



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년12월07일

(11) 등록번호 10-2188016

(24) 등록일자 2020년12월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 35/00 (2006.01) B01J 23/00 (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01) C25B 1/04 (2006.01)
C25B 11/00 (2006.01) C25B 13/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
B01J 35/0006 (2013.01)
B01J 23/002 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0088442

(22) 출원일자 2019년07월22일

심사청구일자 2019년07월22일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020160131217 A*

KR1020150111290 A*

KR1020080034443 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

김건태

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이한솔

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김창민

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

전용준

전체 청구항 수 : 총 11 항

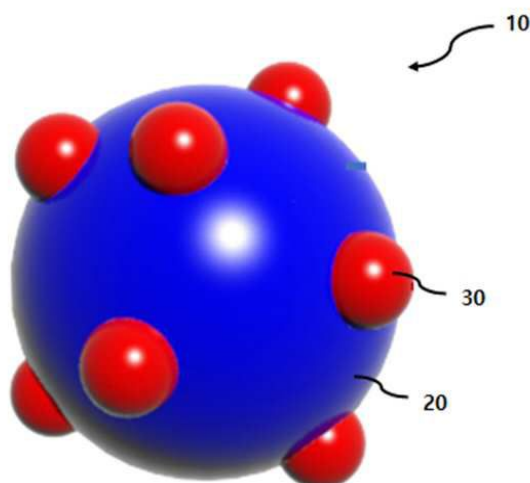
심사관 : 서대종

(54) 발명의 명칭 이중층 페로브스카이트 물질을 포함하는 복합 촉매체, 그 제조 방법, 이를 포함하는 수전해셀 및 수소 발생장치

(57) 요약

본 발명은, 이중층 페로브스카이트 물질과 금속 촉매 물질을 함께 포함하여 산화 촉매 기능과 수소 발생 촉매 기능을 함께 수행하는 복합 촉매체를 제공한다. 본 발명의 일실시예에 따른 복합 촉매체는 이중층 페로브스카이트 물질을 포함하고, 산화 촉매 기능을 수행하는 제1 촉매부; 및 상기 제1 촉매부의 표면에 결합되고, 금속 또는 금속 산화물을 포함하고, 수소 발생 촉매 기능을 수행하고, 루테튬(Ru), 루테튬 합금, 및 루테튬 산화물 중 적어도 어느 하나를 포함하는 제2 촉매부;를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/462 (2013.01)

C25B 1/04 (2013.01)

C25B 11/00 (2013.01)

C25B 13/00 (2013.01)

B01J 2523/24 (2013.01)

B01J 2523/25 (2013.01)

B01J 2523/3718 (2013.01)

B01J 2523/842 (2013.01)

B01J 2523/845 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711086262

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)

연구과제명 친환경 에너지 변환을 위한 프로톤 전도성 고체산화물 전기화학적 에너지 저장 및
변환 장치용 촉매 소재의 개발 및 공정

기 여 율 1/1

과제수행기관명 울산과학기술원

연구기간 2019.03.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

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 수계 전해질을 포함하고,

상기 애노드 및 상기 캐소드는 동일한 복합 촉매체로 형성되고,

상기 복합 촉매체는

이중층 페로브스카이트 물질로 형성되고, 산화 촉매 기능을 수행하여, 상기 애노드에서 상기 산소 가스를 생성하게 하는 제1 촉매부; 및

상기 제1 촉매부의 표면에 물리적으로 결합되고, 금속 또는 금속 산화물을 포함하고, 수소 발생 촉매 기능을 수행하여 상기 캐소드에서 상기 수소 가스를 생성하게 하고, 루테튬(Ru), 루테튬 합금, 및 루테튬 산화물 중 적어도 어느 하나를 포함하는 제2 촉매부;를 포함하는, 수전해 셀.

청구항 2

삭제

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 제1 촉매부는 하기의 화학식 1의 화합물을 포함하는, 수전해 셀:

<화학식 1>



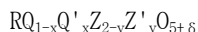
상기 화학식 1에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Q는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Z는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 제1 촉매부는 하기의 화학식 2의 화합물을 포함하는, 수전해 셀:

<화학식 2>



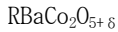
상기 화학식 2에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Q 및 상기 Q'는 서로 다른 물질로서 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Z 및 상기 Z'는 서로 다른 물질로서 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 1 미만이고, 상기 y는 0 초과 2 미만이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 제1 촉매부는 하기의 화학식 3의 화합물을 포함하는, 수전해 셀:

<화학식 3>



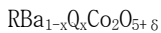
상기 화학식 3에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 3의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 제1 촉매부는 하기의 화학식 4의 화합물을 포함하는, 수전해 셀:

<화학식 4>



상기 화학식 4에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Q는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 1 미만이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 4의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

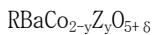
상기 화학식 4에서, 상기 Q는 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 또는 이들의 혼합물을 포함하고, 상기 x는 0 초과 0.5 이하의 범위를 가지는, 수전해 셀.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 제1 촉매부는 하기의 화학식 5의 화합물을 포함하는, 수전해 셀:

<화학식 5>



상기 화학식 5에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Z는 전위금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 y는 0 초과 2 미만이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 5의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

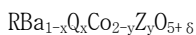
상기 화학식 5에서, 상기 Z는 망간(Mn), 철(Fe), 또는 이들의 혼합물을 포함하고, 상기 y는 0 초과 1 미만의 범위를 가지는, 수전해 셀.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 제1 촉매부는 하기의 화학식 6의 화합물을 포함하는, 수전해 셀:

<화학식 6>



상기 화학식 6에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Q는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Z는 전위금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 1 미만이고, 상기 y는 0 초과 2 미만이고,

상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 6의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 화학식 6에서, 상기 R은 이트륨(Y), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 이터븀(Yb), 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 수전해 셀.

청구항 12

청구항 10에 있어서,

상기 화학식 6에서, 상기 Q는 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 또는 이들의 혼합물을 포함하고, 상기 x는 0 초과 0.5 이하의 범위를 가지고,

상기 Z는 망간(Mn), 철(Fe), 또는 이들의 혼합물을 포함하고, 상기 y는 0 초과 1 미만의 범위를 가지는, 수전해 셀.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 기술적 사상은 산화 촉매 기능과 수소 발생 촉매 기능을 함께 수행하는 복합 촉매체에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 이중층 페로브스카이트 물질을 포함하는 복합 촉매체, 그 제조 방법, 이를 포함하는 수소 발생장치 및 수전해셀에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근에는, 수소 가스를 이용하여 에너지를 얻는 기술에 대한 연구가 주목되고 있다. 종래의 에너지원인 석탄이나 석유가 탄소를 포함하는 반면, 수소 가스는 탄소를 전혀 포함하지 않고 대부분이 물로 전환되므로, 에너지원

으로서 사용된 후 불필요한 부산물의 생성이 전혀 없고, 물로 전환 시에 큰 에너지를 발생시킬 수 있다. 따라서, 수소 가스는 가장 친환경적이고 이상적인 에너지원으로 고려되고 있다.

