



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0056520
(43) 공개일자 2017년05월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/90 (2006.01) C04B 35/01 (2006.01)
C04B 35/50 (2006.01) H01M 8/00 (2016.01)
H01M 8/0217 (2016.01) H01M 8/0236 (2016.01)
H01M 8/124 (2016.01) H01M 8/1246 (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/9033 (2013.01)
C04B 35/01 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7004694
(22) 출원일자(국제) 2015년07월21일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년02월20일
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/041392
(87) 국제공개번호 WO 2016/014578
국제공개일자 2016년01월28일
(30) 우선권주장
62/027,106 2014년07월21일 미국(US)

(71) 출원인
엘지 퓨얼 셀 시스템즈 인코포레이티드
미국 44720 오하이오주 노스 칸톤 스트립 에비뉴
엔더블유 6065
유니버시티 오브 싸우스 캐롤라이나
미국 싸우스 캐롤라이나, 콜롬비아, 수트 109, 오
스본 어드미니스트레이션 빌딩 (우: 29208)
(72) 발명자
정 화영
미국 44708 오하이오주 칸톤 원게이트 웨이 엔더
블유 2667 #6
성 쟁리양
미국 44720 오하이오주 노스 칸톤 벤탐 씨클 엔더
블유 7263
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김진희, 김태홍

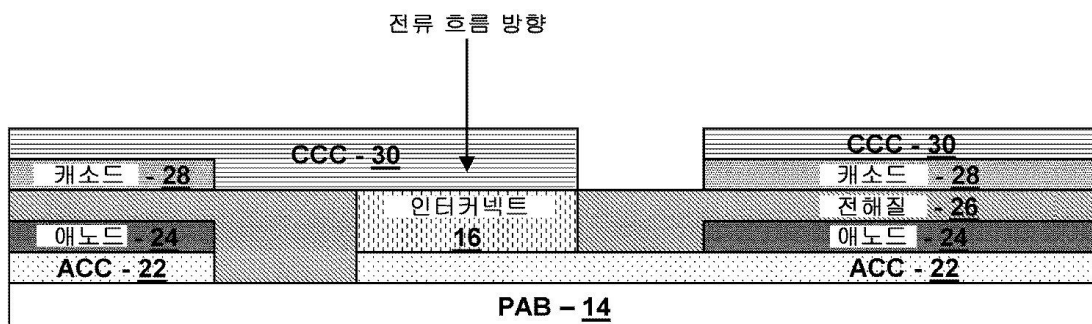
전체 청구항 수 : 총 28 항

(54) 발명의 명칭 연료 전지 전극용 조성물

(57) 요약

일부 실시예에서, 애노드; 전해질; 및 전해질에 의해 애노드로부터 분리된 캐소드로서, 캐소드가 일반식으로서 $(Pr_{1-x}A_x)_{n+1}(Ni_{1-y}B_y)_nO_{3n+1+\delta}$ 를 갖는 Pr-니켈레이트계 재료를 포함하며, 여기서 n은 정수로서 1이고, A는 하나 이상의 란타나이드에 의해 형성된 군의 금속을 포함하는 A-부위 도펀트이며, B는 하나 이상의 전이 금속에 의해 형성된 군의 금속을 포함하는 B-부위 도펀트이고, A-부위 도펀트 및 B-부위 도펀트는 Pr-니켈레이트계 재료의 상 안정성이 증가하고 열화가 감소하도록 제공되며, A는 란타나이드, La, Nd, Sm, 또는 Gd의 적어도 하나의 금속 양이온이고, B는 전이 금속, Cu, Co, Mn, Zn, 또는 Cr의 적어도 하나의 금속 양이온이며, $0 < x < 1$ 이고, $0 < y \leq 0.4$ 인 캐소드를 포함하는 연료 전지.

대표도



(52) CPC특허분류

C04B 35/50 (2013.01)

H01M 8/004 (2013.01)

H01M 8/006 (2013.01)

H01M 8/0217 (2013.01)

H01M 8/0236 (2013.01)

H01M 8/1246 (2013.01)

C04B 2235/3224 (2013.01)

C04B 2235/3279 (2013.01)

H01M 2008/1293 (2013.01)

(72) 발명자

리우 지엔

미국 44614 오하이오주 카날 풀턴 아메티스트 씨클
엔더블유 7484

괴틀러 리차드 더블유

미국 44256 오하이오주 메디나 단 로드 4030

조 샤오-둥

미국 29068 사우스 캐롤라이나주 이르모 워터사이드 코트 12

도그디베고빅 에미르

미국 29269 사우스 캐롤라이나주 웨스트 콜럼비아
애벌리 빌리지 씨클 628

명세서

청구범위

청구항 1

애노드;

전해질;

및

전해질에 의해 애노드로부터 분리된 캐소드로서, 캐소드가 일반식으로서 $(Pr_{1-x}A_x)_{n+1}(Ni_{1-y}B_y)_nO_{3n+1+\delta}$ 를 갖는 Pr-니켈레이트계 재료를 포함하며, 여기서 n은 정수로서 1이고, A는 하나 이상의 란타나이드에 의해 형성된 군의 금속을 포함하는 A-부위 도펀트이고, B는 하나 이상의 전이 금속에 의해 형성된 군의 금속을 포함하는 B-부위 도펀트이고, A-부위 도펀트 및 B-부위 도펀트는 Pr-니켈레이트계 재료의 상 안정성이 증가하고 열화가 감소하도록 제공되며,

A는 란타나이드, La, Nd, Sm, 또는 Gd의 적어도 하나의 금속 양이온이고,

B는 전이 금속, Cu, Co, Mn, Zn, 또는 Cr의 적어도 하나의 금속 양이온이며,

$0 < x < 1$ 이고,

$0 < y \leq 0.4$ 인 캐소드;

를 포함하는 연료 전지로서,

애노드, 캐소드, 및 전해질이 전기화학 전지를 형성하도록 구성되는 것인 연료 전지.

청구항 2

제1항에 있어서, $0.25 \leq x \leq 0.75$ 이고, $0 < y \leq 0.2$ 인 연료 전지.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, A는 Nd이고, B는 Cu인 연료 전지.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, $(Pr_{1-x}A_x)_{n+1}(Ni_{1-y}B_y)_nO_{3n+1+\delta}$ 는 루들스텐-포퍼(Ruddlesden-Popper) 또는 K_2NiF_4 상 구성을 나타내는 것인 연료 전지.

