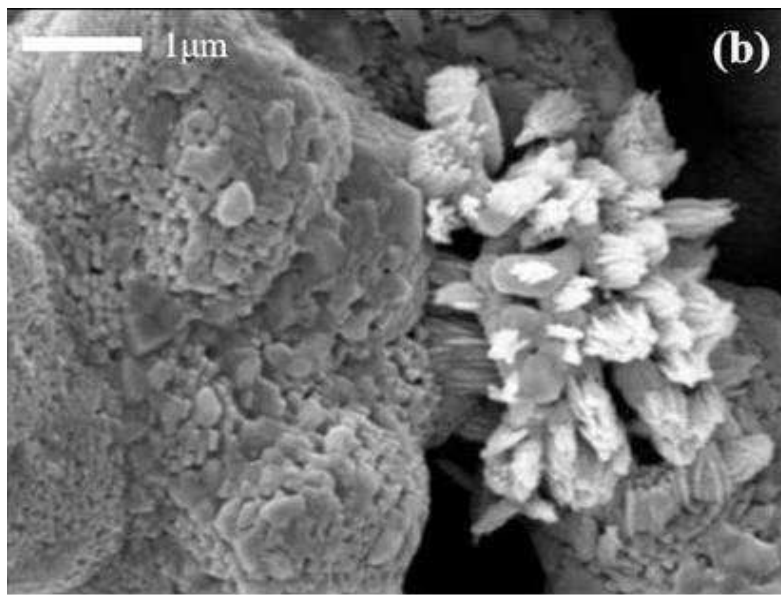
도면3



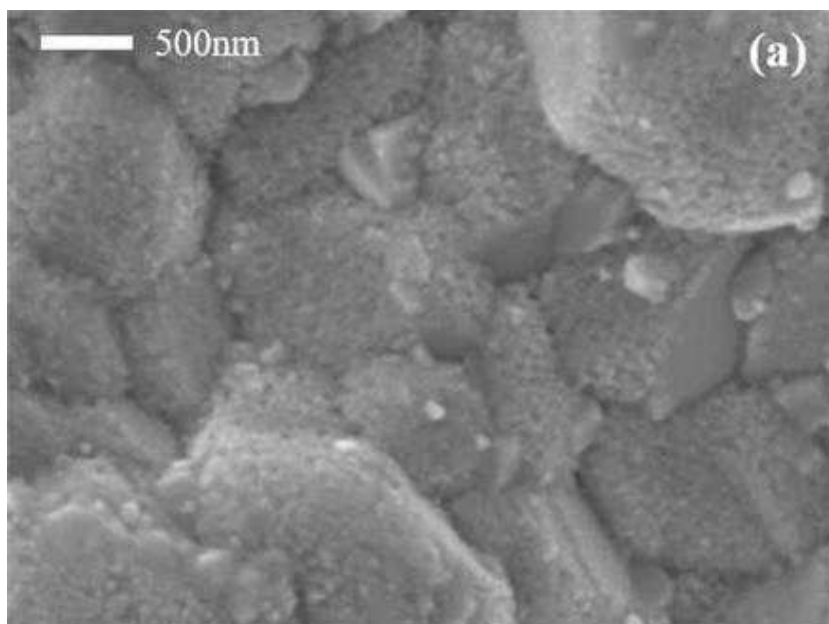
도면4



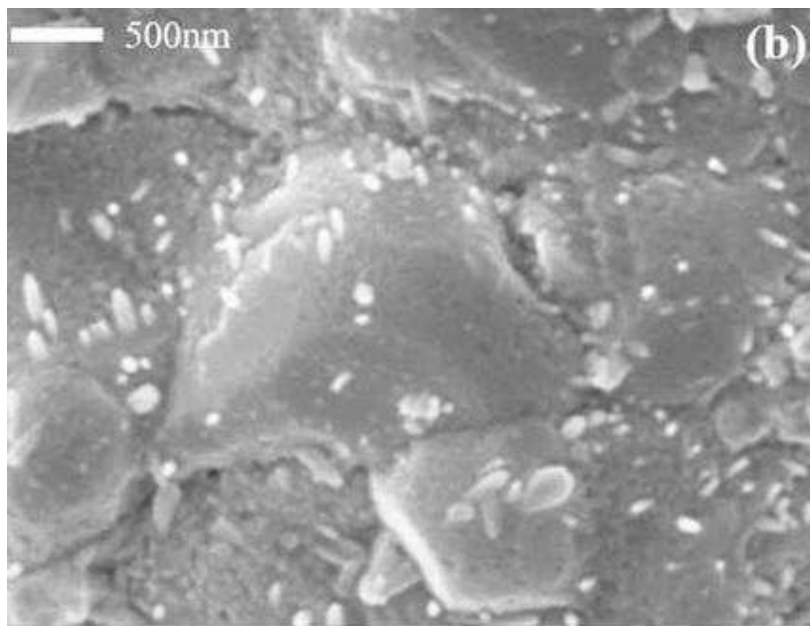
도면5



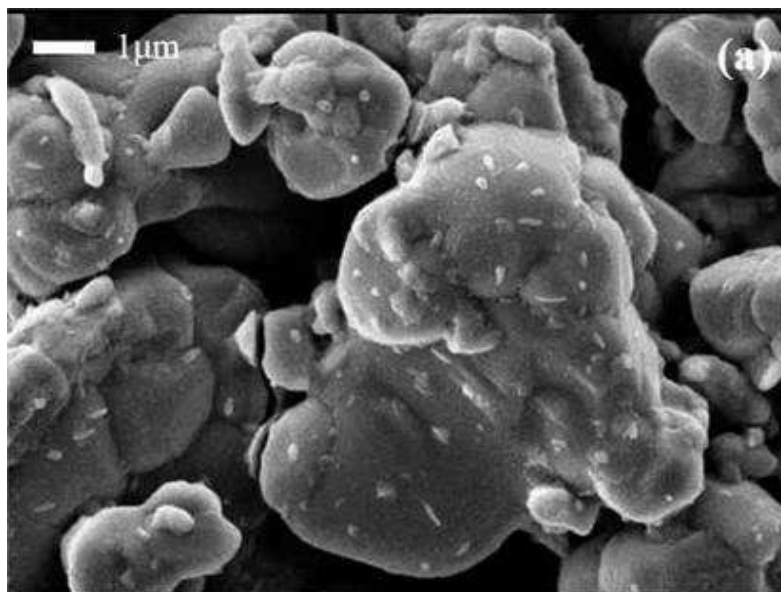
도면6



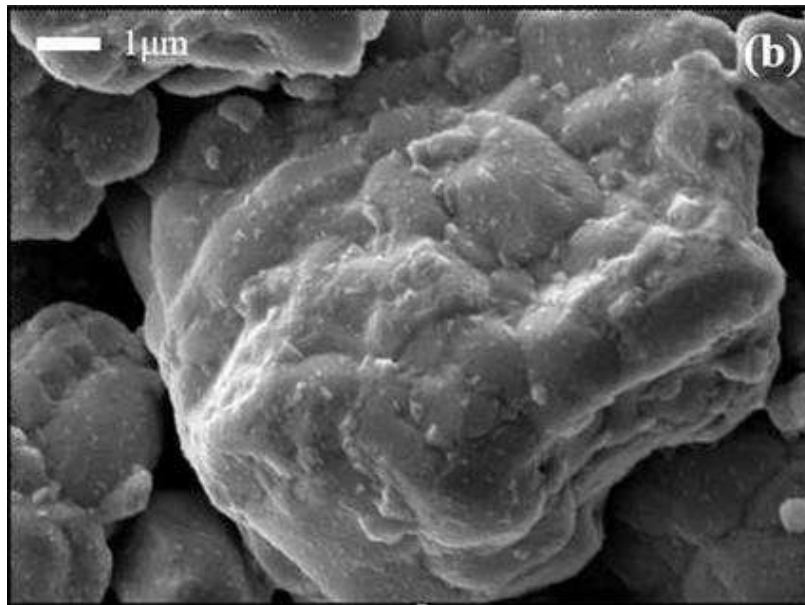
도면7



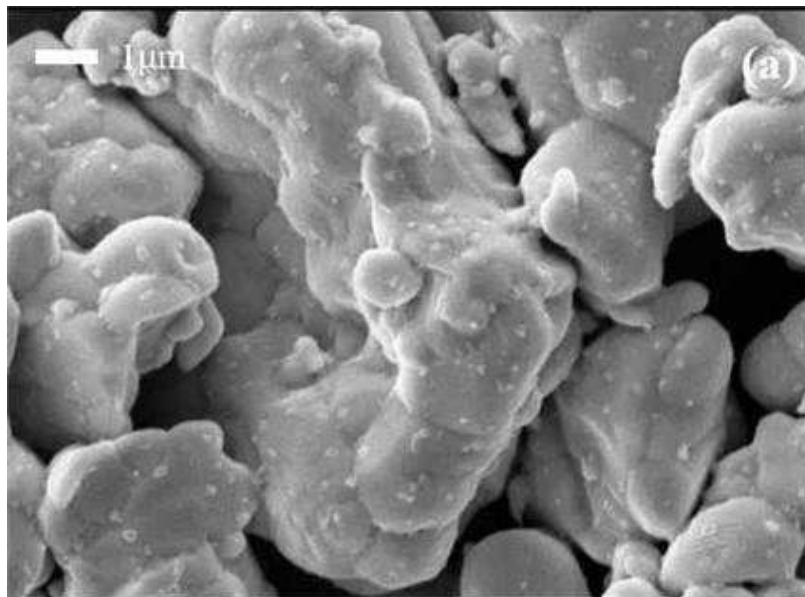
도면8



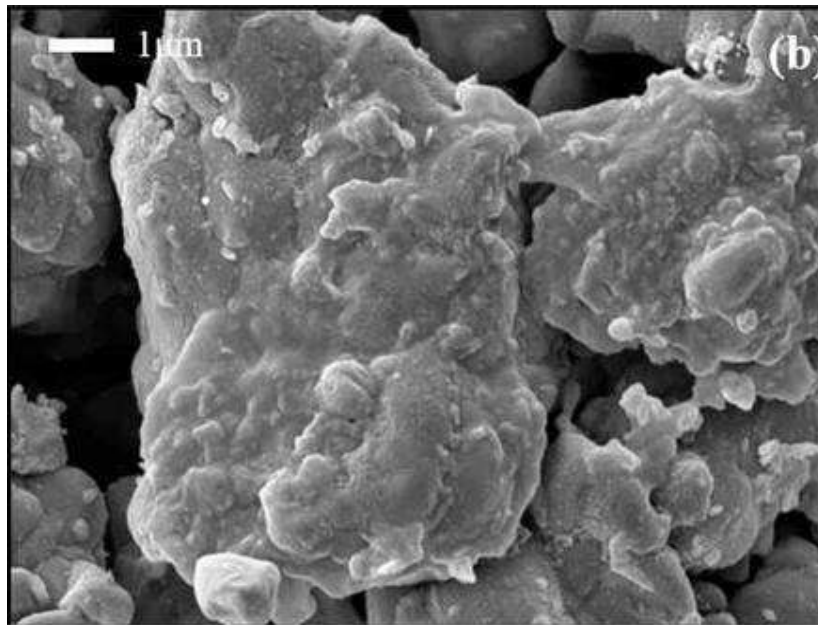
도면9