- [0003] 에너지원으로서 수소를 사용하기 위하여는, 물이나 탄화 수소 등으로부터 수소 가스를 취득할 필요가 있다. 수소 가스 취득을 위하여, 천연가스, 석탄, 석유 등의 탄화수소 계열의 물질을 이용해서 수증기 개질 열분해 가스화 과정을 거쳐 수소 가스를 생성할 수 있다. 그러나, 이러한 탄화수소 계열의 물질은 원하지 않는 부산물을 함께 생성하게 되므로, 환경을 오염시키는 우려가 있다.
- [0004] 수소 가스 취득을 위한 다른 방법은, 물에 에너지를 인가하는 전기분해 방식으로 수소를 생성하는 것이다. 물은 어느 곳이든 존재하는 청정한 자원이며, 물이 수소 gas와 산소 gas로 분해되거나 또는 그 역반응이 가능하므로, 재생 가능성이 높은 장점이 있으므로, 물은 이상적인 수소 가스 원료로서 취급될 수 있다. 또한, 물의 전기 분해에 따른 수소 제조 기술은 폐열을 재활용할 수 있으므로, 수소 가스 제조 기술로서 각광을 받고 있다.
- [0005] 현재의 기술에 따른 물의 전기분해법은 800℃ 이상의 고온의 열을 이용하므로, 원자력 발전에서 배출되는 폐열 온도 수준으로 한정되어 있다. 또한, 이러한 고온 환경에서는 수소와 접촉하는 전극 물질인 니켈이 고온에서 조대화되어 열화될 우려가 있다.
- [0006] 또한, 물 분해시 산소 이온은 산화되어 산소 가스를 발생시키는 반면, 수소 이온은 환원되어 수소 가스를 발생시키게 된다. 통상적으로 사용되는 물 분해용 촉매는 수소발생반응(HER) 성능과 산소발생반응(OER) 성능 중에 한가지 성능이 좋은 경우 다른 성능이 저하되는 문제점이 있다.
- [0007] 따라서, 저온에서 작동 가능하고 높은 효율로 물이나 탄화수소로부터 수소 가스를 취득하는 수소취득기술이 요구된다. 이와 더불어, 산화 반응과 환원 반응(즉, 수소 발생 반응)을 동시에 증가시킬 수 있는 촉매체의 개발이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 1. 한국공개특허 제10-2014-0016921호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는 산화 촉매 기능과 수소 발생 촉매 기능을 함께 수행하는 복합 촉매체를 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 복합 촉매체를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 복합 촉매체를 포함하는 수전해셀을 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 복합 촉매체를 포함하는 수소 발생장치를 제공하는 것이다.
- [0013] 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 복합 촉매체는, 이중층 페로브스카이트 물질을 포함하고, 산화 촉매 기능을 수행하는 제1 촉매부; 및 상기 제1 촉매부의 표면에 결합되고, 금속 또는 금속 산화물을 포함하고, 수소 발생 촉매 기능을 수행하고, 루테튬(Ru), 루테튬 합금, 및 루테튬 산화물 중 적어도 어느 하나를 포함하는 제2 촉매부;를 포함한다.
- [0015] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 제2 촉매부는 상기 제1 촉매부에 물리적으로 결합될 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 제1 촉매부는 하기의 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다.

- [0017] <화학식 1>
- [0018] $RQZ_2O_{5+\delta}$
- [0019] 상기 화학식 1에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Q는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Z는 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.
- [0020] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 제1 촉매부는 하기의 화학식 2의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0021] <화학식 2>
- [0022] $RQ_{1-x}Q'_xZ_{2-y}Z'_yO_{5+\delta}$
- [0023] 상기 화학식 2에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Q 및 상기 Q'는 서로 다른 물질로서 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Z 및 상기 Z'는 서로 다른 물질로서 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 1 미만이고, 상기 y는 0 초과 2 미만이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0024] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 제1 촉매부는 하기의 화학식 3의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0025] <화학식 3>
- [0026] $RBaCo_2O_{5+\delta}$
- [0027] 상기 화학식 3에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 3의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0028] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 제1 촉매부는 하기의 화학식 4의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0029] <화학식 4>
- [0030] $RBa_{1-x}Q_xCo_2O_{5+\delta}$
- [0031] 상기 화학식 4에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Q는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 1 미만이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 4의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0032] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 화학식 4에서, 상기 Q는 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있고, 상기 x는 0 초과 0.5 이하의 범위를 가질 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 제1 촉매부는 하기의 화학식 5의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0034] <화학식 5>
- [0035] $RBaCo_{2-y}Z_yO_{5+\delta}$
- [0036] 상기 화학식 5에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Z는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 y는 0 초과 2 미만이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 5의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0037] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 화학식 5에서, 상기 Z는 망간(Mn), 철(Fe), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있고, 상기 y는 0 초과 1 미만의 범위를 가질 수 있다.
- [0038] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 제1 촉매부는 하기의 화학식 6의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0039] <화학식 6>
- [0040] $RBa_{1-x}Q_xCo_{2-y}Z_yO_{5+\delta}$
- [0041] 상기 화학식 6에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기

Q는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Z는 전위금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 1 미만이고, 상기 y는 0 초과 2 미만이고, 상기 δ는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 6의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0042] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 화학식 6에서, 상기 R은 이트륨(Y), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 이터븀(Yb), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0043] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 화학식 6에서, 상기 Q는 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있고, 상기 x는 0 초과 0.5 이하의 범위를 가질 수 있고, 상기 Z는 망간(Mn), 철(Fe), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있고, 상기 y는 0 초과 1 미만의 범위를 가질 수 있다.

[0044] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 복합 촉매체의 제조 방법은, 탈이온수에 분산된 제1 촉매부 구성 물질을 제공하는 단계; 상기 제1 촉매부 구성 물질을 제2 촉매부 구성 물질이 산화된 상태로 포함하는 용액에 투입하여 혼합 용액을 형성하는 단계; 상기 혼합 용액에 환원제를 투입하는 단계; 상기 혼합 용액을 진공 여과하여 상기 제2 촉매부 구성 물질을 환원시키는 단계; 및 상기 제2 촉매부 구성 물질이 상기 제1 촉매부 구성 물질의 표면에 결합하는 단계;를 포함한다.

[0045] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 제1 촉매부 구성 물질을 제공하는 단계는, 금속 전구체들을 용매에 용해하여 전구체 용액을 형성하는 단계; 상기 전구체 용액에서 용매를 증발시켜 고형물을 형성하는 단계; 상기 고형물을 공기 중에서 소성하여 소성물을 형성하는 단계; 및 상기 소성물을 연마하여 상기 제1 촉매부 구성 물질을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0046] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 금속 전구체들은 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 및 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 을 포함할 수 있다.

[0047] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 금속 전구체들은 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 : \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 : \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 2 : 1 : 1 : 3 : 1$ 의 분자 몰비율로 혼합될 수 있다.

[0048] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 제1 촉매부 구성 물질은 $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ 을 포함할 수 있고, 상기 용액은 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 용액을 포함할 수 있고, 상기 환원제는 NaBH_4 를 포함할 수 있고, 상기 제2 촉매부 구성 물질은 루테튬(Ru), 루테튬 합금, 및 루테튬 산화물 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0049] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 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 수전해 셀로서, 상기 애노드 및 상기 캐소드 중 적어도 하나는 상술한 복합 촉매체를 포함한다.

[0050] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 수소 발생장치는, 분리막층; 상기 분리막층의 일측에 위치하고, 공기와 접촉하여 상기 산소 이온을 발생하는 공기 접촉층; 및 상기 공기 접촉층에 반대되는 상기 분리막층의 타측에 위치하고, 연료와 접촉하여 수소를 발생하는 연료 접촉층;을 포함하고, 상기 분리막층, 상기 공기 접촉층 및 상기 연료 접촉층 중 적어도 하나는 상술한 복합 촉매체를 포함한다.

[0051] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 수소발생반응용 복합 촉매체는, 이중층 페로브스카이트 물질을 포함하고, 산화 촉매 기능을 수행하는 제1 촉매부; 및 상기 제1 촉매부의 표면에 결합되고, 금속 또는 금속 산화물을 포함하고, 수소 발생 촉매 기능을 수행하는 제2 촉매부;를 포함하고, 상기 제2 촉매부에서 수소가 환원되어 수소 가스가 발생한다.

발명의 효과

[0052] 본 발명의 기술적 사상에 따른 복합 촉매체는, 이중층 페로브스카이트 물질과 금속 촉매 물질을 함께 포함하여 산화 촉매 기능과 수소 발생 촉매 기능을 함께 수행하는 복합 촉매체를 제공한다. 상기 복합 촉매체는 산화-환원 분위기에 따라 산소가 결정 구조 내로 입출입되고, 이에 따라 결정 구조가 변화될 수 있다. 상기 복합 촉매체는 효과적으로 산소를 저장하거나 배출할 수 있다. 상기 복합 촉매체는 강한 상 안정성을 포함할 수 있고, 빠른 환원 속도를 가질 수 있다. 또한, 본 발명의 기술적 사상에 따른 복합 촉매체는, 산소발생반응 성능과 내구성이 좋은 페로브스카이트 물질, 예를 들어 PBSCF에 수소발생반응 성능이 우수한 루테튬 나노 입자를 도핑하여, 산소발생반응 성능과 수소발생반응 성능의 활성도를 모두 강화하였으며, 촉매 안정성을 또한 강화할 수 있

다..

[0053] 상술한 본 발명의 효과들은 예시적으로 기재되었고, 이러한 효과들에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0054] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 복합 촉매체를 도시하는 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 복합 촉매체를 구성하는 이중층 페로브스카이트 구조를 도시하는 개략도이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 복합 촉매체의 제조 방법을 도시하는 흐름도이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 도 3의 복합 촉매체의 제조 방법에서 제1 촉매부 구성 물질을 제공하는 단계를 설명하는 흐름도이다.

