



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0023955
(43) 공개일자 2020년03월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/86 (2006.01) C25B 1/04 (2006.01)
C25B 11/04 (2006.01) H01M 12/06 (2006.01)
H01M 12/08 (2015.01) H01M 8/12 (2016.01)
H01M 8/124 (2016.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/8657 (2013.01)
C25B 1/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0100494

(22) 출원일자 2018년08월27일

심사청구일자 2018년08월27일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

숙명여자대학교산학협력단

서울특별시 용산구 청파로47길 100 (청파동2가, 숙명여자대학교)

(72) 발명자

김건태

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김선아

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

신지영

서울특별시 동대문구 약령시로 147, 5동 801호 (청량리동, 미주아파트)

(74) 대리인

전용준

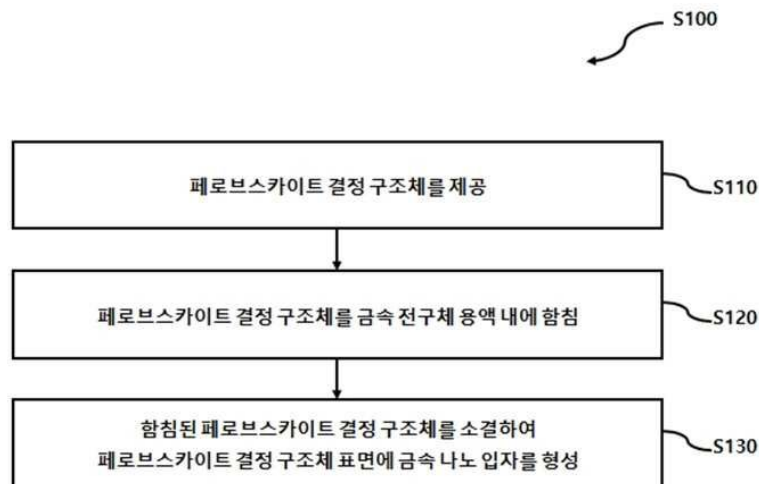
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 합침법을 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 셀

(57) 요약

본 발명은 높은 전기 전도도를 가지고, 활성이 높고, 안정성이 높은 전극 소재를 제공한다. 본 발명의 일실시에 따른 전극 소재는, 분말 형상의 페로브스카이트 결정 구조체; 및 상기 페로브스카이트 결정 구조체의 표면에 형성된 금속 나노 입자;를 포함하고, 상기 금속 나노 입자는 전체 무게에 대하여 5 wt% 내지 25 wt%의 범위의 무게 분율을 가진다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C25B 11/0478 (2013.01)
H01M 12/06 (2013.01)
H01M 12/08 (2019.01)
H01M 4/8663 (2013.01)
H01M 4/9016 (2013.01)
H01M 4/9033 (2013.01)
H01M 8/12 (2013.01)
H01M 2008/1293 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711059907
 부처명 과학기술정보통신부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 개인기초연구(미래부)
 연구과제명 친환경 에너지 변환을 위한 프로톤 전도성 고체산화물 연료전지 전극 소재의 개발 및 공정
 기 여 율 2/5
 주관기관 울산과학기술원
 연구기간 2017.11.01 ~ 2018.10.31

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 2/5
 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 합침법을 이용한 고성능/고신뢰성 고체산화물연료전지 나노구조 연료극 개발
 기 여 율 1/5
 주관기관 숙명여자대학교
 연구기간 2018.04.01 ~ 2019.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

분말 형상의 페로브스카이트 결정 구조체; 및

상기 페로브스카이트 결정 구조체의 표면에 형성된 금속 나노 입자;

를 포함하고,

상기 금속 나노 입자는 전체 무게에 대하여 5 wt% 내지 25 wt%의 범위의 무게 분율을 가지는, 전극 소재.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 금속 나노 입자는 전체 무게에 대하여 10 wt% 내지 20 wt%의 범위의 무게 분율을 가지는, 전극 소재.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 금속 나노 입자는 전체 무게에 대하여 15 wt% 내지 20 wt%의 범위의 무게 분율을 가지는, 전극 소재.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 페로브스카이트 결정 구조체는, 하기의 화학식 1의 화합물을 포함하는, 전극 소재.

<화학식 1>



상기 화학식 1에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타넘족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 화학식 1에서, 상기 R은 이트륨(Y), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 스칸듐(Sc), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 터븀(Tb), 에르븀(Er), 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 전극 소재.

청구항 6

청구항 4에 있어서,

상기 화학식 1에서, 상기 E는, 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 라듐(Ra) 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 전극 소재.

청구항 7

청구항 4에 있어서,

상기 화학식 1에서, 상기 T는, 망간(Mn), 코발트(Co), 철(Fe), 구리(Cu), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 티타늄(Ti), 니오븀(Nb) 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 전극 소재.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 페로브스카이트 결정 구조체는, 하기의 화학식 2의 화합물을 포함하는, 전극 소재.

<화학식 2>



상기 화학식 2에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E 및 E'는 알칼리토 금속족에서 선택된 서로 다른 원소들이고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 페로브스카이트 결정 구조체는, 하기의 화학식 3의 화합물을 포함하는, 전극 소재.

<화학식 3>



상기 화학식 3에서, 상기 R은 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 및 T'는 전이금속에서 선택된 서로 다른 원소들을 포함할 수 있고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 3의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 페로브스카이트 결정 구조체는, 하기의 화학식 4의 화합물을 포함하는, 전극 소재.

<화학식 4>



상기 화학식 4에서, 상기 R은 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 E 및 E'는 알칼리토 금속족에서 선택된 서로 다른 원소들이고, 상기 T 및 T'는 전이금속에서 선택된 서로 다른 원소들을 포함할 수 있고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 4의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 페로브스카이트 결정 구조체는, $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{NdSrCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{PrSrCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{SmSrCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{GdSrCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{PrBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{SmBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{GdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{NdBaMn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{PrBaMn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{SmBaMn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{GdBaMn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{PrBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{SmBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{5+\delta}$, 및 $\text{GdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{5+\delta}$ (여기에서 x는 0 초과 1 미만의 수이고, y는 0 초과 2 미만의 수임), 중 적어도 어느 하나를 포함하는, 전극 소재.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 페로브스카이트 결정 구조체는, 단일층 페로브스카이트 결정 구조 물질 또는 이중층 페로브스카이트 결정

구조 물질을 포함하는, 전극 소재.

청구항 13

분말 형상의 페로브스카이트 결정 구조체를 제공하는 단계;

상기 페로브스카이트 결정 구조체를 금속 전구체 용액 내에 함침하는 단계; 및

상기 함침된 페로브스카이트 결정 구조체를 소결하여 상기 페로브스카이트 결정 구조체 표면에 금속 나노 입자를 형성하는 단계;

를 포함하고,

상기 금속 나노 입자가 전체 무게에 대하여 5 wt% 내지 25 wt%의 범위의 무게 분율을 가지도록, 상기 함침하는 단계 및 상기 소결하여 금속 나노 입자를 형성하는 단계를 반복하여 수행하는, 전극 소재의 제조 방법.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 금속 전구체 용액은 금속 질화물을 포함하는, 전극 소재의 제조 방법.

청구항 15

청구항 14에 있어서,

상기 금속 질화물은 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 및 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 중 적어도 어느 하나를 포함하는, 전극 소재의 제조 방법.

청구항 16

청구항 13에 있어서,

상기 금속 전구체 용액은 알코올계 용액을 용매로서 포함하는, 전극 소재의 제조 방법.

청구항 17

청구항 13에 있어서,

상기 소결은 400℃ 내지 500℃ 범위의 온도에서 수행되는, 전극 소재의 제조 방법.

청구항 18

캐소드;

상기 캐소드를 마주보고 배치되는 애노드; 및

상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 배치되는 전해질을 포함하고,

상기 캐소드 및 상기 애노드 중 적어도 어느 하나는, 청구항 제1항의 전극 소재로 구성된, 금속공기전지.

청구항 19

캐소드;

상기 캐소드를 마주보고 배치되는 애노드; 및

상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 배치되는 전해질을 포함하고,

상기 캐소드 및 상기 애노드 중 적어도 어느 하나는, 청구항 제1항의 전극 소재로 구성된, 고체 산화물 연료전지.

청구항 20

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, 청구항 제1항의 전극 소재로 구성된, 고체 산화물 수전해 셀.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 기술적 사상은 전극 소재에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 함침법을 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) 한국공개특허 제10-2003-0084903호

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 소재는, 분말 형상의 페로브스카이트 결정 구조체; 및 상기 페로브스카이트 결정 구조체의 표면에 형성된 금속 나노 입자;를 포함하고, 상기 금속 나노 입자는 전체 무게에 대하여 5 wt% 내지 25 wt%의 범위의 무게 분율을 가질 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 금속 나노 입자는 전체 무게에 대하여 10 wt% 내지 20 wt%의 범위의 무게 분율을 가질 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 금속 나노 입자는 전체 무게에 대하여 15 wt% 내지 20 wt%의 범위의 무게 분율을 가질 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 페로브스카이트 결정 구조체는, 하기의 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0016] <화학식 1>
- [0017] $RETO_{5+\delta}$
- [0018] 상기 화학식 1에서, 상기 R은 희토류족 또는 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0019] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 화학식 1에서, 상기 R은 이트륨(Y), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 스칸듐(Sc), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유퀴뮴(Eu), 터븀(Tb), 에르븀(Er), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 화학식 1에서, 상기 E는, 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 라듐(Ra) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 화학식 1에서, 상기 T는, 망간(Mn), 코발트(Co), 철(Fe), 구리(Cu), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 티타늄(Ti), 니오븀(Nb) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 페로브스카이트 결정 구조체는, 하기의 화학식 2의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0023] <화학식 2>
- [0024] $REE'TO_{5+\delta}$
- [0025] 상기 화학식 2에서, 상기 R은 희토류족 또는 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E 및 E'는 알칼리토 금속족에서 선택된 서로 다른 원소들이고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0026] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 페로브스카이트 결정 구조체는, 하기의 화학식 3의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0027] <화학식 3>
- [0028] $RETT'O_{5+\delta}$
- [0029] 상기 화학식 3에서, 상기 R은 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 및 T'는 전이금속에서 선택된 서로 다른 원소들을 포함할 수 있고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 3의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0030] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 페로브스카이트 결정 구조체는, 하기의 화학식 4의 화합물을 포함할 수 있다.

- [0031] <화학식 4>
- [0032] REE'TT'O_{5+δ}
- [0033] 상기 화학식 4에서, 상기 R은 란타늄에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 E 및 E'는 알칼리토 금속족에서 선택된 서로 다른 원소들이고, 상기 T 및 T'는 전이금속에서 선택된 서로 다른 원소들을 포함할 수 있고, 0는 산소이고, 상기 δ는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 4의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0034] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 페로브스카이트 결정 구조체는, NdBaCo₂O_{5+δ}, PrBaCo₂O_{5+δ}, SmBaCo₂O_{5+δ}, GdBaCo₂O_{5+δ}, NdSrCo₂O_{5+δ}, PrSrCo₂O_{5+δ}, SmSrCo₂O_{5+δ}, GdSrCo₂O_{5+δ}, NdBa_{1-x}Sr_xCo₂O_{5+δ}, PrBa_{1-x}Sr_xCo₂O_{5+δ}, SmBa_{1-x}Sr_xCo₂O_{5+δ}, GdBa_{1-x}Sr_xCo₂O_{5+δ}, NdBaMn_{2-y}Co_yO_{5+δ}, PrBaMn_{2-y}Co_yO_{5+δ}, SmBaMn_{2-y}Co_yO_{5+δ}, GdBaMn_{2-y}Co_yO_{5+δ}, NdBa_{1-x}Sr_xMn_{2-y}Co_yO_{5+δ}, PrBa_{1-x}Sr_xMn_{2-y}Co_yO_{5+δ}, SmBa_{1-x}Sr_xMn_{2-y}Co_yO_{5+δ}, 및 GdBa_{1-x}Sr_xMn_{2-y}Co_yO_{5+δ} (여기에서 x는 0 초과 1 미만의 수이고, y는 0 초과 2 미만의 수임), 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0035] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 페로브스카이트 결정 구조체는, 단일층 페로브스카이트 결정 구조 물질 또는 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질을 포함할 수 있다.
- [0036] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재의 제조 방법은, 분말 형상의 페로브스카이트 결정 구조체를 제공하는 단계; 상기 페로브스카이트 결정 구조체를 금속 전구체 용액 내에 함침하는 단계; 및 상기 함침된 페로브스카이트 결정 구조체를 소결하여 상기 페로브스카이트 결정 구조체 표면에 금속 나노 입자를 형성하는 단계; 를 포함하고, 상기 금속 나노 입자가 전체 무게에 대하여 5 wt% 내지 25 wt%의 범위의 무게 분율을 가지도록, 상기 함침하는 단계 및 상기 소결하여 금속 나노 입자를 형성하는 단계를 반복하여 수행할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 금속 전구체 용액은 금속 질화물을 포함할 수 있다.
- [0038] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 금속 질화물은 Co(NO₃)₂·6H₂O, Nd(NO₃)₃·6H₂O, Ba(NO₃)₂, 및 Sr(NO₃)₂ 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0039] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 금속 전구체 용액은 알코올계 용액을 용매로서 포함할 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 소결은 400℃ 내지 500℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0041] 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 캐소드 및 상기 애노드 중 적어도 어느 하나는 상술한 전극 소재로 구성된다.
- [0042] 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 소재로 구성된다.
- [0043] 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 상술한 전극 소재로 구성된다.

발명의 효과

- [0044] 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재의 제조 방법은 함침법을 이용하여 전극 소재를 형성한다.
- [0045] 최근에, 하이브리드 촉매들은 산소 환원 반응 및 산소 발생 반응 모두를 위하여 경쟁력있는 가격과 효과적인 이중 기능 활성도를 가지는 전극촉매들을 구현하기 위한 중요한 과제이다. 하이브리드 촉매들의 경우에 있어서, 서로 다른 산화물들 사이의 계면에서 전기적 및 구조적 재구성을 통하여 상승 효과가 관찰되며, 이에 따라 산소 환원 반응 및 산소 발생 반응을 위한 개선된 촉매 활성도를 제공한다. 여기에서, 상승 효과에 대한 원인으로 고려되는 변형 및 리간드 효과를 달성하기 위하여 Co₃O₄가 증착된 Nd_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ} (NSC) 촉매가 설계되었다. 전구체 용액의 젖음성과 Co₃O₄의 농도를 제어한 유용한 함침 기술을 통하여 잘 설계된 이중 기능 하이브리드 촉

매($\text{Opt-NSC@Co}_3\text{O}_4$)가 준비된다.

[0046] 시스템적인 분석 및 재설계를 통하여, 합침 기술에 의하여 제조된 특유의 미세구조를 가지면서 산소 환원 반응 및 산소 발생 반응을 위한 개시 전위와 한계 전류 밀도가 상당히 개선된다. $\text{Opt-NSC@Co}_3\text{O}_4$ 는 하이브리드 리튬 공기 전지에 대하여 0.5 V의 충전 방전 전압 간격 차이를 가지고 60 시간 동안 우수한 전지 성능과 우수한 안정성을 가진다. 개선된 전기화학적 성능을 고려하면, 개선된 합침 기술에 의하여 제조된 하이브리드 촉매들은 환경적으로 유용한 에너지 관련 응용들에 대하여 유망한 물질들일 수 있다.

[0047] 상기 전극 소재는 금속공기전지, 고체 산화물 연료전지, 및 고체 산화물 수전해 셀 등의 캐소드 또는 애노드의 전극 소재로서 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 전극 소재는 캐소드 전극 또는 애노드 전극을 구성하는 전극 기재로 사용될 수 있고, 또한 귀금속 촉매를 대신하는 촉매체로 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0048] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 소재의 제조 방법을 도시하는 흐름도이다.