청구항 5

애노드;

전해질; 및

전해질에 의해 애노드로부터 분리된 캐소드로서, 캐소드가 일반식으로서 $(Pr_{1-x}A_x)_{n+1\pm z}(Ni_{1-y}B_y)_nO_{3n+1+\delta}$ 를 갖는 Pr-니켈레이트계 재료를 포함하며, 여기서 n은 정수로서 1이고, A는 하나 이상의 란타나이드에 의해 형성된 군의 금속을 포함하는 A-부위 도펀트이고, B는 하나 이상의 전이 금속에 의해 형성된 군의 금속을 포함하는 B-부위 도펀트이며,

A는 란타나이드, La, Nd, Sm, 또는 Gd의 적어도 하나의 금속 양이온이고,

B는 전이 금속, Cu, Co, Mn, Zn, Fe, 또는 Cr의 적어도 하나의 금속 양이온이며,

$0 < x < 1$ 이고,

$0 < y \leq 0.4$ 이며,

$0 < z \leq 0.1$ 인 캐소드;

를 포함하는 연료 전지로서,

애노드, 캐소드, 및 전해질이 전기화학 전지를 형성하도록 구성되는 것인 연료 전지.

청구항 6

제5항에 있어서, $0.25 \leq x \leq 0.75$ 이고, $0 < y \leq 0.2$ 이며, $0 < z \leq 0.05$ 인 연료 전지.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, A는 Nd이고, B는 Cu인 연료 전지.

청구항 8

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, $(Pr_{1-x}A_x)_{n+1 \pm z}(Ni_{1-y}B_y)_nO_{3n+1+\delta}$ 는 루들스텐-포퍼 또는 K_2NiF_4 상 구성을 나타내는 것인 연료 전지.

청구항 9

애노드;

전해질; 및

전해질에 의해 애노드로부터 분리된 캐소드로서, 캐소드가 일반식으로서 $(Pr_{1-x}A_x)_{n+1 \pm z}(Ni_{1-y}B_y)_nO_{3n+1+\delta}$ 를 갖는 Pr-니켈레이트계 재료를 포함하며, 여기서 n은 정수로서 2 또는 3이고, A는 하나 이상의 란타나이드에 의해 형성된 군의 금속을 포함하는 A-부위 도펀트이고, B는 하나 이상의 전이 금속에 의해 형성된 군의 금속을 포함하는 B-부위 도펀트이며,

A는 란타나이드, La, Nd, Sm, 또는 Gd의 적어도 하나의 금속 양이온이고,

B는 전이 금속, Cu, Co, Mn, Zn, Fe, 또는 Cr의 적어도 하나의 금속 양이온이며,

$0 < x < 1$ 이고,

$0 \leq y \leq 0.4$ 이며,

$0 \leq z \leq 0.1$ 인 캐소드;

를 포함하는 연료 전지로서,

애노드, 캐소드, 및 전해질이 전기화학 전지를 형성하도록 구성되는 것인 연료 전지.

청구항 10

제9항에 있어서, $0.25 \leq x \leq 0.75$ 이고, $0 \leq y \leq 0.2$ 이며, $0 \leq z \leq 0.05$ 인 연료 전지.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, A는 Nd이고, B는 Cu인 연료 전지.

청구항 12

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, $(Pr_{1-x}A_x)_{n+1 \pm z}(Ni_{1-y}B_y)_nO_{3n+1+\delta}$ 는 루들스텐-포퍼 또는 K_2NiF_4 상 구성을 나타내는 것인 연료 전지.

청구항 13

애노드;

전해질; 및

전해질에 의해 애노드로부터 분리된 캐소드로서, 캐소드가 일반식으로서 $(Pr_{1-x-w}A_xA'_w)_{n+1 \pm z}(Ni_{1-y}B_y)_nO_{3n+1+\delta}$ 를 갖는

Pr-니켈레이트계 재료를 포함하며, 여기서 n 은 정수로서 1 내지 3이고, A 및 A'는 하나 이상의 란타나이드 및 전이 금속에 의해 형성된 군의 금속을 포함하는 A-부위 도펀트이고, B는 하나 이상의 전이 금속에 의해 형성된 군의 금속을 포함하는 B-부위 도펀트이며,

A는 란타나이드, La, Nd, Sm, 또는 Gd의 적어도 하나의 금속 양이온이고,

A'는 전이 금속, Sr, 또는 Ca의 적어도 하나의 금속 양이온이고,

B는 전이 금속, Cu, Co, Mn, Zn, Fe, 또는 Cr의 적어도 하나의 금속 양이온이며,

$0 < x < 1$ 이고,

$0 < w < 1$ 이고,

$0 < x + w < 1$ 이고,

$0 \leq y \leq 0.4$ 이고,

$0 \leq z \leq 0.1$ 인 캐소드;

를 포함하는 연료 전지로서,

애노드, 캐소드, 및 전해질이 전기화학 전지를 형성하도록 구성되는 것인 연료 전지.

청구항 14

제13항에 있어서, $0.25 \leq x \leq 0.75$ 이고, $0.1 \leq w \leq 0.2$ 이고, $0 \leq y \leq 0.2$ 이고, $0 \leq z \leq 0.05$ 인 연료 전지.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, A는 Nd이고, A'는 Ca 및/또는 Sr이고, B는 Cu인 연료 전지.

청구항 16

제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, $(Pr_{1-x}A_xA'_w)_{n+1 \pm z}(Ni_{1-y}B_y)_nO_{3n+1+\delta}$ 는 루들스텐-포퍼 또는 K_2NiF_4 상 구성을 나타내는 것인 연료 전지.

