



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0114997
(43) 공개일자 2016년10월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 23/04 (2006.01) C01F 11/02 (2006.01)
C01G 23/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 23/04 (2013.01)
C01F 11/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0041603
(22) 출원일자 2015년03월25일
심사청구일자 2015년03월25일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
동의대학교 산학협력단
부산광역시 부산진구 엄광로 176(가야동)
(72) 발명자
김건태
울산광역시 울주군 범서읍 구영로 75-9, 308동
903호 (구영1차 우미린)
권오훈
대구광역시 동구 화랑로80길 8, 113동 806호 (방
촌동, 우방강촌마을아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
전용준

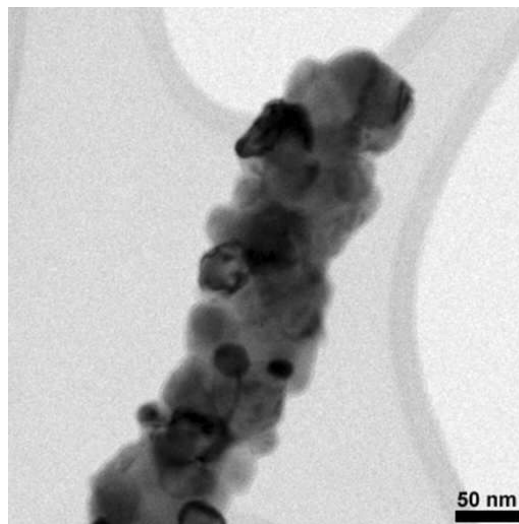
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 듀얼 페로브스카이트 구조체, 그의 제조 방법, 이를 포함하는 금속공기전지, 이를 포함하는 고체 산화물 연료전지, 및 이를 포함하는 고체 산화물 수전해 셀

(57) 요약

본 발명은 높은 전기 전도도를 가지고, 활성이 높고, 안정성이 높은 듀얼 페로브스카이트 구조체를 제공한다. 본 발명의 일 실시예에 따른 듀얼 페로브스카이트 구조체는, 제1 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제1 구조체; 및 상기 제1 구조체의 적어도 일부를 덮도록 상기 제1 구조체의 외측에 위치하고, 상기 제1 페로브스카이트 화합물과는 다른 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제2 구조체;를 포함하는;를 포함한다.

대표도 - 도11



(52) CPC특허분류

C01G 23/002 (2013.01)

C25B 11/0426 (2013.01)

H01M 12/08 (2013.01)

H01M 8/1213 (2013.01)

(72) 발명자

주용완

광주광역시 서구 내방로240번길 8, 101동 1203호
(쌍촌동, 현대아파트)

유선영

경상북도 구미시 산호대로39길 25, 104동 1601호
(옥계동, e-편한세상)

신지영

부산광역시 남구 분포로 111, 139동 1701호 (용호동, LG메트로시티)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711015091

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원

연구과제명 PEM 연료전지의 내구성 향상을 위한 고전도 무기 지자체

기 여 율 1/1

주관기관 국립대학법일 울산과학기술대학교

연구기간 2014.06.01 ~ 2015.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

제1 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제1 구조체; 및

상기 제1 구조체의 적어도 일부를 덮도록 상기 제1 구조체의 외측에 위치하고, 상기 제1 페로브스카이트 화합물과는 다른 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제2 구조체;를 포함하는, 듀얼 페로브스카이트 구조체.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 제1 페로브스카이트 화합물은 이중층 페로브스카이트 결정 구조를 가지고, 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 단일 페로브스카이트 결정 구조를 가지는, 듀얼 페로브스카이트 구조체.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 제1 페로브스카이트 화합물은 단일 페로브스카이트 결정 구조를 가지고, 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 이중층 페로브스카이트 결정 구조를 가지는, 듀얼 페로브스카이트 구조체.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 제1 페로브스카이트 화합물 또는 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 하기의 화학식 1의 화합물을 포함하는, 듀얼 페로브스카이트 구조체.

<화학식 1>



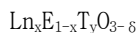
상기 Ln은 란타늄에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 제1 페로브스카이트 화합물 또는 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 하기의 화학식 2의 화합물을 포함하는, 듀얼 페로브스카이트 구조체.

<화학식 2>



상기 Ln은 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 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

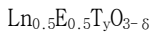
청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 제1 페로브스카이트 화합물 또는 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 하기의 화학식 3의 화합물을

포함하는, 듀얼 페로브스카이트 구조체.

<화학식 3>



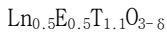
상기 Ln은 란타늄에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 E는 알칼리토 금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 y는 0 초과 2.0 이하의 수이고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 3의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 제1 페로브스카이트 화합물 또는 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 하기의 화학식 4의 화합물을 포함하는, 듀얼 페로브스카이트 구조체.

<화학식 4>



상기 Ln은 란타늄에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 E는 알칼리토 금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 3의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 제1 페로브스카이트 화합물 또는 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 NdCoO_3 화합물을 포함하는, 듀얼 페로브스카이트 구조체.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 제1 페로브스카이트 화합물 또는 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ 화합물을 포함하는, 듀얼 페로브스카이트 구조체:

상기 x는 0 초과 1.0 미만의 수이고, 상기 y는 0 초과 2.0 이하의 수이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 3의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 제1 페로브스카이트 화합물 또는 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ 화합물을 포함하는, 듀얼 페로브스카이트 구조체:

상기 y는 0 초과 2.0 이하의 수이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 3의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 제1 페로브스카이트 화합물 또는 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ 화합물을 포함하는, 듀얼 페로브스카이트 구조체.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 제1 페로브스카이트 화합물은 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ 화합물을 포함하고,

상기 제2 페로브스카이트 화합물은 NdCoO_3 화합물을 포함하는, 듀얼 페로브스카이트 구조체.

청구항 13

청구항 1에 있어서,

제1 구조체는 일방향으로 연장된 기둥 형상을 가지고, 상기 제2 구조체는 상기 기둥 형상의 외측에 코팅된 형상을 가지는, 듀얼 페로브스카이트 구조체.

청구항 14

청구항 1에 있어서,

제1 구조체는 구형 형상을 가지고, 상기 제2 구조체는 상기 구형 형상의 외측에 코팅된 형상을 가지는, 듀얼 페로브스카이트 구조체.

청구항 15

금속 산화물 전구체들을 용매에 용해하여 방사 용액을 형성하는 단계;

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

듀얼 페로브스카이트 구조체를 형성하도록, 상기 그물망 구조체를 열처리하는 단계를 포함하는, 듀얼 페로브스카이트 구조체의 제조 방법.

청구항 16

청구항 15에 있어서,

상기 듀얼 페로브스카이트 구조체를 형성하도록, 상기 그물망 구조체를 열처리하는 단계는,

상기 금속 산화물 전구체들로부터 제1 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제1 구조체를 형성하는 단계; 및

상기 금속 산화물 전구체들로부터 상기 제1 페로브스카이트 화합물과는 다른 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하고, 상기 제1 구조체의 적어도 일부를 덮는 제2 구조체를 형성하는 단계;

를 포함하는, 듀얼 페로브스카이트 구조체의 제조 방법.

청구항 17

청구항 15에 있어서,

상기 금속 산화물 전구체들은, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 을 포함하고,

상기 용매는, N,N'-디메틸포름아미드를 포함하는, 듀얼 페로브스카이트 구조체의 제조 방법.

청구항 18

제1 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제1 구조체; 및 상기 제1 구조체의 적어도 일부를 덮도록 상기 제1 구조체의 외측에 위치하고, 상기 제1 페로브스카이트 화합물과는 다른 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제2 구조체;를 포함하는 듀얼 페로브스카이트 구조체로 구성된 전극 소재;를 포함하는 캐소드;

상기 캐소드를 마주보고 배치되는 애노드; 및

상기 캐소드와 상기 캐소드 사이에 배치되는 전해질을 포함하는, 금속공기전지.

청구항 19

제1 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제1 구조체; 및 상기 제1 구조체의 적어도 일부를 덮도록 상기 제1 구조체의 외측에 위치하고, 상기 제1 페로브스카이트 화합물과는 다른 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제2

구조체;를 포함하는 듀얼 페로브스카이트 구조체로 구성된 전극 소재;를 포함하는 캐소드;

상기 캐소드를 마주보고 배치되는 애노드; 및

상기 캐소드와 상기 캐소드 사이에 배치되는 전해질을 포함하는, 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 캐소드는, 제1 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제1 구조체; 및 상기 제1 구조체의 적어도 일부를 덮도록 상기 제1 구조체의 외측에 위치하고, 상기 제1 페로브스카이트 화합물과는 다른 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제2 구조체;를 포함하는 듀얼 페로브스카이트 구조체로 구성된 전극 소재;를 포함하는, 고체 산화물 수전해 셀.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 기술적 사상은 전극 소재에 관한 것이다. 구체적으로 본 발명은 두 가지 페로브스카이트 결정 구조 물질로 구성된 듀얼 페로브스카이트 구조체, 이를 포함하는 금속공기전지, 이를 포함하는 고체 산화물 연료전지, 이를 포함하는 고체 산화물 수전해 셀, 및 듀얼 페로브스카이트 구조체의 제조 방법에 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 에너지원으로서 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.

