

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 11월 9일 (09.11.2017) **WIPO | PCT**



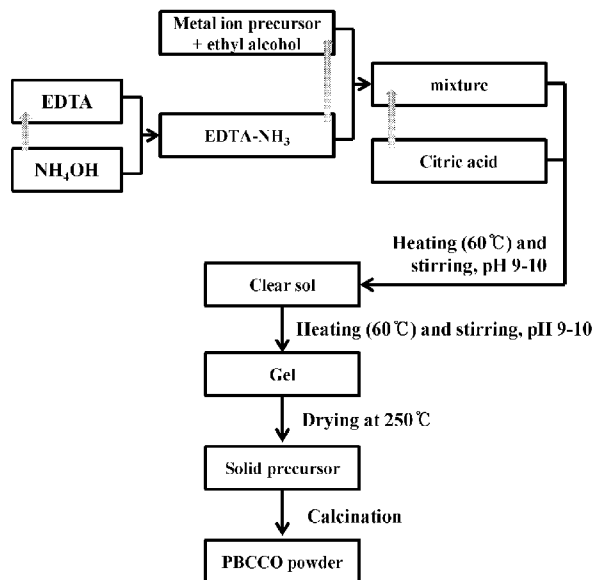
(10) 국제공개번호
WO 2017/191979 A1

- (51) 국제특허분류:
C01G 51/04 (2006.01) *C04B 35/624* (2006.01)
C01G 51/00 (2006.01) *C04B 35/64* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/004651
- (22) 국제출원일: 2017년 5월 2일 (02.05.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0053725 2016년 5월 2일 (02.05.2016) KR
- (71) 출원인: 부산대학교 산학협력단 (PUSAN NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 46241 부산시 금정구 부산대학교로63번길 2 (장전동, 부산대학교), Busan (KR).
- (72) 발명자: 이희수 (LEE, Hee Soo); 46280 부산시 금정구 금강로335번길 90, 105동 102호, Busan (KR). 류지승 (RYU, Ji Seung); 46536 부산시 북구 화명대로 104, 103동 2002호, Busan (KR). 김주영 (KIM, Ju Young); 51425 경상남도 창원시 성산구 반송로 177, 211동 202호, Gyeongsangnam-do (KR). 전철 (JEON, Seol); 50836 경상남도 김해시 인제로 167, 102동 1406호, Gyeongsangnam-do (KR). 조승현 (JO, Seung Hyeon); 49311 부산시 사하구 낙동남로1423번길 5, 106호, Busan (KR). 김부영 (KIM, Bu Young); 50813 경상남도 김해시 인제로210번길 18-11, Gyeongsangnam-do (KR).
- (74) 대리인: 남건필 등 (NAM, Gun Pil et al.); 07299 서울시 영등포구 경인로 775, 에이스하이테크시티 2동 508호 (문래동3가), Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING OXIDE POWDER HAVING PEROVSKITE STRUCTURE, AND OXIDE POWDER PRODUCED THEREBY

(54) 발명의 명칭: 페로브스카이트 구조를 갖는 산화물 분말의 제조 방법 및 이에 의해 제조된 산화물 분말

[도.1]



(57) Abstract: The method for producing an oxide powder having a perovskite structure according to the present invention comprises the steps of: preparing a metal precursor solution by mixing a lanthanide metal precursor, a barium (Ba) precursor, a cobalt (Co) precursor, and a copper (Cu) precursor with ethanol; conducting a sol-gel reaction by mixing an ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) solution comprising EDTA and an ammonia solution, the metal precursor solution, and citric acid; drying a gelled compound formed by the sol-gel reaction; and calcining the dried compound.

[다음 쪽 계속]

WO 2017/191979 A1

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명의 페로브스카이트 구조를 갖는 산화물 분말의 제조 방법은 란타늄 금속 전구체, 바륨(Ba) 전구체, 코발트(Co) 전구체 및 구리(Cu) 전구체를 에탄올을 혼합하여 금속 전구체 용액을 준비하는 단계, EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid)와 암모니아수를 포함하는 EDTA 용액, 상기 금속 전구체 용액 및 시트르산(citric acid)을 혼합하여 졸-겔 반응을 수행하는 단계, 상기 졸-겔 반응에 의해 형성된 겔화된 화합물을 건조시키는 단계 및 건조된 화합물을 하소시키는 단계를 포함한다.

명세서

발명의 명칭: 페로브스카이트 구조를 갖는 산화물 분말의 제조 방법 및 이에 의해 제조된 산화물 분말

기술분야

- [1] 본 발명은 페로브스카이트 구조를 갖는 산화물 분말의 제조 방법 및 이에 의해 제조된 산화물 분말에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 혼합전도성 전극으로 이용되고 페로브스카이트 구조를 갖는 산화물 분말의 제조 방법 및 이에 의해 제조된 산화물 분말에 관한 것이다.

배경기술

- [2] EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid)-시트르산(citric acid) 복합 공정(EDTA-citric acid complexing process)은 적어도 3 성분 이상을 포함하는 다성분계 페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖는 산화물을 합성하는 대표적인 방법으로서, 졸-겔(sol-gel)법의 일 종류이다.
- [3] EDTA-시트르산 복합 공정에서는, EDTA와 시트르산을 킬레이트제(Chelating agent)로 이용한다. 원하는 조성의 화학량론에 해당하는 금속 질화물계(metal nitrate-based) 전구체를 증류수에 용해시키고 EDTA와 시트르산을 첨가하여 반응시킨다. 금속 질화물계 전구체는 증류수에 용해시킴으로써 금속 양이온을 쉽게 이온화시킬 수 있는 장점이 있다.
- [4] 그러나 상기와 같은 EDTA-시트르산 복합 공정에 의하면, 물질들을 교반하여 반응시키는 과정에서 증류수가 증발하여 졸(sol) 상태에서 겔화되는 데까지 많은 시간이 소요되어 전체 공정 시간이 길어지는 문제가 있다. 또한, 겔화 공정에서 킬레이트 반응의 킬레이트제인 EDTA와 시트르산이 금속 양이온과 결합하는 킬레이트 사이의 응집 현상이 일어나고, 이러한 응집 현상으로 인해 결정화된 분말들 사이에도 응집이 심하게 발생한다. 그 결과, 약 10 nm 수준의 입도를 갖는 입자들이 합성되기는 하지만, 비표면적이 작은 문제를 갖고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명의 일 목적은 전체 공정 시간을 단축시키고, 응집 현상 없이 원하는 조성을 갖는 물질로서 페로브스카이트 구조를 갖는 산화물 분말을 제조하는 방법 및 이에 의해 제조된 산화물 분말을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [6] 본 발명의 일 목적을 위한 페로브스카이트 구조를 갖는 산화물 분말의 제조 방법은 란타늄 금속 전구체, 바륨(Ba) 전구체, 코발트(Co) 전구체 및 구리(Cu) 전구체를 에탄올을 혼합하여 금속 전구체 용액을 준비하는 단계, EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid)와 암모니아수를 포함하는 EDTA 용액, 상기 금속 전구체 용액 및 시트르산(citric acid)을 혼합하여 졸-겔 반응을