청구항 17

애노드;

전해질; 및

전해질에 의해 애노드로부터 분리된 캐소드로서, 캐소드가 $(Pr_{1-x}A_x)_{n+1}(Ni_{1-y}B_y)_nO_{3n+1+\delta}$ 재료 또는 $(Pr_{1-x-w}A_xA'_w)_{n+1 \pm z}(Ni_{1-y}B_y)_nO_{3n+1+\delta}$ 재료 중 적어도 하나를 포함하며, 여기서 A는 A-부위 도펀트이고, B는 B-부위 도펀트이고, A-부위 도펀트 및 B-부위 도펀트는 $(Pr_{1-x}A_x)_{n+1}(Ni_{1-y}B_y)_nO_{3n+1+\delta}$ 재료 또는 $(Pr_{1-x-w}A_xA'_w)_{n+1 \pm z}(Ni_{1-y}B_y)_nO_{3n+1+\delta}$ 재료 중 적어도 하나의 상 안정성이 증가하고 열화가 감소하도록 제공되는 것인 캐소드;

를 포함하는 연료 전지로서, 애노드, 캐소드, 및 전해질이 전기화학 전지를 형성하도록 구성되는 것인 연료 전지.

청구항 18

제17항에 있어서, $(Pr_{1-x}A_x)_{n+1}(Ni_{1-y}B_y)_nO_{3n+1+\delta}$ 재료 또는 $(Pr_{1-x-w}A_xA'_w)_{n+1 \pm z}(Ni_{1-y}B_y)_nO_{3n+1+\delta}$ 재료 중 적어도 하나가 제1항 내지 제16항 중 어느 한 항의 캐소드 재료 Pr-니켈레이트계 재료를 포함하는 것인 연료 전지.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 캐소드에 인접한 캐소드 집전체를 더 포함하며, 여기서 캐소드 집전체는 캐소드 재료와 화학적으로 상용성인 전도성 세라믹을 포함하는 것인 연료 전지.

청구항 20

제19항에 있어서, 캐소드 집전체가 페로브스카이트 구조를 갖는 란탄 니켈 페라이트($\text{La}(\text{NiFe})\text{O}_{3-\delta}$) 또는 란탄 스트론튬 코발타이트($(\text{LaSr})\text{CoO}_{3-\delta}$) 중 적어도 하나를 포함하는 것인 연료 전지.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, A-부위 도펀트가 하나 이상의 란타나이드에 의해 형성된 균의 금속으로 이루어지거나 실질적으로 이루어지며, B-부위 도펀트가 하나 이상의 전이 금속에 의해 형성된 균의 금속으로 이루어지거나 실질적으로 이루어지는 것인 연료 전지.

청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 캐소드가 Pr-니켈레이트계 재료로 이루어지거나 실질적으로 이루어지는 것인 연료 전지.

청구항 23

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 캐소드가 대략 3 미크론 내지 대략 30 미크론의 두께를 나타내는 것인 연료 전지.

청구항 24

제23항에 있어서, 캐소드가 대략 5 미크론 내지 대략 10 미크론의 두께를 나타내는 것인 연료 전지.

청구항 25

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 연료 전지가 세그먼트형 직렬 전지 패턴, 튜브형 전지, 애노드 지지된 평면형 전지, 또는 전해질 지지된 평면형 전지 중 하나로서 구성되는 것인 연료 전지.

청구항 26

제1항 내지 제25항 중 어느 한 항에 따른 캐소드를 포함하는 연료 전지를 형성하는 것을 포함하는 방법.

청구항 27

제1항 내지 제25항 중 어느 한 항의 연료 전지를 작동시키는 방법으로서, 연료 전지를 대략 700℃를 초과하는 원하는 온도에서 작동시키는 단계를 포함하는 작동 방법.

청구항 28

제1항 내지 제25항 중 어느 한 항의 Pr-니켈레이트계 재료를 포함하는 전극 재료.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 에너지권에 의해 부여된 보조 협정 번호 DE-FE0000303에 따른 정부 지원으로 이루어졌다. 정부는 본 발명에 대해 특정 권리를 갖는다.

[0002] 기술 분야

[0003] 본 개시내용은 일반적으로 연료 전지, 예컨대 고체 산화물 연료 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 연료 전지, 연료 전지 시스템, 및 연료 전지와 연료 전지 시스템용 인터커넥트가 관심 분야로 남아 있다. 일부 기존 시스템은 특정 응용 분야와 관련하여 다양한 단점, 결점 및 약점이 있다. 따라서, 이 기술 분야에 대한 추가의 기여가 여전히 필요하다.

발명의 내용

[0005] 연료 전지, 예컨대, 고체 산화물 연료 전지의 캐소드에 대한 예시적인 조성물이 기재된다. 예를 들면, $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+}$

8 내에, Pr-부위(site)(A-부위) 및/또는 Ni-부위(B-부위)에서 외래 원소를 도핑함으로써, 예를 들면, 750℃ 초과 온도에서 고성능 및 상 안정성을 가진 전기화학 전지 전극용 Pr-니켈레이트 산화물 재료를 기재한다.

[0006] 일 실시예에서, 본 개시내용은 애노드; 전해질; 및 전해질에 의해 애노드로부터 분리된 캐소드로서, 캐소드가 일반식으로서 $(Pr_{1-x}A_x)_{n+1}(Ni_{1-y}B_y)_nO_{3n+1+\delta}$ 를 갖는 Pr-니켈레이트계 재료를 포함하며, 여기서 n은 정수로서 1이고, A는 하나 이상의 란타나이드에 의해 형성된 군의 금속을 포함하는 A-부위 도펀트이며, B는 하나 이상의 전이 금속에 의해 형성된 군의 금속을 포함하는 B-부위 도펀트이고, A-부위 도펀트 및 B-부위 도펀트는 Pr-니켈레이트계 재료의 상 안정성이 증가하고 열화가 감소하도록 제공되며, A는 란타나이드, La, Nd, Sm, 또는 Gd의 적어도 하나의 금속 양이온이고, B는 전이 금속, Cu, Co, Mn, Zn, 또는 Cr의 적어도 하나의 금속 양이온이며, $0 < x < 1$ 이고, $0 < y \leq 0.4$ 인 캐소드를 포함하는 연료 전지로서, 애노드, 캐소드, 및 전해질이 전기화학 전지를 형성하도록 구성되는 연료 전지에 관한 것이다.

