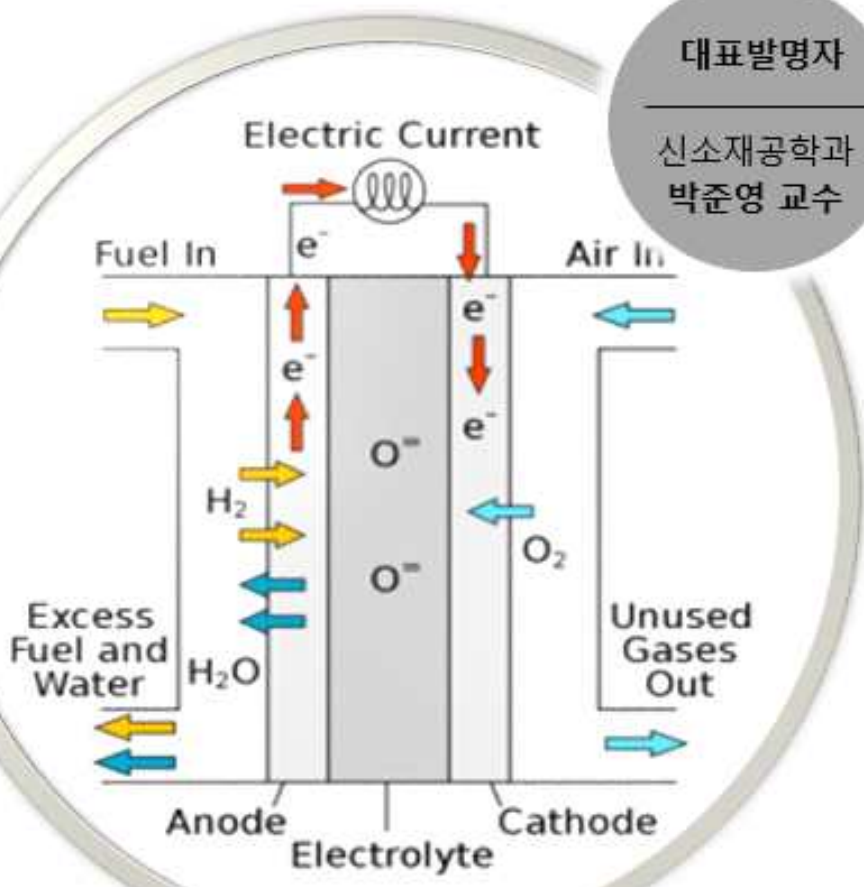


삼중층 페로브스카이트 및 이를 구비하는 전기화학소자

산소발생(OER) 및/또는 산소환원(ORR)을 위한 삼중층 페로브스카이트 촉매 및 이를 구비하는 전기화학소자에 관한 기술

대표발명자

신소재공학과 박준영 교수



01 발명의 명칭

삼중층 페로브스카이트 공기극 촉매 및 이를 구비하는 전기화학소자

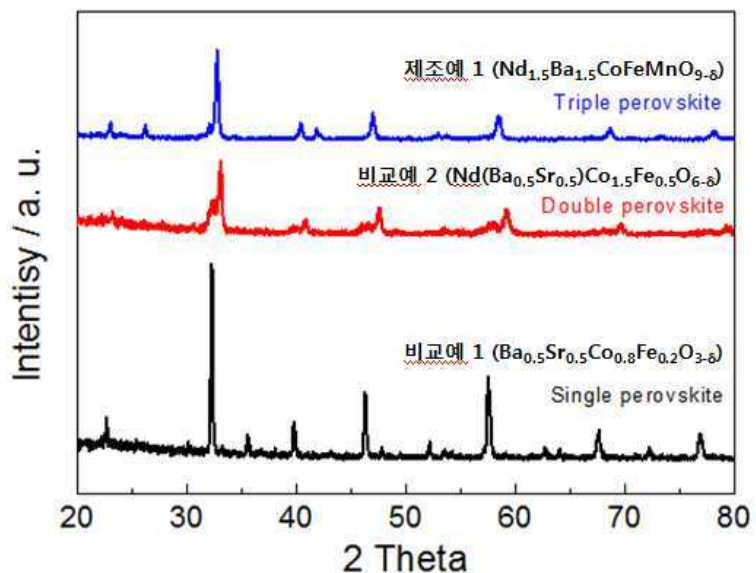
02 종래기술 대비 본 기술의 개요 및 특징

- 종래 기술의 문제점

 - 전기화학소자들 중 일부는 산소를 소모하거나(산소환원) 산소를 발생시키는(산소발생) 공기극을 구비하고, 이 공기극은 백금, 이리듐, 또는 루테튬 등의 귀금속 촉매를 함유함
 - 그러나, 이러한 귀금속 촉매로 인해 전기화학소자의 단가 상승이 유발되고, 또한 귀금속 촉매의 제한된 내구성으로 인해 전기화학소자는 비교적 불량한 수명특성을 나타냄
 - 귀금속을 대체하기 위한 촉매 중 하나로 페로브스카이트 물질이 연구되고 있으나, 만족스러운 성능을 나타내지 못하고 있음
- 기술의 간략한 설명

 - 산소발생반응 (Oxygen Evolution Reaction, OER) 및 산소환원반응 (Oxygen Reduction Reaction)에서 우수한 효율을 나타내는 신규한 삼중층 페로브스카이트를 제공함
 - 이러한 삼중층 페로브스카이트를 전기화학소자의 공기극 촉매로 사용할 수 있음
 - 또한, 고체산화물 연료전지의 공기극에 적용할 때, 연료전지는 연료전지 모드와 연료발생 모드의 듀얼모드 운전이 가능함

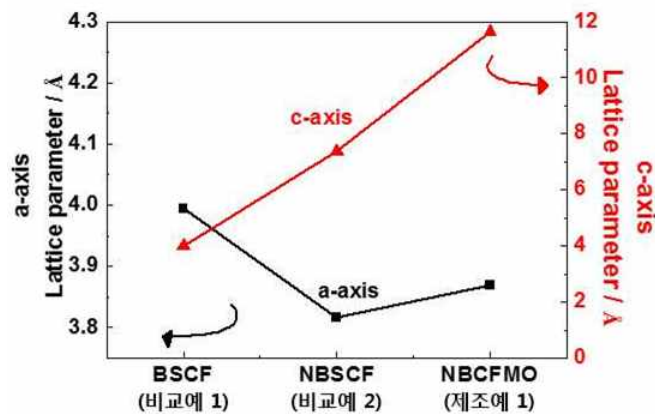
■ 대표도면



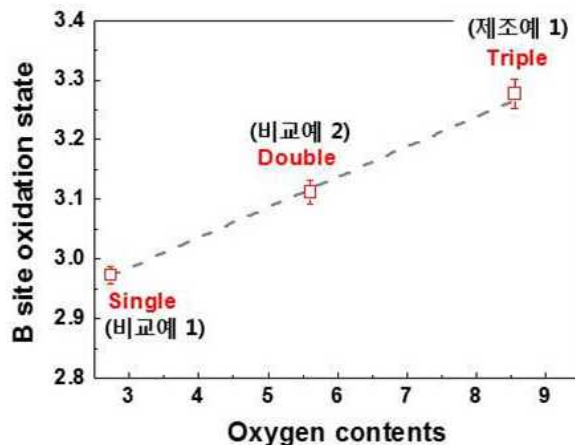
[단일층 페로브스카이트 물질(비교예 1), 이중층 페로브스카이트 물질인 (비교예 2), 및 삼중층 페로브스카이트 물질 (제조예 1)의 X-Ray Diffraction Graph]

