

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 4월 4일 (04.04.2019)



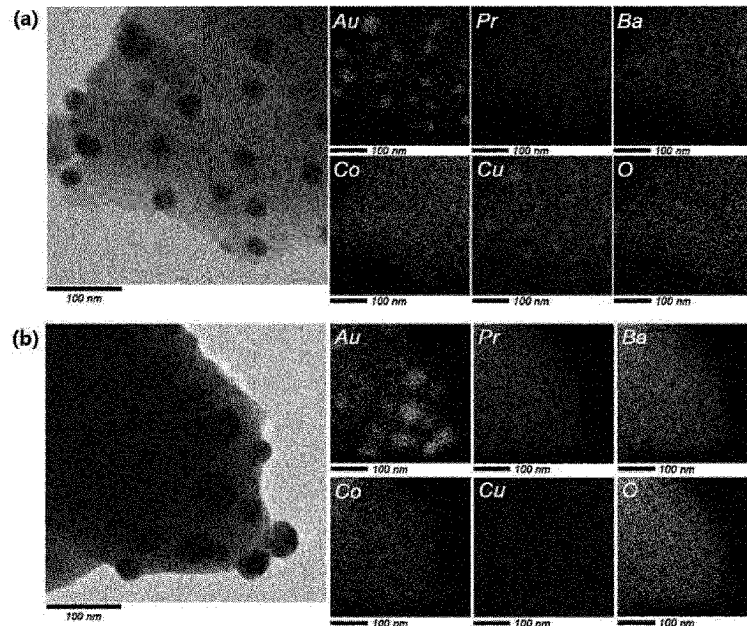
(10) 국제공개번호
WO 2019/066531 A1

- (51) 국제특허분류:
B01J 23/89 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
B01J 23/00 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) *C23C 14/18* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/011500
- (22) 국제출원일: 2018년 9월 28일 (28.09.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2017-0127718 2017년 9월 29일 (29.09.2017) KR
- (71) 출원인: 부산대학교 산학협력단 (PUSAN NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 46241 부산시 금정구 부산대학로63번길 2, Busan (KR).
- (72) 발명자: 이희수 (LEE, Hee Soo); 46232 부산시 금정구 금강로 503, 604동 302호, Busan (KR). 류지승 (RYU, Ji Seung); 46536 부산시 북구 화명대로 104, 103동 2002호, Busan (KR). 김부영 (KIM, Bu Young); 50813 경상남도 김해시 인제로210번길 18-11, Gyeongsangnam-do (KR). 조승현 (JO, Seung Hyeon); 49311 부산시 사하구 낙동남로1423번길 5, 106호, Busan (KR). 김수연 (KIM, Su Yeon); 51128 경상남도 창원시 의창구 동읍 신방로 17, 01동 506호, Gyeongsangnam-do (KR).
- (74) 대리인: 남건필 등 (NAM, Gun Pil et al.); 07299 서울시 영등포구 경인로 775, 에이스하이테크시티2동 508호, 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: PEROVSKITE CATALYST COMPRISING GOLD NANOPARTICLES AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 발명의 명칭: 금 나노입자를 포함하는 페로브스카이트 촉매 및 이의 제조 방법

[도2]



(57) Abstract: In a perovskite catalyst and a method for producing the same of the present invention, the perovskite catalyst of the present invention comprises: a perovskite compound represented by the following chemical formula, in which copper (Cu) is doped into a perovskite structure formed by praseodymium (Pr)-barium (Ba)-cobalt (Co)-oxygen (O); and gold nanoparticles formed on a surface of the perovskite compound. [Chemical formula] $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 2$)

(57) 요약서: 본 발명의 페로브스카이트 촉매 및 이의 제조 방법에서, 본 발명의 페로브스카이트 촉매는 프라세오디뮴(Praseodymium, Pr)-바륨(Barium, Ba)-코발트(Cobalt, Co)-산소(Oxygen, O)가 형성하는 페로브스카이트 구조에 구리(Copper, Cu)가 도핑된, 하기 화학식으로 나타내는 페로브스카이트 구조화합물 및 상기 페로브스카이트 화합물 표면에 형성된 금 나노입자를 포함한다. [화학식] $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 2$)

[다음 쪽 계속]