도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 복합 촉매체를 포함하는 수전해셀을 도시하는 개략도이다.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 복합 촉매체를 포함하는 수소 발생장치를 도시하는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0055] 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. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "및/또는"은 해당 열거된 항목 중 어느 하나 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다. 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.

[0056] 본 발명의 기술적 사상은 이중층 페로브스카이트(double perovskite) 물질을 포함하고 산화 촉매 기능과 수소 발생 촉매 기능을 함께 수행하는 복합 촉매체를 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 기술적 사상은 상기 복합 촉매체를 포함하는 수소 발생장치 및 수전해셀을 포함하는 것이다.

[0057] 또한, 본 명세서에 기재된 수소 발생장치는 예시적이며, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니며, 내부에서 산소 이온을 이동시키는 장치 및 연료 등을 산화시키는 장치를 포함하는 것으로 이해하여야 한다.

[0058] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 복합 촉매체(10)를 도시하는 개략도이다.

[0059] 도 1을 참조하면, 복합 촉매체(10)는 제1 촉매부(20) 및 제2 촉매부(30)를 포함한다.

[0060] 제1 촉매부(20)는 대상체를 산화시키는 산화 촉매 기능을 수행할 수 있다. 예를 들어, 제1 촉매부(20)는 상기 대상체를 산소와 결합시키거나, 산소 음이온을 산소 가스로 형성시키는 산소발생반응 등에 촉매로 기능할 수 있다. 제1 촉매부(20)는 이중층 페로브스카이트 물질을 포함할 수 있다. 상기 이중층 페로브스카이트 물질에 대하여는 하기에 상세하게 설명하기로 한다.

[0061] 제2 촉매부(30)는 제1 촉매부(20)의 표면에 결합되고, 예를 들어 흡착, 수소 결합, 반데르발스 결합 등과 같이 물리적으로 결합될 수 있다. 제2 촉매부(30)는 대상체를 환원시키는 수소 발생 촉매 기능을 수행할 수 있다. 예를 들어, 제2 촉매부(30)는 상기 대상체를 산소와 분리시키거나, 수소 양이온을 수소 가스로 형성시키는 수소 발생반응 등에 촉매로 기능할 수 있다. 제2 촉매부(30)는, 예를 들어 금속 또는 금속 산화물을 포함할 수 있다. 제2 촉매부(30)는, 예를 들어 루테튬(Ru), 루테튬 합금, 및 루테튬 산화물 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0062] 이하에서는, 상기 이중층 페로브스카이트 물질에 대하여 상세하게 설명하기로 한다. 페로브스카이트 물질은 단일 페로브스카이트(single perovskite) 물질과 이중층 페로브스카이트(double perovskite) 물질과 구분될 수 있다.

[0063] 먼저, 단일 페로브스카이트 물질의 구조는 ABO_3 의 화학식을 가질 수 있다. 상기 단일 페로브스카이트 물질의

구조는, 큐빅 격자(cubic lattice)의 코너 위치인 A-자리(A-site)에는 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 물질은 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.

[0064] 이중층 페로브스카이트 물질의 구조는, 상기 A-자리(site)에 두 원소 이상이 규칙적으로 배열된 결정 격자 구조를 가질 수 있다. 이러한 경우에는 상기 이중층 페로브스카이트 물질은 $AA'B_2O_{5+\delta}$ 의 화학식을 가질 수 있다. 구체적으로, 이중층 페로브스카이트 물질은 기본적으로 $[BO_2]-[AO]-[BO_2]-[A'O]$ 의 적층 순열이 c축을 따라 반복될 수 있다. 또한, 상기 B-자리(site)에도 두 원소 이상이 규칙적으로 배열된 결정 격자 구조를 가질 수 있다. 이러한 경우에는 상기 이중층 페로브스카이트 물질은 $AA'(BB')_2O_{5+\delta}$ 의 화학식을 가질 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따른 복합 촉매체는 상술한 단일 페로브스카이트 물질을 포함하거나 또는 이중층 페로브스카이트 물질을 포함할 수 있다.

[0065] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 복합 촉매체를 구성하는 이중층 페로브스카이트 구조를 도시하는 개략도이다. 도 2에서는, $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 화합물을 예시하여 설명하기로 한다. 도 2의 (a)는 상기 δ 가 0인 경우의 구조이고, 도 2의 (b)는 상기 δ 가 1인 경우의 구조이다.

[0066] 도 2를 참조하면, 상기 화합물은 A-자리(site)에 두 원소 이상이 규칙적으로 배열된 결정 격자 구조를 가지며, $AA'B_2O_{5+\delta}$ 의 화학식을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 화합물은 기본적으로 $[BO_2]-[AO]-[BO_2]-[A'O]$ 의 적층 순열이 c축을 따라 반복될 수 있다. 상기 화합물은 페로브스카이트 구조의 A-자리에 상대적으로 큰 크기의 바륨(Ba) 이온이 위치할 수 있고, 상대적으로 작은 크기의 R 이온이 A'-자리에 위치할 수 있다. 상기 R은 희토류족 또는 란타넘족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 프라세오디뮴(Pr)일 수 있다. 상기 바륨 이온을 포함하는 층과 상기 R 이온을 포함하는 층이 층상으로 적층된다. 상기 페로브스카이트 구조의 B-자리에는 코발트(Co) 이온이 위치할 수 있다.

[0067] 산소 이온은, 상기 바륨 이온을 포함하는 층 및 상기 코발트 이온을 포함하는 층에 배치될 수 있다. 도 2의 (a)에 도시된 바와 같이, 상기 δ 값이 0인 경우에는, 산소의 배위수가 5이며, 상기 R 이온을 포함하는 층의 산소가 제거될 수 있다. 반면, 도 2의 (b)에 도시된 바와 같이, 상기 δ 값이 1인 경우에는, 산소의 배위수가 6이며, 상기 R 이온을 포함하는 층에 산소가 개재될 수 있다. 이에 따라, 산소에 대한 코발트의 밸런스 비율은 약 2.5 내지 약 3.5의 범위를 가질 수 있다. 상기 이중층 페로브스카이트 구조를 포함하는 복합 촉매체는 산소 비화학량론(oxygen non-stoichiometry)을 나타낸다.

[0068] 상기 복합 촉매체가 산소가 적은 환원 분위기에 있는 경우에는, 도 2의 (b)와 같이 코발트를 포함하는 층의 산소가 배출될 수 있다. 이러한 산소 배출에 의하여 대상체는 산화될 수 있다. 상기 복합 촉매체에 의하여 배출되는 산소는 상기 대상체를 완전히 산화시킬 수 있는 양으로 제공되지 않고, 이에 따라 대상체는 부분 산화될 수 있다.

[0069] 반면, 상기 복합 촉매체가 산소가 많은 산화 분위기에 있는 경우에는, 도 2의 (b)와 같이, 코발트를 포함하는 층에 산소를 저장할 수 있다. 따라서, 본 발명의 기술적 사상에 따른 복합 촉매체는 산화-환원 분위기에 따라 산소가 결정 구조 내로 입출입되고, 이에 따라 결정 구조가 변화될 수 있다. 상기 복합 촉매체는 효과적으로 산소를 저장하거나 배출할 수 있다.

[0070] 또한, 단일 페로브스카이트 구조는 수소 분위기에서 환원을 시키면 이중층 페로브스카이트 구조로 변화게 된다. 이러한 이중층 페로브스카이트 구조가 되면 산소 이온의 움직임이 빨라지고 열적 및 화학적 안정성이 향상될 수 있다. 또한 종래의 촉매 소재에 비하여 낮은 산소분압 분위기에서의 열적 화학적 안정성을 가지고 우수한 성능을 나타내는 촉매를 구현할 수 있다.

[0071] 본 발명의 일 구현예에 따른 복합 촉매체의 제1 촉매부(20)는 하기의 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다.