■ 기술의 특징 및 우수성 삼중층 페로브스카이트 ORR 및/또는 OER 촉매 (KR 등록 10-1905953)

- 하기 화학식 1로 나타낸 조성을 갖는 삼중층 페로브스카이트 공기극 촉매:
 [화학식 1] $(Ln_{3-a_1-a_2}X^1_{a_1}X^2_{a_2})_d(M^1_{3-b-c}M^2_bM^3_c)_eO_f$
 화학식 1에서, Ln는 란타계 원소이고,
 X^1 및 X^2 는 Mg, Ca, Sr, 및 Ba로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 금속이고,
 M^1 , M^2 , 및 M^3 는 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 금속이고,
 a_1 과 a_2 는 각각 $0.5 \leq a_1 + a_2 \leq 2.5$ 를 만족하는 조건에서 0 이상의 값이고, b와 c의 각각은 $0 < b + c < 3$ 을 만족하는 조건에서 양의 값이고, d는 0.9 내지 1 사이의 값이고, e는 0.9 내지 1 사이의 값이며, f는 7.5 내지 9.5 사이의 값임
- 삼중층 페로브스카이트는 단위 결정 내에 세층의 페로브스카이트 층들이 적층되어, z축(c축) 길이가 x와 y축(a와 b축) 길이의 3배 정도를 나타냄
- 삼중층 페로브스카이트 공기극 촉매는 $Nd_{1.5}Ba_{1.5}CoFeMnO_{9-\delta}$, $Nd_{1.5}Sr_{1.5}CoFeMnO_{9-\delta}$, $Nd_{1.5}Ca_{1.5}CoFeMnO_{9-\delta}$, $La_{1.5}Ba_{1.5}CoFeMnO_{9-\delta}$, $Nd_{1.5}Ba_{1.5}CoFeNiO_{9-\delta}$, 또는 $Nd_{1.5}Ba_{1.5}CoFeCuO_{9-\delta}$ 일 수 있음