수행하는 단계, 상기 졸-겔 반응에 의해 형성된 겔화된 화합물을 건조시키는 단계 및 건조된 화합물을 하소시키는 단계를 포함한다.

[7] 일 실시예에서, 상기 졸-겔 반응을 수행하는 단계는 pH 9 내지 10의 조건에서 수행할 수 있다.

[8] 일 실시예에서, 상기 졸-겔 반응을 수행하는 단계는 상기 EDTA 용액을 상기 금속 전구체 용액에 혼합하는 단계, 상기 EDTA 용액과 상기 금속 전구체 용액이 혼합된 상태에서 시트르산을 혼합하는 단계 및 시트르산이 혼합됨으로써 형성된 졸을 겔화시키는 단계를 포함할 수 있다.

[9] 상기 방법으로 제조된 페로브스카이트 구조를 갖는 산화물 분말은 $\text{LnBaCo}_{(2-x)}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ 형태($0 < x < 2$, 이때, Ln은 Pr 또는 Sm을 나타냄)의 층상 페로브스카이트 구조를 갖는다.

[10] 일 실시예에서, 상기 산화물 분말의 직경은 50 nm 이하일 수 있다.

발명의 효과

[11] 본 발명의 페로브스카이트 구조를 갖는 산화물 분말의 제조 방법에 따르면, 졸 상태에서 겔화되는데 소요되는 시간을 현저하게 단축시킬 수 있고, 초기에 형성되는 입자의 크기를 최소화하여 최종적으로 산화물 입자의 입도가 50 nm 이하로 제어할 수 있다. 또한, 본 발명의 제조 방법에 따르면 응집 현상이 실질적으로 일어나지 않으므로 최종적으로 생성되는 산화물 입자의 비표면적을 증가시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[12] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 구조를 갖는 산화물 분말의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이다.

[13] 도 2는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 샘플과 비교예 1에 따라 제조된 비교 샘플의 투과전자현미경(TEM) 사진들을 나타낸 도면이다.

[14] 도 3은 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 샘플과 비교예 2에 따라 제조된 비교 샘플의 TEM 사진들을 나타낸 도면이다.

[15] 도 4는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 샘플과 비교예 2에 따라 제조된 비교 샘플의 X-선 회절(XRD) 분석 그래프이다.

[16] 도 5는 본 발명에 따라 산화물 분말을 제조하는 공정에서의 산성도 변화에 따른 생성물 변화를 설명하기 위한 XRD 분석 그래프들을 나타낸 도면이다.

[17] 도 6은 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 샘플과 비교예 2에 따라 제조된 비교 샘플의 분극 저항 특성을 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

[18] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및

기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.

- [19] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [20] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [21] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 구조를 갖는 산화물 분말의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이다.
- [22] 도 1을 참조하면, 적어도 3종 이상의 금속 성분을 포함하는, 페로브스카이트 구조를 갖는 산화물 분말을 제조하기 위해서 금속 전구체 용액과 EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid) 용액(EDTA-NH₃)을 각각 준비하고 이를 혼합한다.
- [23] 상기 금속 전구체 용액은 적어도 3종의 서로 다른 금속 전구체와 에탄올(ethanol, ethyl alcohol)을 혼합함으로써 준비한다. 에탄올이 상기 금속 전구체들을 분산시키는 동시에 상기 금속 전구체들을 이온화시켜 금속 이온을 형성한다. 금속 이온을 형성하는 용매로서 증류수를 이용하는 경우에는 졸(sol)을 겔(gel)화 시키는 후속 공정에서 증류수가 증발하여 겔화시키는데 소요되는 시간이 길어져 전체 공정 시간이 길어지게 된다. 따라서 상기 금속 전구체들은 에탄올에 분산시킴으로써 이와 같은 문제를 해결할 수 있다. 상기 금속 전구체 용액은 란탄족 금속 전구체, 바륨(Ba) 전구체, 코발트(Co) 전구체 및 구리(Cu) 전구체를 포함한다. 이때, 란탄족 금속 전구체에 포함되는 란탄족 금속으로서는, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yn 또는 Lu를 들 수 있다. 특히, 란탄족 금속으로서는, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu 또는 Gd를 이용할 수 있고, 바람직하게는 Pr, Nd 또는 Gd를 이용할 수 있다.
- [24] 상기 란탄족 금속 전구체, 바륨(Ba) 전구체, 코발트(Co) 전구체 및 구리(Cu) 전구체를 포함하고, 이를 이용함으로써 LnBaCo_(2-x)Cu_xO_{5+δ} 형태(0<x<2, Ln은 란탄족 금속을 나타냄)의 페로브스카이트 구조를 갖는 4성분계 산화물을 제조할 수 있다. 이때, x는 혼합되는 코발트 전구체와 구리 전구체의 함량에 따라 달라질