도 2은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 소재를 구성하는 페로브스카이트 결정 구조체를 도시하는 개략도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 소재를 구성하는 페로브스카이트 결정 구조체에서, 일부 원자가 치환된 경우를 도시하는 개략도이다.

도 4는 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재에 대하여 사용되는 용매에 따른 젖음성을 설명하는 도면이다.

도 5는 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재에 대한 산소 발생 반응을 나타내는 그래프이다.

도 6은 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재에 대한 산소 환원 반응을 나타내는 그래프이다.

도 7은 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재에 대한 주사투과전자현미경 사진들 및 모식도들이다.

도 8은 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재에 대한 Co_3O_4 의 농도에 따른 산소 발생 반응을 나타내는 그래프이다.

도 9는 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재에 대한 Co_3O_4 의 농도에 따른 산소 환원 반응을 나타내는 그래프이다.

도 10은 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재에 대한 Co_3O_4 의 농도에 따른 산소 환원 반응의 개시 전위를 나타내는 그래프이다.

도 11은 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재의 미세구조를 나타내는 사진들이다.

도 12는 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재로서 $\text{Opt-NSC@Co}_3\text{O}_4$ 에 대한 O 1s 의 X-선 광전자 분광 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

도 13은 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재로서 $\text{Opt-NSC@Co}_3\text{O}_4$ 에 대한 Co 2p X-선 광전자 분광 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

도 14는 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재로서 $\text{Opt-NSC@Co}_3\text{O}_4$ 에 대한 산소 발생 반응을 나타내는 그래프이다.

도 15는 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재로서 $\text{Opt-NSC@Co}_3\text{O}_4$ 에 대한 산소 환원 반응을 나타내는 그래프이다.

도 16은 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재로서 $\text{Opt-NSC@Co}_3\text{O}_4$ 을 이용하여 형성한 하이브리드 리튬 공기 전지의 방전 거동과 충전 거동을 나타내는 그래프이다.

도 17은 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재로서 $\text{Opt-NSC@Co}_3\text{O}_4$ 을 이용하여 형성한 하이브리드 리튬 공기 전지의 사이클 성능을 나타내는 그래프이다.

도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른, 전극 소재로 형성된 전극을 포함하는 금속공기전지를 설명하는

개략도이다.

도 19는 본 발명의 일실시예에 따른, 전극 소재로 형성된 전극을 포함하는 고체산화물 연료전지를 개략적으로 도시하는 도면이다.

도 20은 본 발명의 일실시예에 따른, 전극 소재로 형성된 전극을 포함하는 고체 산화물 수전해 셀을 개략적으로 도시하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0049] 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.
- [0050] 본 명세서에서, 전극 소재는 금속공기전지, 고체 산화물 연료전지, 및 고체 산화물 수전해 셀 등의 캐소드 또는 애노드에 사용되는 전극 소재를 지칭할 수 있다. 상기 전극 소재는 캐소드 전극 또는 애노드 전극의 전극 기재 및 상기 전극 기재에 첨가되는 촉매체를 포함할 수 있다.
- [0052] 에너지원이 화석 연료로부터 청정하고 지속가능한 에너지로 변화됨에 따라, 고에너지 밀도, 낮은 가격 및 지속적인 개선을 제공하는 재생가능한 에너지 장치들에 대한 요구가 증가되고 있다. 이러한 장치들의 제조에 대한 도전 과제들 중의 하나는 전기화학적 반응들을 통한 전기 에너지의 효율적인 생산과 저장을 구현하기 위하여, 산소 환원 반응과 산소 발생 반응에 대한 매우 활성화된 전극촉매들을 개발하는 것이다.
- [0053] 알칼리 용액 내에서 산소 환원 반응 및 산소 발생 반응을 효율적으로 제공하기 위하여, 즉, 백금, 이리듐 산화물, 및 루테튬 산화물 등과 같은 귀금속들이 우수한 전기화학적 활성도를 가지므로 전극촉매로서 일반적으로 사용된다. 그러나, 금속 공기 전지에서 실제로 응용되면, 높은 온도, 물질의 선택 제한, 이중 기능 촉매 활성도의 부족 및 안정성의 결핍 등과 같은 치명적인 한계가 있다. 대안으로서, 전이 금속 산화물들이 알칼리 용액들 내에서 유망한 전극촉매 활성도 및 동작 안정성을 가지므로 관심을 받고 있다. 특히, Co_3O_4 , $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (이하에서는 NSC 로 지칭함), $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$, 및 다른 페로브스카이트들 등과 같은 코발트를 함유하는 산화물들이 산소 환원 반응 및 산소 발생 반응에 대한 유망한 전극촉매들로서 제안되고 있다 [3,10-13]. 그러나, 이러한 전극촉매들은 이유는 그 성능이 산소 환원 반응 또는 산소 발생 반응에서 특정되는 다른 촉매들과 비교하기에 충분하지 않으므로, 우수한 이중 기능 촉매 활성도에 대한 초기 연구단계에 있다.
- [0054] 효과적인 이중 기능 활성도를 달성하기 위하여, 많은 연구자들이 두 가지 이상의 물질들로 구성된 하이브리드 촉매들을 발표하였다. 이러한 하이브리드 촉매는, 예를 들어, 그래핀 상에 성장한 Co_3O_4 나노 결정들, Co_3O_4 그래핀 조성, 구리 나노 입자를 포함한 꽃 모양의 Co_3O_4 미세구체들, 및 LaNiO_3 및 Pt/C 로 구성된 코어 코로나 구조 촉매 등이 있다. 이러한 하이브리드 촉매들(A@B)은 개선된 산소 환원 반응 활성도 및 산소 발생 반응 활성도를 가지는 것으로 알려져 있고, 각각의 단일체 촉매들(A, B) 및/또는 그들의 혼합물들(A+B)과 비교하여 "상승 효과"를 가진다.
- [0055] 이러한 상승 효과는 서로 다른 산화물들 사이의 계면에서 전기적 복원과 구조적 복원과 관련되며, 변형 효과 및 리간드 효과로서 제안되고 있다. 상기 변형 효과는 각각의 물질의 계면에서 일어나는 격자 변형에서 발생할 수 있다. 계면에서의 변형들, 즉 압축 변형 및 인장 변형은 전이 금속들의 d-오비탈의 전자수를 변화시키고, 이에 따라 산소의 흡착 강도를 포함한 촉매 특성들을 변화시킨다. 상기 리간드 효과는 인접한 두 개의 물질들 사이에서 전자 구성의 차이에 의하여 유도된 전자 전이에 의하여 발생할 수 있다. 상기 리간드 효과에 의한 전자 구조의 섭동은 전극촉매의 표면에서의 산소 종들과 금속 산화물들 사이의 결합력을 변화시킬 수 있다. 이와 같이 변화된 결합력은 산소 관련 반응들, 즉, 산소 환원 반응 및 산소 발생 반응을 위한 전극촉매의 촉매 활성도에 영향을 준다.
- [0056] 이러한 관점에서, 상승한 변형 효과와 리간드 효과를 함침 기술을 통하여 의도적으로 적용하여 촉매 활성도를

제어하는 새로운 시도를 고려할 수 있다. 함침은 개념적으로 유사성을 가지고, 산업적 응용이 용이하므로, 함침은 하이브리드 촉매들의 제조에 용이하게 적용될 수 있다. 예를 들어, 함침 시에 전구체 용액의 젖음성을 변화시킴에 의하여 표면 형상을 용이하게 변화시킬 수 있다. 또한, 이러한 표면 형상의 변화는 기판 상에 나노 크기의 입자들의 제조 및 전기화학적 촉매 거동의 최적화를 가능하게 한다. 여기에서, NSC 페로브스카이트 상에 Co_3O_4 의 함침은 효과적인 계면 전략 중 하나이다. 이러한 함침에 대하여, 젖음성 및 Co_3O_4 농도를 최적화함으로써 계면 효과를 최대화할 수 있다. 결과적으로, 새로운 계면 전략에 의하여 변경된 계면 효과는 최적화된 촉매($\text{Opt-NSC@Co}_3\text{O}_4$)가 매우 개선된 전기화학적 촉매 활성도를 가지게 할 수 있다.

- [0058] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 소재의 제조 방법(S100)을 도시하는 흐름도이다.
- [0059] 도 1을 참조하면, 전극 소재의 제조 방법(S100)은, 페로브스카이트 결정 구조체를 제공하는 단계(S110); 상기 페로브스카이트 결정 구조체를 금속 전구체 용액 내에 함침하는 단계(S120); 및 상기 함침된 페로브스카이트 결정 구조체를 소결하여 상기 페로브스카이트 결정 구조체 표면에 금속 나노 입자를 형성하는 단계(S130);를 포함한다. 또한, 전극 소재의 제조 방법(S100)은 상기 금속 나노 입자가 전체 무게에 대하여 5 wt% 내지 25 wt%의 범위의 무게 분율을 가지도록, 상기 함침하는 단계 및 상기 소결하여 금속 나노 입자를 형성하는 단계를 반복하여 수행할 수 있다.
- [0060] 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재는 분말 형상의 페로브스카이트 결정 구조체; 및 상기 페로브스카이트 결정 구조체의 표면에 형성된 금속 나노 입자;를 포함한다.
- [0061] 상기 금속 나노 입자는 전체 무게(상기 페로브스카이트 결정 구조체의 무게와 상기 금속 나노 입자의 무게의 합)에 대하여 5 wt% 내지 25 wt%의 범위의 무게 분율을 가질 수 있다. 또한, 상기 금속 나노 입자는 전체 무게에 대하여 10 wt% 내지 20 wt%의 범위의 무게 분율을 가질 수 있다. 상기 금속 나노 입자는 전체 무게에 대하여 15 wt% 내지 20 wt%의 범위의 무게 분율을 가질 수 있다.
- [0062] 상기 페로브스카이트 결정 구조체는 분말 형상을 가질 수 있다. 대안적으로, 상기 페로브스카이트 결정 구조체는 백본(backbone) 형상을 가질 수 있다. 상기 페로브스카이트 결정 구조체에 대하여는 하기에 상세하게 설명하기로 한다.
- [0063] 상기 금속 전구체 용액은 금속 질화물을 포함할 수 있다. 상기 금속 질화물 용액은, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 및 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 금속 전구체 용액은 알코올계 용액을 용매로서 포함할 수 있고, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 전구체 용액은 에탄올에 코발트 질화물($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)이 용해되어 형성될 수 있다.
- [0064] 상기 함침된 페로브스카이트 결정 구조체를 소결하는 경우에, 소결 온도는, 예를 들어 400℃ 내지 500℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있고, 소결 시간은 1 분 내지 24 시간의 범위일 수 있다.
- [0065] 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재의 제조 방법은 상기 페로브스카이트 결정 구조체의 소결 공정과 상기 금속 나노 입자의 소결 공정이 분리되어 있어, 각각의 입자 크기를 별도로 조절할 수 있는 장점이 있다.
- [0067] 상기 전극 소재는 페로브스카이트 결정 구조 물질을 포함하는 우수한 전도성을 가지는 산화물 물질로서, 단일층 페로브스카이트 결정 구조체 또는 이중층 페로브스카이트 결정 구조체를 포함할 수 있다. 이하에서는, 페로브스카이트 결정 구조체에 대하여 설명하기로 한다.
- [0068] 도 2은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 소재를 구성하는 페로브스카이트 결정 구조체를 도시하는 개략도이다.
- [0069] 도 2를 참조하면, 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질이 도시되어 있다. 페로브스카이트 결정 구조 물질은 크게 단일 페로브스카이트 결정 구조 물질과 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질로 구분될 수 있다.
- [0070] 단일 페로브스카이트(single perovskite) 결정 구조 물질은 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.

[0071] 예를 들어, 수소 분위기에서 환원을 시키면, 단일 페로브스카이트 구조체는 이중층 페로브스카이트 구조체로 변화하게 된다. 이런 이중층 페로브스카이트 구조체가 되면 산소 이온의 움직임이 빨라지고 열적 및 화학적 안정성이 향상될 수 있다.

[0072] 도 2에 도시된 바와 같이 이중층 페로브스카이트 결정 구조는, A-자리(site)에 두 원소 이상이 규칙적으로 배열된 결정 격자 구조로서, $AA'B'O_{5+\delta}$ 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.

[0073] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 소재를 구성하는 페로브스카이트 결정 구조체에서, 일부 원자가 치환된 경우를 도시하는 개략도이다.

[0074] 도 3을 참조하면, 이중층 페로브스카이트 구조는 A-자리(site)에 두 원소 이상이 규칙적으로 배열된 결정 격자 구조로서, 예를 들어 $AA'B_2O_{5+\delta}$ 의 화학식을 가질 수 있다. 구체적으로, 이중층 페로브스카이트 구조를 가지는 란타늄 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 프라세오디뮴(Pr) 등을 포함하는 란타늄일 수 있고, 상기 A'는 바륨(Ba)일 수 있다. 또한, 상기 망간은 다른 전이 금속, 예를 들어 코발트로 치환될 수 있다. 이러한 치환이 발생하는 경우에는, 상기 이중층 페로브스카이트 구조는 $AA'B_{2-x}B'_xO_{5+\delta}$ 의 화학식을 가질 수 있다.

[0075] 수소 분위기에서 환원을 시키면 단일 페로브스카이트 결정 구조 물질에서 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질로 변화하게 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.

[0076] 본 발명의 일 구현예에 따른, 전극을 구성하는 페로브스카이트 결정 구조 물질은 하기의 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다.

[0077] <화학식 1>

[0078] $RETO_{5+\delta}$

[0079] 상기 화학식 1에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다. 상기 δ 는 하기의 이중층 페로브스카이트 구조에서의 침입형 산소(interstitial oxygen)를 나타내고 구체적인 결정 구조에 따라 상기 δ 의 값이 정해질 수 있다.

[0080] 상기 화학식 1에서, 상기 R은, 예를 들어 란타늄 원소를 포함할 수 있고, 예를 들어 이트륨(Y), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 스칸듐(Sc), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 터븀(Tb), 에르븀(Er), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0081] 상기 화학식 1에서, 상기 E는, 예를 들어 알칼리토 금속을 포함할 수 있고, 예를 들어, 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 라듐(Ra) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0082] 상기 화학식 1에서, 상기 T는, 예를 들어 전이 금속을 포함할 수 있고, 예를 들어 망간(Mn), 코발트(Co), 철(Fe), 구리(Cu), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 티타늄(Ti), 니오븀(Nb) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0083] 또한, 화학식 1의 화합물은 상기 R에 따라 다양한 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 화학식 1의 화합물은 $NdBaCo_2O_{5+\delta}$, $PrBaCo_2O_{5+\delta}$, $SmBaCo_2O_{5+\delta}$, $GdBaCo_2O_{5+\delta}$, $NdSrCo_2O_{5+\delta}$, $PrSrCo_2O_{5+\delta}$, $SmSrCo_2O_{5+\delta}$, 또는

GdSrCo₂O_{5+δ}로 표시되는 화합물일 수 있다. 또한, 상기 화합물이 바륨(Ba)이나 스트론튬(Sr)을 대신하여 다른 알칼리토 금속을 포함하거나, 코발트(Co)를 대신하여 다른 전이금속을 포함하는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.