WO 2019/066531 A1

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

명세서

발명의 명칭: 금 나노입자를 포함하는 페로브스카이트 촉매 및 이의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 페로브스카이트에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 산소환원반응의 촉매로 이용 가능한 페로브스카이트와 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 들어, 고체산화물 연료전지의 캐소드(cathode) 또는 고온 수전해 시스템의 애노드(anode) 소재로서, 고온 촉매 특성을 갖는 혼합전도성(Mixed conductor, MIEC) 페로브스카이트 산화물에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 특히, 산소의 산화/환원 반응과 같은 전기화학적 촉매반응은 전극과 가스(gas phase)가 접촉하는 표면에서 율속반응이 발생하기 때문에, 이에 이용되는 페로브스카이트 산화물 촉매의 표면 촉매반응을 증가시키기 위한 방안들에 대한 관심이 높아지고 있다.
- [3] 그 중, MIEC 페로브스카이트 산화물의 표면에 귀금속 촉매입자를 형성시켜, 표면의 촉매특성을 향상시키는 기술들이 특히 주목받고 있으며, 이러한 기술들 중 대표적인 기술로서, 격자 내 원소의 과포화(supersaturation)를 이용한 자기-재생(self-regeneration)과 용리(exsolution) 방법들이 제안되었다. 일례로, 페로브스카이트 산화물 격자 내 산화-환원 분위기에 따른 팔라듐(palladium) 촉매의 고용 및 석출기구를 이용하여 표면 촉매특성과 내구성을 동시에 향상시킬 수 있는 방법이 있다. 또한, 또 다른 예로서, 비화학량론적(non-stoichiometric) 페로브스카이트 산화물을 환원 열처리하여 나노크기의 전이금속 및 귀금속 원소를 표면에 석출시켜 촉매특성을 향상시킬 수 있는 방법이 있다.
- [4] 그러나, 이러한 방법들은 산화물 촉매 표면에 균일한 촉매 나노입자를 형성시킬 수 있다는 장점이 있기는 하나, 고온 환원처리 단계가 필수적으로 요구되고, 산소분압이 높은 사용 환경에서 표면 촉매입자의 재고용 및 산화 현상으로 인해 산화분위기에서 적용에 제한이 있다는 단점이 있다.
- [5] 때문에, 산소환원반응용 전극 소재의 경우 귀금속 촉매와의 물리적 혼합법(mixing)이나 침투법(infiltration) 등으로 촉매입자를 표면에 담지하는 방법이 주로 이용되고 있으며, 물리적 증기 증착법(physical vapor deposition, PVD)을 이용한 표면입자 형성방법 또한 주목받고 있다.
- [6] 그러나, 이러한 방법들의 경우, 산화물 촉매 표면에 촉매기능이 있는 나노입자를 형성시킬 수 있으나, 제조 비용이 높고 산화물 표면을 증착된 입자가 덮어버리는 현상으로 인해 오히려 촉매 성능의 감소가 나타날 수 있다는 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명의 일 목적은 우수한 촉매 활성을 나타내고, 금 나노입자를 포함하는 페로브스카이트 촉매를 제공하는 것이다.
- [8] 본 발명의 다른 목적은 우수한 촉매 활성을 나타내고, 금 나노입자를 포함하는 페로브스카이트 촉매의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [9] 본 발명의 일 목적을 위한 페로브스카이트 촉매는 프라세오디뮴(Praseodymium, Pr)-바륨(Barium, Ba)-코발트(Cobalt, Co)-산소(Oxygen, O)가 형성하는 페로브스카이트 구조에 구리(Copper, Cu)가 도핑된, 하기 화학식으로 나타내는 페로브스카이트 화합물 및 상기 페로브스카이트 화합물 표면에 형성된 금 나노입자를 포함한다.
- [10] [화학식]
- [11] $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 2$)
- [12] 일 실시예에서, 상기 구리는 상기 페로브스카이트 화합물의 코발트 자리에 도핑될 수 있다.
- [13] 일 실시예에서, 상기 금 나노입자는 상기 구리와 금속 결합될 수 있다.
- [14] 일 실시예에서, 상기 금 나노입자의 입자 크기는 20 nm 내지 30 nm일 수 있다.
- [15] 일 실시예에서, 상기 페로브스카이트 촉매는 산소환원반응의 촉매일 수 있다.
- [16] 본 발명의 다른 목적을 위한 페로브스카이트 촉매의 제조 방법은 프라세오디뮴-바륨-코발트-산소가 형성하는 페로브스카이트 구조에 구리가 도핑된, 하기 화학식으로 나타내는 페로브스카이트 화합물 분말에 금을 스퍼터링(sputtering)하는 단계 및 금이 스퍼터링된 페로브스카이트 화합물을 열처리하여 금 나노입자를 형성하는 단계를 포함한다.
- [17]
- [18] [화학식]
- [19] $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 2$)
- [20] 일 실시예에서, 상기 금을 스퍼터링하는 단계에서, 상기 페로브스카이트 화합물의 표면에서 상기 페로브스카이트에 도핑된 구리에 금이 증착될 수 있다.
- [21] 일 실시예에서, 상기 열처리는 500°C 내지 1000°C의 온도에서 수행할 수 있다.

발명의 효과

- [22] 본 발명의 페로브스카이트 촉매 및 이의 제조 방법에 따르면, 본 발명은 구리가 도핑된 페로브스카이트 분말에 금을 증착시키고, 이를 열처리함으로써 금 나노입자가 표면에 형성된 페로브스카이트 촉매를 제공할 수 있다. 본 발명의 페로브스카이트 촉매는 표면에 금 나노입자를 포함함으로써 우수한 촉매 활성을 나타낼 수 있다. 일례로, 본 발명의 페로브스카이트 촉매는 산소환원반응에서 반응 속도를 향상시킬 수 있는 촉매일 수 있고, 우수한 촉매 활성을 나타낼 수

있다. 또한, 페로브스카이트의 구리와 금 나노입자가 계면에서 금속 결합함으로써 장시간 사용 시에도 안정적으로 금 나노입자가 페로브스카이트 표면에 위치할 수 있어, 우수한 내구성을 나타낼 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 페로브스카이트 촉매를 포함하는 전지는 우수한 전지 성능을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [23] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 촉매 분말의 열처리 전 및 후 SEM 이미지이다.
- [24] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 촉매 분말 및 비교 페로브스카이트의 TEM 이미지 및 EDS 맵핑 결과이다.
- [25] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 촉매 분말의 XPS 결과를 나타내는 그래프이다.
- [26] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 촉매 분말의 XPS 결과를 나타내는 그래프이다.
- [27] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 전지의 나이퀴스트 선도이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [28] 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.
- [29] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 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.
- [30] 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.
- [31] 페로브스카이트(perovskite)는 ABX_3 화학식을 갖는 입방정계의 결정구조로 부도체○반도체○도체의 성질은 물론 초전도 현상까지 보이는 특별한 구조의

금속 산화물을 의미한다. 페로브스카이트는 조성에 따라 강유전성, 반도체성, 초전도성, 혼합도전성, 전기광학효과, 촉매능 등 다양한 기능을 발휘할 수 있다는 장점이 있다.

- [32] 본 발명의 페로브스카이트 촉매는 프라세오디뮴(Praseodymium, Pr)-바륨(Barium, Ba)-코발트(Cobalt, Co)-산소(Oxygen, O)가 형성하는 페로브스카이트 결정 구조에 구리(copper, Cu)가 도핑된, 하기 화학식으로 나타내는, Pr-Ba-Co-Cu-O계 페로브스카이트 화합물 및 상기 페로브스카이트 화합물 표면에 형성된 금(gold, Au) 나노입자를 포함한다.

[33] [화학식]

[34] $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 2$)

- [35] 이때, 상기 구리는 상기 페로브스카이트 구조의 코발트 자리에 도핑되고, 상기 금 나노입자는 상기 페로브스카이트 표면의 구리 자리에 형성될 수 있다. 구체적으로, 상기 금 나노입자는 상기 페로브스카이트 표면의 구리와 금속 결합하여, 상기 페로브스카이트 표면에 존재할 수 있다. 이때, 상기 금 나노입자의 입자 크기는 평균 20 nm 내지 30 nm일 수 있고, 바람직하게는 평균 25 nm일 수 있다.