[0007] 또 다른 실시예에서, 본 개시내용은 애노드; 전해질; 및 전해질에 의해 애노드로부터 분리된 캐소드로서, 캐소드가 일반식으로서 $(Pr_{1-x}A_x)_{n+1\pm z}(Ni_{1-y}B_y)_nO_{3n+1+\delta}$ 를 갖는 Pr-니켈레이트계 재료를 포함하며, 여기서 n은 정수로서 1이고, A는 하나 이상의 란타나이드에 의해 형성된 군의 금속을 포함하는 A-부위 도펀트이며, B는 하나 이상의 전이 금속에 의해 형성된 군의 금속을 포함하는 B-부위 도펀트이며, A는 란타나이드, La, Nd, Sm, 또는 Gd의 적어도 하나의 금속 양이온이고, B는 전이 금속, Cu, Co, Mn, Zn, Fe, 또는 Cr의 적어도 하나의 금속 양이온이며, $0 < x < 1$ 이고, $0 < y \leq 0.4$ 이며, $0 < z \leq 0.1$ 인 캐소드를 포함하는 연료 전지로서, 애노드, 캐소드, 및 전해질이 전기화학 전지를 형성하도록 구성되는 연료 전지에 관한 것이다.

[0008] 또 다른 실시예에서, 본 개시내용은 애노드; 전해질; 및 전해질에 의해 애노드로부터 분리된 캐소드로서, 캐소드가 일반식으로서 $(Pr_{1-x}A_x)_{n+1\pm z}(Ni_{1-y}B_y)_nO_{3n+1+\delta}$ 를 갖는 Pr-니켈레이트계 재료를 포함하며, 여기서 n은 정수로서 2 또는 3이고, A는 하나 이상의 란타나이드에 의해 형성된 군의 금속을 포함하는 A-부위 도펀트이며, B는 하나 이상의 전이 금속에 의해 형성된 군의 금속을 포함하는 B-부위 도펀트이고, A는 란타나이드, La, Nd, Sm, 또는 Gd의 적어도 하나의 금속 양이온이고, B는 전이 금속, Cu, Co, Mn, Zn, Fe, 또는 Cr의 적어도 하나의 금속 양이온이며, $0 < x < 1$ 이고, $0 \leq y \leq 0.4$ 이며, $0 \leq z \leq 0.1$ 인 캐소드를 포함하는 연료 전지로서, 애노드, 캐소드, 및 전해질이 전기화학 전지를 형성하도록 구성되는 연료 전지에 관한 것이다.

[0009] 또 다른 실시예에서, 본 개시내용은 애노드; 전해질; 및 전해질에 의해 애노드로부터 분리된 캐소드로서, 캐소드가 일반식으로서 $(Pr_{1-x-w}A_xA'_w)_{n+1\pm z}(Ni_{1-y}B_y)_nO_{3n+1+\delta}$ 를 갖는 Pr-니켈레이트계 재료를 포함하며, 여기서 n은 정수로서 1 내지 3이고, A 및 A'는 하나 이상의 란타나이드 및 전이 금속에 의해 형성된 군의 금속을 포함하는 A-부위 도펀트이며, B는 하나 이상의 전이 금속에 의해 형성된 군의 금속을 포함하는 B-부위 도펀트이고, A는 란타나이드, La, Nd, Sm, 또는 Gd의 적어도 하나의 금속 양이온이고, A'는 전이 금속, Sr, 또는 Ca의 적어도 하나의 금속 양이온이고, B는 전이 금속, Cu, Co, Mn, Zn, Fe, 또는 Cr의 적어도 하나의 금속 양이온이며, $0 < x < 1$ 이고, $0 < w < 1$ 이고, $0 < x+w < 1$ 이고, $0 \leq y \leq 0.4$ 이고, $0 \leq z \leq 0.1$ 인 캐소드를 포함하는 연료 전지로서, 애노드, 캐소드, 및 전해질이 전기화학 전지를 형성하도록 구성되는 연료 전지에 관한 것이다.

[0010] 또 다른 실시예에서, 본 개시내용은 애노드; 전해질; 및 전해질에 의해 애노드로부터 분리된 캐소드로서, 캐소드가 $(Pr_{1-x}A_x)_{n+1}(Ni_{1-y}B_y)_nO_{3n+1+\delta}$ 재료 또는 $(Pr_{1-x-w}A_xA'_w)_{n+1\pm z}(Ni_{1-y}B_y)_nO_{3n+1+\delta}$ 재료 중 적어도 하나를 포함하며, 여기서 A는 A-부위 도펀트이고, B는 B-부위 도펀트이고, A-부위 도펀트 및 B-부위 도펀트는 $(Pr_{1-x}A_x)_{n+1}(Ni_{1-y}B_y)_nO_{3n+1+\delta}$ 재료 또는 $(Pr_{1-x-w}A_xA'_w)_{n+1\pm z}(Ni_{1-y}B_y)_nO_{3n+1+\delta}$ 재료 중 적어도 하나의 상 안정성이 증가하고 열화가 감소하도록 제공되는 캐소드를 포함하는 연료 전지로서, 애노드, 캐소드, 및 전해질이 전기화학 전지를 형성하도록 구성되는 연료 전지에 관한 것이다.

[0011] 본 개시내용의 하나 이상의 실시양태들의 세부 내용은 첨부 도면 및 이하의 상세한 설명에 제시된다. 본 개시내용의 다른 특징, 목적 및 이점은 상세한 설명 및 도면으로부터, 그리고 청구범위로부터 분명해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0012] 본원에서 상세한 설명은 첨부 도면을 참조하여 제시되며 여기서 유사한 참조 부호는 일부 도면 전반에 걸쳐 유사한 부분을 지칭한다.

도 1은 본 개시내용의 일 실시양태에 따른 예시적인 연료 전지 시스템을 도시한 모식도이다.

도 2는 본 개시내용의 일 실시양태에 따른 연료 전지 시스템의 예시적인 단면을 도시한 모식도이다.

도 3-7은 본 개시내용의 실시예들에서 수행된 각종 실험의 결과를 도시한 플롯이다.