- [0072] <화학식 1>
- [0073] $RQZ_2O_{5+\delta}$
- [0074] 상기 화학식 1에서, 상기 R은 희토류족 또는 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Q는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Z는 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.
- [0075] 상기 화학식 1의 화합물은 침입형 산소(interstitial oxygen)를 포함함으로써 산소 이온의 전도성이 향상된다. 상기 산화물에서 δ 가 침입형 산소를 나타내는 값에 해당하며, 예를 들어, 한 구체적인 경우에는 $0 < \delta \leq 0.5$ 일 수 있다. 상기 δ 의 값은 희토류족 또는 란탄족인 상기 R의 구체적인 원소 종류에 따라 달라지게 되고, 구체적인 결정 구조에 따라 정해질 수 있다.
- [0076] 본 발명의 일 구현예에 따른 복합 촉매체의 제1 촉매부(20)는 하기의 화학식 2의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0077] <화학식 2>
- [0078] $RQ_{1-x}Q'_xZ_{2-y}Z'_yO_{5+\delta}$
- [0079] 상기 화학식 2에서, 상기 R은 희토류족 또는 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Q 및 상기 Q'는 서로 다른 물질로서 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Z 및 상기 Z'는 서로 다른 물질로서 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 x는 0 초과 1 미만이고, 상기 y는 0 초과 2 미만이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0080] 본 발명의 일 구현예에 따른 복합 촉매체의 제1 촉매부(20)는 하기의 화학식 3의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0081] <화학식 3>
- [0082] $RBaCo_2O_{5+\delta}$
- [0083] 상기 화학식 3에서, 상기 R은 희토류족 또는 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 예를 들어 이트륨(Y), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 이터븀(Yb), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 3의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0084] 상기 화학식 3의 화합물은, 예를 들어 $YBaCo_2O_{5+\delta}$, $NdBaCo_2O_{5+\delta}$, $PrBaCo_2O_{5+\delta}$, $SmBaCo_2O_{5+\delta}$, $GdBaCo_2O_{5+\delta}$, $EuBaCo_2O_{5+\delta}$, 또는 $YbBaCo_2O_{5+\delta}$, 등의 화합물들 중의 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0085] 상기 화학식 3의 화합물은, 예를 들어 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 의 경우에 $BaO/CoO_2/PrO_3/CoO_2$ 의 적층 순열이 반복되는 이상적 결정으로서, 정렬 이중 페로브스카이트 구조로 지칭되기도 한다. 본 발명의 작동 원리에 관하여 어떠한 특정 이론에 얽매하고자 하는 의도는 아니지만, 이해를 돕기 위하여 설명하자면 상기 정렬 이중 페로브스카이트 구조를 가지는 란탄족 산화물 내의 정돈된 공극(ordered vacancy)으로 인하여, 촉매를 형성하였을 때 촉매 벌크 속의 산소 이온의 확산률이 상당히 향상되며, 분자 산소의 산소 이온으로의 환원 및 산화 반응성이 향상되는 표면 결합 부위를 공급할 수 있다.
- [0086] 본 발명에 따른 $RBaCo_2O_{5+\delta}$ 화학식 3의 페로브스카이트 구조의 복합 촉매체는 본 소재의 높은 산소 환원 및 연료의 산화 반응으로 인하여 분리막의 우수한 산소 전달 속도를 갖는 이점이 있다. 또한 기존의 금속 촉매들과 달리 산화 환원 환경에서 안정성이 뛰어나 더 높은 신뢰성을 얻을 수 있다.
- [0087] 본 발명의 일 구현예에 따른 복합 촉매체의 제1 촉매부(20)는 하기의 화학식 4의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0088] <화학식 4>
- [0089] $RBa_{1-x}Q_xCo_2O_{5+\delta}$
- [0090] 상기 화학식 4에서, 상기 R은 희토류족 또는 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 상기 R은 이트륨(Y), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 이터

륨(Yb), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있고, 상기 Q는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 상기 Q는 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 4의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다. 상기 화학식 4에서, 상기 x는, 예를 들어 0 초과 1 미만의 범위를 가질 수 있고, 예를 들어 0 초과 0.5 이하의 범위를 가질 수 있다.

[0091] 상기 화학식 4에서, 상기 Q는 바륨의 일부를 치환하여 위치할 수 있다. 상기 화학식 4의 화합물은, 예를 들어 $\text{YBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{PrBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{SmBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{GdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{EuBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{YbBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{YBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{PrBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{SmBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{GdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{EuBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$, 또는 $\text{YbBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$, 등의 화합물들 중의 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0092] 본 발명의 일 구현예에 따른 복합 촉매체의 제1 촉매부(20)는 하기의 화학식 5의 화합물을 포함할 수 있다.

[0093] <화학식 5>

[0094] $\text{RCoCo}_{2-y}\text{Z}_y\text{O}_{5+\delta}$

[0095] 상기 화학식 5에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 상기 R은 이트륨(Y), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 이터븀(Yb), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있고, 상기 Z는 전위금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 상기 Z는 망간(Mn), 철(Fe), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 5의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다. 상기 화학식 5에서, 상기 y는, 예를 들어 0 초과 1 미만의 범위를 가질 수 있다.

[0096] 상기 화학식 5에서, 상기 Z는 코발트의 일부를 치환하여 위치할 수 있다. 상기 화학식 5의 화합물은, 예를 들어 $\text{YBaCo}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{NdBaCo}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{PrBaCo}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{SmBaCo}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{GdBaCo}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{EuBaCo}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{YbBaCo}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{YBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{NdBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{PrBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{SmBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{GdBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{EuBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$, 또는 $\text{YbBaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$, 등의 화합물들 중의 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0097] 본 발명의 일 구현예에 따른 복합 촉매체의 제1 촉매부(20)는 하기의 화학식 6의 화합물을 포함할 수 있다.

[0098] <화학식 6>

[0099] $\text{RBa}_{1-x}\text{Q}_x\text{Co}_{2-y}\text{Z}_y\text{O}_{5+\delta}$

[0100] 상기 화학식 6에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 상기 R은 이트륨(Y), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 이터븀(Yb), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있고, 상기 Q는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 상기 Q는 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있고, 상기 Z는 전위금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 상기 Z는 망간(Mn), 철(Fe), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 6의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다. 상기 화학식 6에서, 상기 x는, 예를 들어 0 초과 1 미만의 범위를 가질 수 있고, 예를 들어 0 초과 0.5 이하의 범위를 가질 수 있고, 상기 y는, 예를 들어 0 초과 1 미만의 범위를 가질 수 있다.

[0101] 상기 화학식 6에서, 상기 Q는 바륨의 일부를 치환하여 위치할 수 있고, 상기 Z는 코발트의 일부를 치환하여 위치할 수 있다. 상기 화학식 6의 화합물은, 예를 들어 $\text{YBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{PrBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{SmBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{GdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{EuBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{YbBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{YBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{PrBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{SmBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{GdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{EuBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{YbBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{YBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{PrBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{SmBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{GdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{EuBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{YbBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{YBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{PrBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{SmBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{GdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$, $\text{EuBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$, 또는 $\text{YbBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$, 등의 화합물들 중의 적어도 하나를 포함할 수 있다.