- [36] 본 발명의 페로브스카이트 촉매는 우수한 혼합 전도성을 나타내는 전극분말로서, 금 나노입자를 포함함으로써 향상된 촉매 활성을 나타낼 수 있다. 일례로, 본 발명의 페로브스카이트 촉매는 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR)의 촉매일 수 있고, 보다 구체적으로는, 연료전지의 캐소드(cathode)의 산소환원반응의 활성을 증가시키는 촉매일 수 있다. 일반적으로 연료전지의 캐소드에서 산소의 환원반응은 전체 에너지 전환효율을 결정하게 되는데, 본 발명의 페로브스카이트 촉매는 표면에 형성된 금 나노입자에 의해 표면 전자가 증가되고, 이는 흡착된 산소의 해리와 더불어 O-로의 환원반응을 촉진시킬 수 있다. 때문에, 산소흡착, 표면 산소이동을 포함하는 저항 감소를 나타낼 수 있고, 이로부터, 본 발명의 페로브스카이트 촉매는 분극저항 감소에 크게 기여할 수 있다. 즉, 본 발명의 페로브스카이트 촉매는 전극의 산소환원반응의 활성을 증가시키는 전극촉매로서 우수한 특성을 나타낼 수 있다.

- [37] 본 발명의 페로브스카이트 촉매는 프라세오디뮴-바륨-코발트-산소가 형성하는 페로브스카이트 결정 구조에 구리가 도핑된, 하기 화학식으로 나타내는 페로브스카이트 화합물에 금을 스퍼터링하고, 이를 열처리하여 형성한다.

- [38] 금을 스퍼터링하는 공정에서, 금은 상기 페로브스카이트 화합물의 구리 자리에 선택적으로 증착될 수 있다. 이때, 금은 평균 10 nm의 입자 크기를 갖는 금 아일랜드(gold island)의 형태로 상기 페로브스카이트 표면에 형성될 수 있다. 일례로, 스퍼터링은 연질 플라즈마(soft plasma) 스퍼터링 방법을 이용하여 수행할 수 있고, 스퍼터링 공정은 1분 이내로 수행할 수 있다.

- [39] 열처리하는 공정에서, 상기 페로브스카이트 화합물에 증착된 금이 성장하여 금

나노입자가 형성된다. 구체적으로, 페로브스카이트 표면에 형성된 금 아일랜드가 열처리 시 표면에너지를 감소시키기 위해 응집되어 금 나노입자를 형성할 수 있다. 이때, 상기 구리는 앵커(anchor)와 같은 역할을 함으로써, 금 나노입자의 성장을 제어할 수 있다. 즉, 페로브스카이트 화합물에 도핑된 구리 도핑량을 조절함으로써, 상기 금 나노입자를 제어할 수 있다. 일례로, 상기 금 나노입자는 평균 20 nm 내지 30 nm의 입자 크기인 것이 바람직할 수 있고, 평균 25 nm의 입자 크기를 갖는 것이 보다 바람직할 수 있다. 상기 열처리는 500°C 내지 1000°C의 온도에서 수행할 수 있고, 일례로, 바람직하게는 950°C에서 열처리를 수행할 수 있다.

- [40] 본 발명에 따르면, 금을 페로브스카이트 화합물에 스퍼터링함으로써 페로브스카이트 화합물의 구리 자리에 금이 상기 구리와 금속 결합을 통해 선택적으로 증착되므로, 빠른 시간 내에 상대적으로 적은 양의 금을 이용하여 금 나노입자를 용이하게 형성할 수 있다. 또한, 본 발명의 페로브스카이트 촉매는 금 나노입자로부터 기인하는 우수한 촉매 활성을 나타낼 수 있을 뿐만 아니라, 페로브스카이트 표면에서 금 나노입자가 구리와 금속 결합을 하고 있으므로 장시간 사용 시에도 안정적으로 금 나노입자가 페로브스카이트 표면에 위치할 수 있다. 즉, 본 발명의 페로브스카이트 촉매는 우수한 촉매 활성을 나타낼 수 있으며, 우수한 내구성을 가질 수 있다.
- [41] 이하에서는, 구체적인 실시예를 들어, 본 발명의 페로브스카이트 촉매 및 본 발명의 페로브스카이트 촉매의 고온 영역에서 (500°C 내지 700°C) 산소환원반응 특성을 확인하였다. 또한, 고온 XPS와 TEM/EDS 분석을 통해 본 발명의 페로브스카이트 촉매 표면 금 나노입자의 형성, 산소환원반응 변화를 확인하기 위해 분극저항 분석을 실시하였다.
- [42] 먼저, 본 발명의 실시예 1에 따른 페로브스카이트 촉매를 제조하기 위해, 에틸렌디아민테트라아세트산(ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)) 시트레이트(citrate) 복합체 공정을 통해, Pr, Ba, Co, 및 Cu 질산염(nitrate)을 함유한 질산염 용액을 이용하여, $\text{PrBaCo}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$ (이하, PBCCO) 분말을 합성하였다.
- [43] 이어서, PBCCO 분말에 금을 스퍼터링하고, 이를 950°C에서 열처리하여, PBCCO 분말 표면에 금 나노입자가 형성된 본 발명의 실시예 1에 따른 페로브스카이트 촉매(이하, Au@PBCCO) 분말을 제조하였다.
- [44] 그 다음, 본 발명의 실시예 1에 따른 Au@PBCCO 분말 및 이의 특성을 확인하기 위해, 본 발명의 실시예 1에 따른 Au@PBCCO 분말을 글래스 기판에 얹어 스퍼터링하여 분석하였다. 스퍼터링은 전류는 2 A, 전압은 220 V, 스퍼터링 압력은 5×10^{-4} Torr, 백그라운드 압력은 10^{-6} Torr로 제어하여 수행하였다.
- [45] 금을 스퍼터링한 PBCCO 분말의 열처리 전 및 후의 SEM 이미지를 도 1에 나타낸다.
- [46] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 촉매 분말의 열처리 전 및

후 SEM 이미지이다.

[47] 도 1의 (a)는 금을 스퍼터링한 PBCCO 분말의 열처리 전 SEM을 나타내고, (b)는 열처리 후 SEM을 나타낸다.