[단일층 페로브스카이트 물질인 BSCF($Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$) (비교예 1), 이중층 페로브스카이트 물질인 NBSCF($Nd(Ba_{0.5}Sr_{0.5})Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{6-\delta}$) (비교예 2), 및 삼중층 페로브스카이트 물질인 NBCFMO($Nd_{1.5}Ba_{1.5}CoFeMnO_{9-\delta}$) (제조예 1)의 a축 길이와 c축 길이를 나타낸 그래프]



[단일층 페로브스카이트 물질(비교예 1), 이중층 페로브스카이트 물질인 (비교예 2), 및 삼중층 페로브스카이트 물질 (제조예 1)의 산소 함량과 B 사이트 산화수를 나타낸 그래프]

삼중층 페로브스카이트를 공기극에 구비하는 전기화학소자 (KR 등록 10-1905953)

- 양극, 공기극, 및 이들 사이에 배치된 전해질층을 포함하되, 공기극은 상술한 삼중층 페로브스카이트를 함유하는 전기화학소자

삼중층 페로브스카이트를 공기극에 구비하는 고체산화물 연료전지 (KR 등록 10-1902617)

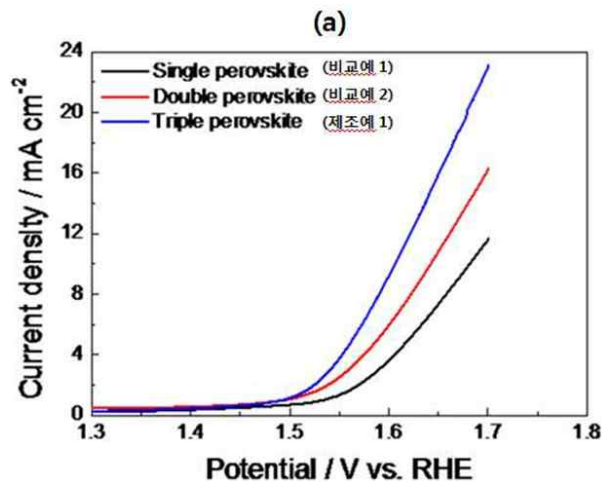
- 연료전극, 공기극, 및 이들 사이에 배치된 고체산화물 전해질층을 포함하되, 공기극은 상술한 삼중층 페로브스카이트를 함유하는 전기화학소자
- 고체산화물 전해질층은 산소이온 전도체, 프로톤 전도체 또는 이들의 혼합물을 함유할 수 있음

삼중층 페로브스카이트를 공기극에 구비하는 고체산화물 전기화학소자의 듀얼모드 운전방법 (KR 등록 10-1902617)

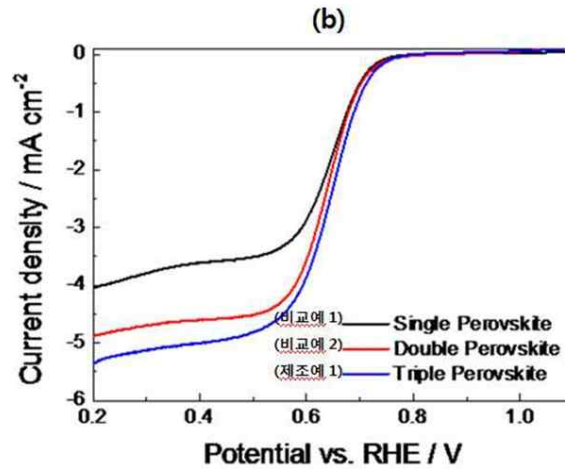
- 연료전극에 연료를 공기전극에 공기를 공급하여 전기를 생산하는 **연료전지 모드로 운전**하는 단계; 및 연료전극과 공기전극 사이에 전계를 인가하여 연료전극에서 연료를 생산하는 **연료발생 모드로 운전**하는 단계를 포함하는 전기화학소자 운전방법
- 연료전지 모드는 수소를 연료로 사용하여 전기를 생산하는 모드일 수 있고, 연료발생 모드는 물을 분해하여 수소를 생산하는 모드일 수 있음