[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 있다.

[0006] 따라서, 상온에서 높은 전기 전도도를 가지고, 산소환원반응이나 산소발생반응 등의 활성이 높고, 안정성이 높은 전극소재의 개발이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-0975335호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 기술적 과제는 높은 전기 전도도를 가지고, 활성이 높고, 안정성이 높은 전극 소재를 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명의 다른 기술적 과제는 상기 듀얼 페로브스카이트 구조체를 포함하는 금속공기전지를 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 다른 기술적 과제는 상기 듀얼 페로브스카이트 구조체를 포함하는 고체 산화물 연료전지를 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 다른 기술적 과제는 상기 듀얼 페로브스카이트 구조체를 포함하는 고체 산화물 수전해 셀을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 듀얼 페로브스카이트 구조체는, 제1 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제1 구조체; 및 상기 제1 구조체의 적어도 일부를 덮도록 상기 제1 구조체의 외측에 위치하고, 상기 제1 페로브스카이트 화합물과는 다른 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제2 구조체;를 포함한다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 페로브스카이트 화합물은 이중층 페로브스카이트 결정 구조를 가지고, 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 단일 페로브스카이트 결정 구조를 가질 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 페로브스카이트 화합물은 단일 페로브스카이트 결정 구조를 가지고, 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 이중층 페로브스카이트 결정 구조를 가질 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 페로브스카이트 화합물 또는 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 하기의 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0016] <화학식 1>
- [0017] $\text{LnTO}_{3-\delta}$
- [0018] 상기 Ln은 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 페로브스카이트 화합물 또는 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 하기의 화학식 2의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0020] <화학식 2>
- [0021] $\text{Ln}_x\text{E}_{1-x}\text{T}_y\text{O}_{3-\delta}$
- [0022] 상기 Ln은 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 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 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 페로브스카이트 화합물 또는 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 하기의 화학식 3의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0024] <화학식 3>
- [0025] $\text{Ln}_{0.5}\text{E}_{0.5}\text{T}_y\text{O}_{3-\delta}$
- [0026] 상기 Ln은 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 y는 0 초과 2.0 이하의 수이고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 3의 화합물을 전기적 중성으로

하는 값이다.

- [0027] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 페로브스카이트 화합물 또는 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 상기 화학식 4의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0028] <화학식 4>
- [0029] $\text{Ln}_{0.5}\text{E}_{0.5}\text{T}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$
- [0030] 상기 Ln은 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 3의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 페로브스카이트 화합물 또는 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 NdCoO_3 화합물을 포함할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 페로브스카이트 화합물 또는 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ 화합물을 포함할 수 있다. 상기 x는 0 초과 1.0 미만의 수이고, 상기 y는 0 초과 2.0 이하의 수이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 3의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 페로브스카이트 화합물 또는 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ 화합물을 포함할 수 있다. 상기 y는 0 초과 2.0 이하의 수이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 3의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0034] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 페로브스카이트 화합물 또는 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ 화합물을 포함할 수 있다.
- [0035] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 페로브스카이트 화합물은 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ 화합물을 포함할 수 있다. 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 NdCoO_3 화합물을 포함할 수 있다.
- [0036] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 제1 구조체는 일방향으로 연장된 기둥 형상을 가지고, 상기 제2 구조체는 상기 기둥 형상의 외측에 코팅된 형상을 가질 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 제1 구조체는 구형 형상을 가지고, 상기 제2 구조체는 상기 구형 형상의 외측에 코팅된 형상을 가질 수 있다.
- [0038] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 듀얼 페로브스카이트 구조체의 제조 방법은, 금속 산화물 전구체들을 용매에 용해하여 방사 용액을 형성하는 단계; 상기 방사 용액을 전기방사 방법을 이용하여 방사하여 그물망 구조체를 형성하는 단계; 및 듀얼 페로브스카이트 구조체를 형성하도록, 상기 그물망 구조체를 열처리하는 단계를 포함한다.
- [0039] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 듀얼 페로브스카이트 구조체를 형성하도록, 상기 그물망 구조체를 열처리하는 단계는, 상기 금속 산화물 전구체들로부터 제1 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제1 구조체를 형성하는 단계; 및 상기 금속 산화물 전구체들로부터 상기 제1 페로브스카이트 화합물과는 다른 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하고, 상기 제1 구조체의 적어도 일부를 덮는 제2 구조체를 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속 산화물 전구체들은, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 을 포함하고, 상기 용매는, N,N'-디메틸포름아미드를 포함할 수 있다.
- [0041] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 금속공기전지는, 제1 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제1 구조체; 및 상기 제1 구조체의 적어도 일부를 덮도록 상기 제1 구조체의 외측에 위치하고, 상기 제1 페로브스카이트 화합물과는 다른 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제2 구조체;를 포함하는 듀얼 페로브스카이트 구조체로 구성된 전극 소재;를 포함하는 캐소드; 상기 캐소드를 마주보고 배치되는 애노드; 및 상기 캐소드와 상기 캐소드 사이에 배치되는 전해질을 포함한다.
- [0042] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 고체 산화물 연료전지는, 제1 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제1 구조체; 및 상기 제1 구조체의 적어도 일부를 덮도록 상기 제1 구조체의 외측에 위치하고, 상기 제1 페로브스카이트 화합물과는 다른 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제2 구조체;를 포함하는

듀얼 페로브스카이트 구조체로 구성된 전극 소재;를 포함하는 캐소드; 상기 캐소드를 마주보고 배치되는 애노드; 및 상기 캐소드와 상기 캐소드 사이에 배치되는 전해질을 포함한다.

[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 생성한다. 상기 캐소드는, 제1 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제1 구조체; 및 상기 제1 구조체의 적어도 일부를 덮도록 상기 제1 구조체의 외측에 위치하고, 상기 제1 페로브스카이트 화합물과는 다른 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제2 구조체;를 포함하는 듀얼 페로브스카이트 구조체로 구성된 전극 소재;를 포함한다.

발명의 효과

[0044] 본 발명의 일 구현예에 의하면, 서로 다른 페로브스카이트 물질을 포함하는 듀얼 페로브스카이트 구조체를 제공한다.

[0045] 상기 듀얼 페로브스카이트 구조체는, 페로브스카이트 구조를 유지하면서 원하지 않는 부반응을 방지하므로 장기 안정성을 제공할 수 있으며, 또한, 우수한 성능의 산소환원반응 및 산소발생반응을 나타내므로, 전지의 활성을 증가시킬 수 있고, 안정성을 증가시킬 수 있고, 가격을 절감시킬 수 있다.

[0046] 상기 듀얼 페로브스카이트 구조체는 금속공기전지, 고체 산화물 연료전지, 및 고체 산화물 수전해 셀의 전극 소재로 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0047] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 듀얼 페로브스카이트 구조체를 도시하는 단면도이다.