[48]

[49] 도 1을 참조하면, 도 1의 (a)에서 도시한 바와 같이, 열처리 전 금을 스퍼터링한 PBCCO 분말 시편에서 약 10 nm 크기의 금 아일랜드가 PBCCO 표면에 형성된 것을 확인할 수 있다. 또한, 이를 고온(950°C)에서 열처리한 후, 도 1(b)에 나타낸 바와 같이, 열처리 전 시편과 비교하여, 열처리 후 금 아일랜드의 크기가 증가되어, PBCCO 표면에 금 나노입자가 형성됨을 확인할 수 있다. 즉, 금을 스퍼터링한 PBCCO 분말을 열처리함으로써 PBCCO 표면의 금 아일랜드가 금 나노입자로 성장하였음을 확인할 수 있다. 이것은 PBCCO 표면에 형성된 금 아일랜드가 열처리에 의해 표면에너지를 감소시키기 위해 응집되고, 이로부터 PBCCO 표면에 금 나노입자가 형성됨을 나타낼 수 있다. 일반적으로 박막을 형성하기 위한 물리적 증기 증착법(PVD)에서는 박막 형성 전 단계에서 이동 흡착 원자(migrating atoms)의 핵생성으로 인한 아일랜드가 형성되는데, 이때, PVD 공정에서는 이러한 아일랜드가 균질한 박막형성을 저해시키는 요인으로 작용하지만, 본 발명에서는 PBCCO 분말 표면에 나노입자를 형성하는데 기여함을 확인할 수 있다.

[50] 따라서, 본 발명에 따르면, 금을 스퍼터링하고 이를 고온에서 열처리하는 공정을 통해, 용이하게 페로브스카이트 표면에 금 나노입자를 형성할 수 있음을 확인할 수 있다.

[51] 또한, 본 발명의 Au@PBCCO에서 구리(Cu)의 역할을 확인하기 위해, 구리를 포함하지 않는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에 따라 본 발명의 페로브스카이트 촉매 분말을 제조한 것과 동일한 공정을 수행하여, 비교예 1에 따른 비교 페로브스카이트를 제조하였다. 비교 페로브스카이트 및 Au@PBCCO의 표면을 투과 전자 현미경(transmittance electron microscope, JEM-2100, Jeol)을 이용하여 확인하였고, 또한, 평균 입자 크기를 측정하고, 입자의 표면 형태의 변화를 측정하기 위하여, 200 kV에서 JEM-2100 F (Jeol, Japan)로 얻은 HR-TEM (High-resolution TEM) 이미지를 통하여, TEM 이미지를 얻었다. 뿐만 아니라, 비교 페로브스카이트 및 Au@PBCCO의 EDS(energy dispersive spectroscopy) 원소 맵핑을 확인하였다. 그 결과를 도 2에 나타낸다.

[52] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 촉매 분말 및 비교 페로브스카이트의 TEM 이미지 및 EDS 맵핑 결과이다.

[53] 도 2의 (a)는 본 발명의 실시예 1에 따른 Au@PBCCO의 표면 TEM 및 EDS 원소 맵핑을 나타내고, (b)는 비교 페로브스카이트의 표면 TEM 및 EDS 원소 맵핑을 나타낸다.

[54] 도 2를 참조하면, 본 발명의 실시예 1에 따른 Au@PBCCO 표면에 평균 25 nm 크기의 구형 입자가 존재함을 확인할 수 있고, 이것은 EDS 원소 맵핑 결과 금

나노입자임을 확인할 수 있다.

- [55] 또한, EDS 원소 맵핑 분석 결과, 본 발명의 실시예 1에 따른 Au@PBCCO를 구성하는 대부분의 원소들이 고르게 분포하나, 구리의 경우 금 나노입자 위치에 응집하여 분포된 형태를 나타냄을 확인할 수 있다.
- [56] 특히, 도 2의 (b)에서 도시한 바와 같이, 구리가 도핑되지 않은 비교 페로브스카이트의 경우, 표면에 형성된 금 나노입자의 크기가 본 발명의 실시예 1에 따른 Au@PBCCO의 금 나노입자의 크기보다 큰 것을 확인할 수 있다. 이것은 본 발명의 페로브스카이트 촉매는 페로브스카이트에 도핑된 구리를 통해 금과 결합하고, 이때, 구리는 금 나노입자의 성장을 억제하는 앵커와 같은 역할을 하는 것을 의미한다. 즉, 구리의 도핑을 제어함으로써, 금 나노입자의 크기 역시 제어할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [57] 본 발명의 실시예 1에 따른 Au@PBCCO 분말의 금 나노입자 형성을 보다 구체적으로 확인하기 위해, Au@PBCCO 분말을 Al K 방사선($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$)을 이용하여, X-선 광전자 분광법(X-ray photoemission spectroscopy (XPS))으로 분석하였다. 그 결과를 도 3에 나타낸다.
- [58] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 촉매 분말의 XPS 결과를 나타내는 그래프이다.
- [59] 도 3의 (a) 및 (b)는 각각 500°C 및 상온에서, Au@PBCCO에 대한 금(Au) $4f_{7/2}$ 레벨의 영역에서 XPS 스펙트럼을 나타내고, 도 3에서 점선 곡선은 곡선 맞춤 전 데이터(raw data)를 나타내며, 실선 곡선은 곡선 맞춤 후 데이터(curve fitting data)를 나타낸다.
- [60] 도 3을 참조하면, 금 양이온이 존재할 때, 84 eV보다 높은 값을 나타내는데, 본 발명의 Au@PBCCO에서는 84 eV 보다 낮은 값에서 금 $4f_{7/2}$ 피크를 나타냄을 확인할 수 있다. 즉, 본 발명의 Au@PBCCO에서 금이 금속으로 존재함을 확인할 수 있다.
- [61] 또한, PBCCO 및 Au@PBCCO에 대하여, 상온, 200 °C, 및 500 °C에서의 O 1s 피크의 XPS를 분석하였고, 이를 도 4에 나타낸다.
- [62] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 촉매 분말의 XPS 결과를 나타내는 그래프이다.
- [63] 도 4에서 블루선 및 레드선은 각각 PBCCO 및 Au@PBCCO에 대한, 상온, 200 °C, 및 500 °C에서의 O 1s 피크의 XPS 결과를 나타내는 그래프이고, 도 4에서 점선 곡선은 곡선 맞춤 전 데이터(raw data)를 나타내며, 실선 곡선은 곡선 맞춤 후 데이터(curve fitting data)를 나타낸다.
- [64] 도 4를 참조하면, 528.7 eV에서, PBCCO 및 Au@PBCCO의 O 1s 피크는 페로브스카이트 구조의 표면 격자 산소에 기인함을 확인할 수 있다. 또한, PBCCO 표면을 덮고 있는 금 아일랜드의 온도가 증가함에 따라 응집된 금 나노입자가 형성되고, 이에 따라 표면 격자 산소가 증가함을 의미할 수 있다. 고온에서, 532 eV 근처의 피크는 고 결합 에너지로 이동하였고, 이러한 높은 결합