- [0102] 상기 화학식 1 및 화학식 2의 화합물은 수소 분위기에서 환원을 수행하지 않아도, 소결 후에 이중층 페로브스카이트 구조로 변화될 수 있다. 반면, 상기 화학식 3 내지 화학식 6의 화합물은 소결 후에는 단일 페로브스카이트 구조로 존재할 수 있고, 수소 분위기에서 환원하면 단일 페로브스카이트 구조에서 이중층 페로브스카이트 구조로 변화될 수 있다.
- [0103] 이하에서는, 본 발명의 기술적 사상에 따른 복합 촉매체의 제조 방법을 설명하기로 한다.
- [0104] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 복합 촉매체의 제조 방법(S100)을 도시하는 흐름도이다.
- [0105] 도 3을 참조하면, 복합 촉매체의 제조 방법(S100)은, 탈이온수에 분산된 제1 촉매부 구성 물질을 제공하는 단계(S110); 상기 제1 촉매부 구성 물질을 제2 촉매부 구성 물질이 산화된 상태로 포함하는 용액에 투입하여 혼합 용액을 형성하는 단계(S120); 상기 혼합 용액에 환원제를 투입하는 단계(S130); 상기 혼합 용액을 진공 여과하여 상기 제2 촉매부 구성 물질을 환원시키는 단계(S140); 및 상기 제2 촉매부 구성 물질이 상기 제1 촉매부 구성 물질의 표면에 결합하는 단계(S150);를 포함한다.
- [0106] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 도 3의 복합 촉매체의 제조 방법(S100)에서 상기 제1 촉매부 구성 물질을 제공하는 단계(S110)를 설명하는 흐름도이다.
- [0107] 도 4를 참조하면, 상기 제1 촉매부 구성 물질을 제공하는 단계(S110)는, 금속 전구체들을 용매에 용해하여 전구체 용액을 형성하는 단계(S111); 상기 전구체 용액에서 용매를 증발시켜 고형물을 형성하는 단계(S112); 상기 고형물을 공기 중에서 소성하여 소성물을 형성하는 단계(S113); 및 상기 소성물을 연마하여 상기 제1 촉매부 구성 물질을 형성하는 단계(S114);를 포함한다.
- [0108] 상술한 본 발명의 기술적 사상에 따른 복합 촉매체의 제조 방법에 의하여 다양한 복합 촉매체가 제조될 수 있다. 이하에서는, 일 실시예로서 상기 제1 촉매부 구성 물질이 $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+6}$ 화합물인 경우를 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명의 기술적 사상이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0109] 먼저, 복합 촉매체의 제1 촉매부를 구성하는 원하는 화학식의 화합물을 얻기 위하여, 금속 전구체를 화학양론적 비율로 혼합한다. 상기 금속 전구체로서, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 및 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 선택하고, 이를 2 : 1 : 1 : 3 : 1의 분자 몰비율로 혼합한다. 상기 금속 전구체는 예시적이며, 상기 화학식의 상기 촉매 소재를 구성하는 각 성분인 Pr, Ba, Sr, Co, Fe 등의 질화물, 산화물, 할로겐화물 등을 사용할 수 있고, 또한 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0110] 이어서, 상기 금속 전구체를 용매에, 예를 들어 에틸렌 글리콜과 구연산을 포함하는 탈이온수에 용해하여 전구체 용액을 형성한다. 상기 용매는 탈이온수를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 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. 상기 용해하는 단계는 약 100 °C 내지 약 200 °C 범위의 온도에서 수행될 수 있고, 각 성분이 충분히 혼합될 수 있도록 교반하에 소정 시간 동안 수행할 수 있다. 상기 혼합 과정과 용매 제거 및 이를 위하여 필요한 첨가제 부가는 예를 들어 페치니법(pechini method) 등으로 잘 알려져 있으니 여기서는 상술하지 않는다.
- [0111] 상기 혼합 과정을 거친 후, 자발 연소 과정(self-combustion)에 의해 상기 용매가 증발하게 되고, 이에 따라 초미세 고형물을 얻을 수 있다.
- [0112] 이어서, 약 400 °C 내지 약 950 °C의 온도 범위로 약 1 시간 내지 약 5 시간 범위 동안, 예를 들어 약 600 °C에서 약 4시간 동안 상기 초미세 고형물을 1차 열처리한다. 이어서, 2차 열처리를 수행한다. 상기 2차 열처리는 공기 중에서 소성하는 공정으로서 약 950 °C 내지 약 1500 °C 범위의 온도에서 약 1 시간 내지 약 24 시간 범위 동안, 예를 들어 약 1000 °C의 온도에서 약 4 시간 동안 수행하여 분말상의 결과물을 얻게 된다. 상기 2차 열처리는 선택적인 공정으로서 생략될 수 있다.
- [0113] 이어서, 상기 소성된 결과물을 연마하거나 분쇄하고, 이에 따라 일정 크기의 미세 분말상을 얻을 수 있다. 예를 들어, 약 24 시간 동안 아세톤 내에서 볼 밀링 하여 분쇄 및 혼합한다. 다음으로, 혼합된 분말과 기공 형성제를 금속몰드에 넣고 프레스 한 후, 가압된 펠렛(Pellet)을 공기 중에서 소결하여 다공성의 촉매 소재를 제조할 수 있다. 상기 소결은 약 950 °C 내지 약 1500 °C 범위의 온도로 약 12 시간 내지 약 24 시간 범위 동안 수행할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 소성된 결과물은 연마하거나 분쇄하여 일정 크기의 미세 분말

상을 얻을 수 있다. 또 다른 실시예로 미세 분말형태의 결과물을 슬러리 형태로 제조할 수 있다.

- [0114] 상술한 방법에 따라 제1 촉매부 구성물질을 제공할 수 있고, 예를 들어 $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ 물질을 제공할 수 있다.
- [0115] 이어서, 상기 제2 촉매부 구성 물질을 제1 촉매부 구성 물질의 표면에 결합시키기 위하여, 진공 여과법(vacuum filtration)을 사용할 수 있다. 상술한 제1 촉매부 구성물질, 예를 들어 $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ 물질을 탈이온수에 분산시킨 후, 제2 촉매부 구성물질을 포함하는 적정량의 $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 용액을 투입한다. 이어서, 충분한 양의 환원제 NaBH_4 를 넣고, 진공 여과하여 상기 제2 촉매부 구성 물질을 환원시킨다. 즉, $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 용액의 루테늄 이온이 루테늄 금속으로 환원될 수 있다. 상기 제2 촉매부 구성 물질은 상기 제1 촉매부 구성 물질의 표면에 결합될 수 있다.
- [0116] 이러한 결과로서, 이중층 페로브스카이트 물질을 포함하고, 산화 촉매 기능을 수행하는 제1 촉매부; 및 상기 제1 촉매부의 표면에 결합되고, 금속, 금속 합금 또는 금속 산화물을 포함하고, 수소 발생 촉매 기능을 수행하는 제2 촉매부를 포함하는 복합 촉매체를 형성할 수 있다. 상기 제1 촉매부를 구성하는 이중층 페로브스카이트 물질은, 예를 들어 $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ 물질일 수 있고, 상기 제2 촉매부를 구성하는 금속, 금속 합금 또는 금속 산화물은, 예를 들어 루테늄을 포함할 수 있다.
- [0117] 상술한 바와 같은, 본 발명의 기술적 사상에 따른 복합 촉매체는 수소발생반응용 복합 촉매체로서 적용될 수 있다. 본 발명의 기술적 사상에 따른 수소발생반응용 복합 촉매체는, 이중층 페로브스카이트 물질을 포함하고, 산화 촉매 기능을 수행하는 제1 촉매부; 및 상기 제1 촉매부의 표면에 결합되고, 금속 또는 금속 산화물을 포함하고, 수소 발생 촉매 기능을 수행하는 제2 촉매부;를 포함하고, 상기 제2 촉매부에서 수소가 환원되어 수소 가스가 발생한다.
- [0119] 상술한 바와 같은, 본 발명의 기술적 사상에 따른 복합 촉매체는 수전해셀에 적용될 수 있다.
- [0120] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 복합 촉매체를 포함하는 수전해셀(100)을 도시하는 개략도이다.
- [0121] 도 5를 참조하면, 수전해 셀(100)은 애노드(110), 애노드(110)를 마주보고 배치되는 캐소드(120), 및 애노드(110)와 캐소드(120) 사이에 배치되는 전해질(electrolyte)(130)을 포함한다. 전해질(130)은 수용액 상태의 전해질로 구성될 수 있고, 상온에서 작동할 수 있다. 그러나, 이는 예시적이며 전해질(130)이 고체 산화물인 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다. 캐소드(120)는 수소 가스와 접촉하므로 수소 전극으로 지칭될 수 있고, 애노드(110)는 산소 가스와 접촉하므로 산소 전극으로 지칭될 수 있다.
- [0122] 수전해 셀(100)의 전기화학반응은 하기의 반응식 1에 나타난 바와 같이, 캐소드(120)의 물(H_2O)이 수소 가스(H_2)로 변하는 음극반응과 전해질(130)을 통해 이동해 온 상기 수산화이온(OH^-)이 산소 가스(O_2)로 변하는 양극반응으로 이루어진다.
- [0123] <반응식 1>
- [0124] 음극반응: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
- [0125] 양극반응: $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O}$
- [0126] 수전해 셀(100)에 외부 전원(140)으로부터 전력이 인가되면, 외부 전원(140)으로부터 수전해 셀(100)에 전자가 제공된다. 상기 전자는 캐소드(120)에 제공되는 물과 반응하여 수소 가스와 산소 이온을 생성한다. 상기 수소 가스는 외부로 배출되고, 상기 산소 이온은 전해질(130)을 통과하여 애노드(110)로 이동된다. 애노드(110)로 이동된 상기 산소 이온은 전자를 잃고 산소 가스로 변환하여 외부로 배출된다. 상기 전자는 외부 전원(140)으로 흐르게 된다. 이러한 전자 이동을 통하여, 수전해 셀(100)은 물을 전기 분해하여, 캐소드(120)에서 수소 가스를 형성하고, 애노드(110)에서 산소 가스를 형성할 수 있다.
- [0127] 애노드(110)는 상술한 바와 같은, 본 발명의 기술적 사상에 따른 복합 촉매체를 포함하여 구성될 수 있다.
- [0128] 캐소드(120)는 특별히 제한되지 않으며 일반적인 캐소드를 사용할 수 있다. 캐소드(120)는 본 발명의 기술적 사상에 따른 복합 촉매체를 포함하여 구성되는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.