- 수 있다. 상기 페로브스카이트 구조는 층상의 페로브스카이트 구조일 수 있다.
- [25] 상기 EDTA 용액(EDTA-NH₃)은 암모니아수(NH₄OH)를 EDTA에 첨가하여 혼합함으로써 준비할 수 있다.
- [26] 상기에서와 같이 준비된 금속 전구체 용액에 상기 EDTA 용액(EDTA-NH₃)을 혼합하면 액체 상태에서 졸(sol)과 유사한 액상이 된다. 졸과 유사한 액상을 갖는 혼합물에 시트르산(citric acid)을 첨가하면 실질적으로 졸(sol)이라고 할 수 있는 상으로 변화하고, 이 상태에서 연속적으로 교반시킴으로써 겔화되어 겔(gel)을 형성한다. 졸과 유사한 액상을 갖는 혼합물에 시트르산을 혼합한 후, 투명 또는 반투명한 졸(clean sol)이 될 때까지 교반시키고, 계속하여 교반시키면 겔(gel)이 형성될 수 있다. 상기의 졸(sol)을 형성하는 공정 및 졸(sol)을 겔화시키는 공정 각각은 50 내지 70°C의 온도 조건에서 수행될 수 있다.
- [27] 겔화시키는 공정에서, 금속 전구체 용액이 증류수를 포함하는 경우에는 킬레이트 반응의 킬레이트제인 EDTA와 시트르산이 금속 양이온과 결합하는 킬레이트 사이의 응집 현상이 일어나고, 이러한 응집 현상으로 인해 이후에 결정화된 분말들 사이에도 응집이 심하게 발생하지만, 본 발명에서는 금속 전구체 용액을 제조할 때 에탄올을 이용함으로써 상기 응집 현상을 최소화시킬 수 있으므로 결정화된 분말들 사이의 응집 또한 최소화시킬 수 있다.
- [28] 시트르산을 혼합하여 졸(sol)을 형성하는 pH 조건은 9 내지 10인 것이 바람직하다. pH 9 내지 10 범위 외의 조건에서 상기 공정이 수행되는 경우, 페로브스카이트 구조 이외의 다른 부수적인 구조를 갖는 화합물이 형성되는 문제가 있으나, pH 9 내지 10 범위 내에서 수행하는 경우에는 페로브스카이트 구조를 갖는 산화물 분말이 형성된다.
- [29] 이어서, 겔을 200 내지 300°C에서 건조시켜 고체 생성물(고체상의 산화물 분말의 전구체)을 수득할 수 있다.
- [30] 상기 고체 생성물은 적어도 450°C 이상의 온도에서 하소됨으로써, 산화물 분말이 형성될 수 있다. 하소 공정에서 고체 생성물이 결정화되어 금속 산화물 입자들이 형성됨에 따라 금속 산화물 분말이 형성된다. 하소 공정의 온도 조건은 450°C 내지 1,000°C일 수 있다. 금속 전구체 용액에 증류수를 이용하는 경우에는 하소 공정의 온도 조건이 적어도 1,000°C를 초과해야하지만, 증류수 대신 에탄올을 이용함으로써 450°C 내지 1,000°C에서의 하소에 의해서 금속 산화물 분말을 형성할 수 있다. 가장 바람직하게는, 950°C에서 하소되어 금속 산화물 분말을 형성한다.
- [31] 상기에서 설명한 공정에 따라 제조된 페로브스카이트 구조의 분말은 페로브스카이트 구조를 가지면서 종래의 졸-겔법에 의해서 페로브스카이트 구조의 분말을 형성하는 경우에 비해서 현저하게 분산성이 높은 동시에 비표면적이 증가하는 특성을 나타낸다. 또한, 층상 페로브스카이트 구조의 분말을 분산성이 높게 안정적으로 형성할 수 있다. 이러한 특성을 갖는 페로브스카이트 구조의 분말은 혼합 이온성 및 혼합 도전성을 갖고, 고체 산화물

전지의 전도성 산화물 전극으로 이용함으로써 고체 산화물 전지의 열화를 방지하고 특성을 향상시킬 수 있다.

[32] 실시예 1: 산화물 분말 샘플 1의 제조

[33] 프라세오디뮴(Pr) 전구체, 바륨(Ba) 전구체, 코발트(Co) 전구체 및 구리(Cu) 전구체를 이용하여 4성분계 산화물인 $\text{PrBaCo}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$ 형태를 제조하기 위해서 화학양론적으로 칭량한 후, 이들을 에탄올에 용해시킨 후 마그네틱 바를 이용하여 교반(stir)함으로써 전구체 용액을 준비하였다. 이때, 프라세오디뮴 전구체로는 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 이용하였고, 바륨 전구체, 코발트 전구체 및 구리 전구체로서 각각 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 를 이용하였으며, 이들은 각각 1:1:1.9:0.1 몰비로 혼합하였다.

[34] 이어서, EDTA를 암모니아수와 혼합하여 제조한 혼합액을, 상기에서 준비한 전구체 용액에 혼합하였고, 혼합된 용액에 시트르산(citric acid)을 혼합하고 이를 60°C 에서 교반하여 졸(sol)을 준비하였다. 이때, pH는 암모니아수를 이용하여 pH 9로 조절하였으며, 프라세오디뮴 이온, 바륨 이온, 코발트 이온 및 구리 이온의 전체 금속 양이온과, EDTA 및 시트르산(citric acid)의 몰비는 1:1:1.5로 하였다.

[35] 이어서, 60°C 에서 졸이 겔(gel)로 될 때까지 계속하여 교반하였고(pH 9 유지), 겔 상태가 되었을 때 250°C 에서 건조시킨 후 고체 생성물을 수득하였다. 수득된 상기 고체 생성물을 450°C 에서 하소하여 산화물 파우더 샘플 1을 제조하였다.

[36] 실시예 2: 샘플 2의 제조

[37] 실시예 1에 따라 샘플 1을 제조하는 공정과 동일하되, 하소 공정을 950°C 에서 수행하여 본 발명의 실시예 2에 따라 샘플 2를 제조하였다.

[38] 비교예 1 및 2: 비교 샘플 1 및 2의 제조

[39] 프라세오디뮴 전구체, 바륨 전구체, 코발트 전구체 및 구리 전구체를 에탄올 대신 증류수에 용해시킨 것을 제외하고는, 실시예 1에 따라 샘플 1을 제조하는 공정과 실질적으로 동일한 공정을 통해서 비교 샘플 1을 제조하였다.

