

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2022-0150486
(43) 공개일자 2022년11월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/462 (2006.01) C04B 35/622 (2006.01)
C04B 35/64 (2006.01) H01M 4/86 (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01) H01M 8/124 (2016.01)
- (52) CPC특허분류
C04B 35/462 (2013.01)
C04B 35/622 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-0057346
(22) 출원일자 2021년05월03일
심사청구일자 2021년05월03일
- (71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
- (72) 발명자
명재하
인천광역시 연수구 랜드마크로 160, 116동 1302호 (송도동, 더샵 송도 마리나베이)
- 조승연
서울특별시 양천구 남부순환로70길 19-24 (신월동)
- (74) 대리인
특허법인 남앤남

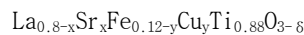
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 페로브스카이트 구조 산화물, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 고체산화물 연료전지의 연료극

(57) 요약

본 발명의 다양한 실시예에 따른 페로브스카이트 구조 산화물은, 하기 화학식 1로 표시된다.

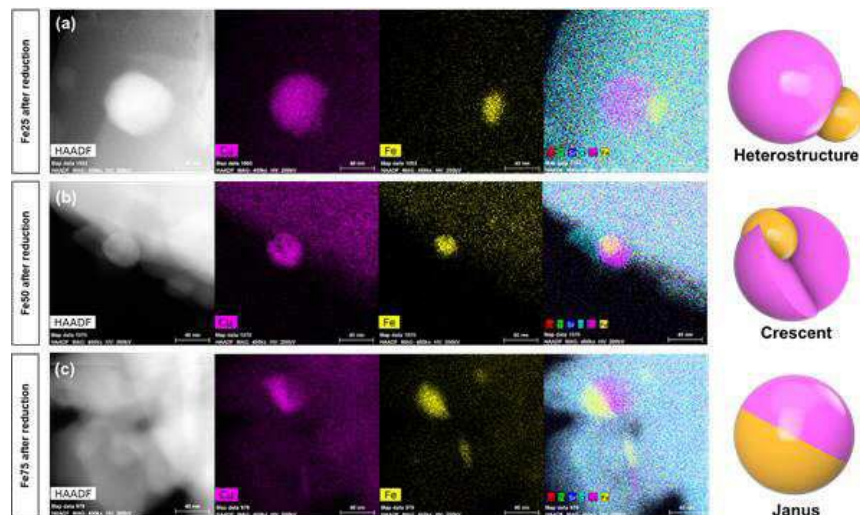
[화학식 1]



(여기서, x는 0.2 내지 0.6이고, y는 0.01 내지 0.2이고, δ는 -0.005 내지 0.975이다.)

본 발명의 다양한 실시예에 따른 페로브스카이트 구조 산화물의 제조 방법은, 출발물질들을 상기 화학식 1의 화학양론에 따라 용매와 함께 혼합하는 단계; 상기 용매를 제거하여 파우더를 수득하는 단계; 상기 파우더를 프레스한 후 가소결하는 단계; 및 상기 소결체를 분쇄 후 최종 소결하는 단계를 포함할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C04B 35/64 (2013.01)

H01M 4/9033 (2013.01)

C04B 2235/3213 (2013.01)

C04B 2235/3227 (2013.01)

C04B 2235/3232 (2013.01)

C04B 2235/3272 (2013.01)

C04B 2235/3281 (2013.01)

C04B 2235/604 (2013.01)

C04B 2235/768 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711109719
과제번호	2018R1C1B5044487
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	고정형 나노금속입자 제어를 통한 다기능성 촉매 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인천대학교 산학협력단
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

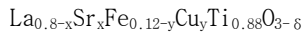
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트 구조 산화물.