도 2은 본 발명의 일 실시예에 따른 듀얼 페로브스카이트 구조체를 도시하는 단면도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 듀얼 페로브스카이트 구조체를 설명하기 위한 단일 페로브스카이트 결정 구조를 도시하는 개략도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 듀얼 페로브스카이트 구조체를 설명하기 위한 이중층 페로브스카이트 결정 구조를 도시하는 개략도이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른, 듀얼 페로브스카이트 구조체의 제조 방법을 도시하는 흐름도이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른, 전극 소재의 제조 방법의 전기방사 방법을 수행하는 전기방사 장치를 도시하는 개략도이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른, 도 3의 전기방사 장치에서 방사 용액이 방사되는 형태를 나타내는 도시하는 개략도이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른, 듀얼 페로브스카이트 구조체를 포함하는 전극 소재로 형성된 전극을 포함하는 금속공기전지를 설명하는 개략도이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른, 듀얼 페로브스카이트 구조체를 포함하는 전극 소재로 형성된 전극을 포함하는 고체산화물 연료전지를 설명하는 개략도이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른, 듀얼 페로브스카이트 구조체를 포함하는 전극 소재로 형성된 전극을 포함하는 고체 산화물 수전해 셀을 설명하는 개략도이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 듀얼 페로브스카이트 구조체를 나타내는 투과전자 현미경 사진이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 듀얼 페로브스카이트 구조체를 나타내는 투과전자 현미경 사진이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 듀얼 페로브스카이트 구조체의 산소환원반응을 측정된 그래프이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 듀얼 페로브스카이트 구조체의 산소발생반응을 측정된 그래프이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 듀얼 페로브스카이트 구조체의 전자 전달 능력을 측정된 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0048] 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.
- [0049] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 듀얼 페로브스카이트 구조체(1)를 도시하는 단면도이다.
- [0050] 도 1을 참조하면, 듀얼 페로브스카이트 구조체(1)는 제1 구조체(2) 및 제2 구조체(3)를 포함한다.
- [0051] 제1 구조체(2)는, 제1 페로브스카이트 화합물을 포함하고 듀얼 페로브스카이트 구조체(1)의 내부에 위치할 수 있다.
- [0052] 제2 구조체(3)는, 제1 구조체(2)의 적어도 일부를 덮도록 상기 제1 구조체의 외측에 위치할 수 있다. 제2 구조체(3)는, 상기 제1 페로브스카이트 화합물과는 다른 제2 페로브스카이트 화합물을 포함할 수 있다.
- [0053] 제1 구조체(2)는 일방향으로 연장된 기둥 형상을 가질 수 있다. 예를 들어, 제1 구조체(2)는 원기둥 또는, 삼각기둥, 사각기둥 등과 같은 각기둥의 형상을 가질 수 있다. 그러나, 이러한 제1 구조체(2)의 기둥 형상은 예시적이며, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 제1 구조체(2)는 평판 형상 등의 다양한 형상을 가질 수 있다. 이러한 제1 구조체(2)는 전기 방사 방법 등을 이용하여 형성할 수 있다.
- [0054] 제2 구조체(3)는 제1 구조체(2)의 외측에 코팅된 형상을 가질 수 있다. 예를 들어, 제2 구조체(3)는 제1 구조체(2)의 상기 기둥 형상의 외측에 코팅된 형상을 가질 수 있다. 제2 구조체(3)는 제1 구조체(2)의 외측 전체를 덮는 형상을 가지거나 일부를 덮는 형상을 가질 수 있다. 또한, 제2 구조체(3)의 두께는 전체적으로 균일하거나 또는 균일하지 않을 수 있다.
- [0055] 제1 구조체(2)와 제2 구조체(3)를 실제로 구현한 형상이 하기의 도 11 및 도 12에 나타나 있다.
- [0056] 도 2은 본 발명의 일 실시예에 따른 듀얼 페로브스카이트 구조체(4)를 도시하는 단면도이다.
- [0057] 도 2의 도시된 듀얼 페로브스카이트 구조체(4)는, 도 1의 듀얼 페로브스카이트 구조체(1)와 비교하면, 형상의 상이점이 있으며, 하기에서는 이러한 상이점에 대하여만 간명하게 설명하기로 한다.
- [0058] 도 2를 참조하면, 듀얼 페로브스카이트 구조체(4)는 제1 구조체(5) 및 제2 구조체(6)를 포함한다.
- [0059] 제1 구조체(5)는, 구형 형상을 가질 수 있다. 제2 구조체(6)는 제1 구조체(5)의 상기 구형 형상의 외측에 코팅된 형상을 가질 수 있다. 그러나, 이러한 제1 구조체(5)의 구형 형상은 예시적이며, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 제1 구조체(5)는 타원형 형상 등의 다양한 형상을 가질 수 있다. 이러한 제1 구조체(5)는 스프레이 분사 방법 등을 이용하여 형성할 수 있다.
- [0060] 이하에서는, 도 1의 듀얼 페로브스카이트 구조체(1)의 제1 구조체(2)와 제2 구조체(3)를 각각 구성하는 물질에 대하여 설명하기로 한다. 하기의 설명은 도 2의 듀얼 페로브스카이트 구조체(4)의 제1 구조체(5)와 제2 구조체(6)에도 동일한 방식으로 적용될 수 있다.
- [0061] 제1 구조체(2)와 제2 구조체(3)는 서로 다른 페로브스카이트 결정 구조 물질을 가질 수 있다. 즉, 제1 구조체(2)를 구성하는 제1 페로브스카이트 화합물과 제2 구조체(3)를 구성하는 제2 페로브스카이트 화합물은 서로 다른 물질일 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 페로브스카이트 화합물은 이중층 페로브스카이트 결정 구조를 가지고, 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 단일 페로브스카이트 결정 구조를 가질 수 있다. 또는, 상기 제1 페로브스카이트 화합물은 단일 페로브스카이트 결정 구조를 가지고, 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 이중층 페로브스카이트 결정 구조를 가질 수 있다. 또는 상기 제1 페로브스카이트 화합물과 상기 제2 페로브스카이트 화합물이 모두 단일 페로브스카이트 결정 구조를 가지지만, 구성하는 물질이 서로 다를 수 있다. 또는 상기 제1 페로브스카이트 화합물과 상기 제2 페로브스카이트 화합물이 모두 이중층 페로브스카이트 결정 구조를 가지지만, 구성하는 물질이 서로 다를 수 있다.
- [0062] 이하에서는, 페로브스카이트 결정 구조 물질에 대하여 설명하기로 한다.
- [0063] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 듀얼 페로브스카이트 구조체(1)를 설명하기 위한 단일 페로브스카이트 결정

구조를 도시하는 개략도이다. 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 듀얼 페로브스카이트 구조체(1)를 설명하기 위한 이중층 페로브스카이트 결정 구조를 도시하는 개략도이다.

- [0064] 도 3은 참조하면, 단일 페로브스카이트(simple perovskite) 결정 구조는 ABO_3 로 표현될 수 있다. 큐빅 격자(cubic lattice)의 코너 위치인 A-자리(A-site)에 희토류 원소, 알칼라인 희토류, 알칼라인 등의 이온반경이 큰 원소들이 위치하고 있으며, 산소이온에 의해 12 배위수(CN, Coordination number)를 가진다. 큐빅 격자의 체심 위치인 B-자리(B-site)에는 Co 및 Fe과 같은 원자반경이 작은 전이금속이 위치하고 있으며, 산소이온에 의해서 8면체(6배위수)를 이루고 있다. 마지막으로 큐빅 격자의 각 면심에는 산소이온이 위치하고 있다.
- [0065] 이러한 단일 페로브스카이트 결정 구조는 일반적으로 A-자리(site)에 다른 물질이 치환될 경우 구조적인 변위가 발생하며, 주로 B-자리(site)에 위치한 원소를 중심으로 이의 최인접 산소이온(6개)으로 이루어지는 BO_6 의 8면체에서 구조적인 변이가 발생한다.
- [0066] 도 4를 참조하면, 이중층 페로브스카이트 결정 구조(double perovskite)는 A-자리(site)에 두 원소 이상이 규칙적으로 배열된 결정 격자 구조로서, $AA'B_2O_{5+\delta}$ 의 화학식을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조는 $[AO]-[BO_2]-[A'O]-[BO_2]$ 의 적층 순열이 c축을 따라 반복되는 결정 구조를 가질 수 있다. 여기서, A'는 A에 위치하는 원소를 다른 원소가 치환된 것을 의미하며, A'를 차지하는 원소는 상기 A와는 다른 희토류 원소, 알칼라인 희토류, 알칼라인 등의 이온반경이 큰 원소들을 포함할 수 있다.
- [0067] 수소 분위기에서 환원을 시키면 상기 단일 페로브스카이트 결정 구조 물질은 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질로 변할 수 있다. 이러한 이중층 페로브스카이트 결정 구조 물질은 산소 공공 군집이 존재하여 산소 이온의 움직임을 보다 용이하게 함으로써, 향상된 이온 전도성을 부여할 수 있고 열적 및 화학적 안정성이 향상될 수 있다.
- [0068] 상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조는 상기 A를 차지하는 원소와 상기 A'를 차지하는 원소에 따라, 정렬 이중 페로브스카이트 결정 구조 및 비정렬 페로브스카이트 결정 구조로 분리될 수 있다. 상기 A를 차지하는 원소와 상기 A'를 차지하는 원소의 크기의 차이가 큰 경우에는 상기 A와 상기 A'가 명확하게 구분되는 층을 형성하여 배열될 수 있고, 이를 정렬 이중 페로브스카이트 결정 구조라고 지칭한다. 반면, 상기 크기의 차이가 크지 않은 경우에는, 상기 A와 상기 A'가 명확하게 구분되지 못하여 규칙성이 저하되어 배열되고, 이를 비정렬 페로브스카이트 결정 구조라고 지칭한다. 그러나, 이러한 비정렬 페로브스카이트 결정 구조도 합성 방법에 따라서 정렬 이중 페로브스카이트 결정 구조로서 형성될 수 있고, 정렬 이중 페로브스카이트 결정 구조도 합성 방법에 따라서 비정렬 페로브스카이트 결정 구조로서 형성될 수 있다.
- [0069] 본 발명의 일 구현예에 따른 듀얼 페로브스카이트 구조체는 상술한 단일 페로브스카이트형 결정 구조 또는 이중층 페로브스카이트형 결정 구조를 갖는 것이다.
- [0070] 본 발명의 일 구현예에 따른, 상기 제1 페로브스카이트 화합물 또는 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 하기의 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0071] <화학식 1>
- [0072] $LnTO_{3-\delta}$
- [0073] 상기 Ln은 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, 0는 산소이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0074] 상기 Ln은 란타늄에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 E는 알칼리토 금속일 수 있고, 예를 들어, 칼슘(Ca), 바륨(Ba), 스트론튬(Sr), 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 T는 전이 금속일 수 있고, 예를 들어 코발트(Co), 철(Fe), 구리(Cu), 망간(Mn), 니켈(Ni), 또는 이들의 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0075] 본 발명의 일 구현예에 따른, 상기 제1 페로브스카이트 화합물 또는 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 하기의

화학식 2의 화합물을 포함할 수 있다. 상기 화학식 2의 화합물은 상기 화학식 1의 화합물에서 상기 란탄족 원소(Ln으로 표시됨)의 일부를 알칼리토 금속족 원소(E로 표시됨)가 치환한 경우를 나타낸다.