- [0084] 상기 화학식 1의 화합물은 단일층 페로브스카이트 결정 구조 또는 이중층 페로브스카이트 결정 구조를 가질 수 있다.
- [0085] 본 발명의 일 구현예에 따른, 전극을 구성하는 페로브스카이트 결정 구조 물질은 하기의 화학식 2의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0086] <화학식 2>
- [0087] REE'TO_{5+δ}
- [0088] 상기 화학식 2에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E 및 E'는 알칼리토 금속족에서 선택된 서로 다른 원소들이고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, O는 산소이고, 상기 δ는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0089] 상기 화학식 2에서, 상기 E'는 E를 치환하는 물질이거나, 또는 도핑되는 도판트 물질일 수 있다. 예를 들어, 상기 화학식 2의 화합물은, 예를 들어 상기 E가 바륨(Ba)이고, 상기 E'가 스트론튬(Sr) 또는 칼슘(Ca)이고, 상기 T가 코발트(Co)일 수 있다. 이러한 경우, 스트론튬(Sr) 또는 칼슘(Ca)은 바륨(Ba)을 치환하는 물질로 기능하거나, 또는 추가적으로 도핑되는 도판트로 기능할 수 있다.
- [0090] 또한, 화학식 2의 화합물은, 예를 들어 RE_{1-x}E'_xTO_{5+δ}을 포함할 수 있고, 예를 들어 RBa_{1-x}Sr_xCo₂O_{5+δ}와 같은 화합물을 포함할 수 있고, 여기에서 상기 x는 0 초과 1 미만의 수이다. 또한, 화학식 2의 화합물은, 예를 들어 RBa_{0.25}Sr_{0.75}Co₂O_{5+δ}와 같은 화합물을 포함할 수 있다. 또한, 화학식 2의 화합물은, 상기 R에 따라 다양한 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 화학식 2의 화합물은, NdBa_{1-x}Sr_xCo₂O_{5+δ}, PrBa_{1-x}Sr_xCo₂O_{5+δ}, SmBa_{1-x}Sr_xCo₂O_{5+δ}, GdBa_{1-x}Sr_xCo₂O_{5+δ}로 표시되는 화합물을 포함할 수 있고, 예를 들어 NdBa_{0.25}Sr_{0.75}Co₂O_{5+δ}, PrBa_{0.25}Sr_{0.75}Co₂O_{5+δ}, SmBa_{0.25}Sr_{0.75}Co₂O_{5+δ}, 또는 GdBa_{0.25}Sr_{0.75}Co₂O_{5+δ}로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 또한, 상기 화합물이 바륨(Ba)이나 스트론튬(Sr)을 대신하여 다른 알칼리토 금속을 포함하거나, 코발트(Co)를 대신하여 다른 전이금속을 포함하는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.
- [0091] 본 발명의 일 구현예에 따른, 전극을 구성하는 페로브스카이트 결정 구조 물질은 하기의 화학식 3의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0092] <화학식 3>
- [0093] RETT'O_{5+δ}
- [0094] 상기 화학식 3에서, 상기 R은 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 및 T'는 전이금속에서 선택된 서로 다른 원소들을 포함할 수 있고, O는 산소이고, 상기 δ는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 3의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0095] 상기 화학식 3에서, 상기 T 및 T'는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 망간(Mn), 코발트(Co), 철(Fe), 구리(Cu), 니켈(Ni), 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 T'는, 상기 화학식 3의 화합물에서, 상기 T의 위치를 차지하도록 상기 T를 치환하는 원소일 수 있다.
- [0096] 또한, 화학식 3의 화합물은, 예를 들어 RET_{2-y}T'_yO_{5+δ}을 포함할 수 있고, 여기에서 상기 y는 0 초과 2 미만의 수이다. 또한, 화학식 3의 화합물은, 상기 R에 따라 다양한 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 화학식 3의 화합물은, NdBaMn_{2-y}Co_yO_{5+δ}, PrBaMn_{2-y}Co_yO_{5+δ}, SmBaMn_{2-y}Co_yO_{5+δ}, 또는 GdBaMn_{2-y}Co_yO_{5+δ}로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 또한, 상기 화합물이 바륨(Ba)이나 스트론튬(Sr)을 대신하여 다른 알칼리토 금속을 포함하거나, 코발트(Co)를 대신하여 다른 전이금속을 포함하는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.
- [0097] 본 발명의 일 구현예에 따른, 전극을 구성하는 페로브스카이트 결정 구조 물질은 하기의 화학식 4의 화합물을

포함할 수 있다.

[0098] <화학식 4>

[0099] $\text{REE}'\text{TT}'\text{O}_{5+\delta}$

[0100] 상기 화학식 4에서, 상기 R은 란타늄에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 E 및 E'는 알칼리토 금속족에서 선택된 서로 다른 원소들이고, 상기 T 및 T'는 전이금속에서 선택된 서로 다른 원소들을 포함할 수 있고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 4의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0101] 상기 화학식 4에서, 상기 E'는 E를 치환하는 물질이거나, 또는 도핑되는 도판트 물질일 수 있다. 예를 들어, 상기 화학식 4의 화합물은, 예를 들어 상기 E가 바륨(Ba)이고, 상기 E'가 스트론튬(Sr) 또는 칼슘(Ca)이고, 상기 T가 코발트(Co)일 수 있다. 이러한 경우, 스트론튬(Sr) 또는 칼슘(Ca)은 바륨(Ba)을 치환하는 물질로 기능하거나, 또는 추가적으로 도핑되는 도판트로 기능할 수 있다.

[0102] 상기 화학식 4에서, 상기 T 및 T'는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 망간(Mn), 코발트(Co), 철(Fe), 구리(Cu), 니켈(Ni), 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 T'는, 상기 화학식 4의 화합물에서, 상기 T의 위치를 차지하도록 상기 T를 치환하는 원소일 수 있다.

[0103] 또한, 화학식 4의 화합물은, 예를 들어 $\text{RE}_{1-x}\text{E}'_x\text{T}_{2-y}\text{T}'_y\text{O}_{5+\delta}$ 을 포함할 수 있고, 여기에서 상기 x는 0 초과 1 미만의 수이고, 상기 y는 0 초과 2 미만의 수이다. 또한, 화학식 4의 화합물은, 상기 R에 따라 다양한 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 화학식 4의 화합물은, $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{PrBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{SmBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{5+\delta}$, 또는 $\text{GdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{5+\delta}$ 로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 또한, 상기 화합물이 바륨(Ba)이나 스트론튬(Sr)을 대신하여 다른 알칼리토 금속을 포함하거나, 코발트(Co)를 대신하여 다른 전이금속을 포함하는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.

[0104] 본 발명의 일 구현예에 따른, 전극을 구성하는 페로브스카이트 결정 구조 물질은 단일층 페로브스카이트 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어 상기 페로브스카이트 결정 구조 물질은 하기의 화학식 5의 화합물을 포함할 수 있다.

[0105] <화학식 5>

[0106] $\text{RTO}_{3-\delta}$

[0107] 상기 화학식 5에서, 상기 R은 란타늄에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 서로 다른 원소들을 포함할 수 있고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 5의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0108] 본 발명의 일 구현예에 따른, 전극을 구성하는 페로브스카이트 결정 구조 물질은 단일층 페로브스카이트 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어 상기 페로브스카이트 결정 구조 물질은 하기의 화학식 6의 화합물을 포함할 수 있다.

[0109] <화학식 6>

[0110] $\text{R}_x\text{E}_{1-x}\text{T}_y\text{O}_{3-\delta}$

[0111] 상기 R은 란타늄에서 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, 상기 x는 0 초과 1.0 미만의 수이고, 상기 y는 0 초과 2.0 이하의 수이고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 6의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0113] 이하에서는, 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재를 이용한 전극의 제조 방법을 설명하기로 한다.

[0114] 상기 전극의 제조 방법은 먼저 상술한 페로브스카이트 결정 구조체를 형성한다. 상기 페로브스카이트 결정 구조체를 형성하는 방법은, 상기 화학식 1 내지 상기 화학식 6 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.

- [0115] 상기 금속 전구체는 상기 화학식의 화합물을 얻을 수 있는 화학양론적 비율로 혼합한다. 금속 전구체의 예는 상기 화학식의 상기 전극을 구성하는 각 성분의 질화물, 산화물, 할로겐화물 등을 사용할 수 있지만 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금속 전구체는 Pr, Ba, Mn, Co, Ni 등의 적어도 하나를 포함하는 질화물, 산화물, 할로겐화물 등일 수 있다.
- [0116] 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.
- [0117] 상기 금속 전구체를 상기 용매와 혼합하는 단계는, 약 100℃ 내지 약 200℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있고, 각 성분이 충분히 혼합될 수 있도록 교반 하에 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 상술하지 않는다.
- [0118] 상기 혼합 과정을 거친 후, 자발 연소 과정에 의해 초미세 고형물을 얻을 수 있다. 이어서, 약 400℃ 내지 약 950℃의 온도 범위로 약 1 시간 내지 약 5 시간 범위 동안, 예를 들어 약 600℃에서 약 4시간 동안 상기 초미세 고형물을 열 처리(하소, 소결)할 수 있다. 이에 따라 페로브스카이트 결정 구조체가 형성된다.
- [0119] 이어서, 도 1을 참조하여 상술한 바와 같이 함침법과 소결 공정을 통하여 상기 페로브스카이트 결정 구조체 표면에 금속 나노 입자를 형성된 전극 소재를 형성한다.
- [0120] 필요한 경우 상기 전극 소재를 제 2의 열 처리(하소, 소결)를 할 수도 있다. 이 제 2 열처리 공정은 공기 중에서 소성하는 공정으로서 약 950℃ 내지 약 1500℃ 범위의 온도에서 약 1 시간 내지 약 24 시간 범위 동안, 예를 들어 약 950℃ 내지 약 1500℃ 범위의 온도에서 약 12 시간 동안 수행하여 분말상의 결과물을 얻게 된다.
- [0121] 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℃ 내지 약 1500℃ 범위의 온도로 약 12 시간 내지 약 24 시간 범위 동안, 예를 들어 약 950 내지 약 1500℃ 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.
- [0122] 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 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 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.
- [0124] 실험예
- [0125] 물질 합성
- [0126] $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.9%), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich, 99+%), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98+%), 구연산(citric acid), 및 에틸렌 글리콜(ethylene glycol)을 화학양론 적인 양으로 탈이온수에 용해하고, 연속적으로 가열하면서 교반하였다. 점착성 레진이 형성된 후에, 혼합물은 약 250℃로 가열되었다. 결과물들은 600℃에서 4 시간 동안 미리 하소되었고, 이어서 1000℃에서 4 시간 동안 공기 중에서 어닐링되었다. 이어서, 슈퍼 밀링(Supermill PM 100, Retsch)을 이용하여 미세 분말을 얻었다. 탈이온수에 적절한 양의 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 용해하여 수용성 전구체 용액을 준비하였고, 로딩양이 10%가 되기까지 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (NSC) 분말을 함침하였다. 개선된 함침 기술을 위하여, 탈이온수 및 에탄올에 각각 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 적절한 양으로 용해하여 두 종류의 전구체 용액을 준비하였다. NSC 분말에 각각 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%, 20 wt%, 및 25 wt%의 로딩양에 도달할 때

까지 질화물 염들을 함침하여, NSC 촉매에 증착된 Co_3O_4 나노 입자들을 제조하였다. 상기 로딩량을 나타내는 wt%는 하기의 식 1에 의하여 계산되었다.

<식 1>

$$\text{wt}\% = \frac{W_{\text{NSC@Co}_3\text{O}_4} - W_{\text{NSC}}}{W_{\text{NSC}}} \times 100$$

여기에서, W_{NSC} 는 함침 전의 NSC의 무게이고, $W_{\text{NSC@Co}_3\text{O}_4}$ 는 열처리 후의 NSC@ Co_3O_4 의 무게이다. 다양한 화학 조성을 가지는 샘플들에 대한 약어가 표 1에 정리되어 있다.

표 1

화학조성	약어
$\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$	NSC
Co_3O_4 증착된 NSC (수용액 사용함)	W-NSC@ Co_3O_4
Co_3O_4 증착된 NSC (에탄올 용액 사용함)	E-NSC@ Co_3O_4
최적의 Co_3O_4 증착된 NSC	Opt-NSC@ Co_3O_4
NSC 와 Co_3O_4 의 혼합물	NSC+ Co_3O_4

참고로, 본 발명의 실험예에서는 단일층 페로브스카이트 물질(ABO_{3-d} 형)을 결정구조체로 사용하였으나, 이는 예시적이며 이중층 페로브스카이트 물질(ABO_{5+d} 형)을 사용하는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.

특성 분석

구조 분석을 위하여, $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$ 범위에서 X선 회절 패턴(Bruker D8 Advance)을 수행하였다. 주사전자현미경(Nova SEM)을 이용하여 NSC 및 Co_3O_4 증착된 NSC의 미세구조들을 분석하였다. 고해상도 투과전자현미경(JEOL, JEM-2100F)을 이용하여 투과전자현미경 사진들을 얻었다. 미리 준비한 샘플들의 표면적은 비표면적 측정기(Belsorp-mini)를 이용하여 BET 등온선으로부터 산출하였다. X-선 광전자 분광 스펙트럼은 단색광의 Al K α (자외선 He1, He2) X-선 광원을 이용하여 ESCALAB 250XI (Thermo Fisher Scientific)으로 얻었다. 샘플들의 산소 함량들이 요오드법 적정에 의하여 결정되었다. 약 0.03 g 샘플이 질소 분위기 하에서 1.5 g KI 를 포함하는 4 mL HCl 내에 용해되었다. 이어서, 용액은 티오황산나트륨(sodium thiosulfate)에 의하여 적정되었다.

회전 고리 원판 전극

0.45 mL 에탄올, 0.45 mL 이소프로필 알코올, 및 0.1 mL 5 wt% 나피온(Nafion) 용액(Aldrich, 274704)에 촉매로서 Co_3O_4 함침된 NSC를 분산시켰다. 잘 분산된 5 μL 촉매 잉크를 미리 연마된 유리 탄소 원판 전극(원판 면적은 0.1256 cm^2 임) 상에 도포하였다. 전기화학적 실험을 RRDE-3A 회전 원판 전극 시스템을 가지고 컴퓨터 제어된 전위측정기(potentiostat) (Biologic VMP3)를 이용하여 수행하였다. 백금 배선은 대향 전극으로 사용되었고, Hg/HgO (1 M NaOH 충전됨) 전극은 기준 전극으로 사용되었다. 전해질로 0.1 M KOH 의 수용액을 사용하였고, 산소가 포화되었다. 원판 전극으로부터 생성된 과산화물의 양을 측정하기 위하여 +0.4 V 를 고리 전극에 인가하였다. 전위 수치들은 Hg/HgO + 0.89 V = RHE 에 의한 Hg/HgO에 대한 것으로부터 RHE 에 대한 것으로 변환하였다. 수정을 위하여, Hg/HgO 사이의 전위 차이 및 RHE 가 전지 내에서 측정되었다. 기준 전극으로서 Hg/HgO 으로 0.1 M KOH의 H_2 포화된 수용성 전해질에서 백금 배선들을 작용 전극 및 대향 전극을 사용하였다. 개방 회로 전위는 1 mV s^{-1} 의 CV 로부터 Hg/HgO에 대한 -0.89 V로 측정되었다.

하기의 식 2 및 식 3을 이용하여 이전된 전자 수(n) 및 과산화물 생성양(%)을 산출하였다.

[0138] <식 2>

$$n = 4 \times \frac{I_d}{I_d + I_r / N}$$

[0139]

[0140] <식 3>

$$\% \text{HO}_2^- = 200 \times \frac{I_r / N}{I_d + I_r / N}$$

[0141]

[0142] 여기에서, I_d 는 원판 전류, I_r 는 고리 전류, 및 N 은 Pt 고리의 전류 수집 효율이다. N 은 $\text{K}_3\text{Fe}[\text{CN}]_6$ 의 환원으로부터 실험적으로 0.41 로 결정되었다.