에너지 쪽으로의 이동은 O 원자 주변의 분자 환경에서의 차이로부터 기인될 수 있다. 531.3 eV 에서의 PBCCO의 피크와 530.9 eV 에서의 Au@PBCCO 피크는 O₂²⁻ 및 O⁻의 형태의 화학 흡착된(chemisorbed) 산소에 대응될 수 있다. 이것은 금 나노입자의 형성은 Au@PBCCO 촉매 표면에 전자밀도를 증가시키고, 이에 따라, 화학 흡착된 산소로의 해리에 필요한 활성화 에너지를 감소시켜, 표면 산소환원반응을 증대시키는 역할을 할 수 있음을 나타낸다.

- [65] 아울러, Au@PBCCO의 전기화학적 특성을 확인하기 위해, La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃ (LSGM) 전해질 펠렛에 지지된 Au@PBCCO를 포함하는 대칭 전지(symmetric cell)을 제작하였다. LSGM 분말은 직경 15 mm 및 두께 1 mm의 펠렛에 압착되었으며, 1600°C에서 10 시간동안 소결되었다. Au@PBCCO 분말을 α-테르피네올(α-terpineol) 및 에틸-셀룰로오스(ethyl-cellulose)로 제조된 바인더와 혼합하여, Au@PBCCO 페이스트를 제조하였고, 이를 LSGM 펠렛의 양면에서 스크린-프린트하여, 0.4 cm²의 전극 영역을 갖는 대칭 전지를 제조하였다. 건조 후, 대칭 전지는 공기 중에서 2시간 동안, 1000 °C 열처리(bake)되었다. Pt-와이어와 연결된 Pt-메쉬를 각 전극에 접촉시켜, 본 발명의 페로브스카이트 촉매를 포함하는 본 발명의 실시예 2에 따른 전지를 제조하였다.
- [66] 이어서, 각각 PBCCO 및 Au@PBCCO 전극을 포함하는 대칭 전지의 600°C, 700°C, 및 800°C에서의 전기화학 임피던스 스펙트럼(electrochemical impedance spectra, EIS)을 확인하였다. 임피던스 스펙트럼은 옴 저항(R_{ohm})과 인덕턴스(L) 및 두 개의 평행 저항/위상 상수 요소(parallel resistance/constant phase elements) (R_1Q_1 및 R_2Q_2)의 직렬 조합과 직렬 연결된 등가 회로로 임피던스 데이터를 작성하여 평가하였고, 고 및 저주파 아크(R_1 and R_2)의 합을 통하여 분극 저항(R_p) 값을 구하였다. R_p 는 산소 환원, 산소 표면/벌크 확산 및 가스상 산소 확산을 포함하는 전체의 캐소드 저항을 의미한다. 600 °C, 700 °C, 및 800 °C에서의 PBCCO 및 Au@PBCCO를 포함하는 전지들의 나이퀴스트 선도(Nyquist plot)를 도 5에 나타낸다.
- [67] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 전지의 나이퀴스트 선도이다.
- [68] 도 5에서 (a) 및 (b)는 각각 600 °C, 700 °C, 및 800 °C에서의 PBCCO 및 Au@PBCCO의 나이퀴스트 선도를 나타낸다. 삽입된 도면은 등가 회로에 의한 것이고, 도 5에서 실선은 등가 회로를 이용한 곡선 맞춤을 나타낸다.
- [69] 도 5를 참조하면, 온도가 증가함에 따라 PBCCO 및 Au@PBCCO의 R_p 값은 감소하였다. 이것은 고온에서, 자유 전자 및 산소 공극과 같은 전하 캐리어의 수송율이 증가기 때문이다.
- [70] 구체적으로, 도 5의 (a)에서 나타낸 바와 같이, PBCCO의 분극저항은 600 °C, 700 °C, 및 800 °C에서, 각각 0.348, 0.089, 및 0.025 Ω cm²였다. 반면, 도 5의 (b)에서 나타낸 바와 같이, Au@PBCCO의 경우, 같은 측정온도에서 PBCCO보다 약 60 % 낮은 저항값을 나타냄을 확인할 수 있다. 이것은 특히, 금 나노입자 형성된 Au@PBCCO의 산소흡착, 표면 산소이동을 포함하는 R_2 저항의 감소가

분극저항 감소에 크게 기여함을 의미하고, Au@PBCCO의 분극저항 감소는 전극 표면에 형성된 금 나노입자에 의한 표면 전자의 증가가 흡착된 산소의 해리와 더불어 O로의 환원반응을 촉진시킨 결과임을 의미할 수 있다.

- [71] 따라서, 종합적으로, 상기 도 1 내지 5에서 설명한 바와 같이, $\text{PrBaCo}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$ (PBCCO) 나노분말의 표면에 스퍼터를 이용하여 금을 증착하면, PBCCO 전극 표면에 증착된 평균 10 nm의 입자 크기로 분포하는 금 아일랜드를 확인할 수 있고, 이를 950 °C에서 열처리 후 평균 25 nm의 입자 크기로 금 나노입자로 성장함을 확인할 수 있다. 또한, 온도 증가에 따른 금 4f XPS 결과에서 확인할 수 있는 바와 같이, 금의 금속 피크(metallic peak)가 증가하였고, 이것은 금 나노입자가 형성됨을 확인할 수 있다. 뿐만 아니라, EDS결과를 통해 코발트 자리에 도핑된 구리는 표면에서 금과 금속결합을 통한 앵커 역할을 함으로써 금 나노입자의 성장을 억제하고, 이에 따라, 구리의 도핑을 제어하여 금 나노입자의 형성을 제어할 수 있음을 확인할 수 있다. 아울러, 본 발명의 Au@PBCCO은 분극저항이 $0.065 \Omega/\text{cm}^2$ 으로 PBCCO 전극보다 1.6배 낮은 값을 나타냄을 확인할 수 있으며, 이는 금 나노입자의 형성에 의한 촉매전극의 표면 O_{ad} 의 증가에 의한 것을 확인할 수 있다. 즉, 본 발명의 Au@PBCCO가 우수한 촉매 활성을 나타낼 수 있고, 이에 따라, 우수한 전지 효율에 기여할 수 있음을 확인할 수 있다.