[0076] <화학식 2>

[0077] $\text{Ln}_x\text{E}_{1-x}\text{T}_y\text{O}_{3-\delta}$

[0078] 상기 Ln은 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 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 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0079] 본 발명의 일 구현예에 따른, 상기 제1 페로브스카이트 화합물 또는 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 하기의 화학식 3의 화합물을 포함할 수 있다. 상기 화학식 3의 화합물은 상기 화학식 2의 화합물에서 상기 란탄족 원소와 상기 알칼리토 금속족 원소의 원자 비율이 동일한 화합물을 나타낸다.

[0080] <화학식 3>

[0081] $\text{Ln}_{0.5}\text{E}_{0.5}\text{T}_y\text{O}_{3-\delta}$

[0082] 상기 Ln은 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 y는 0 초과 2.0 이하의 수이고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 3의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0083] 본 발명의 일 구현예에 따른, 상기 제1 페로브스카이트 화합물 또는 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 하기의 화학식 4의 화합물을 포함할 수 있다. 상기 화학식 4의 화합물은 상기 화학식 2의 화합물에서 상기 란탄족 원소와 상기 알칼리토 금속족 원소의 원자 비율이 동일하고, 상기 전이금속 원소(T로 표시됨)가 상기 란탄족 원소와 상기 알칼리토 금속족 원소의 합보다 1.1 배 많은 화합물을 나타낸다.

[0084] <화학식 4>

[0085] $\text{Ln}_{0.5}\text{E}_{0.5}\text{T}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$

[0086] 상기 Ln은 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 3의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0087] 본 발명의 일 구현예에 따른 상기 제1 페로브스카이트 화합물 또는 상기 제2 페로브스카이트 화합물은, 상기 화학식 1 내지 4의 화합물에서, 상기 Ln이 네오디뮴(Nd)이고, 상기 E가 스트론튬(Sr)이고, 상기 T가 코발트(Co)일 수 있다. 이에 따라, 상기 제1 페로브스카이트 화합물 또는 상기 제2 페로브스카이트 화합물은, NdCoO_3 화합물을 포함하거나, $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ 화합물을 포함하거나(여기에서 상기 x는 0 초과 1.0 미만의 수이고, 상기 y는 0 초과 2.0 이하의 수임), $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ 화합물을 포함하거나(여기에서, 상기 y는 0 초과 2.0 이하의 수임), $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ 화합물을 포함할 수 있다.

[0088] 예를 들어, 상기 제1 페로브스카이트 화합물은 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ 화합물을 포함하고, 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 NdCoO_3 화합물을 포함할 수 있다. 또는, 상기 제1 페로브스카이트 화합물은 NdCoO_3 화합물을 포함하고, 상기 제2 페로브스카이트 화합물은 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ 화합물을 포함할 수 있다.

- [0089] 그러나, 상술한 물질은 예시적이며, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 제1 페로브스카이트 화합물 또는 상기 제2 페로브스카이트 화합물이 다양한 결정 구조의 페로브스카이트 물질을 포함하는 경우 도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.
- [0090] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른, 듀얼 페로브스카이트 구조체의 제조 방법(S100)을 도시하는 흐름도이다.
- [0091] 도 5를 참조하면, 듀얼 페로브스카이트 구조체의 제조 방법(S100)은, 금속 산화물 전구체들을 용매에 용해하여 방사 용액을 형성하는 단계(S110); 상기 방사 용액을 전기방사 방법을 이용하여 방사하여 그물망 구조체를 형성하는 단계(S120); 및 듀얼 페로브스카이트 구조체를 형성하도록, 상기 그물망 구조체를 열처리하는 단계(S130);를 포함한다.
- [0092] 상기 방사 용액을 형성하는 단계(S110)는, 최종 듀얼 페로브스카이트 구조체의 구성 물질을 포함하는 금속 산화물 전구체들을 용매에 용해하여 수행될 수 있다.
- [0093] 상기 용매는 다양한 용매 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 아세톤, 벤젠, 톨루엔, 헥산, 아세토니트릴, N,N'-디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), N-메틸피롤리돈(NMP), 메틸렌클로라이드(CH_2Cl_2), 클로로포름(CH_3Cl), 테트라하이드로퓨란(THF), 폴리비닐피롤리돈(PVP) 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 그러나, 이러한 용매는 예시적이며, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0094] 상기 방사 용액을 형성하는 단계(S110)는, 적절한 온도 하에서 적절한 혼합 시간 동안 이루어질 수 있고, 예를 들어 상온에서 수행되거나, 또는 예를 들어 0℃ 내지 100℃ 범위의 온도에서 이루어질 수 있고, 1분 내지 24 시간의 범위의 혼합 시간에서 이루어질 수 있다.
- [0095] 상기 그물망 구조체를 형성하는 단계(S120)는 전기방사 방법을 이용하여 수행될 수 있다. 상기 전기방사 방법은 방사 용액을 컬렉터 기판 또는 컬렉터 기판 상에 배치된 별개의 기판 등과 같은 타겟 기판 상에 방사하여 그물망 구조체를 형성할 수 있다. 상기 타겟 기판은, 상기 그물망 구조체를 형성한 후, 상기 열처리 하는 단계(S130)를 수행하기 전에 제거되거나 상기 열처리하는 단계(S130)를 수행한 후에 제거될 수 있다. 상기 타겟 기판은 다양한 형상과 재질을 가질 수 있고, 예를 들어 판형, 드럼형, 평행한 로드들, 교차된 복수의 로드들, 또는 그리드형 등과 같은 형상을 가질 수 있고, 금속과 같은 도전성 물질을 포함하거나, 또는 유리 또는 폴리머 물질과 같은 절연성 물질을 포함할 수 있다.
- [0096] 이러한 전기방사 방법은 전기방사 장치에 의하여 수행될 수 있고, 이러한 전기방사 장치 및 방법에 대하여는 도 6을 참조하여 상세하게 설명하기로 한다.
- [0097] 상기 듀얼 페로브스카이트 구조체를 형성하도록, 상기 그물망 구조체를 열처리하는 단계(S130)는, 상기 그물망 구조체로부터 듀얼 페로브스카이트 구조체가 형성될 수 있는 온도 범위에서 수행될 수 있다. 상기 열처리하는 단계(S130)는, 예를 들어 700℃ 내지 1000℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있고, 예를 들어 800℃ 내지 850℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 또한, 상기 열처리하는 단계(S130)는 다양한 분위기 하에서 수행될 수 있고, 예를 들어 공기 분위기, 산소 가스 등을 포함하는 산화성 분위기, 수소 가스 등을 포함하는 환원성 분위기, 또는 아르곤 가스나 질소 가스를 포함하는 불활성 분위기에서 수행될 수 있다. 상기 열처리하는 단계(S130)는, 예를 들어 1분 내지 24 시간 범위의 시간 동안 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 열처리하는 단계(S130)는, 약 800℃ 내지 약 900℃의 온도에서, 약 1 분 내지 약 24 시간 동안 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 열처리하는 단계(S130)는, 공기 분위기에서, 약 850℃의 온도에서 약 3 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0098] 상기 듀얼 페로브스카이트 구조체를 형성하도록, 상기 그물망 구조체를 열처리하는 단계(S130)는, 상기 금속 산화물 전구체들로부터 제1 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제1 구조체를 형성하는 단계; 및 상기 금속 산화물 전구체들로부터 상기 제1 페로브스카이트 화합물과는 다른 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하고, 상기 제1 구조체의 적어도 일부를 덮는 제2 구조체를 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0099] 도 5의 듀얼 페로브스카이트 구조체의 제조 방법(S100)에 의하여 형성된 상기 듀얼 페로브스카이트 구조체는, 금속공기전지, 고체 산화물 연료전지, 및 고체 산화물 수전해 셀 등의 캐소드 또는 애노드의 전극 소재로서 사용될 수 있다.