[0143] 하이브리드 리튬 공기 전지의 제조

[0144] 두께 0.2 mm 의 리튬 호일을 혼조(Honjo) 금속에서 준비하였다. 애노드로 사용하기 위하여 직경 1 cm 의 원판으로 절단하였다. 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르(tetraethylene glycol dimethyl ether, TEGDME) (Sigma-Aldrich Co.) 내의 1 m 리튬 헥사플루오로인산칼륨(lithium hexafluorophosphate, LiPF_6) (Sigma-Aldrich Co.)을 유기 액상 전해질로서 사용하였다. 순수한 물 내에 0.1 m 리튬 수산화물(LiOH) (Sigma-Aldrich Co.)을 수용성 액상 전해질로서 사용하였다. 애노드 및 캐소드는 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$ (0.15 mm 두께, OHARA Inc., Japan) 고체 리튬 이온 전도성 세라믹 유리에 의하여 분리시켰다. 미리 준비된 촉매들, 탄소 (무게 비율로 촉매:탄소는 4:1 임), 및 폴리(비닐리덴 플루라이드-코-헥사플로로프로펜 (poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene), PVdF-HFP) 결합체(Sigma-Aldrich Co.)로 구성된 촉매 잉크를 기체 확산층 (Toray TGP-H-090) 상에 스프레이하여 공기 전극들을 준비하였다. 촉매 로딩 밀도는 1 mg cm^{-2} (공기 전극 면적은 0.78 cm^2 임)이었고, 공기 전극에서의 결합체 함량은 20 wt% 이었다. 따라서, 전류 밀도는 촉매의 로딩 밀도($0.8 \pm 0.01 \text{ mg cm}^{-2}$)를 이용하여 용이하게 정규화할 수 있다.

[0146] 분석 결과

[0147] 전구체 용액의 젖음성 제어

[0148] 도 4는 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재에 대하여 사용되는 용매에 따른 젖음성을 설명하는 도면이다.

[0149] 도 4를 참조하면, 함침에 의하여 수용액을 이용한 경우인 W-NSC@ Co_3O_4 및 에탄올 용액을 이용한 경우인 E-NSC@ Co_3O_4 에 대한 접촉각 도면들과 주사전자현미경 사진들이 나타나 있다. 젖음성은 형상의 중요한 요소들 중의 하나이고, 다른 젖음성 전구체 용매들을 적용함에 의하여 함침 기술을 용이하게 수정할 수 있다. 이러한 관점에서, NSC, W-NSC@ Co_3O_4 및 E-NSC@ Co_3O_4 의 샘플들을 용액의 다른 젖음성을 갖도록 준비하였다. 연마된 NSC 펠렛 상에 3 μL 방울의 전구체 용액을 위치시켜, 접촉각을 측정하여 젖음성을 확인하였다. 수용액의 접촉각은 52.7도로서 15.8도의 에탄올 용액의 접촉각에 비하여 크며, 따라서 수용성 전구체 용액은 젖음성이 낮다. 10 wt%의 Co_3O_4 의 함침을 통하여 W-NSC@ Co_3O_4 및 E-NSC@ Co_3O_4 을 준비하였다. NSC, W-NSC@ Co_3O_4 , 및 E-NSC@ Co_3O_4 의 주사전자현미경 사진들은 촉매의 형상 변화를 나타내고, 이러한 형상 변화들은 전구체 용액들의 젖음성에 의존함을 알 수 있다. 구체적으로, 함침되기 전의 NSC 입자들은 매끈한 표면을 가지지만, W-NSC@ Co_3O_4 및 E-NSC@ Co_3O_4 는 NSC 상에 코발트 산화물 나노 입자들이 형성되어 다양한 수준의 거친 표면을 가진다. W-NSC@ Co_3O_4 는 상기 NSC의 표면 상에 다양한 분포로서 증착된 불규칙한 Co_3O_4 입자들을 나타낸다. 이와 유사하게, E-NSC@ Co_3O_4 는 NSC 표면 전체에 균일하게 증착된 규칙적으로 작은 Co_3O_4 입자들을 나타낸다. 또한 이러한 다른 형상들은 다른 표면적 값을 나타낸다.

[0150] 표 2는 BET(Braunauer-Emmett-Teller) 등온선에 의하여 정량화한 샘플들의 표면적을 나타내는 표이다. NSC의 표면적 값은 $5.36 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, W-NSC@ Co_3O_4 의 표면적 값은 $17.26 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, E-NSC@ Co_3O_4 의 표면적 값은 $6.23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

이다.

표 2

샘플	표면적 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
NSC	5.36
W-NSC@Co ₃ O ₄	17.26
E-NSC@Co ₃ O ₄	6.23

산소 발생 반응 활성화도 및 산소 환원 반응 활성화도를 결정하기 위하여, 회전 고리 원판 전극(RRDE) 실험을 모든 샘플들에 수행하였다. 상기 실험은 O₂-충전된 0.1 M KOH에서 1600 rpm의 회전과 0.01 V s⁻¹의 스캔 속도로 수행하였다. 산소 발생 반응의 분극 곡선들에서는, 개방 회로 조건에서 전기화학적 임피던스 분광학으로 측정하여 iR 손실에 대하여 전압을 보정하였다.

도 5는 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재에 대한 산소 발생 반응을 나타내는 그래프이다.

도 6은 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재에 대한 산소 환원 반응을 나타내는 그래프이다.

도 5 및 도 6을 참조하면, 산소 발생 반응 및 산소 환원 반응에 대한 한계 전류 밀도들은 함침과 더 높은 전구체 용액의 젖음성으로 개선되었다. 즉, NSC < W-NSC@Co₃O₄ < E-NSC@Co₃O₄으로 나타났다. 흥미롭게도, 상술한 BET 결과에 따르면 W-NSC@Co₃O₄이 가장 높은 표면적을 가지지만, E-NSC@Co₃O₄는 가장 좋은 촉매 활성도를 나타낸다. 일반적으로, 촉매의 표면적은 촉매 활성화도에서 주요한 요소로 알려져 있으며, 그 이유는 산소 환원 반응 및 산소 발생 반응을 위한 반응 위치로서 고려되기 때문이다. 그러나, 회전 고리 원판 전극의 결과로서 흥미로운 점은 Co₃O₄ 입자 층의 형상이 NSC@Co₃O₄ 시스템에서 중요하게 고려될 수 있는 것이다.

도 7은 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재에 대한 주사투과전자현미경 사진들 및 모식도들이다.

도 7에서, (a)와 (d)는 NSC의 경우이고, (b)와 (e)는 W-NSC@Co₃O₄의 경우이고, (c)와 (f)는 E-NSC@Co₃O₄의 경우이다.

도 7을 참조하면, 촉매 활성화도에 대한 형상 효과는 주사투과전자현미경(STEM) 사진들에 의하여 더 이해될 수 있다. 상기 NSC는 매끈한 표면을 가지고 있다. 상기 NSC 상에 동일한 양의 Co₃O₄이 함침된 후에, E-NSC@Co₃O₄의 Co₃O₄ 층의 두께와 비교하여 W-NSC@Co₃O₄의 Co₃O₄ 층의 두께가 약 126 nm로서 더 크다. 개략적인 도면을 참조하면, W-NSC@Co₃O₄는 NSC 표면을 따라서 위치한 축적된 입자들로 구성된 두꺼운 Co₃O₄ 층을 포함한다. 반면, E-NSC@Co₃O₄는 균일하게 분포된 입자를 가지는 얇은 Co₃O₄ 층을 포함한다.

상술한 바와 같이, 변형 효과 및 리간드 효과와 같은 계면 효과가 인접한 두 개의 물질들 사이의 계면에 나타나고, 산소 발생 반응 및 산소 환원 반응의 촉매 활성화도의 상승을 나타낸다. 또한, 계면 효과는 계면에서 표면으로의 거리에 반비례하고, 계면으로부터 일정한 거리 내에서 유효하다. 이러한 관점에서, 그래프는 도시된 x 위치에 기초하여 표면에서의 계면 효과에 의한 촉매 활성도를 나타낸다. NSC의 경우에 있어서, 계면 효과는 계면이 없으면 나타나지 않는다. 따라서, NSC는 샘플들에서 가장 낮은 촉매 활성도를 가진다. W-NSC@Co₃O₄의 경우에 있어서, 축적된 입자들은 높은 표면적을 제공할 수 있고, 상응하는 두꺼운 층은 표면의 계면 효과를 약하게 한다. 반면에, E-NSC@Co₃O₄의 얇고 균일하게 분포한 Co₃O₄ 입자들은 계면 효과의 충분한 장점을 가지며, 그 이유는 Co₃O₄ 층의 표면은 효과적인 거리 내에 위치한다. 즉, 계면 효과를 최대화하는 형상은 높은 촉매 활성도를 달성하기에 잇점이 있다.

Co₃O₄ 층 두께의 최적화

최적의 형상을 구현하기 위하여, 에탄올계 전구체 용액이 사용될 수 있으며, 그 이유는 W-NSC@Co₃O₄ 내의 Co₃O₄ 층의 두께가 함침된 Co₃O₄의 농도에 의하여 용이하게 제어될 수 있다.

- [0162] 도 8은 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재에 대한 Co_3O_4 의 농도에 따른 산소 발생 반응을 나타내는 그래프이다.
- [0163] 도 9는 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재에 대한 Co_3O_4 의 농도에 따른 산소 환원 반응을 나타내는 그래프이다.
- [0164] 도 8 및 도 9는 O_2 -충전된 0.1 M KOH에서 1600 rpm의 회전과 0.01 V s^{-1} 의 스캔 속도로 수행하여 얻었다.
- [0165] 도 8을 참조하면, 산소 발생 반응의 분극 곡선들에서, Co_3O_4 의 농도가 더 높을수록 동일한 전류 밀도에서 더 작은 과전압을 나타낸다. 이와 반대로, 도 9를 참조하면, 산소 환원 반응의 한계 전류 밀도는 20 wt% Co_3O_4 까지 증가되며, 25 wt% Co_3O_4 에서 급격하게 감소되기 시작한다. 산소 환원 반응의 개시 전위는 한계 전류 밀도가 Co_3O_4 의 로딩 양에 의존하는 경향을 보여준다.
- [0166] 도 10은 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재에 대한 Co_3O_4 의 농도에 따른 산소 환원 반응의 개시 전위를 나타내는 그래프이다.
- [0167] 도 10을 참조하면, -0.2 mA cm^{-2} 의 전류 밀도에서 산소 환원 반응의 개시 전위들이 Co_3O_4 로딩 양의 함수로서 비교되고, Co_3O_4 농도로서 나타나 있다. 도 10은 Co_3O_4 층 두께와 계면 효과의 효과적인 영역 사이의 관계를 개략적으로 나타내고 있다. 개시 전위는 15 wt% 및 20 wt% Co_3O_4 에 대하여 가역수소전극(reversible hydrogen electrode, RHE)에 대하여 약 0.85 V로 나타났고, 이는 0 wt%에 해당되는 NSC (0.61 V vs RHE)와 비교하여 매우 높게 나타났다.
- [0168] 상술한 바와 같이, 산소 환원 반응 성능 및 Co_3O_4 농도 사이의 "역화산(inverted volcano)" 관계는 계면 효과의 효과적인 거리에 의하여 설명될 수 있다. 20 wt% Co_3O_4 까지는, 표면 영역은 계면으로부터 효과적인 거리 내에 위치하고, 산소 환원 반응에 대한 개시 전위와 한계 전류 밀도가 증가되었다. 또한, Co_3O_4 농도가 증가됨에 따라 산소 환원 반응 성능이 증가되었다. 20 wt% Co_3O_4 에서는, NSC@ Co_3O_4 은 계면 효과의 모든 장점을 가지며, 이에 따라 가장 좋은 산소 환원 반응 성능을 나타낸다. 25 wt% Co_3O_4 에서는, 두께 증가에 의하여 계면 효과가 감소되었으며, 결과적으로 15 wt%와 20 wt% Co_3O_4 와 비교하여 산소 환원 반응 성능이 감소된다.
- [0169] 산소 환원 반응 및 산소 발생 반응에 대한 성능을 고려하면, NSC 상의 20 wt% Co_3O_4 를 최적화된 하이브리드 촉매로 선택할 수 있고, 이하에서는 상기 농도의 경우를 "Opt-NSC@ Co_3O_4 "로 지칭하기로 한다.
- [0170] Opt-NSC@ Co_3O_4 의 구조 특성 분석
- [0171] Opt-NSC@ Co_3O_4 의 구조 특성들을 확인하기 위하여, 투과전자현미경 및 에너지-분산형 분광(EDS)을 수행하였다.
- [0172] 도 11은 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재로서 Opt-NSC@ Co_3O_4 에 대한 미세구조를 나타내는 사진들이다.
- [0173] 도 11에서 (a)는 Opt-NSC@ Co_3O_4 에 대한 고각고리암시야(HAADF) 투과전자현미경(TEM) 사진이다. 상기 사진을 분석하면, NSC의 전체 표면 상에 Co_3O_4 나노 입자들이 형성되어 있음을 알 수 있다.
- [0174] 도 11에서 (b)는 Opt-NSC@ Co_3O_4 에 대한 Nd(오렌지색), Co(녹색), 및 O(청색)의 에너지-분산형 분광(EDS) 원소 맵핑이다. 상기 원소 맵핑을 분석하면, Nd(오렌지색) 및 Co(녹색)의 강한 분포에 의하여 Co_3O_4 층을 두 개의 영역들로 분리할 수 있다.
- [0175] 도 11에서 (c)는 Opt-NSC@ Co_3O_4 의 고해상도 투과전자현미경(HRTEM) 사진이고, (d), (e), (f), 및 (g)는 상기 (c)의 사진에 정해진 영역들에 대한 Opt-NSC@ Co_3O_4 의 고속 푸리에 변환(FFT) 패턴들이다. 도 11의 (c)에서, d-공간의 변화를 관찰하기 위하여, Co_3O_4 및 NSC의 벌크 영역 및 계면 영역이 선택되었고, "box 1" 내지 "box 4"로 표시하였다. Co_3O_4 층에 대하여, 벌크 영역의 (311)의 d-공간은 0.2560 nm이고("box 1"에 해당됨), 계면

영역의 (311)의 d-공간은 0.2471 nm이다("box 2"에 해당됨). 이는 계면에 인접한 Co_3O_4 층에 압축 변형이 인가됨을 의미한다. 하측에 배치된 NSC에 대하여, 계면 영역 내의 (110)의 d-공간은 0.2840 nm으로서, 0.2672 nm 인 벌크 영역에 비하여 높으며, 이는 인장 변형이 있음을 의미한다. 이러한 결과들에 의하여 $\text{NSC@Co}_3\text{O}_4$ 촉매에 변형 효과가 있음을 확인할 수 있다.

[0176] Opt-NSC@Co₃O₄의 전기화학적 특성 분석

[0177] Co_3O_4 및 Opt-NSC@ Co_3O_4 의 산소종 및 코발트종의 표면 전자 상태를 분석하기 위하여, X-선 광전자 분광을 수행하였다. 284.8 eV의 C 1s 피크의 결합 에너지를 산출하였다.

[0178] 도 12는 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재로서 Opt-NSC@ Co_3O_4 에 대한 O 1s의 X-선 광전자 분광 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

[0179] 도 12를 참조하면, Opt-NSC@ Co_3O_4 및 Co_3O_4 의 O 1s의 X-선 광전자 분광 스펙트럼을 나타내며, $O_{ad}/O_{lattice}$ 비율이 나타나있다. O 1s 스펙트럼은 격자 산소 ($O_{lattice}$, 황색 영역에 해당됨), 흡착된 산소 종들 (O_{ad} , 분홍색 영역에 해당됨), 및 흡착된 H_2O (H_2O_{ad} , 청색 영역에 해당됨)로 표시된 세 개의 주 피크들을 가지고 있다. 이러한 결과들을 기초하여, Opt-NSC@ Co_3O_4 의 상대적인 함량($O_{ad}/O_{lattice}$)은 2.78이고, Co_3O_4 의 상대적인 함량($O_{ad}/O_{lattice}$)은 1.91이다. 이는 Opt-NSC@ Co_3O_4 가 Co_3O_4 에 비하여 높은 O_{ad} 농도를 가진다. O_{ad} 의 농도는 산소 발생 반응을 위한 촉매 활성화에서 중요한 요소들 중 하나이고, 그 이유는 O_{ad} 는 O_2 로 용이하게 변환될 수 있기 때문이다. 이러한 관점에서, Opt-NSC@ Co_3O_4 의 우수한 산소 발생 반응 성능은 고농도 O_{ad} 로부터 야기됨을 확인할 수 있다. O 1s 스펙트럼 내의 결합 에너지의 변화들로부터, 리간드 효과의 증가가 또한 감지될 수 있다. Opt-NSC@ Co_3O_4 의 $O_{lattice}$ 는 529.6 eV의 결합 에너지를 가지며, 이는 530.1 eV의 Co_3O_4 의 결합 에너지에 비하여 낮다. Opt-NSC@ Co_3O_4 의 낮은 결합 에너지는 리간드 효과에 의한 전자 전이에 의하여 야기된 표면에서의 전자-풍부 산소 종들의 더 높은 농도를 의미한다. 전자-풍부 산소 종들의 증가는 산소 환원 반응에 대한 증가된 촉매 활성화도와 관련된 전자 제공 능력이 개선됨을 예상할 수 있다. 기존의 연구에 따르면, 표면에서의 Co^{3+} 양이온들의 농도는 산소 발생 반응에서 중요한 요소이며, 그 이유는 양이온들은 O_2 포획 및 전자-포획에 대하여 각각 전자 제공 특성 및 전자 수용 특성을 가진다.