도면을 참조하여, 본 개시내용의 일 실시양태에 따른 연료 전지 시스템의 비제한적인 예의 일부 양태들이 개략적으로 도시된다. 도면에서는, 본 개시내용의 일 실시양태의 양상들의 각종 특징, 구성요소 및 이들 간의 상호관계가 도시된다. 그러나, 본 개시내용은 제시된 특정 실시양태 및 도면에 도시되고 본원에서 설명되는 구성요소, 특징 및 이들 간의 상호관계에 한정되지 않는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 앞서 기재한 바와 같이, 본 개시내용의 실시예들은 연료 전지, 예를 들면, 고체 산화물 연료 전지의 캐소드를 위한 예시적인 조성물에 관한 것이다. 애노드, 전해질, 및 캐소드는 화학 에너지를 전기 에너지로 전환하는 전기화학 전지 예컨대 연료 전지의 세가지 주된 구성요소이다. 산화물 재료는 전기화학 전지, 특히 고체 산화물 연료 전지(SOFC)의 캐소드 또는 전극(애노드 및 캐소드)을 위해 개발되었다. SOFC에서는, 예를 들면, 캐소드 저항이 SOFC의 성능 및 장기 내구성을 제한할 수 있기 때문에 새로운 캐소드 재료의 개발이 원해진다.
- [0014] 루들스덴-포퍼(Ruddlesden-Popper)(R-P), 또는 K_2NiF_4 -타입 구조를 갖는 Ni-계 층상 페로브스카이트 화합물, $Ln_2NiO_{4+\delta}$ ($Ln = La, Nd, Pr, Sm$, 등)은 예를 들면, 이들의 높은 혼합 이온 및 전자 전도(MIEC) 성질로 인해 전형적인 캐소드 재료일 수 있다. 일부 실시예에서, $Ln_2NiO_{4+\delta}$ 캐소드는 LSM과 같은 다른 캐소드 재료보다 더 낮은 분극 저항을 나타낼 수 있다. 니켈레이트 중에서, $Pr_2NiO_{4+\delta}$ 는 LSM, LSCF, 및 다른 캐소드 후보물질보다 더 빠른 산소 교환 및 확산 계수를 나타낼 수 있다. 이러한 이유로 인해, $Pr_2NiO_{4+\delta}$ 는 니켈레이트들 중에서 비교적 낮은 분극 저항을 나타낼 수 있고 SOFC 캐소드에 가장 적합할 수 있다. 그러나, 일부 실시예에서, 니켈레이트는 예를 들면, 800°C(C) 초과 온도에서 작동하거나 또는 산화 분위기에서 가공처리하는 동안 PrO_x 및/또는 NiO의 용리(ex-solution)와 같은 상 불안정 이슈를 갖는다. 부가적으로, 보다 많은 산화가능한 상에 의해 유도되는 상 불안정 및 미세구조 변화로 인해, $Pr_2NiO_{4+\delta}$ 는 장기 내구성 시험 동안 높은 열화율을 나타낼 수 있다.
- [0015] 본 개시내용의 하나 이상의 실시예들에 따르면, 각종 원소를 $Pr_2NiO_{4+\delta}$ 내에, Pr-부위(A-부위) 및/또는 Ni-부위(B-부위)에서 도핑을 통해 예를 들면, 약 750°C를 초과하는 온도에서 고성능 및 상 안정성을 갖는 전기화학 전지 전극(예를 들면, 캐소드)용 예시적인 Pr-니켈레이트 재료가 기재된다. 일부 실시예에서, 산화물 재료는 일반식 (1) $(Pr_{1-x}A_x)_2Ni_{1-y}B_yO_{4+\delta}$ 의 Pr_2NiO_4 -계 산화물을 포함할 수 있으며, 여기서 A(A-부위)는 란타나이드에 의해 형성된 군의 금속 양이온이고, B(B-부위)는 전이 금속에 의해 형성된 군의 금속이며 상기 재료는 $0 < x < 1$; $0 < y < 0.4$; 및 $0 < \delta < 0.3$ 이다. 본 개시내용의 실시예들은 또한 상기 산화물 재료를 포함하는 전극 및 상기 산화물 재료를 포함하는 전극을 포함하는 적어도 하나의 전기화학 전지가 구비된 연료 전지 형태의 디바이스에 관한 것이다.
- [0016] 페로브스카이트 재료에서, 적어도 소량의 A-부위 및 B-부위 도펀트의 효과는 전기-촉매 특성 및 산소 투과 특성을 개선할 수 있다. LSM 페로브스카이트 산화물과 달리, 니켈레이트는 혼합 전자 및 이온 전도체이며, 산소 침입(oxygen interstitials)을 통해 산소 이온을 수송한다. 이와 같이, Pr_2NiO_4 -계 산화물은 LSM보다 온도에 대한 분극 저항에 대한 보다 낮은 활성화 에너지를 가질 수 있다.
- [0017] 본 개시내용의 실시예들은 하나 이상의 이점을 제공할 수 있다. 일부 실시예에서, 전극 형성을 위해 사용되는 경우, $Pr_2NiO_{4+\delta}$ 내로, Pr-부위(A-부위) 및/또는 Ni-부위(B-부위)에서 외래 원소의 도핑이 재료의 혼합 이온/전자 전도(MIEC) 특성으로 인해 전극 성능을 개선할 수 있다. 또 다른 실시예로서, 일부 예들에서, 전극 형성을 위해 사용되는 경우, $Pr_2NiO_{4+\delta}$ 내로, Pr-부위(A-부위) 및/또는 Ni-부위(B-부위)에서 외래 원소의 도핑이 예를 들면, 이의 비교적 낮은 활성화 에너지로 인해, 특히 보다 낮은 작동 온도에서, 전극 분극을 개선할 수 있다. 또 다른 실시예로서, 일부 예들에서, $Pr_2NiO_{4+\delta}$ 내로, Pr-부위(A-부위) 및/또는 Ni-부위(B-부위)에서 외래 원소의 도핑을 통해 특히 보다 낮은 온도에서 개선된 전극 성능으로 인해, 그러한 전극 재료를 포함하는 연료 전지 디바이스가 개선된 장기 내구성 및 비용 절감을 위한 보다 낮은 온도 범위에서 작동될 수 있다. 본 개시내용의 실시예들은 예를 들면, 본원의 상세한 설명으로부터 분명한 추가 이점을 제공할 수 있다.
- [0018] 도 1은 본 개시내용의 일 실시양태에 따른 예시적인 연료 전지 시스템(10)을 도시한 모식도이다. 도 1에 도시