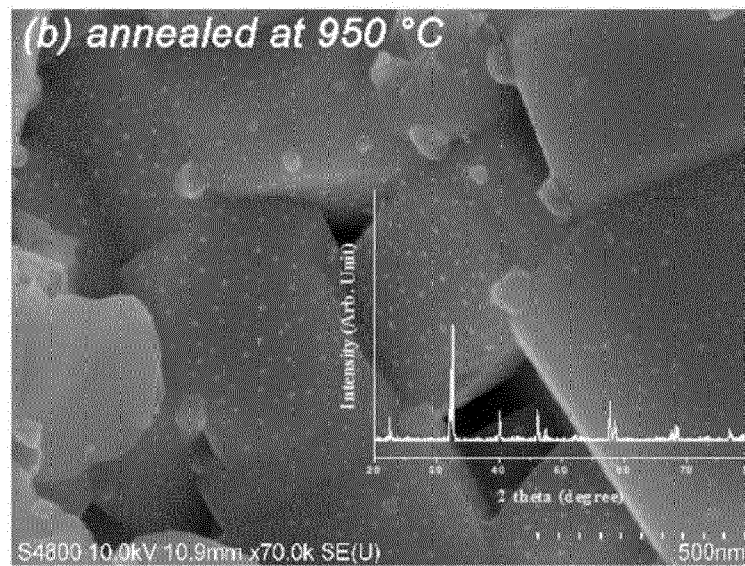
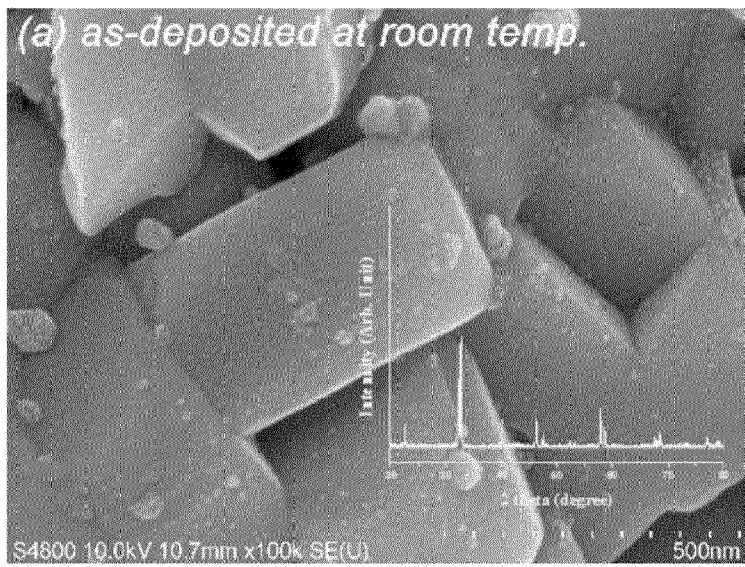
- [72] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

청구범위

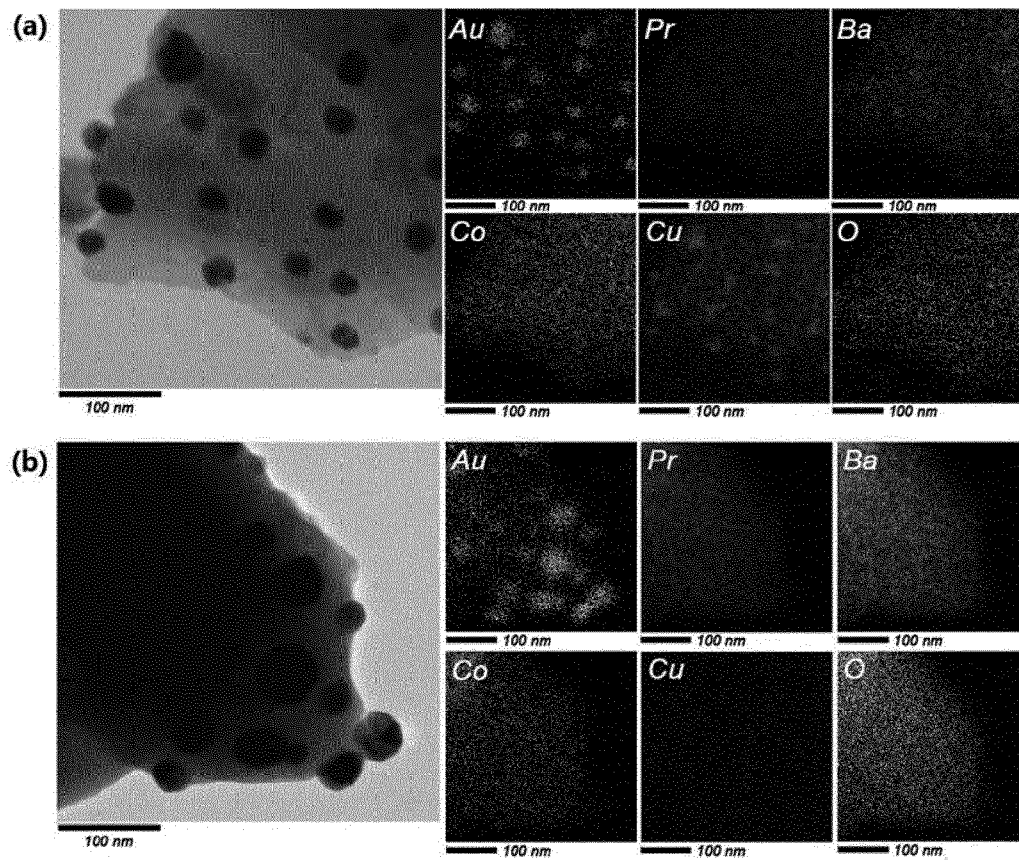
- [청구항 1] 프라세오디뮴(Praseodymium, Pr)-바륨(Barium, Ba)-코발트(Cobalt, Co)-산소(Oxygen, O)가 형성하는 페로브스카이트 구조에 구리(Copper, Cu)가 도핑된, 하기 화학식으로 나타내는 페로브스카이트 화합물; 및 상기 페로브스카이트 화합물 표면에 형성된 금 나노입자를 포함하는, 페로브스카이트 촉매;
[화학식]
 $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 2$)
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 구리는 상기 페로브스카이트 구조의 코발트 자리에 도핑된 것을 특징으로 하는,
페로브스카이트 촉매.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 금 나노입자는 상기 구리와 금속 결합된 것을 특징으로 하는,
페로브스카이트 촉매.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 금 나노입자의 입자 크기는 20 nm 내지 30 nm인 것을 특징으로 하는,
페로브스카이트 촉매.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 페로브스카이트 촉매는 산소환원반응(oxygen reduction reaction)의 촉매인 것을 특징으로 하는,
페로브스카이트 촉매.
- [청구항 6] 프라세오디뮴-바륨-코발트-산소가 형성하는 페로브스카이트 구조에 구리가 도핑된, 하기 화학식으로 나타내는 페로브스카이트 화합물 분말에 금을 스퍼터링(sputtering)하는 단계; 및
금이 스퍼터링된 페로브스카이트 화합물을 열처리하여 금 나노입자를 형성하는 단계를 포함하는, 페로브스카이트 촉매의 제조 방법;
[화학식]
 $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 2$)
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 금을 스퍼터링하는 단계에서,
상기 페로브스카이트 화합물의 표면에서 상기 페로브스카이트 구조에 도핑된 구리에 금이 증착되는 것을 특징으로 하는,
페로브스카이트 촉매의 제조 방법.
- [청구항 8] 제6항에 있어서,
상기 열처리는 500°C 내지 1000°C의 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는,