[0180] 도 13은 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재로서 Opt-NSC@ Co_3O_4 에 대한 Co 2p X-선 광전자 분광 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

[0181] 도 13을 참조하면, Opt-NSC@ Co_3O_4 및 Co_3O_4 의 Co 2p의 X-선 광전자 분광 스펙트럼을 나타내며, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 비율이 나타나있다. Co 2p 스펙트럼에 의하여 산출된 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 비율은 Opt-NSC@ Co_3O_4 에서 0.45, Co_3O_4 에서 0.43이다. 더 높은 비율은 더 많은 제공-수용 환원 위치들을 의미하며, 산소 발생 반응에 대한 Opt-NSC@ Co_3O_4 의 우수한 촉매 활성도를 의미한다.

[0182] Opt-NSC@Co₃O₄의 촉매 활성화도 분석

[0183] Opt-NSC@ Co_3O_4 (20 wt% Co_3O_4 가 함침된 NSC)의 촉매 활성도를 비교하기 위하여, 회전 고리 원판 전극 측정은 O_2 -충전된 0.1 M KOH에서 1600 rpm의 회전과 0.01 V s^{-1} 의 스캔 속도로 수행하였다.

[0184] 도 14는 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재로서 Opt-NSC@ Co_3O_4 에 대한 산소 발생 반응을 나타내는 그래프이다.

[0185] 도 14를 참조하면, Opt-NSC@ Co_3O_4 는 다른 샘플들에 비하여 우수한 산소 발생 반응 성능을 가진다. 구체적으로, IrO_2 에 대하여 약 5 배이고, NSC+ Co_3O_4 혼합물에 대하여 약 2 배이다. 또한, NSC+ Co_3O_4 의 혼합물은 NSC 및 Co_3O_4 로 구성되고, 이들은 단순히 물리적 접촉되어 있고, 이들 사이의 상호 계면이 그다지 많지 않다. 따라서, NSC+ Co_3O_4 혼합물에 비하여, Opt-NSC@ Co_3O_4 의 더 높은 산소 발생 반응 성능은 변형 효과 및 리간드 효과 등과

같은 계면 효과가 더 높게 예상된다.

- [0186] 도 15는 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재로서 Opt-NSC@Co₃O₄에 대한 산소 환원 반응을 나타내는 그래프이다.
- [0187] 도 15를 참조하면, Opt-NSC@Co₃O₄는 산소 환원 반응에 대하여 특별한 성능을 나타낸다. Opt-NSC@Co₃O₄에 대한 -0.2 mA cm^{-2} 의 전류 밀도에서의 산소 환원 반응 개시 전위는 0.85 V로 측정되었고, 각각 0.61 V의 NSC, 상업적으로 취득가능한 Co₃O₄ (0.61 V), 및 NSC+Co₃O₄ 혼합물에 비하여 더 크다. 또한, Opt-NSC@Co₃O₄의 한계 전류 밀도는 Pt/C의 한계 전류 밀도와 매우 유사하고, NSC, Co₃O₄, 및 NSC+Co₃O₄ 혼합물의 한계 전류 밀도에 비하여 높게 나타났다. 산소 발생 반응과 유사하게, Opt-NSC@Co₃O₄의 개선된 산소 환원 반응 성능을 검토하면, 계면 효과가 산소 발생 반응을 개선할 뿐만 아니라 산소 환원 반응 성능을 또한 개선함을 의미한다.
- [0188] 상술한 분극 곡선들에 기초하여, 산출된 Opt-NSC@Co₃O₄의 타펠(Tafel) 기울기는 산소 발생 반응에 대하여 118 mV dec⁻¹이었고, 산소 환원 반응에 대하여 -85 mV dec⁻¹이었다. 이러한 수치들은 NSC, Co₃O₄, 및 NSC+Co₃O₄에 비하여 낮았으며, 이는 산소 환원 반응 및 산소 발생 반응이 더 잘 일어남을 의미한다. 회전 고리 원판 전극 결과들에 따라서, Opt-NSC@Co₃O₄는 산소 환원 반응 및 산소 발생 반응 모두에 대하여 괄목할만한 촉매 활성도들을 가짐을 알 수 있고, 따라서 이중 기능 촉매로서 사용될 가능성이 높다.
- [0189] 도 16은 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재로서 Opt-NSC@Co₃O₄를 이용하여 형성한 하이브리드 리튬 공기 전지의 방전 거동과 충전 거동을 나타내는 그래프이다.
- [0190] 도 16을 참조하면, 전기화학적 성능을 분석하기 위하여, 하이브리드 리튬 공기 전지를 이용하여 0.5 A g⁻¹ 내지 2.0 A g⁻¹의 높은 전류 밀도들에서 0.1 M LiOH에서의 Pt/C 및 Opt-NSC@Co₃O₄의 방전 거동과 충전 거동을 측정하였다. Opt-NSC@Co₃O₄의 방전 전압은 Pt/C 및 Pt/C+IrO₂의 방전 전압들에 비하여 약간 낮게 나타났다. 그러나, 충전 중에는 Opt-NSC@Co₃O₄는 낮은 과전위를 나타내었고, 이는 산소 발생 동역학이 Pt/C 및 Pt/C+IrO₂ 촉매들에 비하여 우수함을 의미한다.
- [0191] 도 17은 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재로서 Opt-NSC@Co₃O₄를 이용하여 형성한 하이브리드 리튬 공기 전지의 사이클 성능을 나타내는 그래프이다.
- [0192] 도 17을 참조하면, 주변 공기 하에서 0.1 A g⁻¹의 상수의 전류 밀도에서 Opt-NSC@Co₃O₄, Pt/C, 및 Pt/C+IrO₂의 사이클 성능들을 측정하였다. Opt-NSC@Co₃O₄는 0.5 V의 충전 방전 전압 차이(ΔV)를 가지고 60 시간 동안의 변하지 않는 사이클 성능을 나타낸다. 반면, Pt/C 경우는, 1.18으로부터 1.64 V로의 실질적으로 증가된 충전 방전 전압 차이에서 40 시간 동안 심각하게 열화되었다. 이러한 결과들은 산소 환원 반응 및 산소 발생 반응에 대하여 Opt-NSC@Co₃O₄의 우수한 촉매 활성도 및 안정성을 확인하였다.
- [0194] 금속공기전지에의 적용
- [0195] 상기 전극 소재가 금속공기전지의 캐소드에 적용되는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.
- [0196] 도 18은 본 발명의 일실시예에 따른, 전극 소재로 형성된 전극을 포함하는 금속공기전지(100)를 설명하는 개략도이다.
- [0197] 도 18을 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.
- [0198] 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 않

으므로 폭발이나 화재의 우려가 없으며 무게를 크게 감소시킬 수 있다. 또한, 수소나 알코올을 사용하는 연료 전지에 비하여 매우 경제적이고 안정성이 우수하고 낮은 온도에서의 작동능력도 우수하다.

[0199] 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.

[0200] 캐소드(120)는 공기 중의 산소를 이용하도록 구성되며, 상기 산소를 집전할 수 있다. 캐소드(120)는 산소를 집전하는 다공성 물질의 집전체(140) 및 산소의 환원반응을 활성화하는 촉매체(150)를 더 포함할 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 무게당 높은 에너지 밀도를 제공할 수 있다.

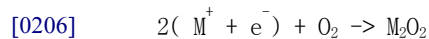
[0201] 전해질(130)은 애노드(110)와 캐소드(120) 사이에 위치하고, 전해 물질을 포함할 수 있다. 전해질(130)은, 예를 들어 수산화나트륨(NaOH) 용액이나 수산화칼슘(KOH) 용액을 포함할 수 있다. 또한, 전해질(130)은 고상의 매체로 구성될 수 있다.

[0202] 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.

[0203] <애노드 반응>



[0205] <캐소드 반응>



[0207] 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.

[0208] 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.

[0209] 반면, 충전 시에는 상기 산화물이 분해되어 상기 양이온은 전자를 획득하여 캐소드(120)로부터 전해질(130)을 거쳐서 애노드(110)로 다시 돌아가게 된다.

[0210] 본 발명의 기술적 사상에 따른 상기 전극 소재는 상기 캐소드 및 상기 애노드의 전극 기재를 구성하거나 또는 상기 전극 기재에 부착되는 촉매체를 구성할 수 있다.

[0211] 고체산화물 연료전지에의 적용

[0212] 또한, 상기 전극 소재가 고체산화물 연료전지의 애노드와 캐소드에 적용되는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.

[0213] 도 19는 본 발명의 일실시예에 따른, 전극 소재로 형성된 전극을 포함하는 고체산화물 연료전지(200)를 개략적으로 도시하는 도면이다.

[0214] 도 19를 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.

- [0215] 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.
- [0216] <반응식>
- [0217] 양극반응: $1/2 O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
- [0218] 음극반응: $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
- [0219] 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.
- [0220] 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.
- [0221] 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.
- [0222] 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.
- [0223] 애노드(210) 및 캐소드(220) 중 적어도 어느 하나는 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재를 이용하여 형성될 수 있다.
- [0224] 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.
- [0225] 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.
- [0226] 본 발명의 기술적 사상에 따른 상기 전극 소재는 상기 캐소드 및 상기 애노드의 전극 기재를 구성하거나 또는 상기 전극 기재에 부착되는 촉매체를 구성할 수 있다.
- [0227] 고체 산화물 수전해 셀의 적용
- [0228] 또한, 상기 전극 소재가 고체 산화물 수전해 셀의 애노드와 캐소드에 적용되는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.
- [0229] 도 20은 본 발명의 일실시예에 따른, 전극 소재로 형성된 전극을 포함하는 고체 산화물 수전해 셀(300)을 개략적으로 도시하는 도면이다.
- [0230] 도 20을 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 가스와 접촉하므로 수소 전극으로 지칭될 수 있고, 애노드(310)는 산소 가스와

접촉하므로 산소 전극으로 지칭될 수 있다.

[0231] 고체 산화물 수전해 셀(300)의 전기화학반응은 하기 반응식에 나타낸 바와 같이, 캐소드(320)의 물(H_2O)이 수소 가스(H_2)와 산소 이온(O^{2-})으로 변하는 음극반응과 전해질(330)을 통해 이동해 온 상기 산소 이온이 산소 가스(O_2)로 변하는 양극반응으로 이루어진다. 이러한 반응은 통상적인 연료 전지의 반응 원리와는 반대이다.

[0232] <반응식>

[0233] 음극반응: $H_2O + 2e^- \rightarrow O^{2-} + H_2$

[0234] 양극반응: $O^{2-} \rightarrow 1/2 O_2 + 2e^-$

[0235] 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 가스와 산소 이온을 생성한다. 상기 수소 가스는 외부로 배출되고, 상기 산소 이온은 전해질(330)을 통과하여 애노드(310)로 이동된다. 애노드(310)로 이동된 상기 산소 이온은 전자를 잃고 산소 가스로 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 가스를 형성하고, 애노드(310)에서 산소 가스를 형성할 수 있다.

[0236] 애노드(310) 및 캐소드(320) 중 적어도 어느 하나는 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재를 이용하여 형성될 수 있다.

[0237] 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.

[0238] 본 발명의 기술적 사상에 따른 상기 전극 소재는 상기 캐소드 및 상기 애노드의 전극 기재를 구성하거나 또는 상기 전극 기재에 부착되는 촉매체를 구성할 수 있다.

[0240] 결론

[0241] 이중 기능 촉매로서 Co_3O_4 가 함침된 NSC(NSC@ Co_3O_4)를 설계하였다. 산소 환원 반응 및 산소 발생 반응에 대한 상승 효과의 원인으로 변형 효과와 리간드 효과가 고려될 수 있다. NSC@ Co_3O_4 의 최적 조건을 찾기 위하여, 전구체 용액들의 젖음성과 Co_3O_4 의 로딩 양을 분석하였다. 투과전자현미경 분석에서, Opt-NSC@ Co_3O_4 의 변형 효과가 Co_3O_4 및 NSC의 벌크 영역과 계면 영역 사이의 d-공간 수치들의 차이에 의하여 확인되었다. 결과적으로, Opt-NSC@ Co_3O_4 는 이중 기능 촉매 활성화도를 매우 개선하였다. 또한, 하이브리드 리튬 공기 전지에서, Opt-NSC@ Co_3O_4 는 Pt/C 및 IrO_2 와 비교하여 우수한 성능 및 비용 효과를 가지므로 매우 유망한 이중 기능 촉매가 될 수 있다.

[0242] 종래에는 전극 소재에 적용되는 이작용기 촉매 구조체를 형성하기 위하여는, 표면적을 넓히는 나노 표면 구조를 형성하거나 두가지 이상의 물질을 이용한 혼합형 촉매를 형성하는 방식이 사용되었다. 그러나, 이러한 두 방법 모두 열수화법이나 CVD와 같은 비교적 비싸고 복잡한 과정을 통해 촉매를 제작하였다. 그러나 본 발명의 기술적 사상에 따른 함침법의 경우에는, 함침 공정과 소결 공정의 단순한 공정으로 형성될 수 있고 상대적으로 간단한 장비를 이용하여 촉매 구조체의 표면에 금속 나노 입자를 형성함으로써, 혼합형 촉매를 포함하는 전극 소재를 제조할 수 있다. 이러한 전극 소재는 산소환원반응과 산소발생반응 모두에서 향상된 효과를 보여주었으며, 이에 따라 이작용기 촉매 구조체로서의 기능을 제공할 수 있고, 전지의 활성을 증가시킬 수 있고, 안정성을 증가시킬 수 있고, 가격을 절감시킬 수 있다.

[0243] 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재는, 분말 형태의 페로브스카이트 결정 구조체를 금속 전구체 용액 내에 함침시켜, 상기 결정 구조체 표면에 금속 나노 입자를 형성함으로써 분말 형태의 전극 소재를 용이하게 형성할 수 있고, 상기 분말 형태의 전극 소재를 이용하여 다양한 형태의 전극을 제조할 수 있다.