[40] 또한, 프라세오디뮴 전구체, 바륨 전구체, 코발트 전구체 및 구리 전구체를 에탄올 대신 증류수에 용해시킨 것을 제외하고는, 실시예 2에 따라 샘플 2를 제조하는 공정과 실질적으로 동일한 공정을 통해서 비교 샘플 2를 제조하였다.

[41] 구조 분석: TEM 분석

[42] 상기에서 준비된 샘플 1, 2, 비교 샘플 1 및 2 각각에 대해서 TEM 사진을 촬영하였다. 그 결과를 도 2 및 도 3에 나타낸다.

[43] 도 2는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 샘플과 비교예 1에 따라 제조된 비교 샘플의 투과전자현미경(TEM) 사진들을 나타낸 도면이고, 도 3은 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 샘플과 비교예 2에 따라 제조된 비교 샘플의 TEM 사진들을 나타낸 도면이다.

[44] 도 2에서 (a) 및 (b)가 비교 샘플 1의 것이고, 도 2의 (c) 및 (d)가 샘플 1의 것이며, 도 3에서 (a) 및 (b)가 비교 샘플 2의 것이고, 도 3의 (c) 및 (d)가 샘플 2의 것이다.

[45] 도 2 및 도 3을 참조하면, 도 2의 (a) 및 (b)에 비해서 (c) 및 (d)의 경우 분말에

응집 현상이 없이 미세한 입자로 이루어진 분말이 형성된 것을 확인할 수 있고 도 3의 (a) 및 (b)에 비해서 (c) 및 (d)의 경우 분말의 응집 현상이 없는 것을 확인할 수 있다. 즉, 도 2에서와 같이 용매로서 증류수를 이용한 비교 샘플 1 및 2의 경우에는 분말을 구성하는 입자들끼리 심하게 응집되어 있는 반면, 에탄올을 이용한 샘플 1 및 2의 경우에 합성된 분말의 경우에는 입자들의 미세한 크기로 형성된 것을 직접 TEM 사진을 통해서 확인할 수 있다. 즉, 응집 현상이 현저하게 저하된 것을 확인할 수 있다. 도 3에서는 특히 (a) 및 (b)의 경우, 450°C에서의 하소때에 발생한 응집으로 인해 950°C에서의 열처리에 의해서 입자 성장이 과대하게 발생한 것을 확인할 수 있고, (c) 및 (d)의 경우에는 상대적으로 2차적인 입자 성장이 덜 발생하여 약 50 nm 정도의 균일한 크기를 갖는 입자들이 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[46] **XRD 분석-1**

[47] 상기에서 실시예 2에 따라 제조된 샘플 2와 비교예 2에 따라 제조된 비교 샘플 2 각각에 대해서 XRD 분석을 수행하였다. 그 결과를 도 4에 나타낸다.

[48] 도 4는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 샘플과 비교예 2에 따라 제조된 비교 샘플의 X-선 회절(XRD) 분석 그래프이다.

[49] 도 4에서, x축은 회절각을 나타내고, y축은 해당 회절각에서 광세기(intensity)를 나타내며, 도 4의 하부 그래프가 비교 샘플 2에 대한 것이고, 상부 그래프가 샘플 2에 대한 것이다.

[50] 도 4를 참조하면, 비교 샘플 2 및 샘플 2 각각에서 모두 30°내지 35°의 회절각 부근에서 세기가 강한 회절 피크가 나타나는 것을 알 수 있다. 즉, 용매를 증류수를 이용하는 경우나 에탄올을 이용하는 경우 모두 층상 페로브스카이트 구조의 $\text{PrBaCo}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$ 가 형성되는 것을 알 수 있다. 특히, 샘플 2의 경우 비교 샘플 2에 비해서 현저하게 세기가 강한 회절 피크가 나타나는 것을 알 수 있다.

[51] **실시예 3 내지 6: 샘플 3 내지 6의 제조**

[52] 제조 공정 중에서 암모니아수를 이용하여 pH를 7, 8, 10 및 11로 각각 조절한 것을 제외하고는, 본 발명의 실시예 2에 따른 샘플 2의 제조와 실질적으로 동일한 공정을 통해서 샘플 3 내지 6을 제조하였다.

[53] **XRD 분석-2**

[54] 샘플 2 내지 샘플 6 각각에 대해서, XRD 분석을 수행하였다. 그 결과를 도 5에 나타낸다.

[55] 도 5는 본 발명에 따라 산화물 분말을 제조하는 공정에서의 산성도 변화에 따른 생성물 변화를 설명하기 위한 XRD 분석 그래프들을 나타낸 도면이다.

[56] 도 5에서, (a)는 샘플 3에 관한 것이고, (b) 및 (c)는 샘플 4 및 샘플 5에 관한 것이며, (d)는 샘플 2에 관한 것이고, (e)는 샘플 6에 관한 것이다.

[57] 도 5를 참조하면, 도 4에서와 같이 (a) 내지 (e) 모두 30° 내지 35°의 회절각 부근에서 세기가 강한 회절 피크가 나타나는 것을 알 수 있다. 하지만, 도 5의 (a), (b) 및 (c)의 경우에는 층상 페로브스카이트 구조가 형성되기는 하지만,

부수적으로 2차상(second phase)이 형성된 것을 알 수 있다. 즉, 도 5의 (a), (b) 및 (e)의 경우에 (c) 및 (d)에서 나타난 회절 피크와 다른 새로운 피크가 더 많이 나타나거나 30°내지 35°의 회절 피크의 세기가 상대적으로 약하게 나타난 것을 확인할 수 있다. 따라서, 용매로서 에탄올을 이용하는 경우에도, 부수물이 생성되지 않고, 층상 페로브스카이트 구조의 $\text{PrBaCo}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{5+\delta}$ 가 형성되는 가장 바람직한 pH 범위는 9 내지 10인 것을 확인할 수 있다.

[58] 분극저항 특성 평가

[59] 상기에서 준비된 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 샘플 2와 비교예 2에 따라 제조된 비교샘플 2 각각에 대해서 750°C에서의 분극저항 특성을 평가하였다. 그 결과를 도 6에 나타낸다.