된 바와 같이, 연료 전지 시스템(10)은 기관(14) 상에 형성된 복수의 전기화학 전지(12)(또는 "개개 연료 전지들")를 포함한다. 전기화학 전지(12)는 인터커넥트(16)에 의해 직렬로 함께 커플링된다. 연료 전지 시스템(10)은 플랫폼 다공성 세라믹 튜브 상에 침착된 세그먼트형 직렬 배열(segmented-in-series arrangement)이지만, 본 개시내용은 다른 기관, 예컨대 원형 다공성 세라믹 튜브 상의 세그먼트형 직렬 배열에도 대등하게 적용 가능한 것으로 이해될 것이다. 다양한 실시양태들에서, 연료 전지 시스템(10)은 집적형 평면 연료 전지 시스템 또는 튜브형 연료 전지 시스템일 수 있다.

[0019] 각 전기화학 전지(12)는 옥시던트 측(18) 및 연료 측(20)을 포함한다. 옥시던트는 일반적으로 공기이지만, 또한 순수한 산소(O_2) 또는 예를 들면, 공기 리사이클 루프를 갖는 연료 전지 시스템용 희석 공기를 포함한 다른 옥시던트일 수 있고, 옥시던트 측(18)으로부터 전기화학 전지(12)에 공급될 수 있다. 기관(14)은 특수 설계된 다공성일 수 있으며, 예를 들면, 다공성 세라믹 재료가 연료 전지 작동 조건에서 안정하고 다른 연료 전지 재료와 화학적으로 상용성이다. 다른 실시양태들에서, 기관(14)은 표면-개질된 재료, 예를 들면, 전기화학 전지(12) 층과 기관(14) 간의 상호작용을 방지하거나 감소시키도록 구성된 것과 같은 코팅 또는 다른 표면 개질을 갖는 다공성 세라믹 재료일 수 있다. 연료, 예컨대 개질된 탄화수소 연료, 예를 들면, 합성 가스가 다공성 기관(14)에서 채널(미도시)을 통해 연료 측(20)으로부터 전기화학 전지(12)에 공급된다. 탄화수소 연료로부터 개질된 합성 가스 및 공기가 일부 실시예에서 이용될 수 있지만, 다른 옥시던트 및 연료, 예를 들면, 순수한 수소 및 순수한 산소를 사용하는 전기화학 전지가 본 개시내용의 범위에서 벗어남이 없이 이용될 수 있는 것으로 이해될 것이다. 부가적으로, 연료가 기관(14)을 통해 전기화학 전지(12)에 공급되지만, 다른 실시양태들에서는, 옥시던트가 다공성 기관을 통해 전기화학 전지에 공급될 수 있는 것으로 이해될 것이다.

[0020] 도 2는 본 개시내용의 일 실시양태에 따른 연료 전지 시스템(10)의 예시적인 단면을 도시한 모식도이다. 연료 전지 시스템(10)은 기관(또는 다공성 애노드 배리어 층)(14) 상에 스크린 인쇄된 복수 층들로 형성될 수 있다. 이는 직조 메쉬가 개구를 가지며 이를 통해 연료 전지 층이 기관(14) 상에 침착되는 공정을 포함할 수 있다. 스크린의 개구는 인쇄된 층들의 길이 및 폭을 결정한다. 스크린 메쉬, 와이어 직경, 잉크 고형분 로딩 및 잉크 리올로지가 인쇄된 층들의 두께를 결정할 수 있다. 연료 전지 시스템(10) 층은 애노드 전도층(22), 애노드 층(24), 전해질 층(26), 캐소드 층(28) 및 캐소드 전도층(30)을 포함한다. 일 형태에서, 전해질 층(26)은 단일 층일 수 있거나 또는 임의 개수의 서브층으로 형성될 수 있다. 도 2는 반드시 축적에 따른 것은 아님을 이해할 것이다. 예를 들면, 수직 치수는 설명의 명확성을 위해 과장된 것이다.

[0021] 각 전기화학 전지(12)에서, 애노드 전도층(22)은 자유 전자를 애노드(24)로부터 멀리 전도시키고 이 전자를 인터커넥트(16)를 통해 캐소드 전도층(30)에 전도시킨다. 캐소드 전도층(30)은 이 전자를 캐소드(28)로 전도시킨다. 인터커넥트(16)는 애노드 전도층(22)에 그리고 캐소드 전도층(30)에 전기적으로 커플링된다.

[0022] 고체 산화물 연료 전지(SOFC)용 인터커넥트(16)는 바람직하게는 하나의 전기화학 전지에서 또 다른 전기화학 전지로 전자를 수송하도록 전기 전도성이고; 연료 전지 작동 동안 산화 및 환원 환경 둘다 하에 기계적으로 및 화학적으로 안정하며; 인터커넥트를 통한 연료 및/또는 옥시던트의 확산을 방지하기 위해 비다공성이다. 인터커넥트가 다공성이면, 연료가 옥시던트 측으로 확산되어 연소될 수 있으며, 그 결과 국지적인 핫 스팟을 야기하고 이는 예를 들면, 재료의 열화 및 기계적 고장으로 인해, 연료 전지 수명을 감소시킬뿐만 아니라 연료 전지 시스템의 효율 감소를 초래할 수 있다. 마찬가지로, 옥시던트는 연료 측으로 확산되어, 연료의 연소를 일으킬 수 있다. 심각한 인터커넥트 누설은 연료 이용 및 연료 전지의 성능을 크게 감소시키거나, 또는 연료 전지 또는 스택의 치명적인 고장을 야기할 수 있다.