기술의 우수성

- 삼중층 페로브스카이트 물질은 층상구조를 가짐에 따라 산소 분자의 이동이 원활해지고, 또한 격자 내 산소원자 비율이 증가하게 되며, 산소원자 내 전자구조의 차이가 발생함에 따라, 산소발생(OER) 및 산소환원(ORR) 특성이 단일층 또는 이중층 페로브스카이트 대비 향상됨

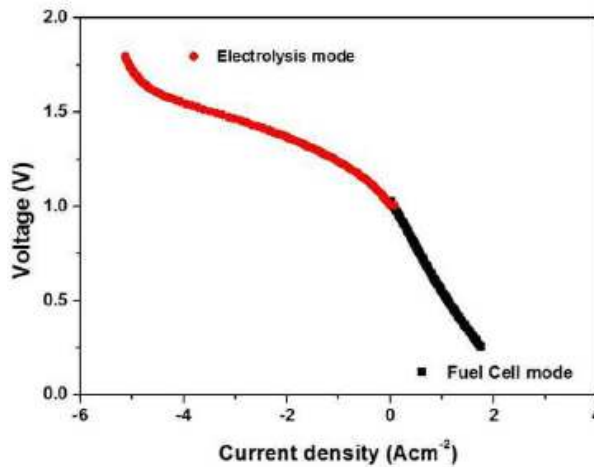


[페로브스카이트 물질들의 산소발생특성을 나타낸 그래프]

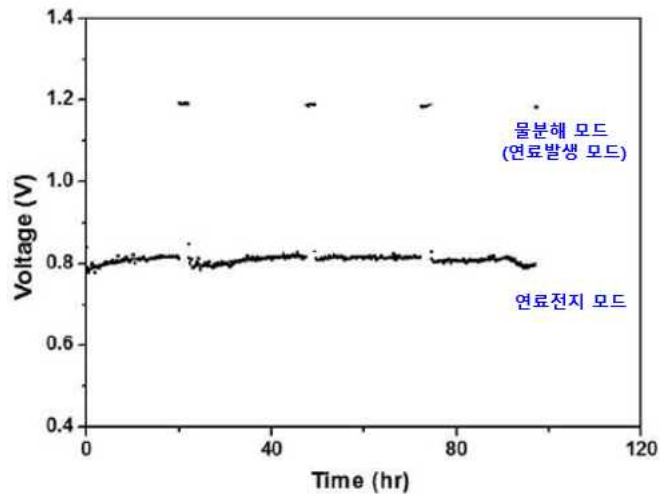


[페로브스카이트 물질들의 산소환원특성을 나타낸 그래프]

- 산소발생(OER) 및 산소환원(ORR)을 모두 구현할 수 있는 촉매인 삼중층 페로브스카이트를 공기전극 내에 함유하는 고체산화물 연료전지는, 전력소모량이 많은 낮 시간에는 산소 환원 반응이 일어나는 연료전지 모드로 전기를 생산하고, 전력소모량이 적은 밤 시간에는 산소 발생 반응이 일어나는 물분해 모드로 연료를 생산할 수 있음



[전기화학소자를 연료전지 모드와 물분해 모드로 운전시키면서 얻은 I-V 그래프]



[전기화학소자를 듀얼모드로 운전시키면서 얻은 운전시간에 따른 전압 그래프]

■ 기술의 우수성

- ① 산소발생(OER) 및 산소환원(ORR) 모두에 우수한 촉매성능을 나타냄
- ② 단일층 또는 이중층 페로브스카이트 대비 우수한 OER 및 ORR을 나타냄
- ③ 고체산화물 연료전지의 공기극에 적용하여 연료전지 모드와 연료발생 모드의 듀얼 모드 운전이 가능함