[화학식 1]



(여기서, x는 0.2 내지 0.6이고, y는 0.01 내지 0.1이고, δ 는 -0.005 내지 0.975이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 구조 산화물은,

환원 분위기에서 Fe 및 Cu가 용출되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 구조 산화물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 구조 산화물은,

환원 분위기에서 Fe-Cu 바이메탈릭(bimetallic) 금속 나노 입자가 용출되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 구조 산화물.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 Fe-Cu 바이메탈릭 금속 나노 입자의 형상은 상기 페로브스카이트 구조 산화물에서 Fe 및 Cu의 도핑량에 따라 달라지는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 구조 산화물.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 Fe-Cu 바이메탈릭 금속 나노 입자의 형상은, 헤테로구조(heterostructure), 초승달구조(crescent) 및 야누스구조(Janus)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 구조 산화물.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 환원 분위기는,

수소 분위기에서 400 내지 800 °C의 온도인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 구조 산화물.

청구항 7

출발물질을 하기 화학식 1의 화학양론에 따라 용매와 함께 혼합하는 단계;

상기 용매를 제거하여 파우더를 수득하는 단계;

상기 파우더를 프레스한 후 가소결하는 단계; 및

상기 소결체를 분쇄 후 최종 소결하는 단계를 포함하는 페로브스카이트 구조 산화물의 제조 방법.

[화학식 1]



(여기서, x 는 0.2 내지 0.6이고, y 는 0.01 내지 0.1이고, δ 는 -0.005 내지 0.975이다.)

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 가소결하는 단계는,

800 °C 내지 1200 °C의 온도에서 1 시간 내지 5 시간 동안 진행되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 구조 산화물의 제조 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 최종 소결하는 단계는,

1000 °C 내지 1400 °C의 온도에서 7 시간 내지 13 시간 동안 진행되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 구조 산화물의 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 페로브스카이트 구조 산화물을 포함하는 고체산화물 연료전지의 연료극.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 페로브스카이트 구조 산화물, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 고체산화물 연료전지의 연료극에 관한 것이다. 자세하게는, 이종 구조의 촉매를 포함하는 페로브스카이트 구조 산화물, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 고체산화물 연료전지의 연료극에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

고체산화물 연료전지(SOFC, Solid Oxide Fuel Cell)는 친환경 발전소자로, chemical 에너지를 외부 개질 없이 직접 전기로 변환할 수 있다. SOFC는 천연 가스, 바이오 매스 및 수소 등 다양한 자원을 연료로 사용할 수 있다. 기존의 Ni 기반 cermet anode는 고온에서 높은 촉매 활성 및 전기 전도성을 갖기 때문에 가장 널리 사용되고 있다. 하지만, Ni 기반 cermet anode는 탄화 수소계 연료에 장기간 노출 시 니켈 표면에 빠른 C-C 결합 생성으로 인해 탄소 침착 및 촉매능 저하로 인해 열화가 발생된다.

[0003]

탄화수소계 연료 사용 시 Ni 기반 cermet anode의 carbon coking 문제를 극복하기 위한 방법 중 하나는 니켈 대신 구리를 사용하는 것이다. 구리는 니켈이나 코발트 보다 우수한 전기 전도성을 가지며 탄화수소를 연료로 사용 시 carbon coking 효과도 발생하지 않는다. 구리는 탄소와의 반응성이 낮기 때문에 메탄 연료를 위한 새로운 연료극(anode) 물질로 주목 받고 있지만, 니켈(1455 °C)보다 낮은 녹는점(1083 °C)으로 인해 열 안정성에 취약하다. 따라서 녹는점이 낮은 구리는 일반적으로 고온(1400 °C 내지 1600 °C)에서 소결되는 전해질과의 동시 소결 시 응집이 발생하여 촉매활성을 저하시킨다는 문제가 있다.