[60] 도 6은 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 샘플과 비교예 2에 따라 제조된 비교샘플의 분극 저항 특성을 나타낸 그래프이다.

[61] 도 6에서, "■ ethanol"이 샘플 2에 대한 것이고, "● water"가 비교 샘플 2에 대한 것이다.

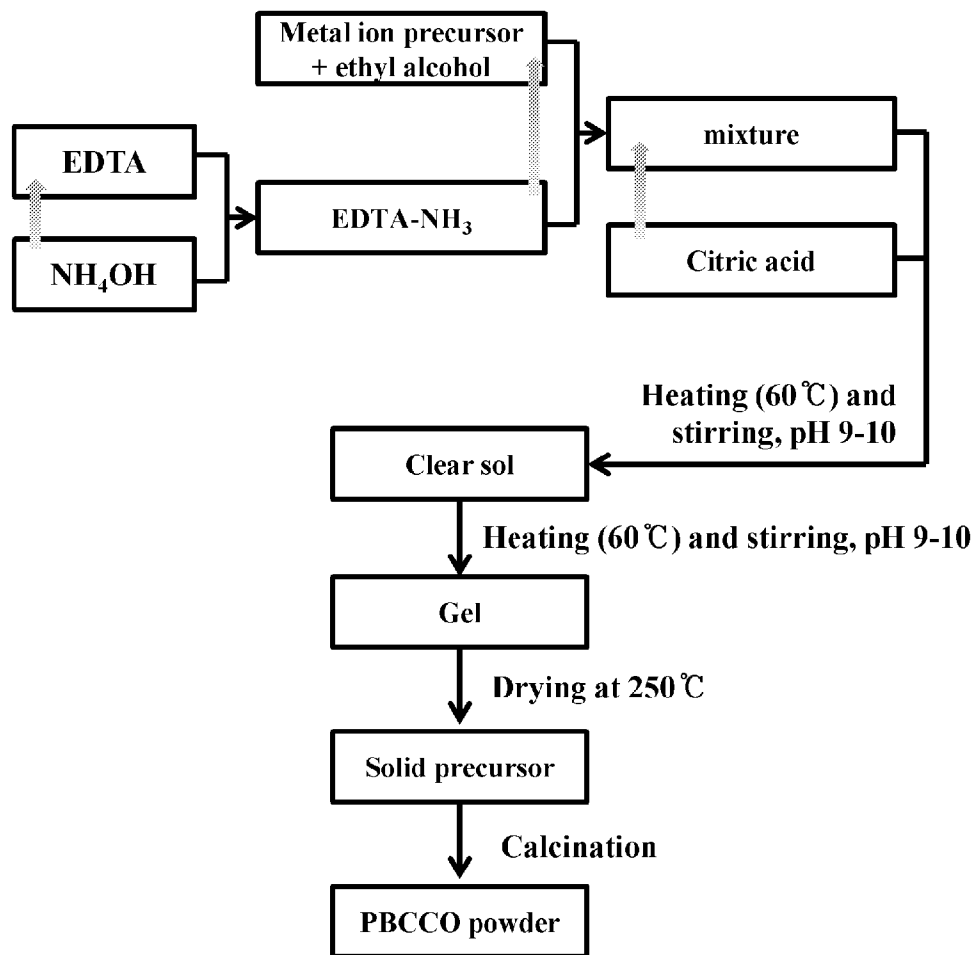
[62] 도 6을 참조하면, 용매로서 에탄올을 이용한 샘플 2의 저항이 증류수를 이용한 비교 샘플 2의 저항에 비해서 더 낮은 값을 갖는 것을 확인할 수 있다. 즉, 샘플 2이 비교 샘플 2에 비해서 약 25% 낮아진 저항값을 갖는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는, 샘플 2의 분산성이 비교 샘플 2의 분산성에 비해서 높게 나타남에 따른 비표면적 증가에 기인한 것으로 볼 수 있다. 즉, 에탄올을 이용하여 샘플 2를 제조한 경우, 증류수를 이용하여 비교 샘플 2를 제조한 경우에 비해서 분산성이 더 향상된 것을 직접 확인할 수 있다.