- [0100] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른, 전극 소재의 제조 방법의 전기방사 방법을 수행하는 전기방사 장치(1000)를 도시하는 개략도이다.
- [0101] 도 6을 참조하면, 전기방사 장치(1000)은 방사 용액 탱크(10), 방사 노즐(20), 방사 노즐팁(30), 외부 전원(40), 및 컬렉터 기관(50)을 포함한다.
- [0102] 방사 용액 탱크(10)는 방사 용액(60)을 저장할 수 있다. 방사 용액(60)은 방사(Spinning)를 원하는 물질에 따라 변화할 수 있다. 방사 용액(60), 상술한 제조 방법(S100)에서 형성한 방사 용액과 같이 금속 산화물 전구체들이 용매에 용해된 용액을 포함할 수 있다. 방사 용액 탱크(10)는 내장된 펌프(미도시)를 이용하여 방사 용액(60)을 가압하여 방사 노즐(20)에 방사 용액(60)을 제공할 수 있다.
- [0103] 방사 노즐(20)은 방사 용액 탱크(10)로부터 방사 용액(60)을 제공받아 일단부에 위치한 방사 노즐팁(30)을 통하여 방사 용액(60)을 방사할 수 있다.
- [0104] 방사 노즐팁(30)은 상기 펌프에 의하여 방사 용액(60)이 가압되어 내부의 노즐관을 채운 후에, 외부 전원(40)에 의하여 인가된 전압에 의하여 방사 용액(60)을 방사할 수 있다.
- [0105] 외부 전원(40)은 방사 노즐(20)에 방사 용액(60)이 방사되도록 전압을 제공할 수 있다. 상기 전압은 방사 용액(60)의 종류, 방사 양, 컬렉터 기관(50)의 종류 및 공정 환경 등에 따라 변화될 수 있고, 예를 들어 약 100 V 내지 약 30000 V 의 범위일 수 있고, 직류이거나 교류일 수 있다. 상술한 바와 같이, 외부 전원(40)에 의하여 인가된 전압은 방사 노즐팁(30)에 채워진 방사 용액(60)을 방사시킬 수 있다.
- [0106] 컬렉터 기관(50)은 방사 노즐(20)의 하측에 위치하고, 방사되는 방사 용액(60)을 수용한다. 컬렉터 기관(50)은 접지될 수 있고, 이에 따라 접지 전압, 예를 들어 0V의 전압을 가질 수 있다. 또는, 컬렉터 기관(50)은 방사 노즐(20)과는 반대의 전압을 가질 수 있다. 컬렉터 기관(50)과 방사 노즐(20)의 위치 관계는 예시적이며, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 컬렉터 기관(50)이 방사 노즐(20)의 상측에 위치하고 방사 노즐(20)에서 방사되는 방사 용액(60)이 상측 방향으로 방사되는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다. 예를 들어, 컬렉터 기관(50)이 방사 노즐(20)에 대하여 수평하게 위치하고 방사 노즐(20)에서 방사되는 방사 용액(60)이 수평 방향으로 방사되는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다. 컬렉터 기관(50)은 방사 노즐(20)과 수평하거나 같은 공간 축 상에 있을 수 있다.
- [0107] 외부 전원(40)에 의하여 방사 노즐(20) 및 방사 노즐팁(30)이 양의 전압 또는 음의 전압으로 하전되고, 이에 따라 방사 용액(60)도 하전되므로, 접지되거나 반대의 전압을 가지는 컬렉터 기관(50)과 전압 차이가 발생된다. 외부 전원(40)에 의하여 방사 노즐(20) 및 방사 노즐팁(30)에 전압이 인가되면, 방사 노즐팁(30)의 단부에서 방사 용액(60)은 테일러 콘과 같은 원뿔형 형상을 가질 수 있다. 이때, 방사 노즐팁(30)과 방사 용액(60) 사이에는 약 50000 V/m 내지 약 150000 V/m 범위의 전기장이 형성될 수 있다. 상기 전압 차이에 의하여 방사 용액(60)은 컬렉터 기관(50)으로 방사되어 수용될 수 있다. 이러한 방사 원리를 전기수력학적 잉크 방사(electro-hydro dynamic inkjet) 또는 전기방사(electro-spinning)으로 지칭할 수 있다.
- [0108] 방사 용액(60)의 유량과 방사 노즐팁(30)과 컬렉터 기관(50)의 전압 차이를 제어함에 따라, 방사 용액(60)의 방사에 의하여 컬렉터 기관(50)에 수용되는 화이버의 직경과 길이를 제어할 수 있다. 예를 들어, 상기 화이버는 약 50 nm 내지 1 μ m 범위의 두께 및 약 수 μ m 내지 수백 μ m 범위의 길이를 가질 수 있다.
- [0109] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른, 도 3의 전기방사 장치(1000)에서 방사 용액이 방사되는 형태를 나타내는 도시하는 개략도이다.
- [0110] 도 7을 참조하면, 방사 노즐팁(30)은 방사 용액(60)을 선형 형태로, 예를 들어 와이어 형태 또는 로드 형태로 방사시킬 수 있다. 이러한 방사를 스피닝 모드(Spinning mode)로 지칭할 수 있다. 방사 용액(60)은 용액의 점성, 용액 내의 용질의 무게 비, 용질과 용액의 종류, 및 용질과 용매의 분자량 등과 같은 자신의 물성에 따라 다른 형태로 방사될 수 있다. 또한, 인가되는 전압의 크기에 따라 다른 형태로 방사될 수 있다. 예를 들어, 방사 노즐팁(30)은 방사 용액(60)을 스프레이 형태로 방사시킬 수 있다. 이러한 방사를 스프레이 모드(Spray mode)로 지칭할 수 있다.
- [0111] 도 7에 도시된 바와 같이, 방사 용액(60)이 선형 형태로 방사되는 경우에는, 상술한 그물망 구조체를 형성할 수 있다. 이러한 그물망 구조체는 1차원, 2차원 또는 3차원 네트워크 구조체를 구성하도록 배열될 수 있다. 예를 들어, 상기 그물망 구조체는 복수의 선형 형상의 구조들이 평행하게 서로 겹쳐져 연결되어 하나의 선형 형상으로 연결된 1차원 네트워크 구조체로 이루어 질 수 있다. 예를 들어, 상기 그물망 구조체는 복수의 선형 형상

의 구조들이 소정의 각도를 가지도록 서로 겹쳐져 연결되어 하나의 평면 형상으로 연결된 2차원 네트워크 구조체로 이루어질 수 있다. 예를 들어, 상기 그물망 구조체는 복수의 선형 형상의 구조들이 소정의 각도를 가지도록 서로 겹쳐져 연결되어 하나의 입체 형상으로 연결된 3차원 네트워크 구조체로 이루어 질 수 있다. 상기 그물망 구조체는, 다양한 형상을 포함할 수 있고, 예를 들어 메쉬(mesh) 형상 또는 웹(web) 형상을 가질 수 있다.

[0112] 도 5의 듀얼 페로브스카이트 구조체의 제조 방법(S100)에 의하여 형성된 상기 듀얼 페로브스카이트 구조체는, 금속공기전지, 고체 산화물 연료전지, 및 고체 산화물 수전해 셀 등의 캐소드 또는 애노드의 전극 소재로서 사용될 수 있다.

[0113] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른, 듀얼 페로브스카이트 구조체를 포함하는 전극 소재로 형성된 전극을 포함하는 금속공기전지(100)를 설명하는 개략도이다.

[0114] 도 8을 참조하면, 금속공기전지(100)는, 음극인 애노드(110), 애노드(110)를 마주보고 배치되는 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. 애노드(110)와 캐소드(120)는 서로 마주보고 배치된다.

[0115] 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.

[0116] 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 듀얼 페로브스카이트 구조체를 포함하는 전극 소재를 이용하여 구성될 수 있다.

[0117] 캐소드(120)는 공기 중의 산소를 이용하도록 구성되며, 상기 산소를 집전할 수 있다. 금속공기전지(100)는 캐소드(120)가 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.

[0118] 캐소드(120)는 본 발명의 기술적 사상에 따른 듀얼 페로브스카이트 구조체를 포함하는 전극 소재를 이용하여 구성될 수 있다. 예를 들어, 집전체(140)와 촉매체(150) 중 적어도 어느 하나는 본 발명의 기술적 사상에 따른 듀얼 페로브스카이트 구조체를 포함하는 전극 소재를 이용하여 구성될 수 있다.

[0119] 예를 들어, 캐소드(120)는 제1 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제1 구조체; 및 상기 제1 구조체의 적어도 일부를 덮도록 상기 제1 구조체의 외측에 위치하고, 상기 제1 페로브스카이트 화합물과는 다른 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제2 구조체;를 포함하는 듀얼 페로브스카이트 구조체로 구성된 전극 소재를 포함할 수 있다.