[0023] 인터커넥트(16)는 Ag, Pd, Au 및/또는 Pt 및/또는 이들의 합금을 포함한 귀금속으로 형성될 수 있지만, 다른 재료가 본 개시내용의 범위에서 벗어남이 없이 이용될 수 있다. 예를 들면, 다른 실시양태들에서, 하기의 다른 재료들을 이용할 수 있는 것도 대안적으로 고려될 수 있다: 귀금속 합금 포함, 예컨대 Pt-Pd-Au-Ag 패밀리어서 Ag-Pd, Ag-Au, Ag-Pt, Au-Pd, Au-Pt, Pt-Pd, Ag-Au-Pd, Ag-Au-Pt, Ag-Au-Pd-Pt 및/또는 2원, 3원, 4원 합금, 소량의 비-귀금속 첨가물을 갖는 합금도 포함, 귀금속, 귀금속 합금, 및 불활성 세라믹 상, 예컨대 알루미늄, 또는 중요한 기생을 만들어내지 않는 최소 이온 전도도를 가진 세라믹 상으로 구성된 서멧(cermet), 예컨대 YSZ (이트리아 도핑된 지르코니아로도 알려진 이트리아 안정화된 지르코니아, 이트리아 도핑은 3-8 몰%, 바람직하게는 3-5 몰%임), ScSZ (스칸디아 안정화된 지르코니아, 스칸디아 도핑은 4-10 몰%, 바람직하게는 4-6 몰%임), 도핑된 세리아, 및/또는 전도성 세라믹, 예컨대 인터커넥트로서 적절한 상 안정성 및/또는 충분한 전도성을 달성하기 위해 A 또는 B-부위 치환 또는 도핑을 갖는 전도성 페로브스카이트, 예를 들면, 도핑된 스트론튬 티타네이트(예컨대 $La_xSr_{1-x}TiO_{3-\delta}$, $x=0.1$ 내지 0.3), LSCM($La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Mn_yO_3$, $x=0.1$ 내지 0.3 및 $y=0.25$ 내지 0.75), 도

핑된 이트륨 크로마이트(예컨대 $Y_{1-x}Ca_xCrO_{3-\delta}$, $x=0.1-0.3$) 및/또는 다른 도핑된 란탄 크로마이트(예컨대 $La_{1-x}Ca_xCrO_{3-\delta}$, 여기서 $x=0.15-0.3$) 중 적어도 하나를 포함함, 및 전도성 세라믹, 예컨대 도핑된 스트론튬 티타네이트, 도핑된 이트륨 크로마이트, LSCM($La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Mn_yO_3$), 및 다른 도핑된 란탄 크로마이트. 일 실시예에서, 인터커넥트(16)는 $y(PdPt_{1-x})-(1-y)YSZ$ 로 형성될 수 있다. x 가 중량비로 0 내지 1인 경우, 바람직하게는 x 가 낮은 수소 플럭스의 경우 0 내지 0.5의 범위이다. Y 는 부피비로 0.35 내지 0.80이며, 바람직하게는 y 는 0.4 내지 0.6의 범위이다.

[0024] 애노드 전도층(22)은 니켈 서멧, 예컨대 Ni-YSZ(예를 들면, 여기서 지르코니아 중 이트리아 도핑은 3-8 몰%임), Ni-ScSZ(예를 들면, 여기서 스칸디아 도핑은 4-10 몰%임, 바람직하게는 10 몰% 스칸디아-ZrO₂의 경우 상 안정성을 위해 제2 도핑 예를 들면 1 몰% 세리아를 포함함) 및/또는 Ni-도핑된 세리아(예컨대 Gd 또는 Sm 도핑), 도핑된 란탄 크로마이트(예컨대 A 부위에 Ca 도핑 및 B 부위에 Zn 도핑), 도핑된 스트론튬 티타네이트(예컨대 A 부위에 La 도핑 및 B 부위에 Mn 도핑), $La_{1-x}Sr_xMn_yCr_{1-y}O_3$ 및/또는 일반식 $(La_{1-x}Sr_x)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ 의 Mn-계 R-P 상으로 형성된 전극 전도층일 수 있다. 대안으로, 애노드 전도층(22)을 위한 다른 재료, 예컨대 부분적으로 또는 전체적으로 귀금속에 기초한 서멧이 이용될 수 있는 것으로 고려된다. 서멧 중의 귀금속은 예를 들면, Pt, Pd, Au, Ag, 및/또는 이들의 합금을 포함할 수 있다. 세라믹 상은 예를 들면, 비활성 비전기전도 상을 포함할 수 있고, 이는 예를 들면, YSZ, ScSZ 및/또는 하나 이상의 다른 비활성 상을 포함하며, 예를 들면, 원하는 열 팽창 계수(CTE)를 가지고 있어 기관과 전해질의 CTE를 매칭하도록 층의 CTE를 제어한다. 일부 실시양태들에서, 세라믹 상은 Al₂O₃ 및/또는 스피넬 예컨대 NiAl₂O₄, MgAl₂O₄, MgCr₂O₄, 및 NiCr₂O₄를 포함할 수 있다. 다른 실시양태들에서, 세라믹 상은 전기 전도성, 예를 들면, 도핑된 란탄 크로마이트, 도핑된 스트론튬 티타네이트, 및/또는 LaSrMnCrO 및/또는 일반식 $(La_{1-x}Sr_x)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ 의 R-P 상의 하나 이상의 형태일 수 있다.

[0025] 전해질 층(26)은 세라믹 재료로 제조될 수 있다. 일 형태에서, 프로톤 및/또는 산소 이온 전도성 세라믹이 이용될 수 있다. 일 형태에서, 전해질 층(26)은 YSZ, 예컨대 3YSZ 및/또는 8YSZ로 형성된다. 다른 실시양태들에서, 전해질 층(26)은 YSZ 이외에 또는 대신에 ScSZ, 예컨대 4ScSZ, 6ScSZ 및/또는 10Sc1CeSZ로 형성될 수 있다. 다른 실시양태들에서는, 다른 재료가 이용될 수 있다. 예를 들면, 대안으로 전해질 층(26)이 도핑된 세리아 및/또는 도핑된 란탄 갈레이트로 제조될 수 있는 것도 고려된다. 어떤 경우든, 전해질 층(26)은 연료 전지(10)에 의해 사용되는 유체, 예를 들면, 연료로서 합성 가스 또는 순수한 수소, 및, 예를 들면, 옥시던트로서 공기 또는 O₂의 이를 통한 확산에 실질적으로 불침투성이지만, 산소 이온 또는 프로톤의 확산은 허용한다.