[63] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

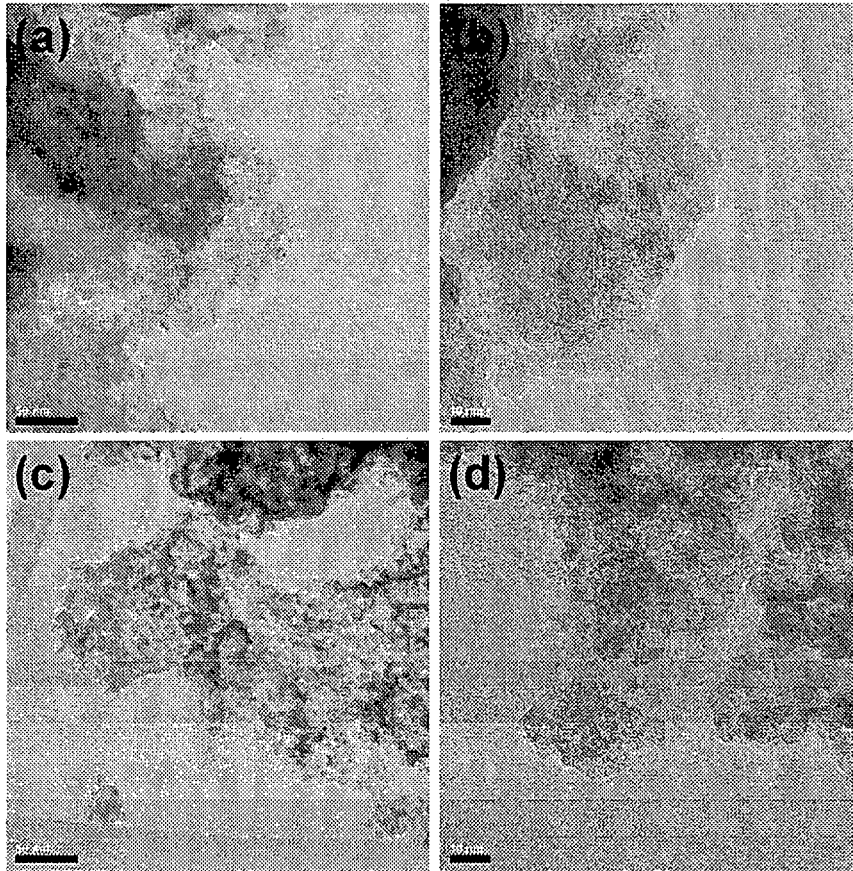
청구범위

- [청구항 1] 란탄족 금속 전구체, 바륨(Ba) 전구체, 코발트(Co) 전구체 및 구리(Cu) 전구체를 에탄올을 혼합하여 금속 전구체 용액을 준비하는 단계;
EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid)와 암모니아수를 포함하는 EDTA 용액, 상기 금속 전구체 용액 및 시트르산(citric acid)을 혼합하여 졸-겔 반응을 수행하는 단계;
상기 졸-겔 반응에 의해 형성된 겔화된 화합물을 건조시키는 단계; 및
건조된 화합물을 하소시키는 단계를 포함하는,
페로브스카이트 구조를 갖는 산화물 분말의 제조 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 졸-겔 반응을 수행하는 단계는
pH 9 내지 10의 조건에서 수행하는 것을 특징으로 하는,
페로브스카이트 구조를 갖는 산화물 분말의 제조 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 졸-겔 반응을 수행하는 단계는
상기 EDTA 용액을 상기 금속 전구체 용액에 혼합하는 단계;
상기 EDTA 용액과 상기 금속 전구체 용액이 혼합된 상태에서
시트르산을 혼합하는 단계; 및
시트르산이 혼합됨으로써 형성된 졸을 겔화시키는 단계를 포함하는 것을
특징으로 하는,
페로브스카이트 구조를 갖는 산화물 분말의 제조 방법.
- [청구항 4] 제1항의 방법에 따라 제조된 $\text{LnBaCo}_{(2-x)}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ 형태($0 < x < 2$, 이때, Ln은 Pr 또는 Sm을 나타냄)의 층상 페로브스카이트 구조를 갖는 산화물 분말.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 산화물 분말의 직경은 50 nm 이하인 것을 특징으로 하는,
층상 페로브스카이트 구조를 갖는 산화물 분말.

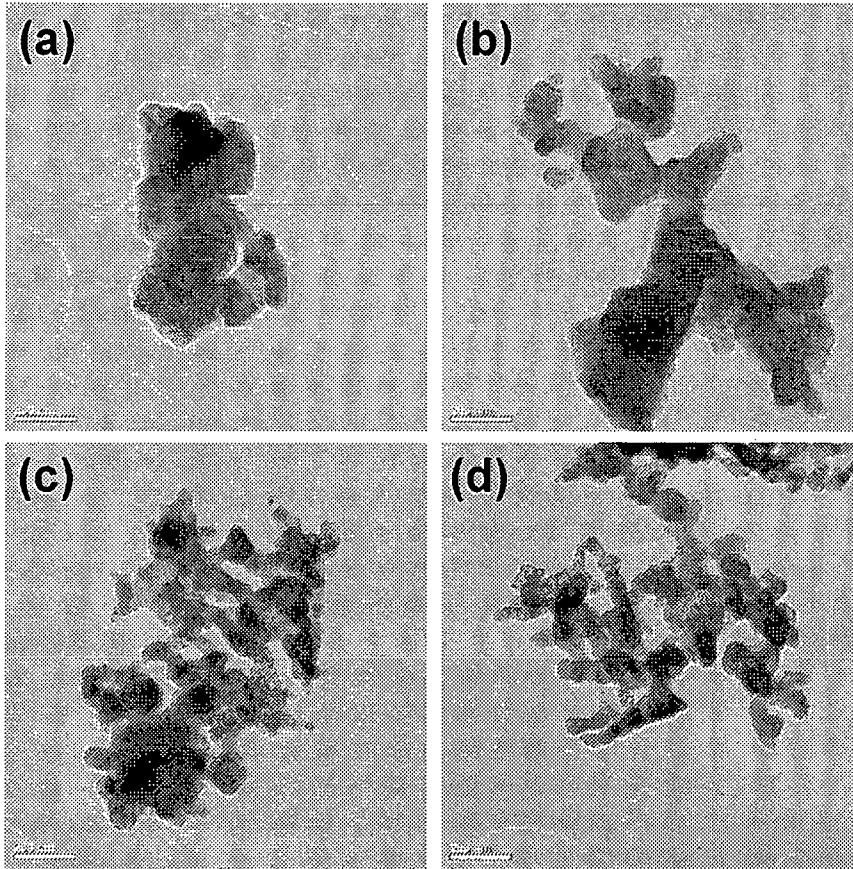
[도 1]



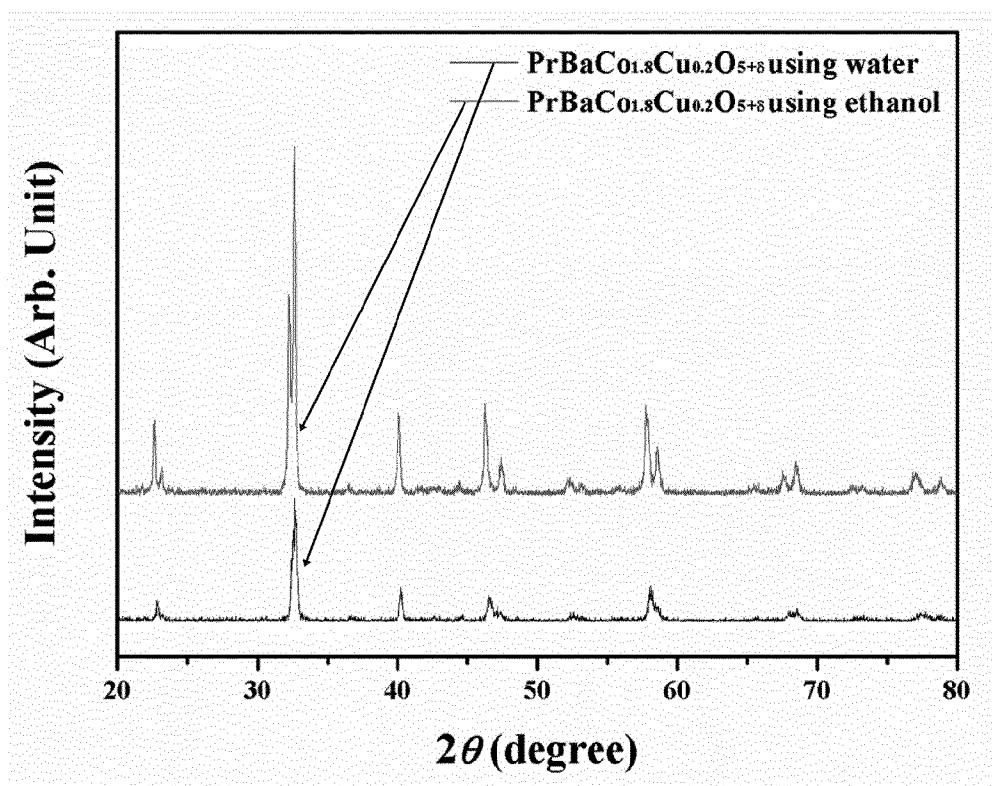
[도 2]