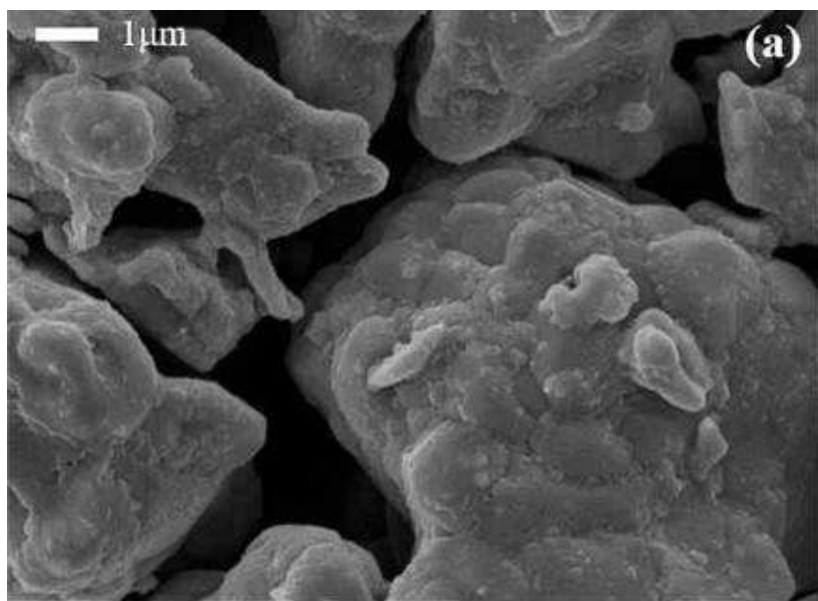
도면10



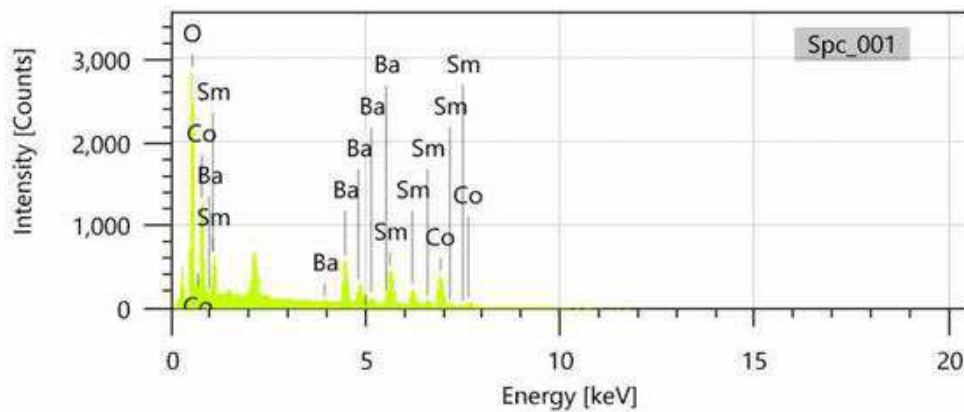
도면11



도면12



도면13



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

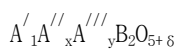
【보정세부항목】 청구항 8

【변경전】

제 1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 공기극은 하기 화학식 1을 만족하는 층상 페로브스카이트 산화물을 포함하는 것인, 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극의 제조 방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

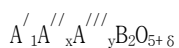
A' 은 란타늄 원소이며, A'' 과 A''' 은 서로 다른 알칼리토금속 원소이고, B는 전이금속 원소이며; $x+y$ 는 1로, x 는 $0.1 \leq x \leq 0.9$ 를 만족하는 실수이고, y 는 $0.1 \leq y \leq 0.9$ 를 만족하는 실수이며, δ 는 0 초과 0.5 이하의 값이다.)

【변경후】

제 1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 공기극은 하기 화학식 1을 만족하는 층상 페로브스카이트 산화물을 포함하는 것인, 나노구조체가 형성된 페로브스카이트 공기극의 제조 방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

A' 은 란타늄 원소이며, A'' 과 A''' 은 서로 다른 알칼리토금속 원소이고, B는 전이금속 원소이며; $x+y$ 는 1로, x 는 $0.1 \leq x \leq 0.9$ 를 만족하는 실수이고, y 는 $0.1 \leq y \leq 0.9$ 를 만족하는 실수이며, δ 는 0 초과 0.5 이하의 값이다.)