종래기술 문제점	<ul style="list-style-type: none"> • 산소발생 혹은 산소환원 촉매로 사용하는 촉매는 귀금속으로 소자 단가상승을 유발함 • 귀금속 촉매는 제한된 내구성을 나타내 소자의 수명을 제한함 • 귀금속 대체 촉매로 페로브스카이트 물질이 연구되나 성능이 만족스럽지 못함
해결방안	<ul style="list-style-type: none"> • 단위 결정 내에 세층의 페로브스카이트 층들이 적층된 물질인 화학식 1로 나타낸 삼중층 페로브스카이트 촉매를 제공하고 이를 전기화학소자의 공기극에 적용함 • 삼중층 페로브스카이트 촉매는 일 예로, $Nd_{1.5}Ba_{1.5}CoFeMnO_{9-\delta}$, $Nd_{1.5}Sr_{1.5}CoFeMnO_{9-\delta}$, $Nd_{1.5}Ca_{1.5}CoFeMnO_{9-\delta}$, $La_{1.5}Ba_{1.5}CoFeMnO_{9-\delta}$, $Nd_{1.5}Ba_{1.5}CoFeNiO_{9-\delta}$, 또는 $Nd_{1.5}Ba_{1.5}CoFeCuO_{9-\delta}$ 일 수 있음
기술의 특징 및 우수성	<ul style="list-style-type: none"> • 이러한 삼중층 페로브스카이트 물질은 OER 및 ORR 특성이 단일층 또는 이중층 페로브스카이트 대비 향상됨 • 이 삼중층 페로브스카이트 물질을 공기극에 적용한 고체산화물 연료전지는 ORR이 일어나는 연료전지 모드로 전기를 생산하고, 또한 OER이 일어나는 물분해 모드로 연료를 생산할 수 있음

■ 기술의 효과

- 산소발생 또는 산소환원을 위해 현재 사용되는 Ir, Pt 등 귀금속과 단일층 또는 이중층 페로브스카이트 촉매 대체 가능
- 고체산화물 연료전지의 공기극에 본 기술의 삼중층 페로브스카이트를 촉매로 적용하여, 전력소모량이 많은 낮 시간에는 연료전지 모드로 동작시켜 전기를 생산하고, 전력소모량이 적은 밤 시간에는 연료발생 모드로 동작시켜 연료를 생산할 수 있음

■ 기술의 완성도(TRL)

기초 연구 단계		실험 단계		시작품 단계		제품화 단계		사업화
기본원리 파악	기본개념 정립	기능 및 개념 검증	연구실환경 테스트	유사환경 테스트	파일럿현장 테스트	상용모델 개발	실제 환경 최종테스트	상용운영
			●					

■ 기술 키워드

한글키워드	산소발생, 산소환원, 촉매, 페로브스카이트, 전기화학소자, 고체산화물 연료전지
영문키워드	OER (oxygen evolution reaction), ORR (oxygen reduction reaction), catalyst, perovskite, electrochemical device, SOFC (solid oxide fuel cell)

03 기술적용분야 및 경쟁력

■ 기술의 적용분야

- 본 기술은 산소발생 및/또는 산소환원 촉매에 관한 것으로, 산소발생반응 혹은 산소환원반응을 수행하는 전기화학소자의 공기극 일 예로서, 고체산화물 연료전지의 공기극에 사용될 수 있음

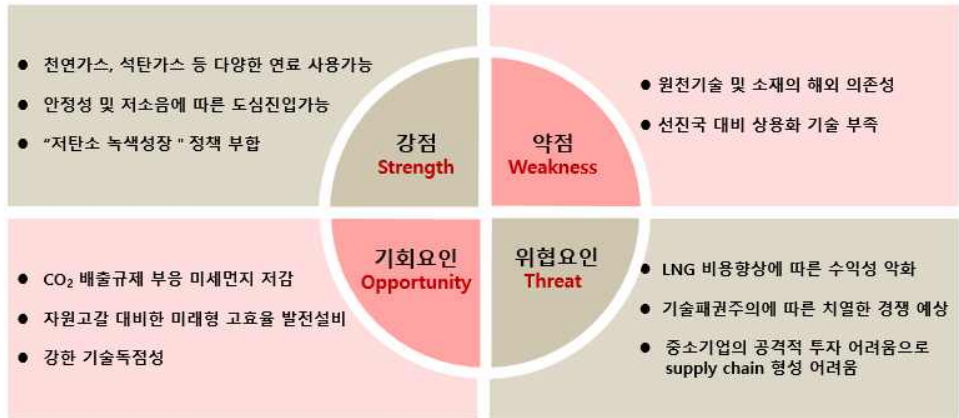
■ 기술경쟁력

- 귀금속 대비 낮은 가격으로 우수한 성능을 나타낼 수 있음
- 연료전지의 공기극에 사용되는 경우, 연료전지 모드와 연료발생 모드의 듀얼모드로 운전가능하여 전력상황에 따라 전기생산과 연료생산의 두 가지 역할을 수행할 수 있음