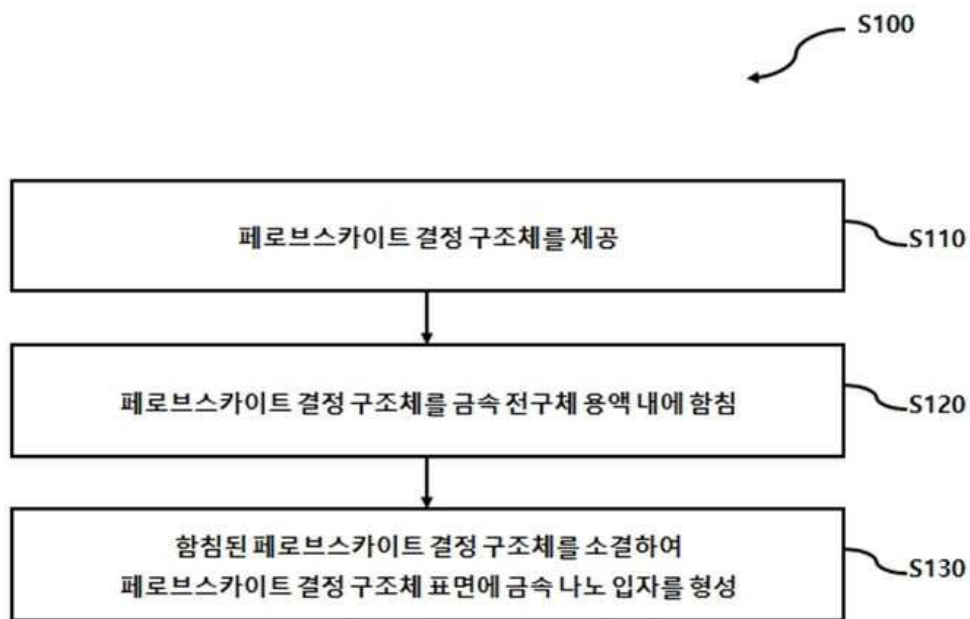
[0245] 이상에서 설명한 본 발명의 기술적 사상이 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은, 본 발명의 기술적 사상이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다.

부호의 설명

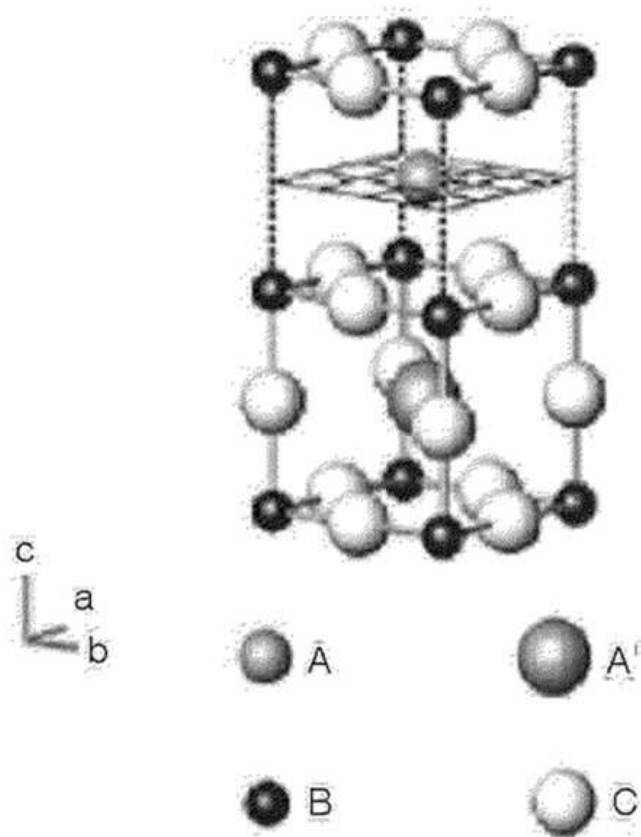
[0246] 100: 금속공기전지, 110: 애노드, 120: 캐소드, 130: 전해질,
140: 집전체, 142: 탄소체, 144: 전도성 고분자 물질,
150: 촉매체, 170: 양이온, 180: 산소, 190: 부하,
200: 고체산화물 연료전지, 210: 애노드,
220: 캐소드, 230: 전해질, 240: 버퍼층,
300: 고체 산화물 수전해 셀, 310: 애노드, 320: 캐소드,
330: 전해질, 340: 외부 전원,