[0004]

최근 페로브스카이트 구조 산화물(ABO_3)에 고정형 금속 나노 입자를 사용하는 'in situ exsolution'에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. Infiltration 공정과 비교하여 Ni, Fe, Co, 합금 등과 같은 용출된 금속 나노 입자는 높은 촉매 활성을 나타낼 뿐만 아니라 나노 입자와 산화물 사이의 강한 상호 작용으로 인해 고온에서 응집을 방지한다. 따라서, 용출법을 이용하여 고온에서도 안정한 고정형 구리 나노입자 촉매를 형성함이 가능하다. 하지만 구리의 낮은 촉매 반응 특징으로 인해 기존의 다른 전이금속들에 비해 낮은 성능을 나타낸다는 문제가 있다.

[0005]

한편, 철의 경우 연료를 산화시키는 능력이 뛰어나 촉매로 널리 사용되지만 환원성이 낮아 페로브스카이트 내부

에 도핑이 되어도 환원분위기에서 용출현상이 잘 일어나지 않는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기 문제점을 해결하기 위한 것으로, 구리 기반의 고내구성 나노 합금 입자 촉매를 개발하고자 한다. 본 발명은 용출 현상을 이용하여 이중 구조의 나노 입자를 형성하며 고온에서의 응집이 방지되는 안정적인 페로브스카이트 구조 산화물을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 페로브스카이트 구조 산화물은, 하기 화학식 1로 표시된다.

[0008] [화학식 1]

[0009] $\text{La}_{0.8-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.12-y}\text{Cu}_y\text{Ti}_{0.88}\text{O}_{3-\delta}$

[0010] (여기서, x는 0.2 내지 0.6이고, y는 0.01 내지 0.2이고, δ 는 -0.005 내지 0.975이다.)

[0011] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 페로브스카이트 구조 산화물의 제조 방법은, 출발물질을 상기 화학식 1의 화학양론에 따라 용매와 함께 혼합하는 단계; 상기 용매를 제거하여 파우더를 수득하는 단계; 상기 파우더를 프레스링한 후 가소결하는 단계; 및 상기 소결체를 분쇄 후 최종 소결하는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에서는 Fe와 Cu의 도핑량 조절을 통해 용출되는 나노 입자의 구조를 제어할 수 있다. 본 발명의 페로브스카이트 구조 산화물은 고온에서 응집현상 및 탄소피독 현상을 억제할 수 있다.

[0013] 본 발명에서는 철이 구리와 함께 도핑될 시 철의 용출이 용이해짐을 확인하였으며, 용출된 나노 입자는 상이 분리된 이중 구조인 헤테로구조(heterostructure), 초승달구조(crescent) 및 야누스구조(Janus)와 같은 open structure를 가질 수 있다. 따라서 서로 다른 물질이 모두 외부 환경과 직접적으로 만나 있으며 이로 인해 가스와의 반응점이 증가될 수 있다. 또한, 각각의 물질 표면 외에도 서로 다른 물질이 만나는 계면도 새로운 반응점이 되어 향상된 촉매능을 기대할 수 있다.

[0014] 본 발명에서는 환원 환경, 환원 온도, 페로브스카이트 구조 산화물의 조성을 조절하여 용출되는 나노 금속 입자의 형상, 크기 또는 용출량을 조절할 수 있다. 즉, 본 발명의 페로브스카이트 구조 산화물은 어플리케이션에 따라 용출되는 나노 금속 입자의 형상, 크기 또는 용출량을 조절할 수 있다.

[0015] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 페로브스카이트 구조 산화물은 고온에서도 안정적으로 응집 없이 나노 금속 입자를 용출할 수 있고 용출되는 나노 금속 입자의 크기를 예측할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 페로브스카이트 구조 산화물의 환원분위기에서 용출되는 다양한 형상의 나노 입자의 TEM-EDS 및 모식도이다.

도 2는 본 발명의 페로브스카이트 구조 산화물의 제조 방법에 대한 모식도이다.

도 3은 본 발명의 페로브스카이트 구조 산화물의 합성 후의 XRD pattern이다.