[0120] 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.

[0121] 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.

[0122] <애노드 반응>

[0123] $M \rightarrow M^{+} + e^{-}$

- [0124] <캐소드 반응>
- [0125] $2(\text{M}^+ + \text{e}^-) + \text{O}_2 \rightarrow \text{M}_2\text{O}_2$
- [0126] 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.
- [0127] 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.
- [0128] 반면, 충전 시에는 상기 산화물이 분해되어 상기 양이온은 전자를 획득하여 캐소드(120)로부터 전해질(130)을 거쳐서 애노드(110)로 다시 돌아가게 된다.
- [0129] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른, 듀얼 페로브스카이트 구조체를 포함하는 전극 소재로 형성된 전극을 포함하는 고체산화물 연료전지(200)를 설명하는 개략도이다.
- [0130] 도 9를 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.
- [0131] 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.
- [0132] <반응식>
- [0133] 양극반응: $1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$
- [0134] 음극반응: $\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
- [0135] 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.
- [0136] 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.
- [0137] 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.
- [0138] 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.
- [0139] 애노드(210) 및 캐소드(220) 중 적어도 어느 하나는 본 발명의 기술적 사상에 따른 듀얼 페로브스카이트 구조체를 포함하는 전극 소재를 이용하여 형성될 수 있다.
- [0140] 예를 들어, 캐소드(220)는 제1 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제1 구조체; 및 상기 제1 구조체의 적어도 일

부를 덮도록 상기 제1 구조체의 외측에 위치하고, 상기 제1 페로브스카이트 화합물과는 다른 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제2 구조체;를 포함하는 듀얼 페로브스카이트 구조체로 구성된 전극 소재를 포함할 수 있다.

[0141] 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.

[0142] 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.

[0143] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른, 듀얼 페로브스카이트 구조체를 포함하는 전극 소재로 형성된 전극을 포함하는 고체 산화물 수전해 셀(300)을 설명하는 개략도이다.

[0144] 도 10을 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.

[0145] 고체 산화물 수전해 셀(300)의 전기화학반응은 하기 반응식에 나타낸 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.

[0146] <반응식>

[0147] 음극반응: $H_2O + 2e^- \rightarrow O^{2-} + H_2$

[0148] 양극반응: $O^{2-} \rightarrow 1/2 O_2 + 2e^-$

[0149] 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.

[0150] 애노드(310) 및 캐소드(320) 중 적어도 어느 하나는 본 발명의 기술적 사상에 따른 듀얼 페로브스카이트 구조체를 포함하는 전극 소재를 이용하여 형성될 수 있다.

[0151] 예를 들어, 캐소드(320)는 제1 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제1 구조체; 및 상기 제1 구조체의 적어도 일부를 덮도록 상기 제1 구조체의 외측에 위치하고, 상기 제1 페로브스카이트 화합물과는 다른 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제2 구조체;를 포함하는 듀얼 페로브스카이트 구조체로 구성된 전극 소재를 포함할 수 있다.

[0152] 전해질(330)은 본 기술 분야에서 일반적으로 사용할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 전해질(330)은 도 9를 참조하여 상술한 고체 산화물 연료전지(200)의 전해질(230)과 동일한 물질을 포함하거나 동일한 구조를 가질 수 있다.

- [0153] [실시예]
- [0154] 이하에서는, 본 발명을 예시으로써 상세하게 설명하기 위하여 실시예에 대하여 설명하기로 한다. 상기 실시예는 본 발명의 범위를 제한하기 위한 의도가 아니다.
- [0155] 듀얼 페로브스카이트 구조체를 형성하기 위하여, 상기 제1 페로브스카이트 화합물로서 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ 화합물을 선택하였고, 상기 제2 페로브스카이트 화합물로서 NdCoO_3 화합물을 선택하였다.
- [0156] 해당 금속 전구체들로서, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.9%, metal basis), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich, 99+%), 및 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98+%)을 N,N'-디메틸포름아미드(N,N-Dimethylformamide, DMF)(99.5%, Aldrich Chemical Co.)에 0.01 M 농도로 용해하였다. 이때, 해당 금속 전구체들의 비율은 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ 화합물이 형성되도록 A 자리와 B 자리의 비율이 약 1: 1.1 이 되도록 조정하였다. 이어서, 상기 용액을 15 wt% PVP (Polyvinylpyrrolidone, Mw = 1,300,000, Aldrich Chemical Co.) 와 혼합하여 방사 용액을 형성하였다.
- [0157] 상기 방사 용액을 상술한 전기방사 장치를 이용하여 전기방사하여 그물망 구조체를 형성하였다.
- [0158] 이어서, 상기 그물망 구조체를 약 850℃에서 약 4시간 동안 열처리하여 듀얼 페로브스카이트 구조체를 형성하였다.
- [0159] 상술한 바와 같이 제조된, 상기 제1 페로브스카이트 화합물로서 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ 화합물을 가지고, 상기 제2 페로브스카이트 화합물로서 NdCoO_3 화합물을 가지는 듀얼 페로브스카이트 구조체의 다양한 특성들에 대하여 하기의 도 11 내지 도 15을 참조하여 설명하기로 한다.
- [0160] 도 11은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 듀얼 페로브스카이트 구조체를 나타내는 투과전자 현미경 사진이다. 도 11은 명시야상 투과전자현미경(bright field transmission electron microscopy, BFTEM) 및 고해상도 투과전자현미경(high resolution transmission electron microscopy, HRTEM)을 이용하였다.
- [0161] 도 11을 참조하면, 기둥 형상의 제1 구조체를 내부에 가지고, 표면에는 작은 결정 크기를 가지는 입자들인 제2 구조체가 배치되어 있다. 표면은 상기 입자들에 의하여 거친 표면 모폴로지를 나타내었다.
- [0162] 도 12는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 듀얼 페로브스카이트 구조체를 나타내는 투과전자 현미경 사진이다. 도 12는 주사 투과 전자 현미경 (scanning transmission electron microscope high-angle annular dark field, STEM HAADF) 및 고해상도 투과전자현미경(HRTEM)을 이용하였다.
- [0163] 도 12를 참조하면, 도 11의 듀얼 페로브스카이트 구조체의 표면에 위치하는 입자는 5.33, 7.54, 5.34의 사방정계(orthorhombic) NdCoO_3 구조를 나타내었다.
- [0164] 예를 들어, 아연 금속 공기전지 개발에 있어 느린 산소환원반응이 가장 큰 문제점으로 대두되고 있다. 즉, 전지 방전 반응 시에 아연 음극에서 OH^- 이온 소모속도가 공기극에서의 OH^- 이온 생성속도보다 훨씬 크기 때문에, 전해질 내의 OH^- 이온 농도가 급격히 낮아지게 되고, 이에 따라 전지 성능이 저하되는 문제점이 있다. 따라서, 이차전지 분야에서는 산소환원반응이 빠른 물질 개발이 요구된다.
- [0165] 이하에서는, 본 발명의 듀얼 페로브스카이트 구조체의 산소환원반응 및 산소발생반응에 대하여 설명하기로 한다. 하기의 도 13 내지 도 15의 그래프들은 0.1M KOH 전해질에서 회전 고리 원판 전극 (Rotating Ring Disk Electrode; RRDE) 측정 방법으로 측정하였다. 또한, 본 발명의 실시예는 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ 화합물과 NdCoO_3 화합물로 구성된 듀얼 페로브스카이트 구조체이고, 비교예는 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ 화합물로 구성된 구조체에 대하여 테스트를 진행하였다. 전극은 카본을 이용하여 측정을 수행하였다.
- [0166] 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 듀얼 페로브스카이트 구조체의 산소환원반응을 측정한 그래프이다.
- [0167] 도 13을 참조하면, 본 발명의 실시예와 비교예는 그래프의 형태로는 거의 유사한 경향을 나타내었다. 또한, 본

발명의 실시예와 비교예는 디스크 전류(i_d)값에서 유사한 경향을 나타내고 있다. 그러나, 비교예에 비하여 실시예의 그래프가 전체적으로 하측에 위치하고 있다. 이는, 실시예가 더 낮은 과전압에서 산소환원 반응이 시작됨을 의미하고, 또한 동일한 전압에서 더 많은 전류를 발생시킬 수 있다. 실시예는 전압의 절대값이 커짐에 따라 약 -5의 전류(i_d)값을 나타내었다. 이러한 실시예의 산소환원반응 특성은, 실시예가 빠른 산소환원반응을 제공하고 많은 전류를 생성할 수 있음을 의미한다. 이러한 산소환원반응 특성은 본 발명의 듀얼 페로브스카이트 구조체가 서로 다른 두 가지 페로브스카이트 물질을 포함하는 것과 도 11에 나타난 바와 같은 형태적인 특성이 영향을 미치는 것으로 예상된다. 산소환원반응에 대한 우수한 촉매가 갖추어야 할 조건은 산소환원 반응이 좀 더 낮은 전압에서 시작되고, 또한 동일한 전압 하에서 많은 전류를 발생해야 한다. 그러므로, 본 발명의 듀얼 페로브스카이트 구조체는 산소환원반응에 대한 우수한 촉매가 될 수 있다.