페로브스카이트 촉매의 제조 방법.

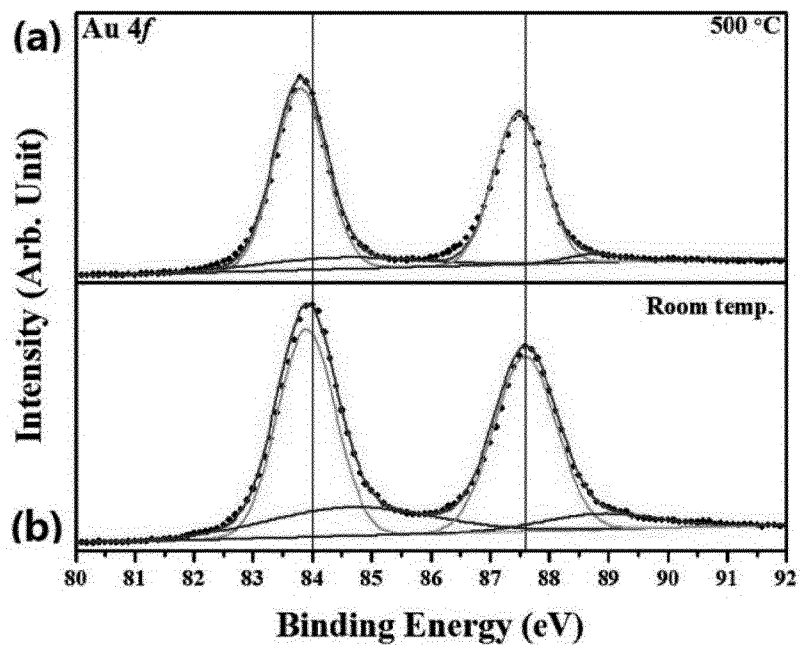
[도1]



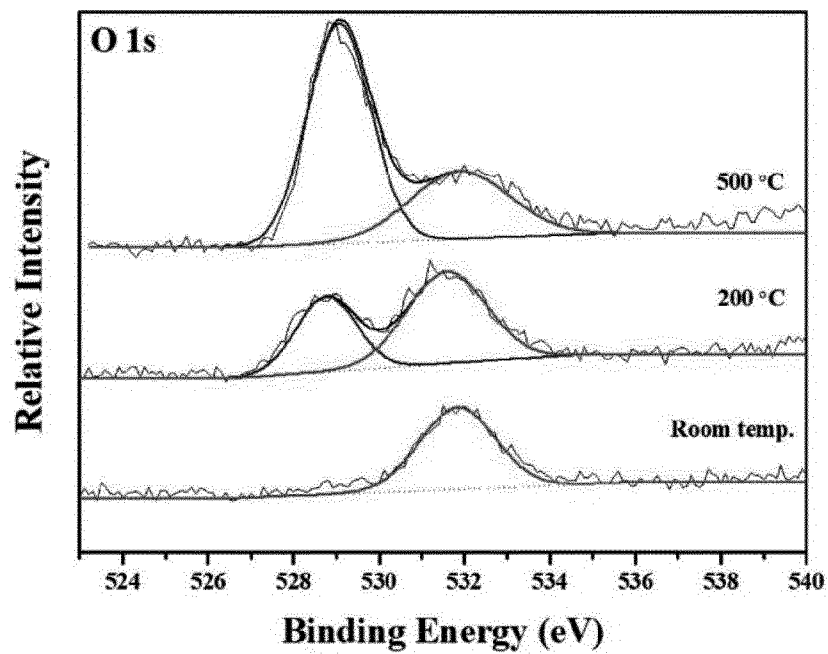
[도2]