도면

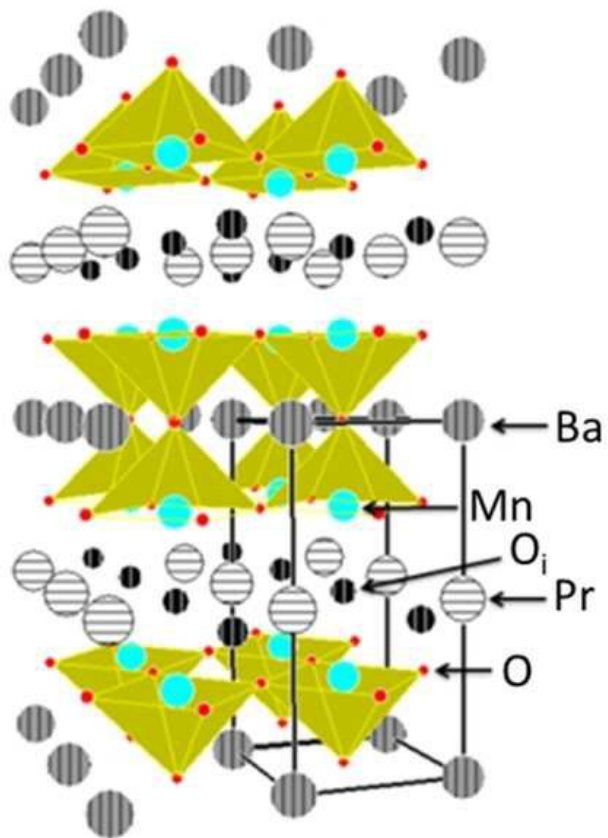
도면1



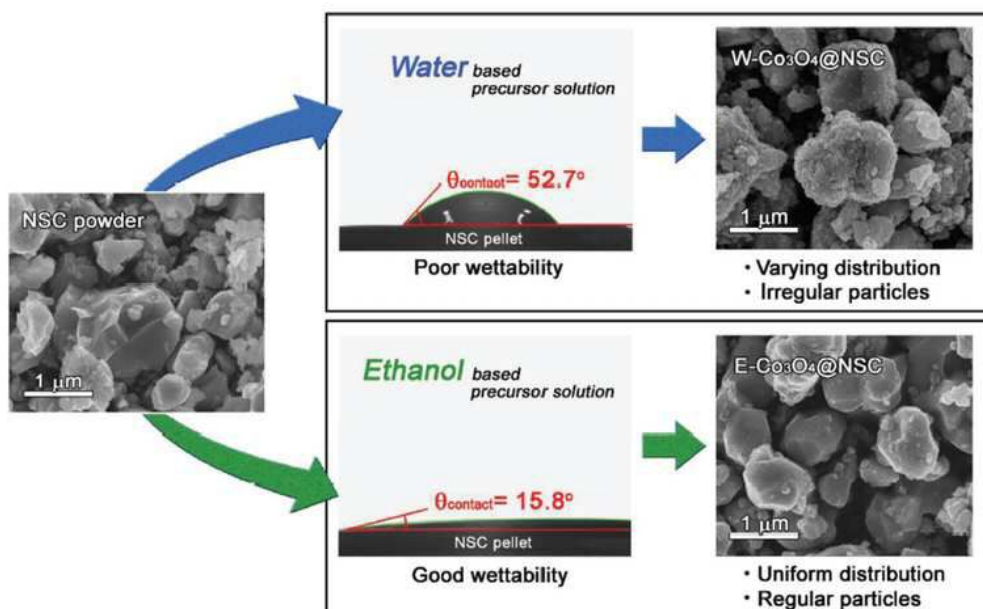
도면2



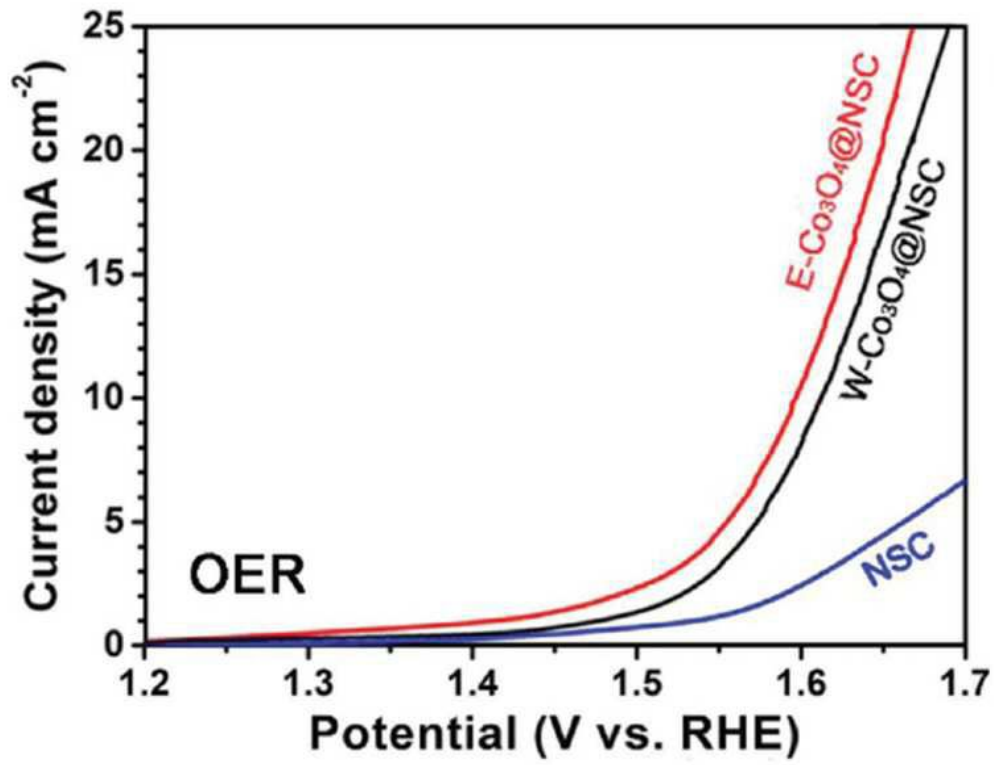
도면3



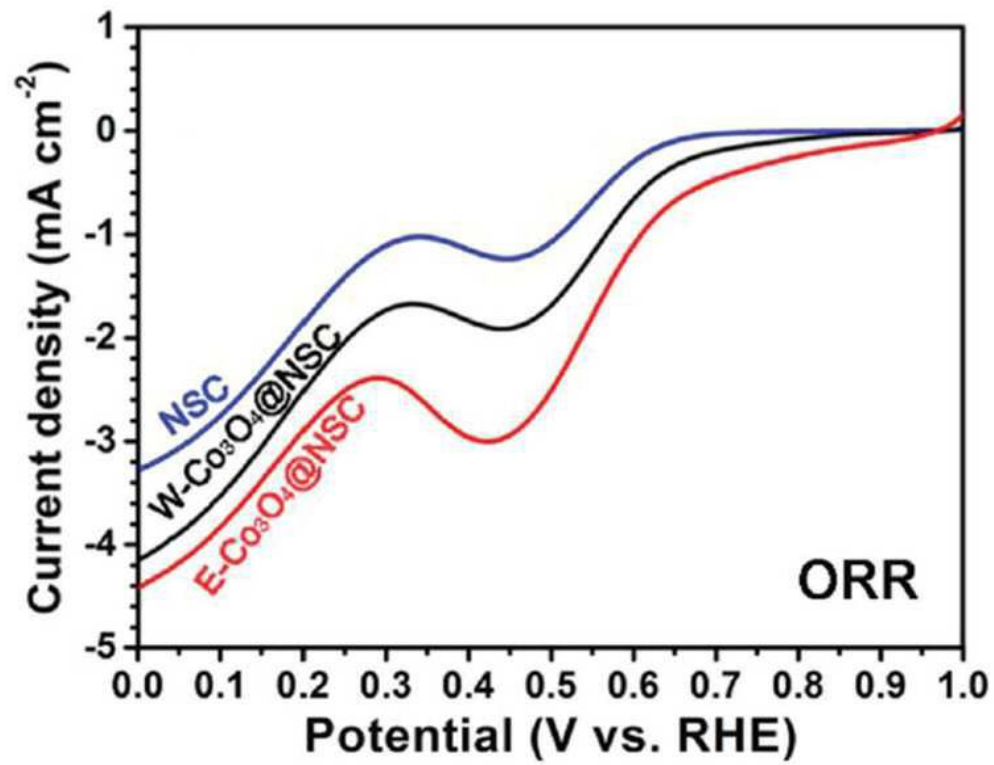
도면4



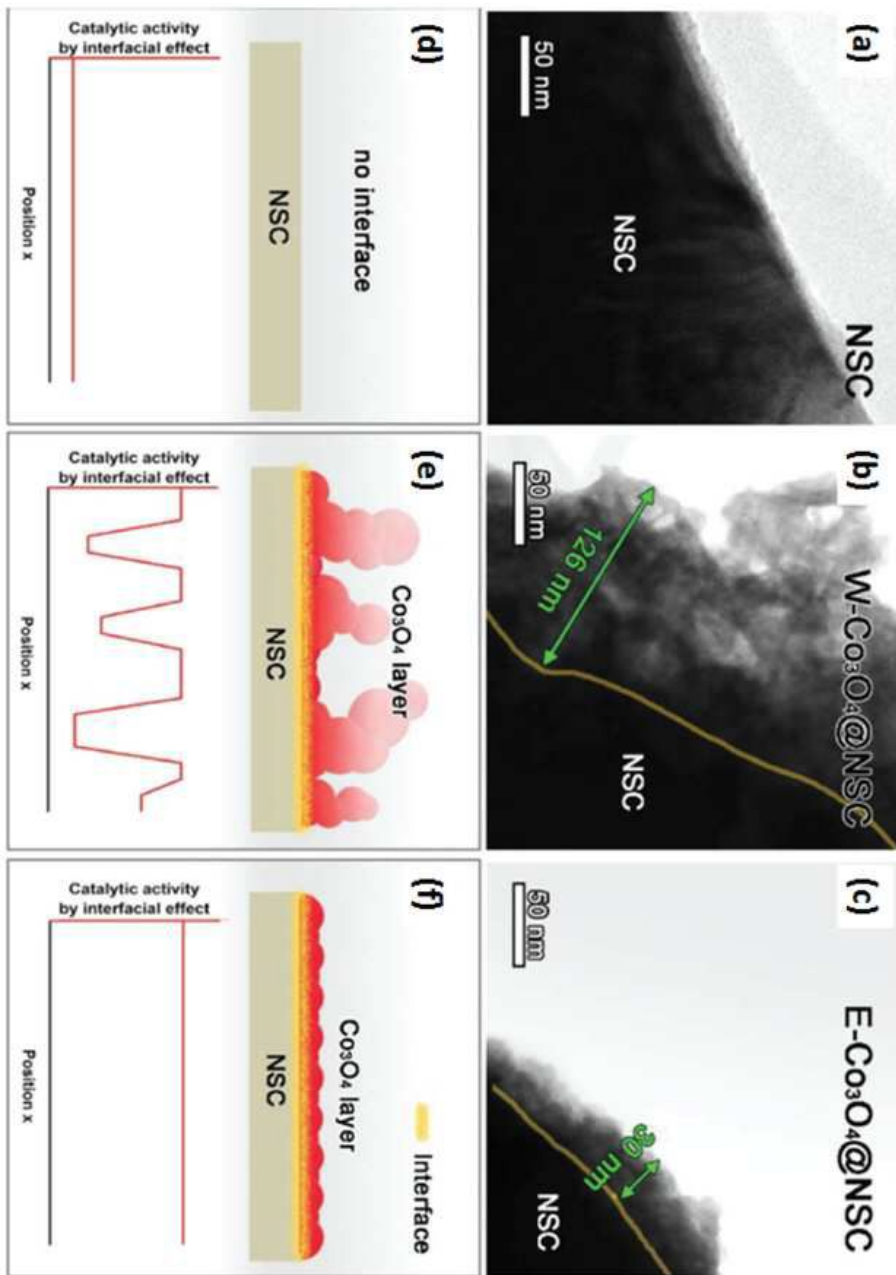
도면5



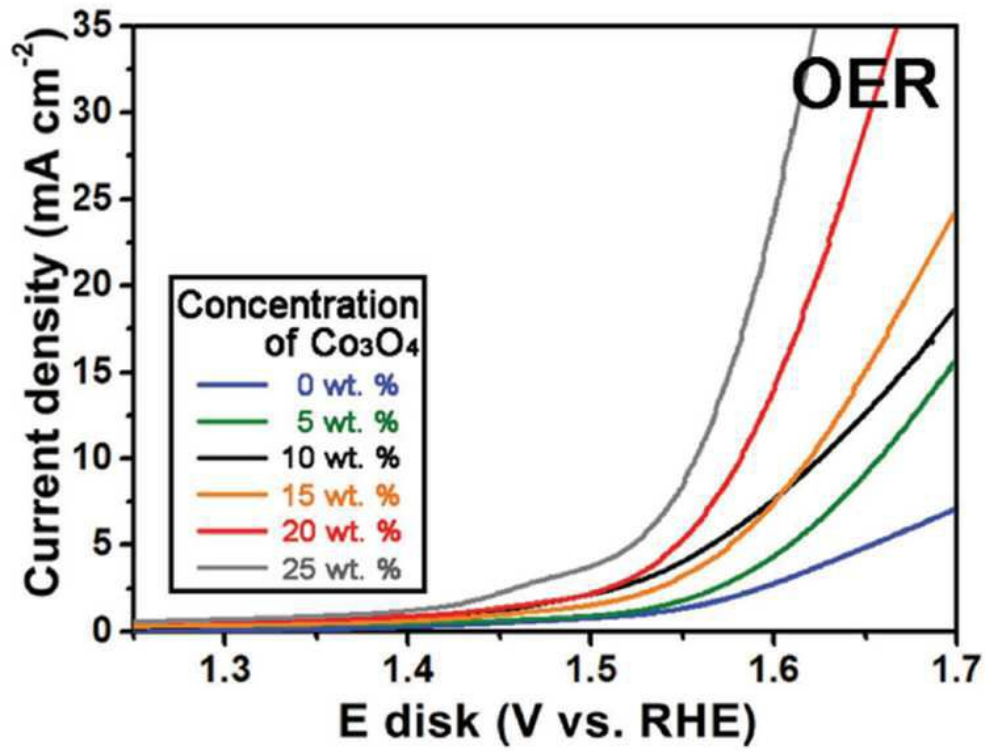
도면6



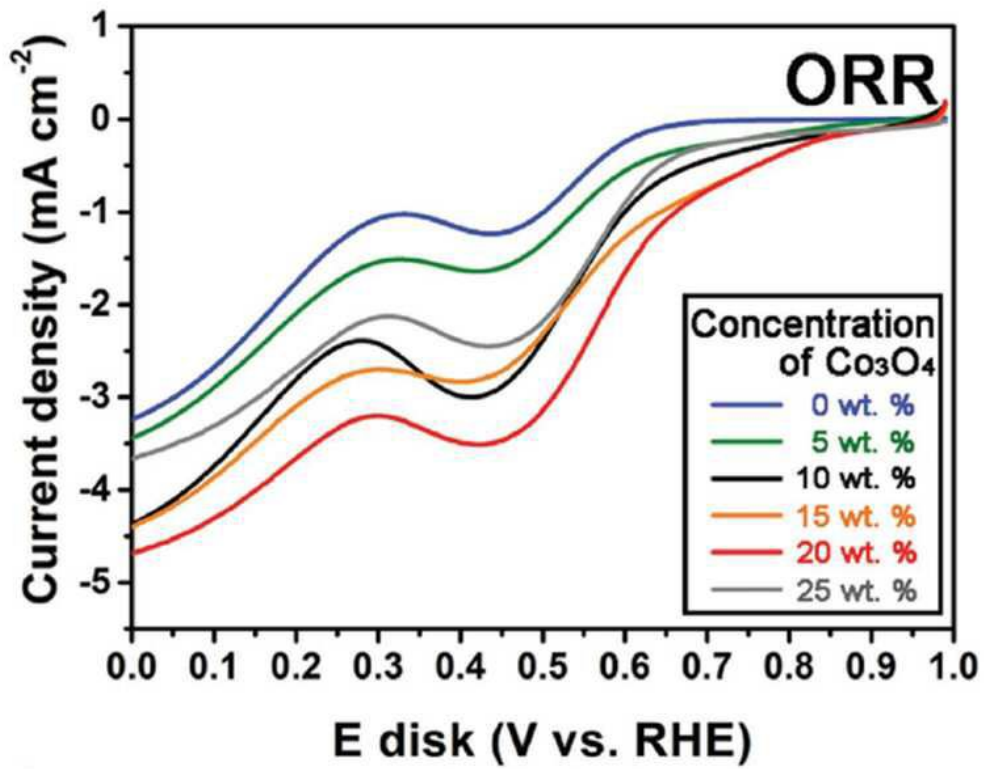
도면7



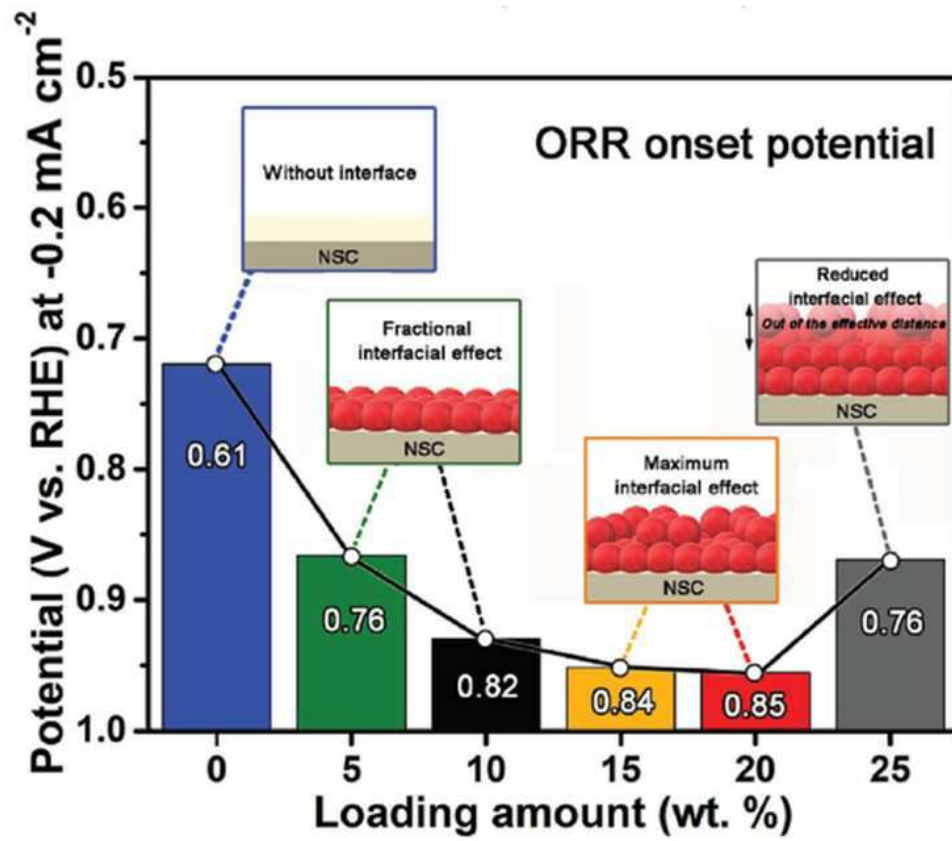
도면8



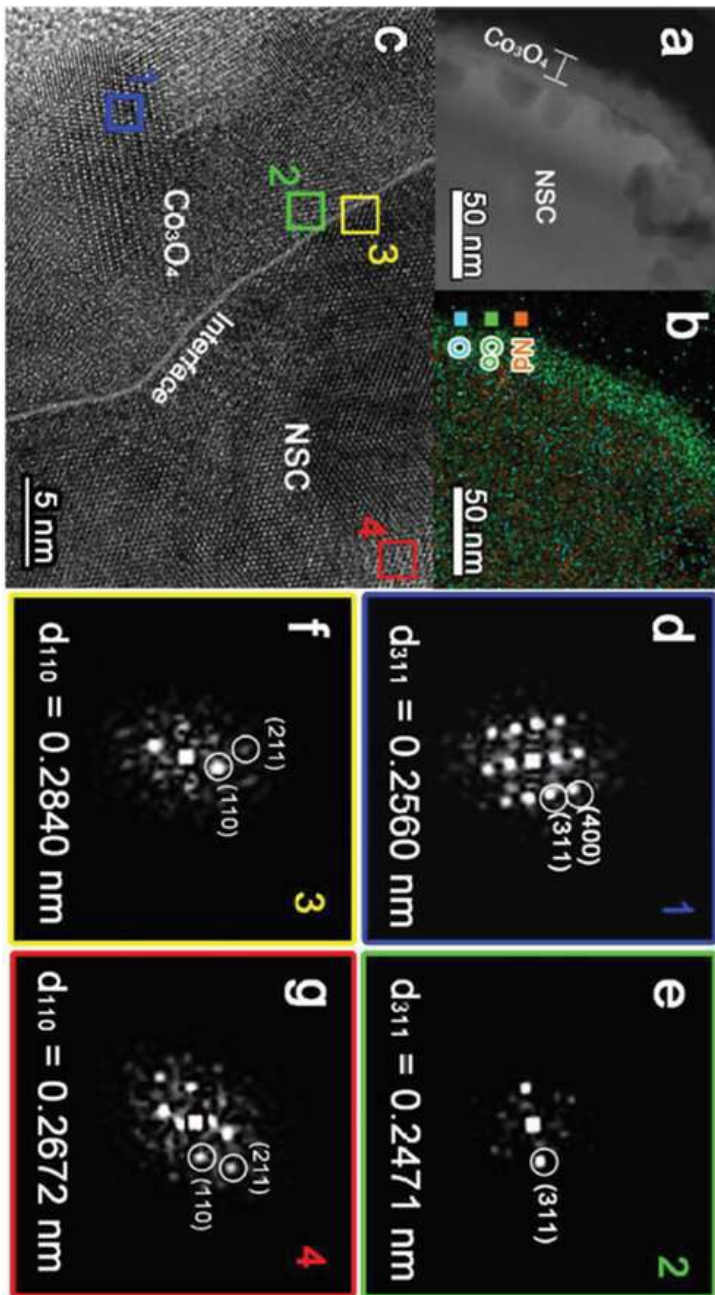