[0168] 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 듀얼 페로브스카이트 구조체의 산소발생반응을 측정한 그래프이다.

[0169] 도 14를 참조하면, 본 발명의 실시예와 비교예는 그래프의 형태로는 거의 유사한 경향을 나타내었다. 그러나, 본 발명의 실시예는 비교예에 비하여 개시 전위(Onset potential)가 감소되었고, 동일한 전압에서 발생하는 전류량이 약 2배 증가하는 것을 나타내었다. 본 발명의 실시예는 산소발생반응에 특히 뛰어난 촉매효과를 가지는 것을 알 수 있다. 도 13과 연계하여, 본 발명의 실시예는 산소환원반응은 물론 산소발생반응에도 뛰어난 촉매로서, 이러한 두 가지 반응을 가역적으로 일어나게 하는 양극 촉매로 매우 적합하다. 대부분의 산화물 촉매를 사용하는 경우 산소환원반응에 대한 약한 촉매 효과로 낮은 충방전 효율이 야기되어, 금속 공기전지가 가진 에너지 밀도 측면에서의 장점을 퇴색되는 한계가 있다. 또한, 종래에는 전극 소재의 전기 전도성이 낮아 부반응을 일으킬 수 있는 탄소 지지체와 함께 사용하는 한계가 있었다. 그러나, 본 발명의 듀얼 페로브스카이트 구조체는 전기전도도 또한 높으므로 하나의 종류의 물질을 사용하여 전극을 구성할 수 있으므로, 원하지 않는 부반응을 최소화할 수 있다.

[0170] 도 15는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 듀얼 페로브스카이트 구조체의 전자 전달 능력을 측정한 그래프이다.

[0171] 도 15를 참조하면, 본 발명의 실시예와 비교예는 그래프의 형태로는 거의 유사한 경향을 나타내었다. 그러나, 본 발명의 실시예는 비교예에 비하여 전체 영역에 걸쳐서 전자 전달 능력이 높게 나타났다. 전자 전달 능력은 4에 가까울수록 빠른 반응이며, 2에 가까울수록 반응 중간체가 많이 발생하는 느린 반응이다. 본 발명의 실시예는 페로브스카이트 물질을 기반으로 하기 때문에 우수한 전자 전달 능력을 나타낸다.

[0172] 상기 듀얼 페로브스카이트 구조체는, 페로브스카이트 구조를 유지하면서 원하지 않는 부반응을 방지하므로 장기 안정성을 제공할 수 있으며, 또한, 우수한 성능의 산소환원반응 및 산소발생반응을 나타내므로, 전지의 활성을 증가시킬 수 있고, 안정성을 증가시킬 수 있고, 가격을 절감시킬 수 있다.

[0173] 상기 듀얼 페로브스카이트 구조체는 금속공기전지, 고체 산화물 연료전지, 및 고체 산화물 수전해 셀의 전극 소재로 이용될 수 있다.

[0174] 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

[0175] 1, 4: 듀얼 페로브스카이트 구조체

2, 5: 제1 구조체, 3, 6: 제2 구조체

1000: 전기방사 장치, 10: 방사 용액 탱크, 20: 방사 노즐,

30: 방사 노즐팁, 40: 외부 전원, 50: 컬렉터 기관, 60: 방사 용액,

100: 금속공기전지, 110: 애노드, 120: 캐소드, 130: 전해질,

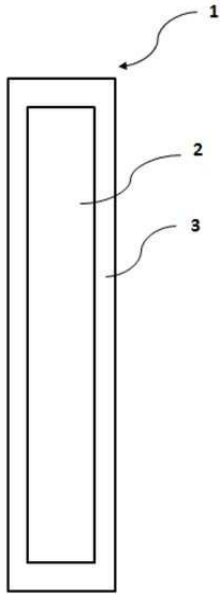
140: 집전체, 142: 탄소체, 144: 전도성 고분자 물질,

150: 촉매체, 170: 양이온, 180: 산소, 190: 부하,

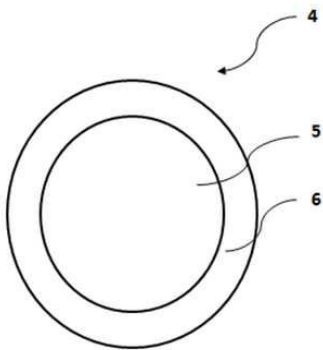
200: 고체산화물 연료전지, 210: 애노드,
 220: 캐소드, 230: 전해질, 240: 버퍼층,
 300: 고체 산화물 수전해 셀, 310: 애노드, 320: 캐소드,
 330: 전해질, 340: 외부 전원,