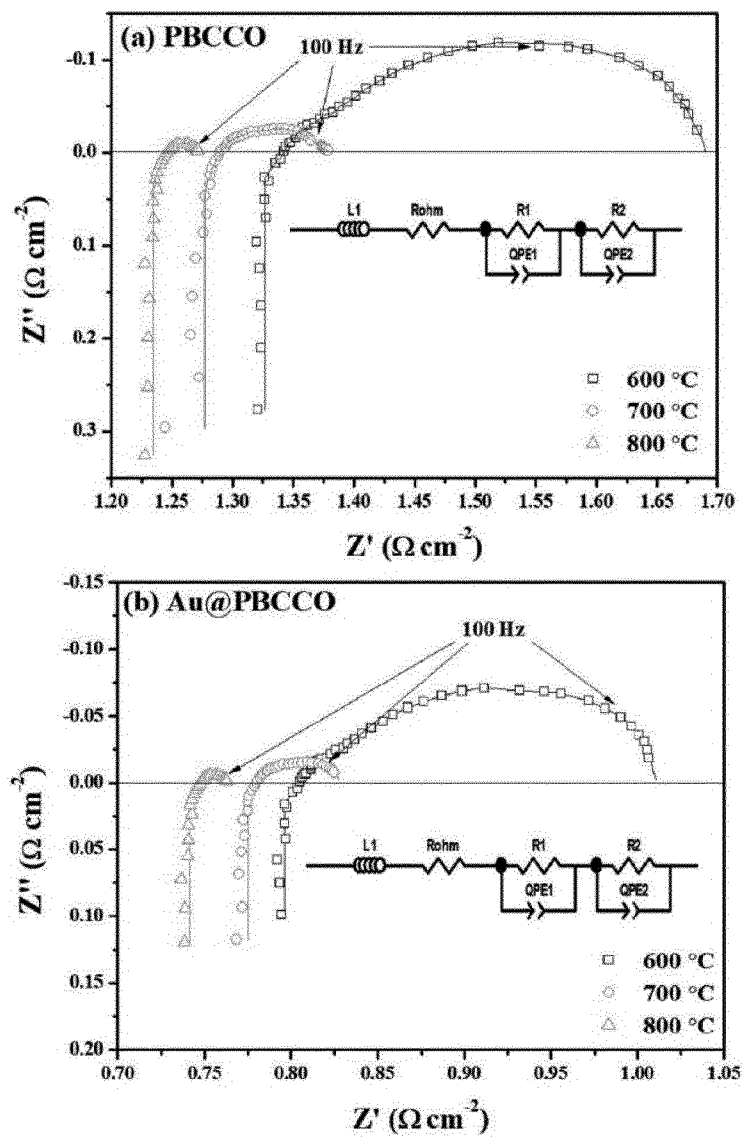
[도3]



[도4]



[도5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/011500

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/89(2006.01)i, B01J 23/00(2006.01)i, B01J 35/02(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i, B01J 37/08(2006.01)i, C23C 14/18(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)

B01J 23/89; H01M 12/06; H01M 12/08; H01M 4/86; H01M 4/90; H01M 8/02; B01J 23/00; B01J 35/02; B01J 37/02; B01J 37/08; C23C 14/18

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, gold nanoparticle, praseodymium, barium, cobalt, copper, metal bonding, sputtering, thermal treatment

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	ZHAO, Ling et al., "Novel Layered Perovskite Oxide PrBaCuCoO _{5+δ} as a Potential Cathode for Intermediate-temperature Solid Oxide Fuel Cells", Journal of Power Sources, 2010, vol. 195, pages 453-456 See abstract; page 453; and figures 1-6.	1-8
Y	JP 2009-199994 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 03 September 2009 See abstract; example 10, comparative example 1; and table 1.	1-8
Y	SUNTSOV, A. Yu. et al., "Defect Formation in Double Perovskites PrBaCo _{2-x} Cu _x O _{5+δ} at Elevated Temperatures", Solid State Ionics, 2015, vol. 274, pages 17-23 See abstract; and page 18.	1,2,4-6,8
Y	KR 10-2015-0104674 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 16 September 2015 See paragraphs [0032], [0056], [0058], [0066], [0067]; and claims 1, 3, 4.	1,2,4-6,8
A	KR 10-2016-0131217 A (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, KUNSAN NATIONAL UNIVERSITY) 16 November 2016 See the entire document.	1-8



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

22 FEBRUARY 2019 (22.02.2019)

Date of mailing of the international search report

25 FEBRUARY 2019 (25.02.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, 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/KR2018/011500

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2009-199994 A	03/09/2009	JP 5313518 B2	09/10/2013
KR 10-2015-0104674 A	16/09/2015	KR 10-1599124 B1	15/03/2016
KR 10-2016-0131217 A	16/11/2016	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 23/89(2006.01)i, B01J 23/00(2006.01)i, B01J 35/02(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i, B01J 37/08(2006.01)i, C23C 14/18(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 23/89; H01M 12/06; H01M 12/08; H01M 4/86; H01M 4/90; H01M 8/02; B01J 23/00; B01J 35/02; B01J 37/02; B01J 37/08; C23C 14/18

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, 금 나노입자, 프라세오디뮴, 마름, 코발트, 구리, 금속결합, 스퍼터링, 열처리

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	ZHAO, LING 등, "Novel layered perovskite oxide PrBaCuCoO5+δ as a potential cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells", Journal of Power Sources, 2010, 195권, 페이지 453-456 요약; 페이지 453; 및 도 1-6 참조.	1-8
Y	JP 2009-199994 A (NGK SPARK PLUG CO LTD) 2009.09.03 요약; 실시예 10, 비교예 1; 및 표 1 참조.	1-8
Y	SUNTSOV, A. YU. 등, "Defect formation in double perovskites PrBaCo2-xCuxO5+δ at elevated temperatures", Solid State Ionics, 2015, 274권, 페이지 17-23 요약; 및 페이지 18 참조.	1,2,4-6,8
Y	KR 10-2015-0104674 A (한국과학기술원) 2015.09.16 단락 [0032], [0056], [0058], [0066], [0067]; 및 청구항 1, 3, 4 참조.	1,2,4-6,8
A	KR 10-2016-0131217 A (군산대학교산학협력단) 2016.11.16 전체 문헌 참조.	1-8

☐ 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

2019년 02월 22일 (22.02.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 02월 25일 (25.02.2019)

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
JP 2009-199994 A	2009/09/03	JP 5313518 B2	2013/10/09
KR 10-2015-0104674 A	2015/09/16	KR 10-1599124 B1	2016/03/15
KR 10-2016-0131217 A	2016/11/16	없음	