도면9



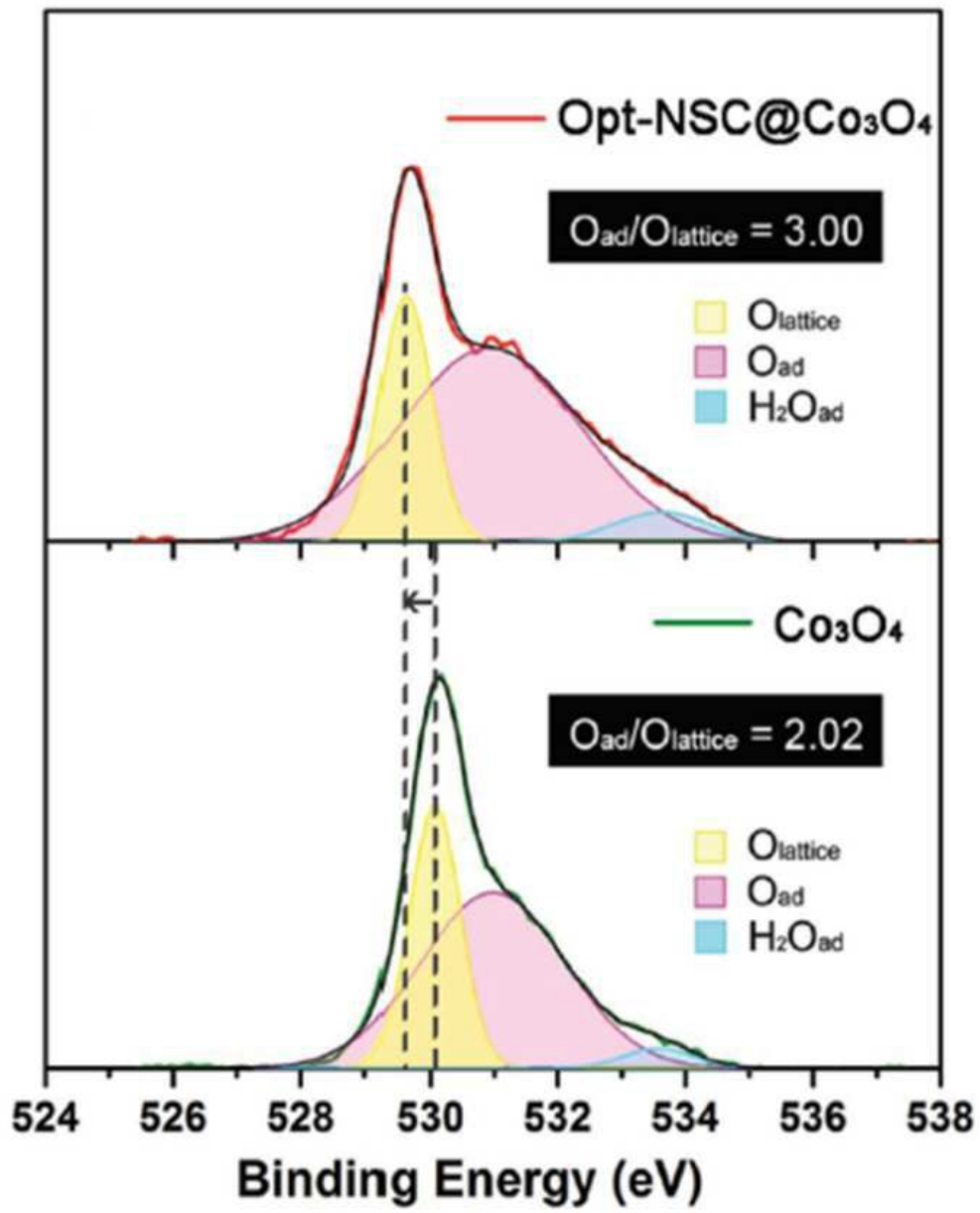
도면10



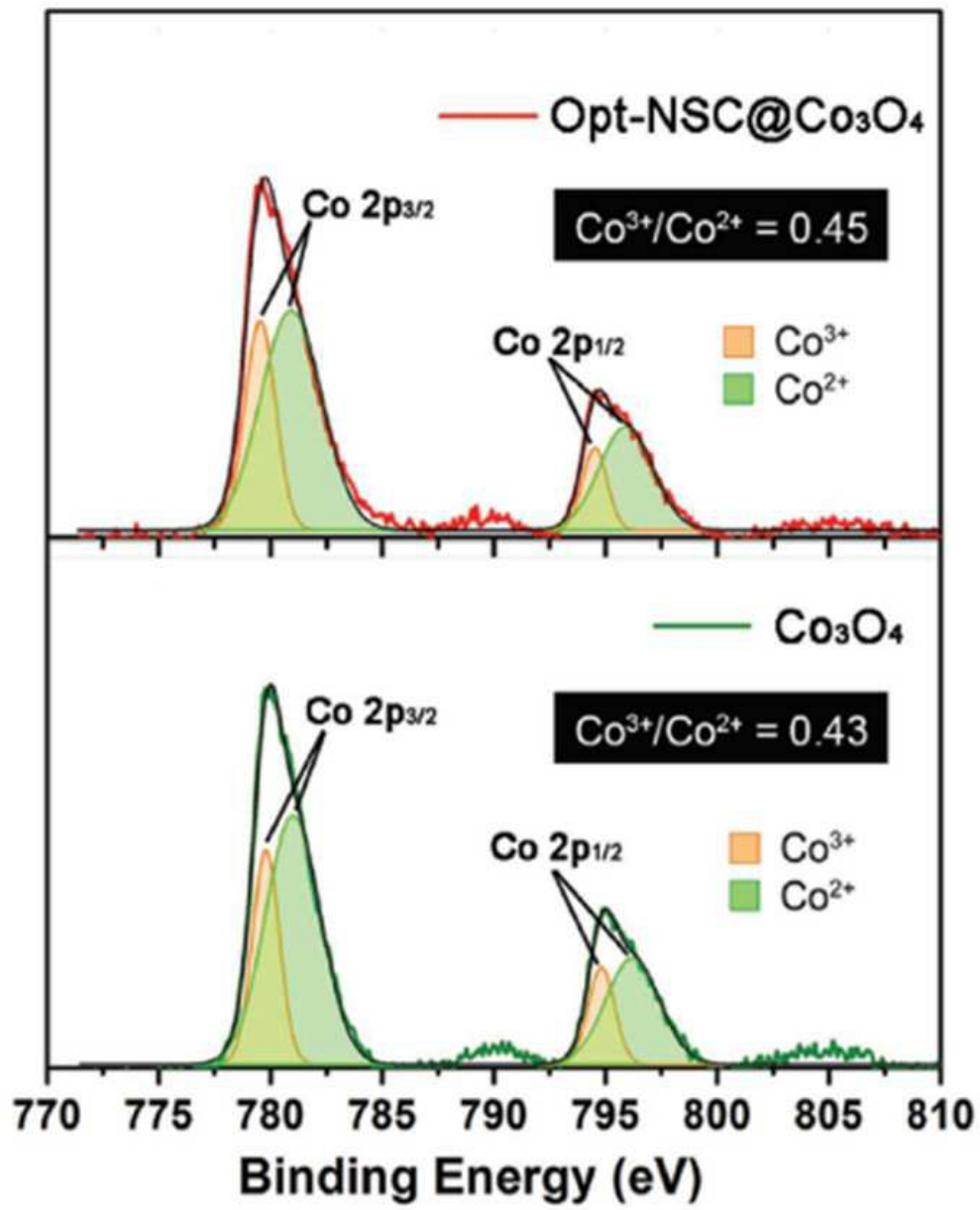
도면11



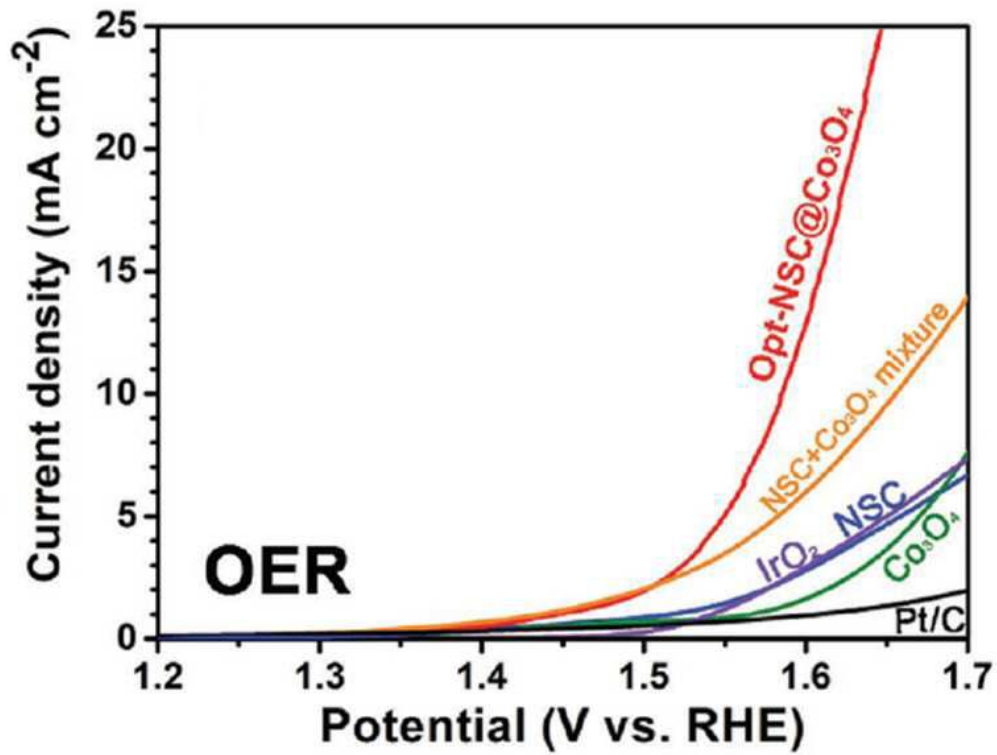
도면12



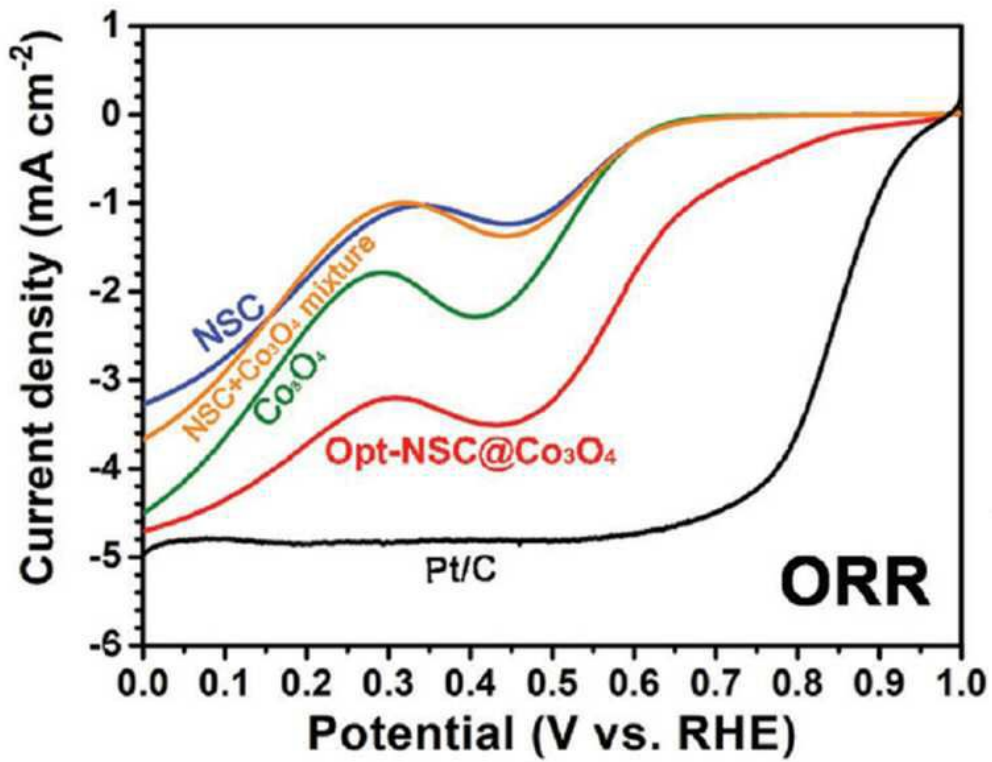
도면13



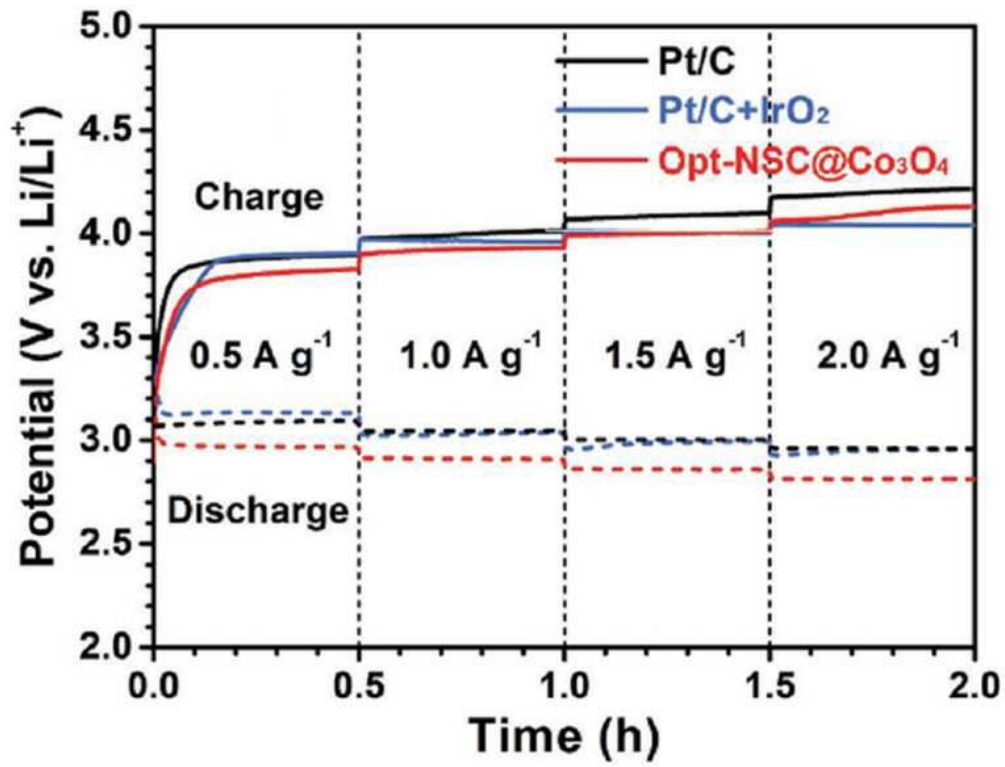
도면14



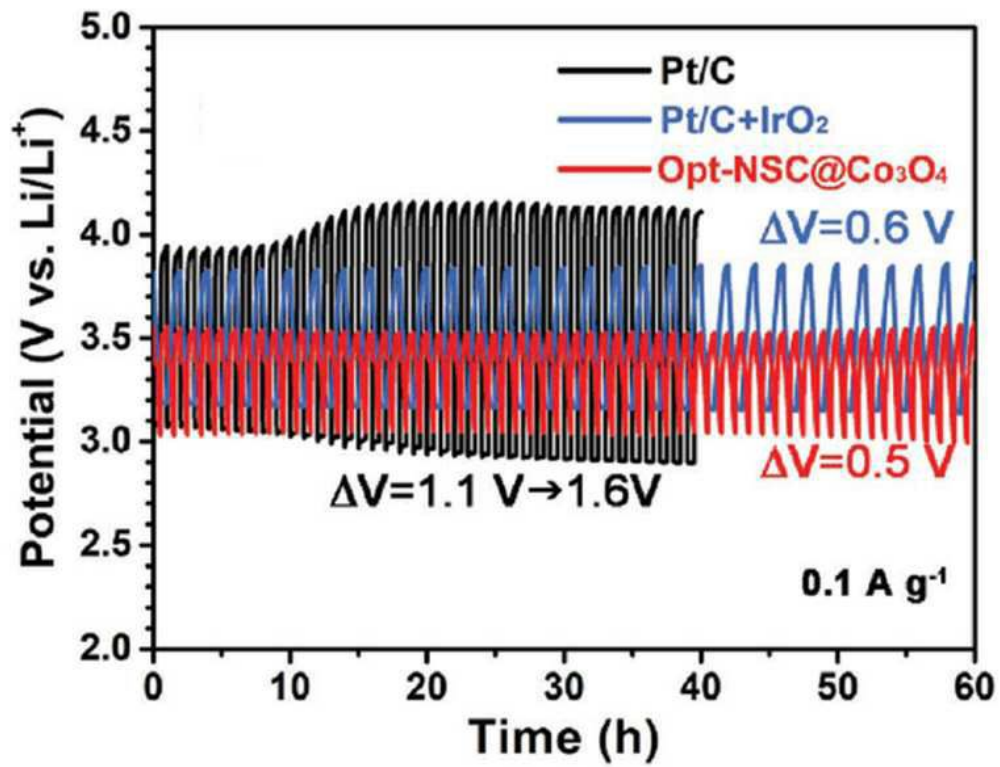
도면15



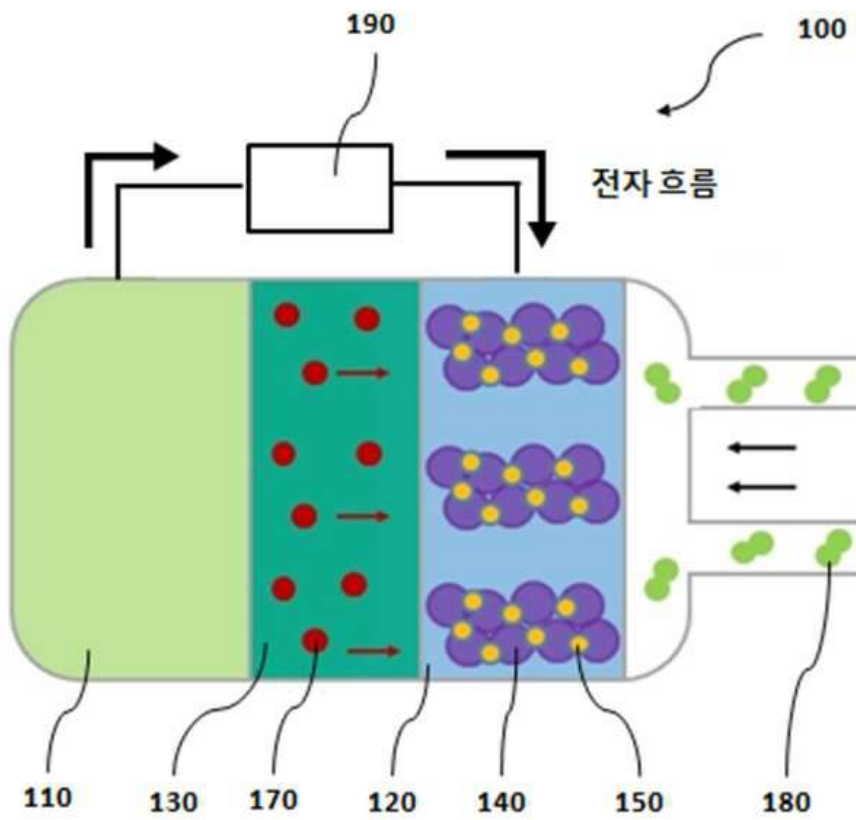
도면16



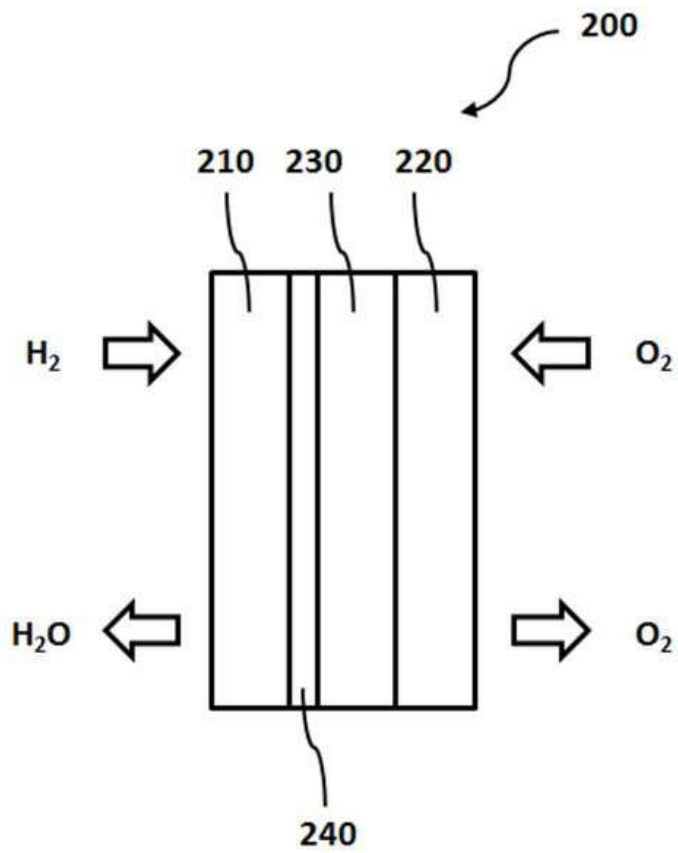
도면17



도면18



도면19



도면20