도면

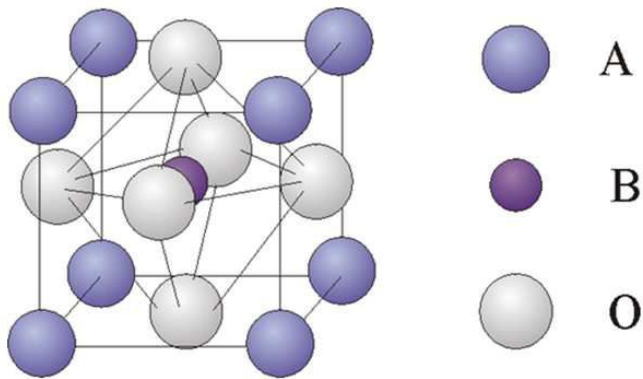
도면1



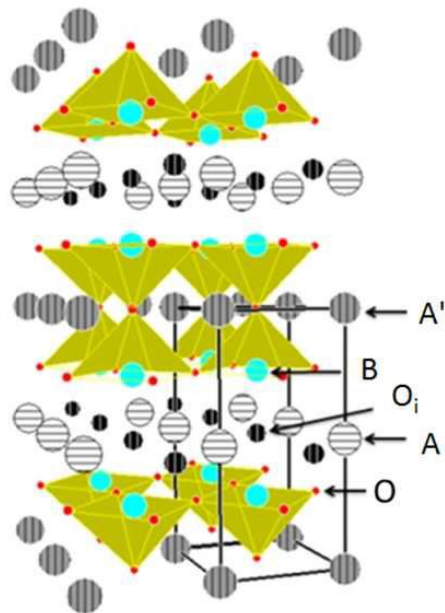
도면2



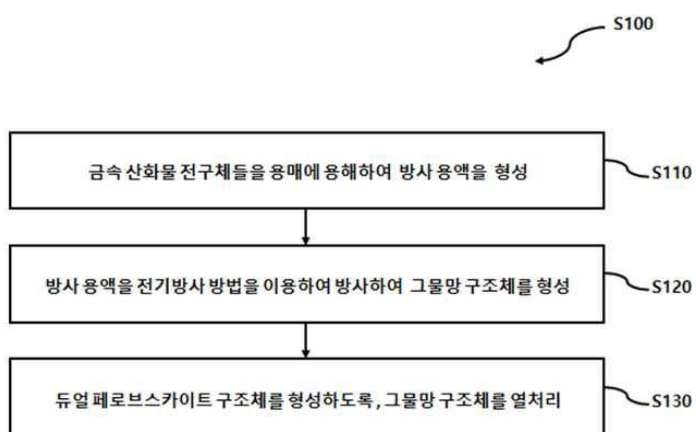
도면3



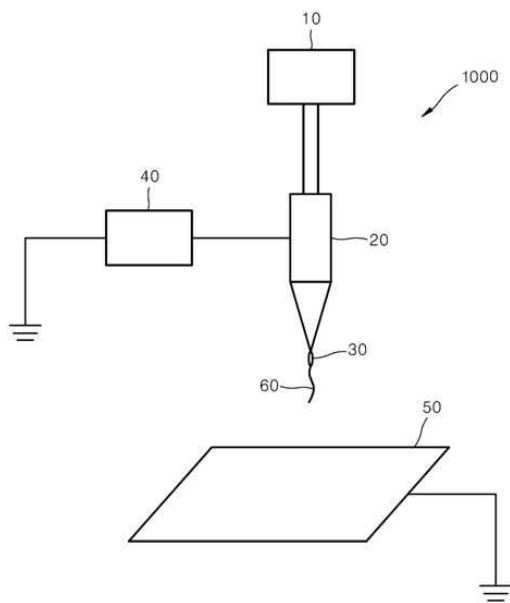
도면4



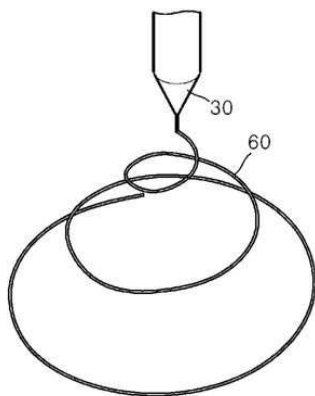
도면5



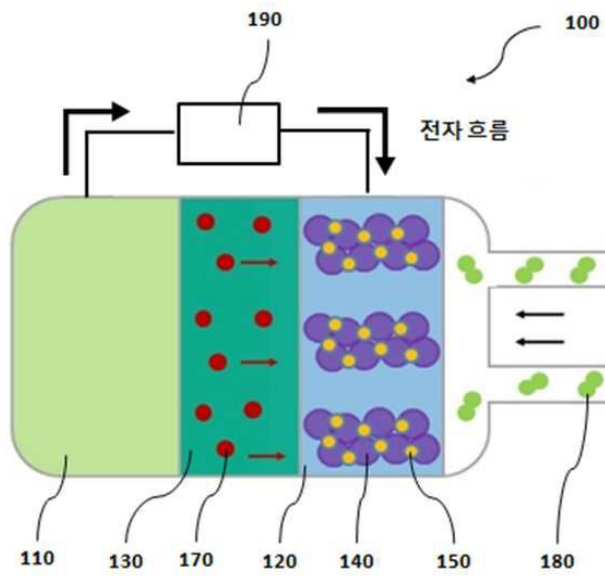
도면6



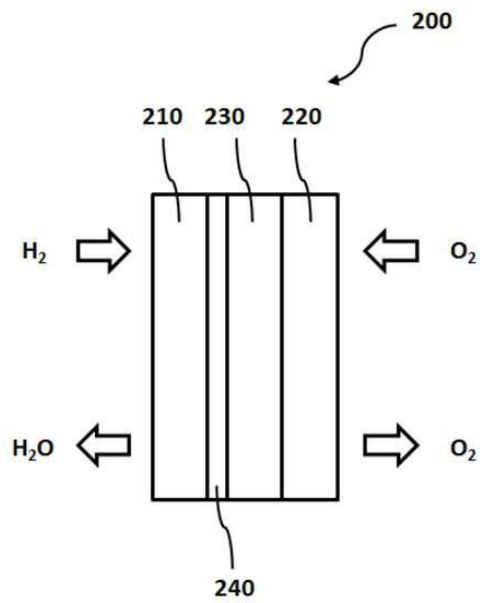
도면7



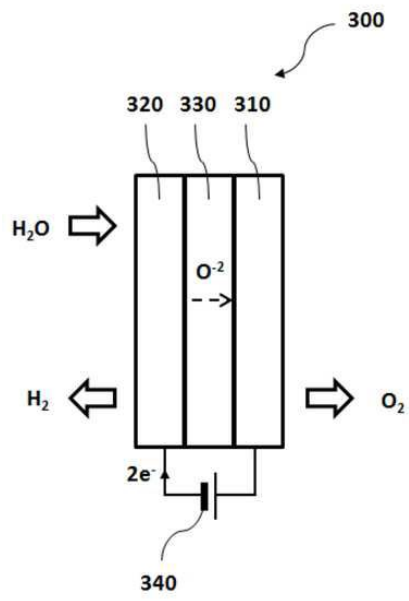
도면8



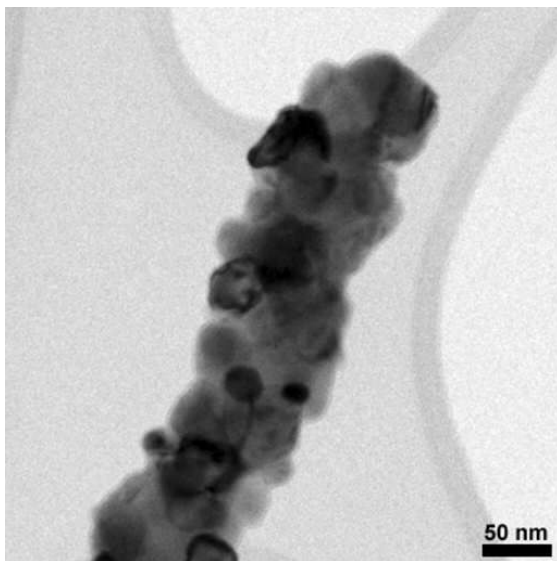
도면9



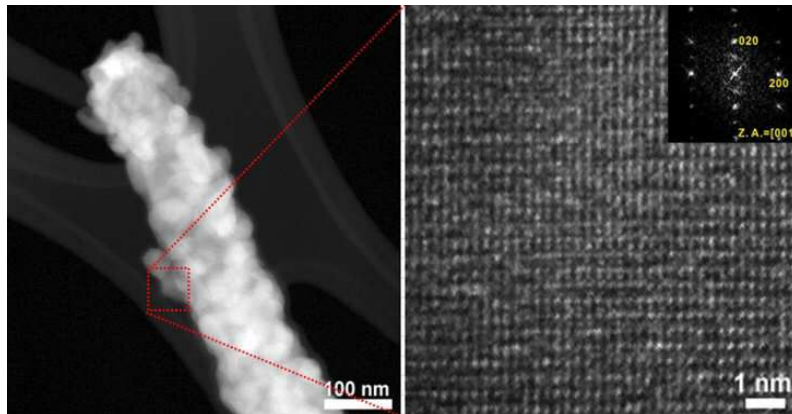
도면10



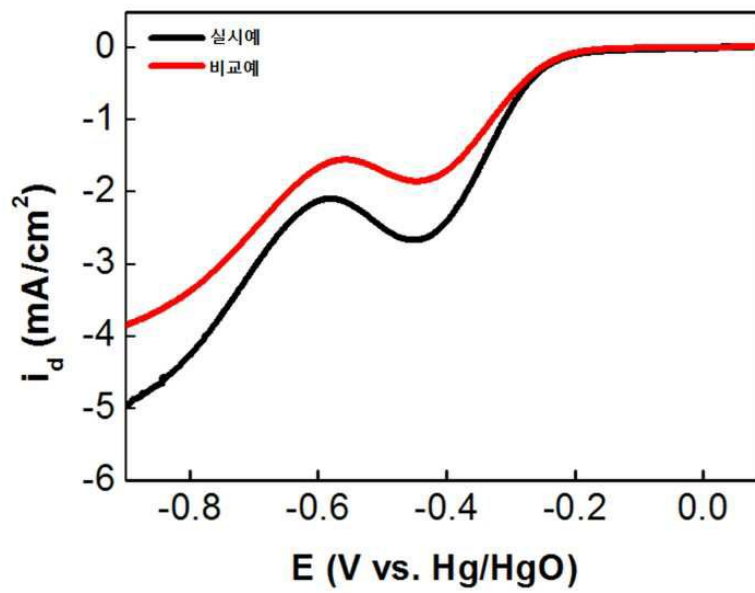
도면11



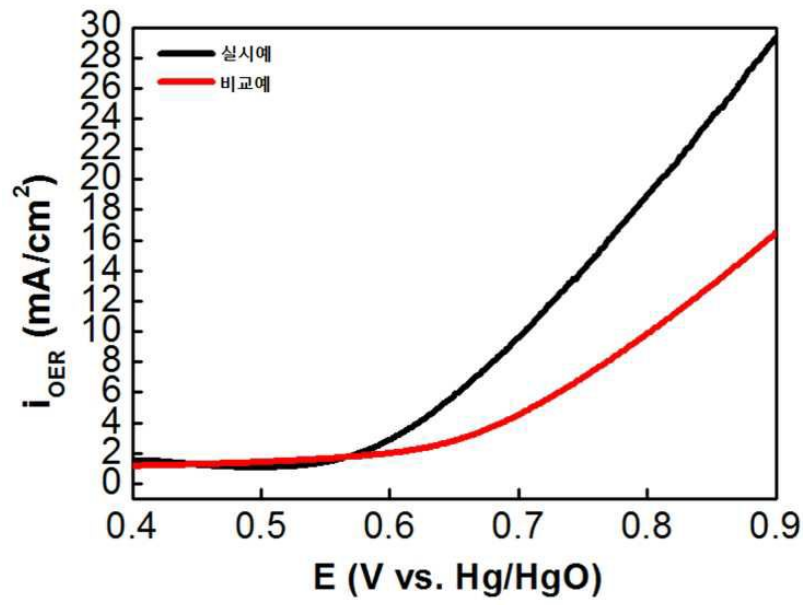
도면12



도면13



도면14



도면15