도 4는 용출된 나노 입자의 탄소피독 저항성을 보여주는 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 페로브스카이트 구조 산화물은 용출 현상을 이용하여 높은 촉매 활성을 나타내고 고온에서의 응집이 방지되며 안정적이다.

[0018] 구체적으로, 본 발명의 다양한 실시예에 따른 페로브스카이트 구조 산화물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0019] [화학식 1]

- [0020] $\text{La}_{0.8-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.12-y}\text{Cu}_y\text{Ti}_{0.88}\text{O}_{3-\delta}$
- [0021] (여기서, x는 0.2 내지 0.6이고, y는 0.01 내지 0.2이고, δ 는 -0.005 내지 0.975이다.)
- [0022] 본 발명의 페로브스카이트 구조 산화물은, 환원 분위기에서 Fe 및 Cu 입자가 용출될 수 있다. 본 발명의 페로브스카이트 구조 산화물은, 환원 분위기에서 Fe-Cu 바이메탈릭(bimetallic) 금속 나노 입자가 용출될 수 있다.
- [0023] 이때, Fe-Cu 바이메탈릭 금속 나노 입자의 형상은 페로브스카이트 구조 산화물에서 Fe 및 Cu의 도핑량에 따라 달라질 수 있다. Fe-Cu 바이메탈릭 금속 나노 입자의 형상은, 헤테로구조(heterostructure), 초승달구조(crescent) 및 야누스구조(Janus)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0024] 예를 들면, 도 1의 (a)를 참고하면, Fe가 25%, Cu가 75% 도핑된 $\text{La}_{0.43}\text{Sr}_{0.37}\text{Fe}_{0.03}\text{Cu}_{0.09}\text{Ti}_{0.88}\text{O}_{3-\delta}$ 페로브스카이트 산화물은 환원 분위기에서, Cu의 비중이 높은 헤테로구조(heterostructure)의 나노 입자가 용출될 수 있다.
- [0025] 도 1의 (b)를 참고하면, Fe와 Cu가 50:50으로 도핑된 $\text{La}_{0.43}\text{Sr}_{0.37}\text{Fe}_{0.06}\text{Cu}_{0.06}\text{Ti}_{0.88}\text{O}_{3-\delta}$ 페로브스카이트 산화물은 환원 분위기에서, Cu가 많은 초승달구조(crescent) 구조의 나노 입자가 용출될 수 있다.
- [0026] 도 1의 (c)를 참고하면, Fe가 75%, Cu가 25% 도핑된 $\text{La}_{0.43}\text{Sr}_{0.37}\text{Fe}_{0.09}\text{Cu}_{0.03}\text{Ti}_{0.88}\text{O}_{3-\delta}$ 페로브스카이트 산화물은 Fe가 Cu가 반씩 존재하는 야누스구조(Janus) 구조의 나노 입자가 용출될 수 있다.