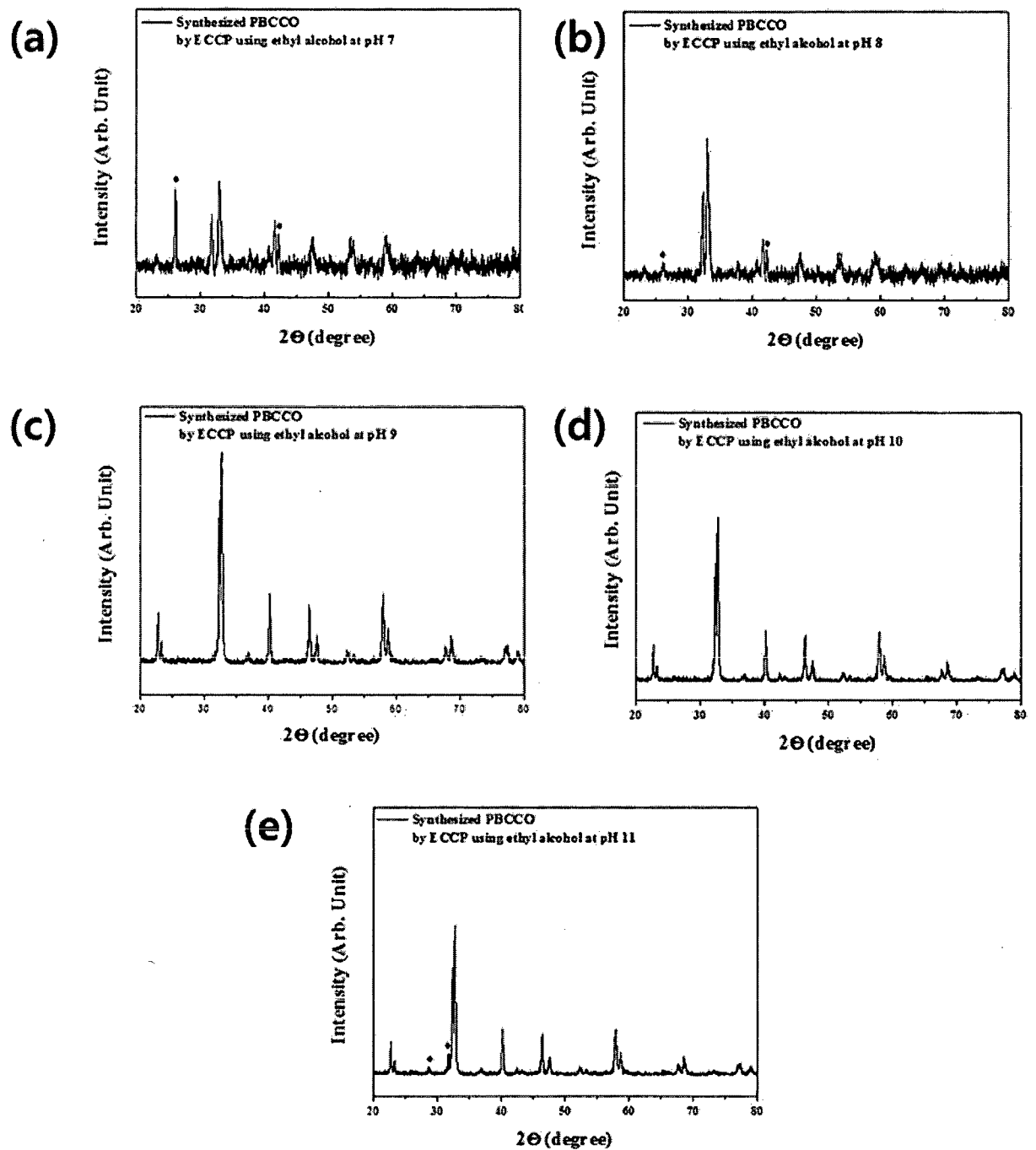
[도 3]



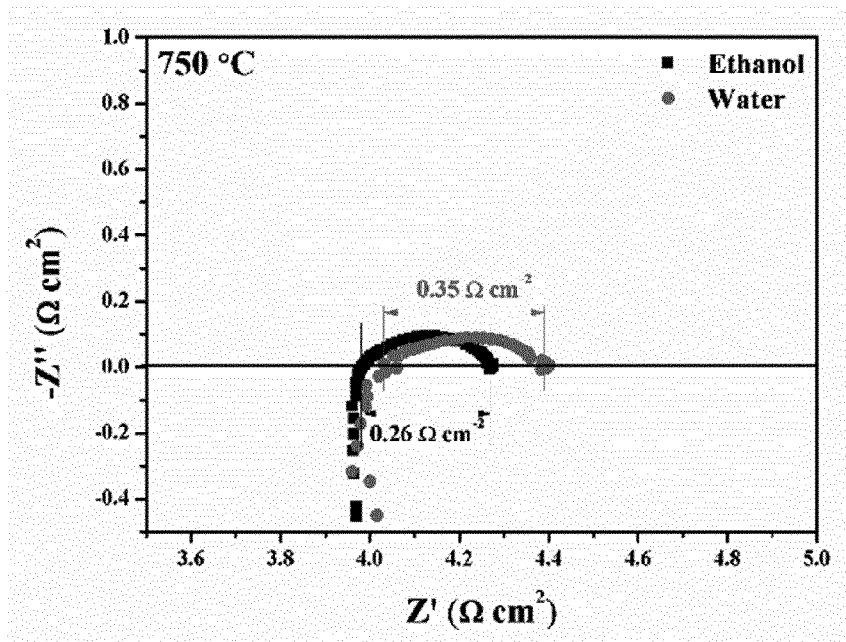
[도4]