■ 기술실시에 따른 기업에서의 이점

- 우수한 산소발생 및 산소환원 특성을 나타냄에 따른 전기화학소자 특히, 연료전지 효율 향상
- 전기생산과 물분해에 따른 수소생산의 두 가지 역할을 수행할 수 있음에 따라, 연료전지를 전력상황에 따라 탄력적으로 운전가능

[국내 연료전지 분야의 SWOT 분석]



■ 특허현황

구분	발명의 명칭	출원번호 (출원일)	등록번호 (등록일)	출원 국가
1	삼중층 페로브스카이트 공기극 촉매 및 이를 구비하는 전기화학소자	10-2016-0058216 (2016.05.12)	10-1905953 (2018.10.01)	한국
2	삼중층 페로브스카이트 공기극 촉매를 구비하는 고체 산화물 전기화학소자	10-2016-0058228 (2016.05.12)	10-1902617 (2018.09.19)	한국



교수명 박 준 영 (Energy Materials Lab.)
소속 세종대학교 공과대학 나노신소재공학과
E-mail jyoung@sejong.ac.kr
연구분야 fuel cells (SOFC, DMFC, PEMFC), gas separation membranes (H₂, O₂), 및 electrochemical gas sensors (CO, NO_x, O₂)

■ 경력

- 1999 ~ 2005 University of Florida, Research Assistant
- 2005 ~ 2009 삼성 SDI 수석연구원
- 2009 ~ 현재 세종대학교 교수

■ 대표 연구실적

Journals

- Chemical evolution-induced strengthening on AlCoCrNi dual-phase high-entropy alloy with high specific strength, Journal Of Alloys And Compounds 777 (2019)
- Stable ceria-based electrolytes for intermediate temperature-solidoxide fuel cells via hafnium oxide blocking layer, Journal Of Alloys And Compounds 779 (2019)
- WS(1-x)Sex Nanoparticles Decorated Three-Dimensional Graphene on Nickel Foam: A Robust and Highly Efficient Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction, Nanomaterials 8 (2018)
- B-site doping effects of NdBa_{0.75}Ca_{0.25}Co₂O_{5+delta} double perovskite catalysts for oxygen evolution and reduction reactions, Journal of Materials Chemistry A 6 (2018)
- Cooperative deformation behavior between the shear band and boundary sliding of an Al-based nanostructure-dendrite composite, Materials Science And Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure And Processing 735 (2018)
- Electrochemical properties of electrospinning-fabricated layered perovskite used in cathode materials for a low temperature-operating solid oxide fuel cell, Thin Solid Films 660 (2018)
- Synthesis and electrochemical properties of layered perovskite substituted with heterogeneous lanthanides for intermediate temperature-operating solid oxide fuel cell, International Journal Of Hydrogen Energy 43 (2018)
- Degradation of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells under Load Trip and Cycle Conditions and Their Degradation Prevention Operating Logic, Journal Of The Electrochemical Society 165 (2018)
- Oxygen-deficient triple perovskites as highly active and durable bifunctional electrocatalysts for oxygen electrode reactions, Science Advances 4 (2018) Durability tests of BCY-BZY electrolyte fuel cells under severe operating conditions, Journal Of Alloys And Compounds 735 (2018)
- Thermally-triggered Dual In-situ Self-healing Metallic Materials, Scientific Reports 8 (2018) Investigating the effect of current collecting conditions on solid oxide fuel cell (SOFC) performance with additional voltage probes, International Journal Of Hydrogen Energy 43 (2018)

학술발표

- Lanthanum Nickelate Cathode Materials for Low and Intermediate Temperature for Solid Oxide Fuel Cells, electrochemical society international conference(electrochemical society), 2018-10
- nitrogen doped short-length carbon nanofiber supported cobalt oxides for oxygen reduction reaction and evoluion reaction catalysts, 233rd ECS Meeting(electrochemical society), 2018-05
- lanthanum nickelate cathode materials for low and intermedaite temperature solid oxide fuel cell, 233rd ECS Meeting(electrochemical society), 2018-05





세종대학교
산학협력단

UNIVERSITY