- [0027] 일반적으로 core-shell구조와 같이 내부(core)의 물질이 shell에 의해 외부와 직접적으로 맞닿아 있지 않은 구조를 closed system이라고 한다. 한편, 본 발명의 Fe-Cu 바이메탈릭 금속 나노 입자의 형상은 헤테로구조(heterostructure), 초승달구조(crescent) 및 야누스구조(Janus)와 같은 open structure를 가지기 때문에 서로 다른 물질이 모두 외부 환경과 직접적으로 만나 있으며 이로 인해 가스와의 반응점이 증가될 수 있다. 또한, 각각의 물질 표면 외에도 서로 다른 물질이 만나는 계면도 새로운 반응점이 되어 향상된 촉매능을 기대할 수 있다.
- [0028] 한편, 환원 분위기에 따라 용출되는 Fe-Cu 바이메탈릭 금속 나노 입자의 입자 크기 또는 용출량이 달라질 수 있다. 예를 들면, 환원 온도에 따라 용출되는 Fe-Cu 바이메탈릭 금속 나노 입자의 입자 크기 또는 용출량이 달라질 수 있다. 예를 들면, 환원 온도가 400 내지 800 °C로 달라짐에 따라 용출되는 Fe-Cu 바이메탈릭 금속 나노 입자의 입자 크기 또는 용출량이 달라질 수 있다. 이러한 환원 분위기에 따라 용출되는 Fe-Cu 바이메탈릭 금속 나노 입자의 크기는 직경이 0.1 nm 내지 200 nm로 다양할 수 있다. 본 발명에서 용출되는 금속 나노 입자는 균일한 입자 크기를 가질 수 있다.
- [0029] 본 발명에서는 환원 환경, 환원 온도, 상기 화학식 1의 페로브스카이트 구조 산화물의 조성을 조절하여 용출되는 나노 금속 입자의 형상, 크기 또는 용출량을 조절할 수 있다. 즉, 본 발명의 페로브스카이트 구조 산화물의 어플리케이션에 따라 용출되는 나노 금속 입자의 형상, 크기 또는 용출량을 조절할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 페로브스카이트 구조 산화물은 고체산화물 연료전지의 연료극(anode)으로 적용될 수 있다.
- [0032] 도 2를 참고하면, 본 발명의 다양한 실시예에 따른 페로브스카이트 구조 산화물의 제조 방법은, 출발물질을 혼합하는 단계; 파우더를 수득하는 단계; 가소결하는 단계; 및 최종 소결하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0033] 구체적으로, 출발물질을 혼합하는 단계에서는, 출발물질을 하기 화학식 1의 화학양론에 따라 용매와 함께 혼합할 수 있다. 이때, 용매는 증류수 등일 수 있다.
- [0034] [화학식 1]
- [0035] $\text{La}_{0.8-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.12-y}\text{Cu}_y\text{Ti}_{0.88}\text{O}_{3-\delta}$
- [0036] (여기서, x는 0.2 내지 0.6이고, y는 0.01 내지 0.2이고, δ 는 -0.005 내지 0.975이다.)
- [0037] 예를 들면, 도 2를 참고하면, $\text{La}_{0.8-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ (x=0.2 내지 0.6, y=0.01 내지 0.2, δ =-0.005 내지 0.975)의 페로브스카이트 구조 산화물을 수득하기 위한 출발물질로써, La_2O_3 , TiO_2 , SrCO_3 , CuO 및 Fe_2O_3 를 준비할 수 있다. 이때, 하소(calcination)을 통해 출발물질 내에 잔존하는 불순물을 제거하고, 교반기를 이용하여 혼합할