- [0129] 애노드(110) 또는 캐소드(120)를 구성하는 상기 복합 촉매체는 예를 들어 이중층 페로브스카이트 물질을 포함하는 제1 촉매부와 상기 제1 촉매부의 표면에 결합되고 금속 또는 금속 산화물을 포함하는 제2 촉매부로 구성될 수 있다. 상기 제2 촉매부는 루테튬(Ru), 루테튬 합금, 및 루테튬 산화물 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 애노드(110) 또는 캐소드(120)는, 예를 들어 $RQZ_2O_{5+\delta}$ 을(상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Q는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Z는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함함) 포함할 수 있고, 예를 들어 $PrBaMn_2O_{5+\delta}$ 또는 $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+\delta}$ 을 포함할 수 있다.
- [0130] 전해질(130)은 본 기술 분야에서 일반적으로 사용할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다.
- [0132] 상술한 바와 같은, 본 발명의 기술적 사상에 따른 복합 촉매체는 수소 발생장치에 적용될 수 있다.
- [0133] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 복합 촉매체를 포함하는 수소 발생장치(200)를 도시하는 개략도이다.
- [0134] 도 6을 참조하면, 수소 발생장치(200)는 분리막층(210), 공기 접촉층(220), 및 연료 접촉층(230)을 포함한다.
- [0135] 수소 발생장치(200)는 촉매 모노리스(catalytic monolith)를 이용하여 구성될 수 있다. 이러한 촉매 모노리스를 이용하는 방법은, 예를 들어 일정한 화학양론적 비율로 메테인 가스와 산소 가스를 상기 촉매 모노리스에 흘려줌으로써 형성된 가스, 예를 들어 수소 등을 얻어내는 방법을 지칭한다.
- [0136] 수소 발생장치(200)의 전기화학적 반응은 하기 반응식 2에 나타난 바와 같다.
- [0137] <반응식 2>
- [0138] 환원 반응: $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$
- [0139] 산화 반응: $2CH_4 + 2O^{2-} \rightarrow 2CO + 4H_2 + 4e^-$
- [0140] 공기 접촉층(220)에서는 산소 가스(O_2)가 촉매 표면에 흡착되고, 해리 및 표면 확산으로 거쳐서, 산소 이온(O^{2-})으로 변하는 환원 반응이 발생하고, 연료 접촉층(230)에서는 연료(예를 들어 메테인)와 상기 산소 이온이 반응하는 산화 반응이 발생하여, 합성 가스를 생성하며, 예를 들어 일산화탄소와 수소 가스를 생성한다. 연료 접촉층(230)에서는 상기 합성 가스의 생성 중에 전자가 또한 발생한다. 이때에, 분리막층(210)을 통하여 상기 산소 이온과 상기 전자가 이동한다. 상기 산소 이온과 상기 전자의 이동 방향은 서로 반대이며, 상기 산소 이온은 공기 접촉층(220)으로부터 연료 접촉층(230)으로 이동하고, 상기 전자는 연료 접촉층(230)으로부터 공기 접촉층(220)으로 이동한다. 상기 전자는 공기 접촉층(220)에서 산소 가스를 환원시킨다.
- [0141] 분리막층(210)은 산소 이온(O^{2-})과 전자(e^-)가 이동하는 층으로서, 공기 접촉층(220)과 연료 접촉층(230) 사이에 개재되어 위치할 수 있다. 분리막층(210)을 통하여 공기 접촉층(220)에서 형성된 산소 이온이 연료 접촉층(230)을 향하여 이동할 수 있고, 연료 접촉층(230)에서 형성된 전자가 공기 접촉층(220)을 향하여 이동할 수 있다. 분리막층(210)은 본 발명의 기술적 사상에 따른 복합 촉매체를 포함할 수 있다. 상기 복합 촉매체는 분리막층(210)의 촉매로서 구성될 수 있다. 상기 복합 촉매체는 예를 들어 이중층 페로브스카이트 물질을 포함하는 제1 촉매부와 상기 제1 촉매부의 표면에 결합되고 금속 또는 금속 산화물을 포함하는 제2 촉매부로 구성될 수 있다. 상기 제2 촉매부는 루테튬(Ru), 루테튬 합금, 및 루테튬 산화물 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 분리막층(210)은, 예를 들어 $RQZ_2O_{5+\delta}$ 을(상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Q는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Z는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함함) 포함할 수 있고, 예를 들어 $La_{0.9}Ca_{0.1}FeO_{3-\delta}$ 또는 $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+\delta}$ 을 포함할 수 있다.
- [0142] 공기 접촉층(220)은 공기 또는 산소와 접촉하는 층으로서, 분리막층(210)의 일측에 위치할 수 있다. 공기 접촉층(220)에서는 산소 환원 반응(Oxygen Reduction Reaction, ORR)이 이루어질 수 있고, 이에 따라 산소 가스가 산소 이온으로 분리될 수 있다. 공기 접촉층(220)은 본 발명의 기술적 사상에 따른 복합 촉매체를 포함할 수 있다. 상기 복합 촉매체는 공기 접촉층(220)의 촉매로서 구성될 수 있다. 상기 복합 촉매체는 예를 들어 이중층 페로브스카이트 물질을 포함하는 제1 촉매부와 상기 제1 촉매부의 표면에 결합되고 금속 또는 금속 산화물을 포함하는 제2 촉매부로 구성될 수 있다. 상기 제2 촉매부는 루테튬(Ru), 루테튬 합금, 및 루테튬 산화물 중 적

어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 공기 접촉층(220)은, 예를 들어 $RQZ_2O_{5+\delta}$ 을(상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Q는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Z는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함함) 포함할 수 있고, 예를 들어 $PrBaMn_2O_{5+\delta}$ 또는 $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+\delta}$ 을 포함할 수 있다.

[0143] 연료 접촉층(230)은 예를 들어 메테인(CH_4)과 같은 연료와 접촉하는 층으로서, 공기 접촉층(220)에 반대되는 분리막층(210)의 타측에 위치할 수 있다. 연료 접촉층(230)은 상기 연료의 산화 반응이 이루어질 수 있고, 예를 들어 상기 연료가 산화되어 일산화탄소와 수소 가스를 형성할 수 있다. 연료 접촉층(230)은 본 발명의 기술적 사상에 따른 복합 촉매체를 포함할 수 있다. 상기 복합 촉매체는 연료 접촉층(230)의 촉매로서 구성될 수 있다. 상기 복합 촉매체는 예를 들어 이중층 페로브스카이트 물질을 포함하는 제1 촉매부와 상기 제1 촉매부의 표면에 결합되고 금속 또는 금속 산화물을 포함하는 제2 촉매부로 구성될 수 있다. 상기 제2 촉매부는 루테튬(Ru), 루테튬 합금, 및 루테튬 산화물 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 연료 접촉층(230)은, 예를 들어 $RQZ_2O_{5+\delta}$ 을(상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Q는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Z는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함함) 포함할 수 있고, 예를 들어 $PrBaMn_2O_{5+\delta}$ 또는 $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+\delta}$ 을 포함할 수 있다.

[0144] $PrBaMn_2O_{5+\delta}$ 는 공기 분위기 및 연료 분위기 모두에서 상이 안정되므로, 공기 접촉층(220) 및 연료 접촉층(230)에 모두 적용될 수 있다. 반면, $PrBa_{1-x}Sr_xCo_{2-y}Fe_yO_{5+\delta}$ 는 공기 분위기에서 상이 안정되므로, 공기 접촉층(220)에 적용될 수 있다.

[0145] 이하에서는, 본 발명의 기술적 사상에 따른 도 6의 수소발생장치(200)의 제조 방법을 설명하기로 한다.