[도 5]



[도6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/004651

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G51/04(2006.01)i, C01G 51/00(2006.01)i, C04B 35/624(2006.01)i, C04B 35/64(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G 51/04; H01M 8/12; H01M 8/02; C04B 35/195; C04B 35/01; C01G 51/00; C04B 35/624; C04B 35/64

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: perovskite structure, oxide powder, lanthanoid metal precursor, barium precursor, cobalt precursor, copper precursor, ethanol, metal precursor liquid, EDTA, ammonia solution, citric acid, sol-gel reaction, dry, calcination, layer perovskite structure

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	RYU, Ji Seung et al., "Structural Change and Electrical Conductivity According to Sr Content in Cu-doped LSM (La _{1-x} Sr _x MnO ₃), " Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology, 2012, vol. 22, no. 2, pages 78-83 See the abstract; and page 79, left column, line 43-right column, line 19.	1-5
Y	KR 10-1334903 B1 (DONG-EUI UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION et al.) 29 November 2013 See paragraphs [0009], [0029]-[0037], [0044]-[0047]; and claims 1-4.	1-5
A	KR 10-2014-0104019 A (L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE et al.) 27 August 2014 See claims 1-16.	1-5
A	CHEN, Dengjie et al., "Intermediate-temperature Electrochemical Performance of a Polycrystal Line PrBaCo ₂ O ₅ + δ Cathode on Samarium-doped Ceria Electrolyte," Journal of Power Sources, 2009, vol. 188, no. 1, pages 96-105 See abstract; and pages 96-98.	1-5
A	ZHU, Zhiwen et al., "Investigation of SmBaCuCo _{0.5} + δ Double-perovskite as Cathode for Proton-conducting Solid Oxide Fuel Cells," Materials Research Bulletin, 2010, vol. 45, no. 11, pages 1771-1774 See abstract; and pages 1771-1773.	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 JULY 2017 (27.07.2017)

Date of mailing of the international search report

28 JULY 2017 (28.07.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/004651

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1334903 B1	29/11/2013	KR 10-1330173 B1	31/12/2013
		KR 10-1334902 B1	29/11/2013
		WO 2013-165079 A1	07/11/2013
KR 10-2014-0104019 A	27/08/2014	CN 104136393 A	05/11/2014
		EP 2791078 A1	22/10/2014
		FR 2984305 A1	21/06/2013
		FR 2984305 B1	30/01/2015
		JP 2015-504836 A	16/02/2015
		RU 2014128820 A	10/02/2016
		RU 2608383 C2	18/01/2017
		US 2014-0335266 A1	13/11/2014
		WO 2013-087241 A1	20/06/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01G 51/04(2006.01)i, C01G 51/00(2006.01)i, C04B 35/624(2006.01)i, C04B 35/64(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01G 51/04; H01M 8/12; H01M 8/02; C04B 35/195; C04B 35/01; C01G 51/00; C04B 35/624; C04B 35/64

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 페로브스카이트 구조, 산화물 분말, 란타늄 금속 전구체, 바륨 전구체, 코발트 전구체, 구리 전구체, 에탄올, 금속 전구체 용액, EDTA, 암모니아수, 시트르산, 졸-겔 반응, 건조, 하소, 증상 페로브스카이트 구조

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	RYU, JISEUNG 등, "Structural change and electrical conductivity according to Sr content in Cu-doped LSM ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$)," Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology, 2012년, 22권, 2호, 페이지 78-83 요약; 및 페이지 79, 왼쪽 컬럼, 라인 43 - 오른쪽 컬럼, 라인 19 참조.	1-5
Y	KR 10-1334903 B1 (동의대학교 산학협력단 등) 2013.11.29 단락 [0009], [0029]-[0037], [0044]-[0047]; 및 청구항 1-4 참조.	1-5
A	KR 10-2014-0104019 A (레르 리키드 쏘시에메 아노님 뿌르 레뉘트 에렉스발라파시옹 데 프로세데 조르즈 클로드 등) 2014.08.27 청구항 1-16 참조.	1-5
A	CHEN, DENGJIE 등, "Intermediate-temperature electrochemical performance of a polycrystalline $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode on samarium-doped ceria electrolyte," Journal of Power Sources, 2009년, 188권, 1호, 페이지 96-105 요약; 및 페이지 96-98 참조.	1-5
A	ZHU, ZHIWEN 등, "Investigation of $\text{SmBaCuCoO}_{5+\delta}$ double-perovskite as cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells," Materials Research Bulletin, 2010년, 45권, 11호, 페이지 1771-1774 요약; 및 페이지 1771-1773 참조.	1-5

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 07월 27일 (27.07.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 07월 28일 (28.07.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

남의호

전화번호 +82-42-481-5580



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1334903 B1	2013/11/29	KR 10-1330173 B1 KR 10-1334902 B1 WO 2013-165079 A1	2013/12/31 2013/11/29 2013/11/07
KR 10-2014-0104019 A	2014/08/27	CN 104136393 A EP 2791078 A1 FR 2984305 A1 FR 2984305 B1 JP 2015-504836 A RU 2014128820 A RU 2608383 C2 US 2014-0335266 A1 WO 2013-087241 A1	2014/11/05 2014/10/22 2013/06/21 2015/01/30 2015/02/16 2016/02/10 2017/01/18 2014/11/13 2013/06/20