수 있다.

[0038] 다음으로, 파우더를 수득하는 단계에서는, 출발물질 및 용매의 혼합물을 건조하여 용매를 제거한 후 파우더를 수득할 수 있다.

[0039] 다음으로, 가소결하는 단계에서는, 수득한 파우더를 다이 프레스(die pressing)을 이용하여 펠렛으로 제조한 후 가소결을 진행할 수 있다. 이때, 가소결하는 단계는, 800 °C 내지 1200 °C의 온도에서 1 시간 내지 5 시간 동안 진행될 수 있다.

[0040] 다음으로, 최종 소결하는 단계에서는, 가소결을 진행한 파우더를 분쇄 후 펠렛을 제조하고 최종 소결을 진행할 수 있다. 이때, 최종 소결하는 단계는, 1000 °C 내지 1400 °C의 온도에서 7 시간 내지 13 시간 동안 진행될 수 있다.

[0042] 이하, 본원의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것 일뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0044] **실시예: 페로브스카이트 구조 산화물 제조**

[0045] 고정형 Fe-Cu 이중 구조의 나노 입자 촉매 성장을 위한 $\text{La}_{0.8-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.12-y}\text{Cu}_y\text{Ti}_{0.88}\text{O}_{3-\delta}$ 합성은 도 2와 같이 고상반응법을 사용하여 진행하였다. La_2O_3 , TiO_2 , SrCO_3 , CuO 및 Fe_2O_3 파우더는 300 °C에서 하소를 진행하여 파우더에 잔존하는 불순물들을 제거하였다. 5 종류의 산화물을 각각 조성에 알맞게 정량 후 증류수와 함께 24 시간 교반시킨다. 이 후 70 °C에서 건조된 파우더를 Die pressing을 사용하여 2 in 크기의 몰드로 펠렛(pellet)을 제작한다. 제작된 펠렛은 1000 °C에서 3 시간 가소결을 진행 후 1200 °C에서 10 시간 동안 고온에서 합성하였다.

[0046] 이후 수소 분위기에서 600 °C 내지 800 °C의 다양한 온도로 환원을 시켰다. 페로브스카이트 산화물의 수소 환원은 박스 튜브로 (한테크 C-2A14P)를 사용하였으며 200 sccm으로 일정하게 주입하였다. 또한 온도 상승속도 및 하강속도는 각각 3 °C/min, 5 °C/min으로 진행하였다.

[0048] **실험예 1: XRD pattern 관찰**

[0049] 도 3은 Fe와 Cu가 함께 도핑된 $\text{La}_{0.43}\text{Sr}_{0.37}\text{Fe}_{0.09}\text{Cu}_{0.03}\text{Ti}_{0.88}\text{O}_{3-\delta}$ 페로브스카이트 산화물(LSFCT)과 도핑되지 않은 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ 페로브스카이트 산화물(LST)의 합성 후 XRD 회절패턴을 보여준다. $\text{La}_{0.43}\text{Sr}_{0.37}\text{Fe}_{0.09}\text{Cu}_{0.03}\text{Ti}_{0.88}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFCT)와 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ (LST)의 회절패턴에서 이차상 없이 깨끗한 페로브스카이트 상이 확인되었다. 또한, $\text{La}_{0.43}\text{Sr}_{0.37}\text{Fe}_{0.09}\text{Cu}_{0.03}\text{Ti}_{0.88}\text{O}_{3-\delta}$ 페로브스카이트 산화물에서 Fe와 Cu가 모두 B-site에 도핑 되었음을 확인하였다. 도 3의 오른쪽 결과는 Fe와 Cu가 도핑 됨으로써 격자가 팽창되었고 이로 인해 LSFCT의 피크가 LST피크에 비해 왼쪽으로 쉬프트(shift)된 것을 보여준다.

[0050]

[0051] **실험예 2: SEM 사진 관찰**

[0052] 도 1은 dry H_2 분위기의 600 °C에서 12 시간 환원한 $\text{La}_{0.8-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.12-y}\text{Cu}_y\text{Ti}_{0.88}\text{O}_{3-\delta}$ 페로브스카이트 산화물을 Fe와 Cu의 조성별 용출 입자의 구조 변화를 TEM-EDS로 확인한 결과이다. 도 1의 (a)는 Fe가 25%, Cu가 75% 도핑된 $\text{La}_{0.43}\text{Sr}_{0.37}\text{Fe}_{0.03}\text{Cu}_{0.09}\text{Ti}_{0.88}\text{O}_{3-\delta}$ 페로브스카이트 산화물로, Cu의 비중이 높은 heterostructure의 나노 입자를 확인하였다. 도 1의 (b)는 Fe와 Cu가 50:50으로 도핑 된 $\text{La}_{0.43}\text{Sr}_{0.37}\text{Fe}_{0.06}\text{Cu}_{0.06}\text{Ti}_{0.88}\text{O}_{3-\delta}$ 페로브스카이트 산화물로, 용출된 나노 입자는 Cu가 많은 crescent 구조를 나타냈다. 이는 Cu의 용출경향성이 Fe에 비해 높기 때문이다. 반면 도 1의 (c)를 참고하면, Fe가 75%, Cu가 25% 도핑된 $\text{La}_{0.43}\text{Sr}_{0.37}\text{Fe}_{0.09}\text{Cu}_{0.03}\text{Ti}_{0.88}\text{O}_{3-\delta}$ 페로브스카이트 산화물은 Fe가 Cu가 반씩 존재하는 Janus 구조의 나노 입자를 확인했다. 이와 같은 다양한 나노 구조는 open structure를 가져 추가적인 반응점을 가질 수 있게 된다.