[0146] 공기 접촉층(220)에 적용되는 촉매 소재로서 $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+\delta}$ 를 제1 촉매부로 구성하고, 백금을 제2 촉매부로 구성하는 복합 촉매체를 선택하였고, 연료 접촉층(230)에 적용되는 촉매 소재로서 복합 촉매체인 $PrBaMn_2O_{5+\delta}$ 를 제1 촉매부로 구성하고, 루테튬을 제2 촉매부로 구성하는 복합 촉매체를 선택하였다. 이하에서는 상기 $PrBaMn_2O_{5+\delta}$ 를 "PBM"로, 상기 $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+\delta}$ 를 "PBSCF"로 지칭하기로 한다.

[0147] 분리막층(210)으로서, $La_{0.9}Ca_{0.1}FeO_{3-\delta}$ 분말을 테이프 캐스팅(tape-casting)법을 이용하여 막 형태로 제작하였다. 구체적으로, 하소 전 $La_{0.9}Ca_{0.1}FeO_{3-\delta}$ 분말을 유기 용액, 분산제, 가소제(plasticizer) 및 바인더와 함께 혼합하여 테이프 캐스팅용 슬러리를 제조하였다. 상기 유기 용액, 분산제, 및 바인더로써는 상기 $La_{0.9}Ca_{0.1}FeO_{3-\delta}$ 분말을 분산 및 슬러리의 고분자화 시킬 수 있는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 유기 용액으로써 에탄올, 자일린 등을 사용할 수 있다. 상기 분산제는, 예를 들어 물고기 기름 등을 포함할 수 있다. 상기 가소제는, 예를 들어 폴리알킬렌 글라이콜, 부틸-벤질 프탈레이트 등을 포함할 수 있다. 상기 바인더는, 예를 들어 폴리비닐 부티릴 등을 포함할 수 있다. 상기 슬러리를 테이프 캐스팅하고, 타공법을 이용하여 일정 크기로 가공하였다. 이어서, 공기중에서 약 1400℃에서 5 시간 동안 소결하여 약 90 μ m 정도의 두께를 가진 치밀한 분리막층(210)을 얻었다.

[0148] 상기 PBM 및 PBSCF를 상술한 도 4에 도시된 방법을 이용하여 각각 형성하였다. 이어서 유기 바인더(Heraeus V006)과 함께 혼합하여 PBM 슬러리 및 PBSCF 슬러리를 각각 형성하였다.

[0149] 분리막층(210)의 일면에 상기 PBM 슬러리를 스크린 인쇄하고, 분리막층(210)의 타면에 상기 PBSCF 슬러리를 스크린 인쇄하고, 공기 중에서 약 4 시간 동안 약 950℃로 소결하여 공기 접촉층(220) 및 연료 접촉층(230)을 형성하여, 수소 발생장치를 제조하였다. 분리막층(210)의 두께는 약 90 μ m이었고, 공기 접촉층(220) 및 연료 접촉층(230)은 각각 약 10 μ m 내지 20 μ m 이었다. 공기 접촉층(220) 및 연료 접촉층(230)의 두께는 예시적이며, 예를 들어 약 1 μ m 내지 약 100 μ m의 범위일 수 있고, 예를 들어, 약 5 μ m 내지 약 50 μ m의 범위일 수 있다.

[0150] 상술한 수소 발생장치(200)는 분리막층(210)의 양측에 PBSCF로 구성된 공기 접촉층(220)과 PBM으로 구성된 연료 접촉층(230)이 접촉하는 경우에 대하여 설명하고 있으나, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 분리막층(210) 양측에 담체(catalyst carrier)가 위치하고, 상기 담체에 각각 PBM 및 PBSCF가 분산되어 배치되어 형성된 수소 발생장치도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.

[0151] 전술한 바와 같이 특정 내용과 일부 실시예를 들어 본 발명을 설명하였으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 구체적인 예로써 제시한 설명일 뿐임을 밝혀 둔다. 본 발명은 전술한 실시 형태들로만 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 실시 형태에 대하여 다양한 수정 및 변형을 할 수 있고, 이러한 수정 및 변형도 본 발명의 기술 사상 속에서 망라하고 있다.

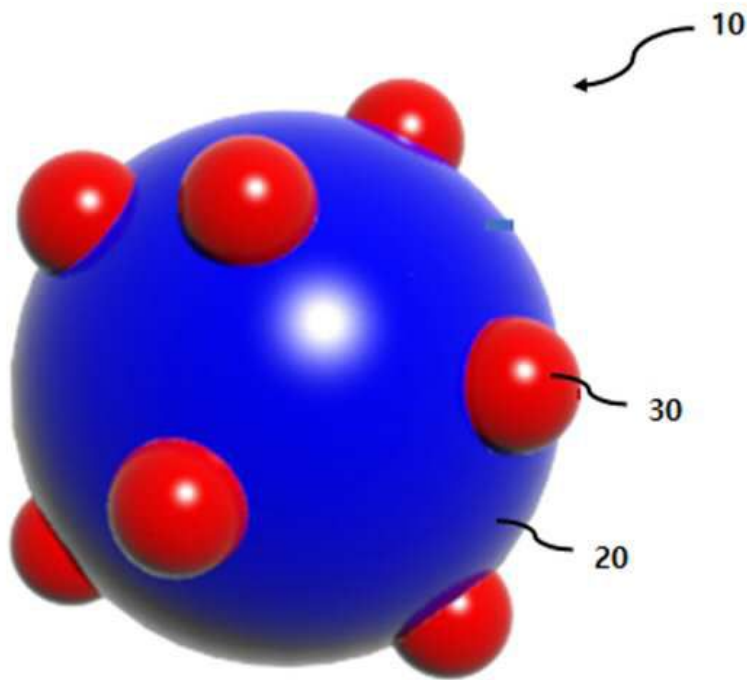
[0152] 따라서 앞에서 설명한 실시 형태들과 후술하는 특허 청구의 범위는 물론, 이 특허 청구 범위의 모든 균등물이나 등가인 변경 실시 형태들도 본 발명 기술 사상의 범주에 속한다.

부호의 설명

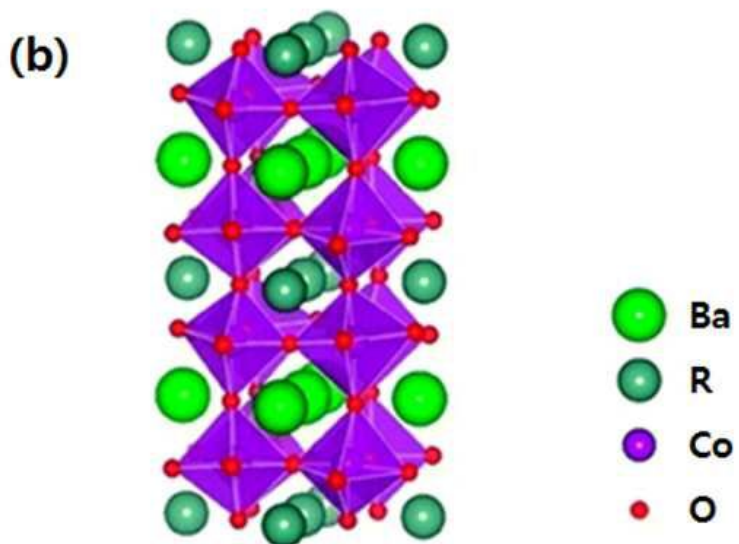
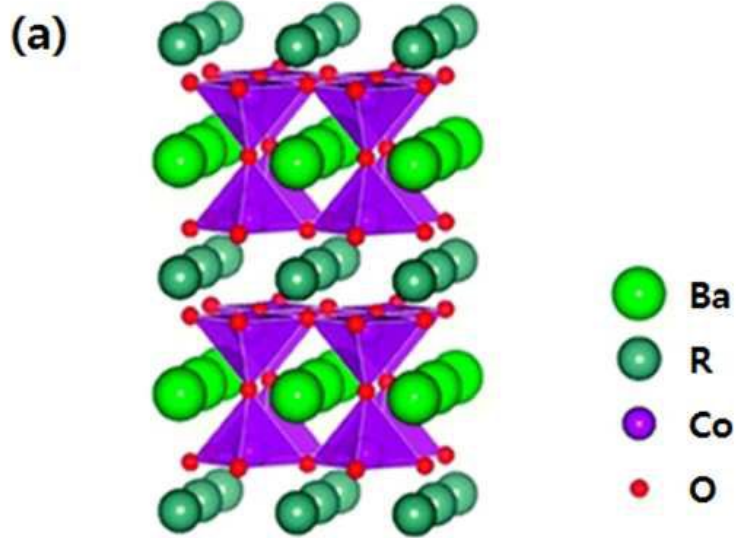
[0153] 10: 복합 촉매체, 20: 제1 촉매부, 30: 제2 촉매부,
100: 수전해 셀, 110: 애노드, 120: 캐소드,
130: 전해질, 140: 외부 전원,
200: 수소 발생장치,
210: 분리막층, 220: 공기 접촉층, 230: 연료 접촉층,