[0054] **실험예 3: 탄소피복 저항성 관찰**

[0055] 도 4의 (a)는 $\text{La}_{0.43}\text{Sr}_{0.37}\text{Fe}_{0.09}\text{Cu}_{0.03}\text{Ti}_{0.88}\text{O}_{3-\delta}$ 페로브스카이트 산화물의 탄소피복 저항성을 확인하기 위해 dry H_2 분위기에서 800 °C에서 12 시간 환원시킨 SEM 사진이다. 도 4의 (b)는 용출된 $\text{La}_{0.43}\text{Sr}_{0.37}\text{Fe}_{0.09}\text{Cu}_{0.03}\text{Ti}_{0.88}\text{O}_{3-\delta}$ 페로브스카이트 산화물을 20 % CH_4/H_2 의 탄화수소 분위기에 12 시간 동안 노출시킨 결과이다. 탄화수소 분위기에 노출되었지만 나노 입자들이 탄소피복이 되지 않은 것을 확인하였다. 일반적으로 금속 촉매는 고온에서 CH_4 와 반응하여 촉매와 모상 계면에 탄소가 성장하여 금속촉매가 모상으로부터 떨어져나가게 된다. 하지만 본 실시예의 $\text{La}_{0.8-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.12-y}\text{Cu}_y\text{Ti}_{0.88}\text{O}_{3-\delta}$ 페로브스카이트 산화물의 경우 탄소피복이 발생하지 않은 것을 보아 높은 피복 저항성을 보여준다. 이를 통해 본 발명의 나노 촉매는 탄화수소계 연료전지에 적용가능함을 확인하였다.

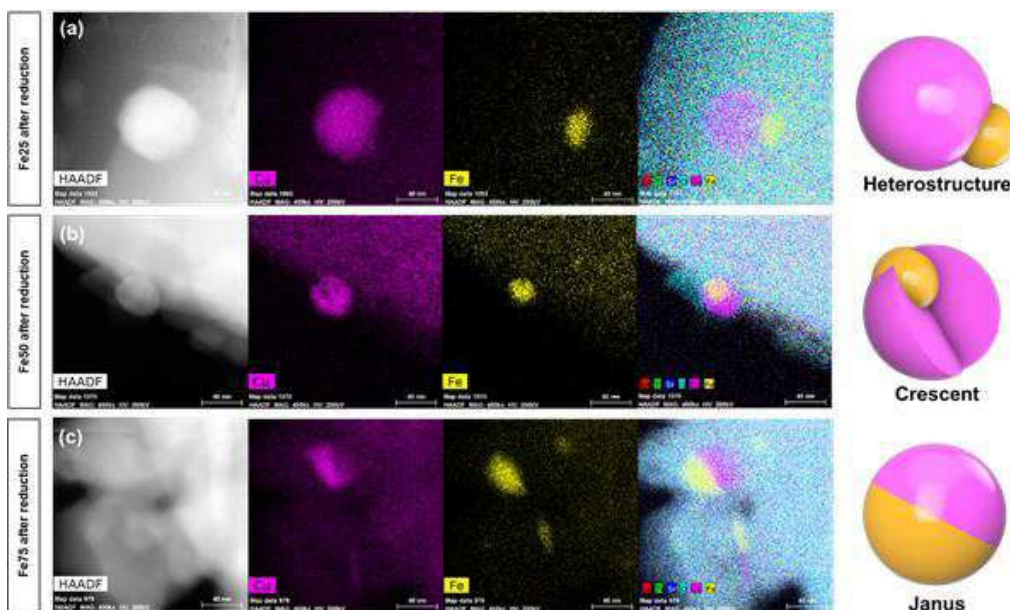
[0056] 한편, 이와 같은 이유를 확인하기 위해 용출된 나노 입자를 HNO_3 (질산)에 1 시간동안 담구어 금속을 식각시킨 결과를 도 4의 (c)에 나타냈다. 도 4의 (c)에서 확인하는 바와 같이 금속 입자가 존재했던 자리에 구멍이가 확인되었다. 이는 금속이 모상에 일정 부분 박혀있었으며 이는 높은 탄소피복 저항성을 보여준 이유이다. 따라서 $\text{La}_{0.8-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.12-y}\text{Cu}_y\text{Ti}_{0.88}\text{O}_{3-\delta}$ 페로브스카이트 산화물은 높은 탄소피복 저항성 및 내구성을 보여줄을 확인하였다.