도면

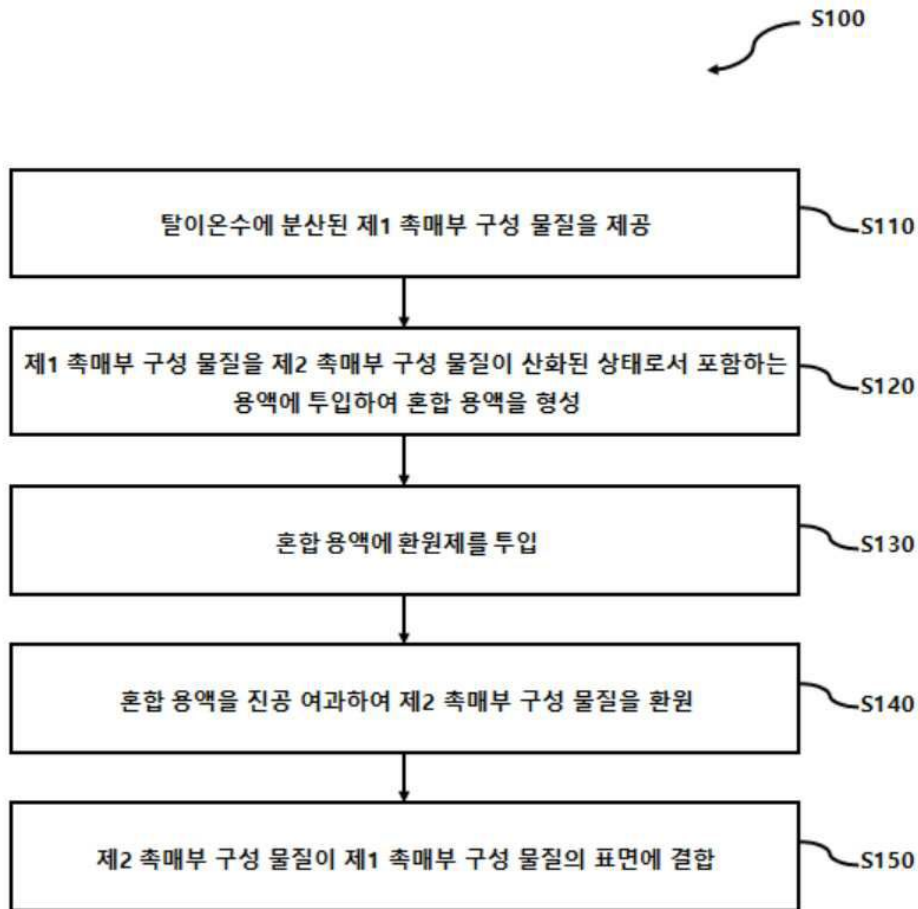
도면1



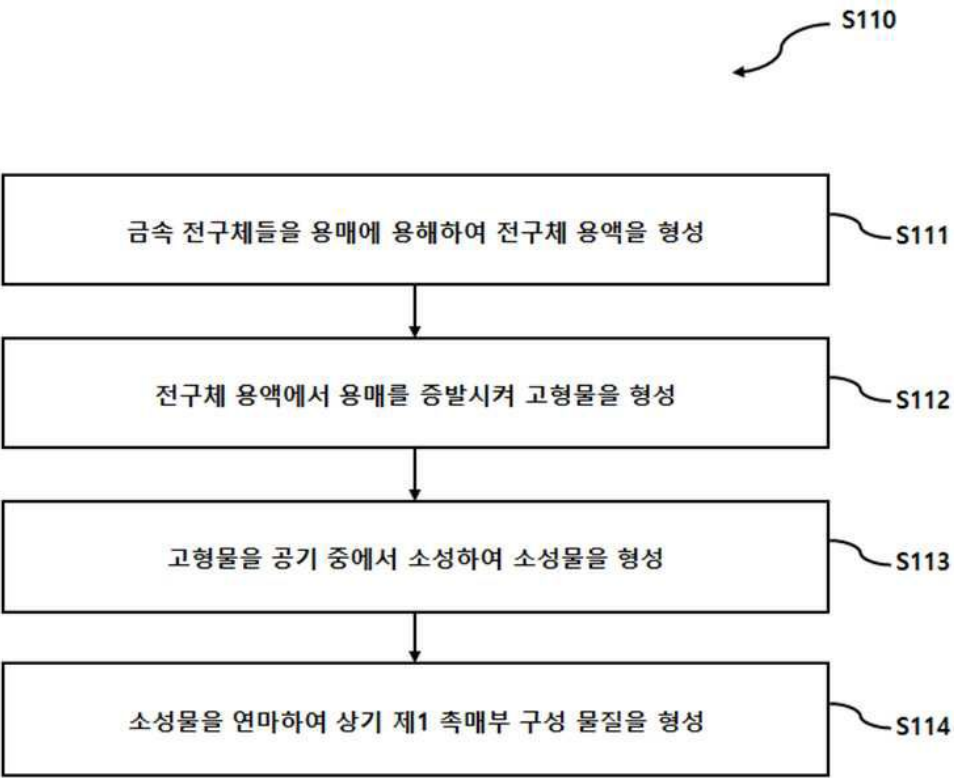
도면2



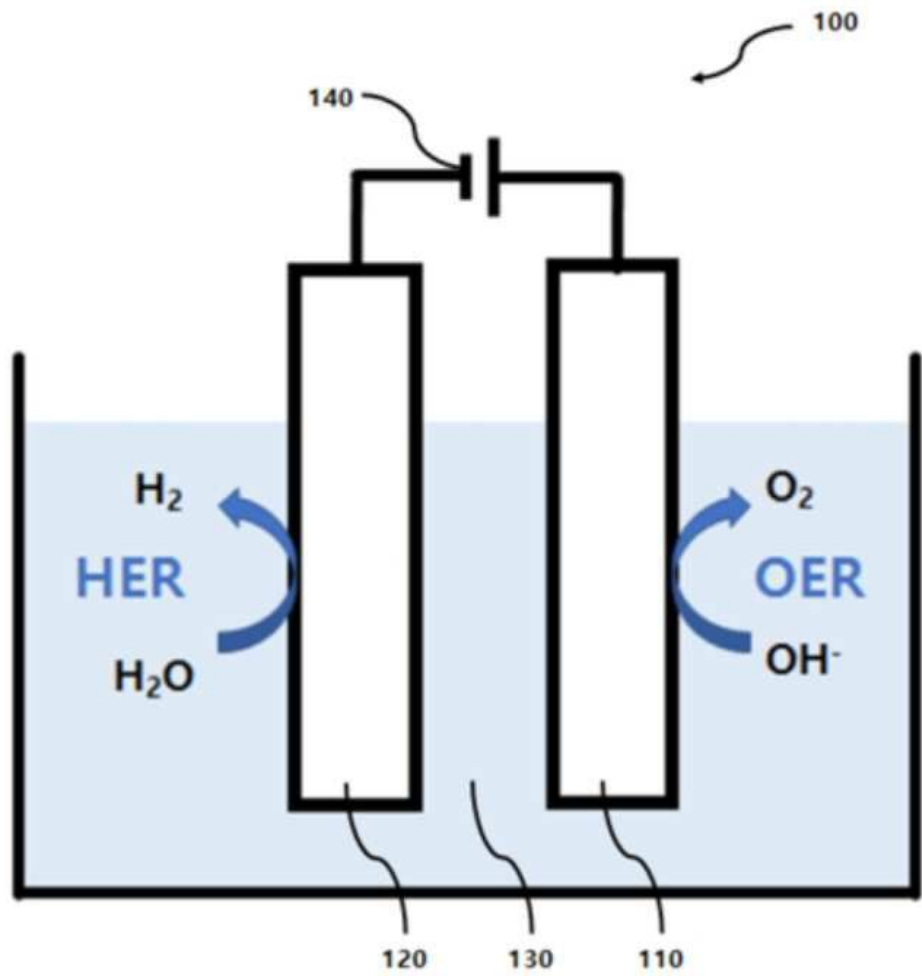
도면3



도면4



도면5



도면6