[0058] 상술한 실시예에 설명된 특징, 구조, 효과 등은 본 발명의 적어도 하나의 실시예에 포함되며, 반드시 하나의 실시예에만 한정되는 것은 아니다. 나아가, 각 실시예에서 예시된 특징, 구조, 효과 등은 실시예들이 속하는 분야의 통상의 지식을 가지는 자에 의하여 다른 실시예들에 대해서도 조합 또는 변형되어 실시 가능하다. 따라서 이러한 조합과 변형에 관계된 내용들은 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

[0059] 또한, 이상에서 실시예들을 중심으로 설명하였으나 이는 단지 예시일 뿐 본 발명을 한정하는 것이 아니며, 본 발명이 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 본 실시예의 본질적인 특성을 벗어나지 않는 범위에서 이상에 예시되지 않은 여러 가지의 변형과 응용이 가능함을 알 수 있을 것이다. 예를 들어, 실시예들에 구체적으로 나타난 각 구성 요소는 변형하여 실시할 수 있는 것이다. 그리고 이러한 변형과 응용에 관계된 차이점들은 첨부한 청구 범위에서 규정하는 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

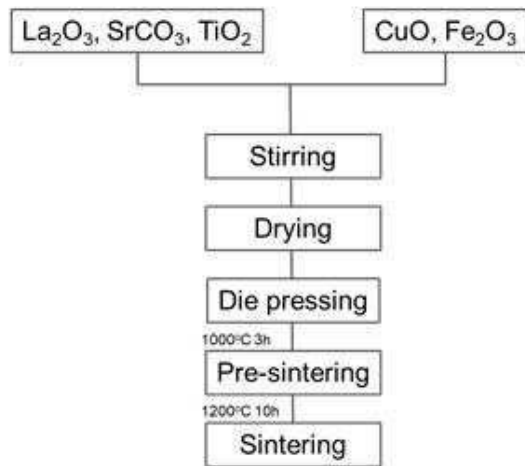
도면

도면1

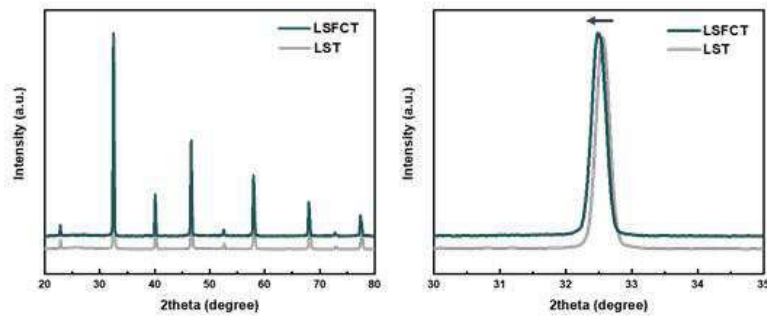


도면2

Non-stoichiometry perovskite synthesis



도면3



도면4