[0026] 캐소드 전도층(30)은 전도성 세라믹, 예를 들면, $LaNi_xFe_{1-x}O_3$ (예컨대, $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$), $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (예컨대 $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$), $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ 및/또는 $Pr_{1-x}Sr_xCoO_3$, 예컨대 $Pr_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ 중 적어도 하나로 형성된 전극 전도층일 수 있다. 다른 실시양태들에서, 캐소드 전도층(30)은 다른 재료, 예를 들면, 귀금속 서멧으로 형성될 수 있지만, 다른 재료가 본 발명의 범위에서 벗어남이 없이 이용될 수 있다. 귀금속 서멧에서 귀금속은 예를 들면, Pt, Pd, Au, Ag 및/또는 이들의 합금을 포함할 수 있다. 세라믹 상은 예를 들면, YSZ, ScSZ 및 Al₂O₃, 또는 원하는 열 팽창을 제어하기 위해 다른 비-전도성 세라믹 재료를 포함할 수 있다.

[0027] 임의의 적합한 기술이 도 1 및 2의 전기화학 전지(12)를 형성하는데 이용될 수 있다. 도 2의 실시예에서, 애노드 전도층(22)은 전해질(26)의 일부분과 같이 기관(14) 상에 직접 인쇄될 수 있다. 애노드 층(24)은 애노드 전도층(22) 상에 인쇄될 수 있다. 전해질 층(26)의 일부분은 애노드 층(24) 상에 인쇄될 수 있고, 전해질 층(26)의 일부분은 애노드 전도층(22) 상에 및 기관(14) 상에 인쇄된다. 캐소드 층(28)은 전해질 층(26) 위에 인쇄된다. 캐소드 전도층(30)의 일부분은 캐소드 층(28) 상에 및 전해질 층(26) 상에 인쇄된다. 캐소드 층(28)은 애노드 층(24)으로부터 전해질 층(26)의 국소적인 두께만큼 이격된다.

[0028] 애노드 층(24)은 애노드 층(24)을 각 전기화학 전지(12)에 대해 하나인 복수의 개개 애노드로 분리하는 애노드 캡을 포함한다. 마찬가지로, 캐소드 층(28)은 캐소드 층(28)을 각 전기화학 전지(12)에 대해 하나인 상응하는 복수의 개개 캐소드로 분리하는 캡을 포함한다. 각각의 개개 애노드 및 상응하는 캐소드는 이들 사이에 배치된 전해질 층(26)의 일부에 의해 이격되어 전기화학 전지(12)를 형성한다.

[0029] 마찬가지로, 애노드 전도층(22) 및 캐소드 전도층(30)은 애노드 전도층(22) 및 캐소드 전도층(30)을 복수의 각각의 애노드 전도체 막 및 캐소드 전도체 막으로 분리하는 각각의 캡을 갖는다. 용어, "애노드 전도층" 및 "애노드 전도체 막"은 후자가 전자의 하나 이상의 층으로 형성되는 한 상호교환적으로 사용될 수 있고; 용어, "캐소드 전도층" 및 "캐소드 전도체 막"은 후자가 전자의 하나 이상의 층으로 형성되는 한 상호교환적으로 사용될

수 있다.

- [0030] 일부 실시예에서, 애노드 전도층(22)은 대략 5-15 미크론의 두께를 가지지만, 다른 값들이 본 개시내용의 범위에서 벗어남이 없이 이용될 수 있다. 예를 들면, 다른 실시양태들에서, 애노드 전도층은 대략 5-50 미크론 범위의 두께를 가질 수 있는 것으로 고려된다. 또 다른 실시양태들에서는, 예를 들면, 특정 재료 및 적용에 따라, 다른 두께가 사용될 수 있다.
- [0031] 마찬가지로, 애노드 층(24)은 대략 5-20 미크론의 두께를 가질 수 있지만, 다른 값들이 본 개시내용의 범위에서 벗어남이 없이 이용될 수 있다. 예를 들면, 다른 실시양태들에서, 애노드 층은 대략 5-40 미크론 범위의 두께를 가질 수 있는 것으로 고려된다. 또 다른 실시양태들에서는, 예를 들면, 특정 애노드 재료 및 적용에 따라, 다른 두께가 사용될 수 있다.
- [0032] 전해질 층(26)은 대략 5-15 미크론의 두께를 가질 수 있고 개개 서브층 두께가 최소 대략 5 미크론일 수 있지만, 다른 두께 값들이 본 개시내용의 범위에서 벗어남이 없이 이용될 수 있다. 예를 들면, 다른 실시양태들에서, 전해질 층은 대략 5-200 미크론 범위의 두께를 가질 수 있는 것으로 고려된다. 또 다른 실시양태들에서는, 예를 들면, 특정 재료 및 적용에 따라, 다른 두께가 사용될 수 있다.
- [0033] 캐소드 층(28)은 대략 3-30 미크론, 예컨대, 대략 5-10 미크론의 두께를 가질 수 있지만, 다른 값들이 본 개시내용의 범위에서 벗어남이 없이 이용될 수 있다. 예를 들면, 다른 실시양태들에서, 캐소드 층은 대략 10-50 미크론 범위의 두께를 가질 수 있는 것으로 고려된다. 또 다른 실시양태들에서, 예를 들면, 특정 캐소드 재료 및 적용에 따라, 다른 두께가 사용될 수 있다.
- [0034] 캐소드 전도층(30)은 대략 5-100 미크론의 두께를 가지지만, 다른 값들이 본 개시내용의 범위에서 벗어남이 없이 이용될 수 있다. 예를 들면, 다른 실시양태들에서, 캐소드 전도층은 대략 5-100 미크론 범위보다 작거나 큰 두께를 가질 수 있는 것으로 고려된다. 또 다른 실시양태들에서, 예를 들면, 특정 캐소드 전도층 재료 및 적용에 따라, 다른 두께가 사용될 수 있다.
- [0035] 도 2에 도시되지는 않았지만, 일부 실시예에서, 연료 전지 시스템(10)은 인터커넥트와 인접 구성요소 간에 확산을 감소시키거나 방지하기 위해 인터커넥트(16)와 인접 구성요소 사이에 하나 이상의 화학적 배리어 층을 포함할 수 있으며, 예를 들면, 애노드 및/또는 애노드 전도체 막 및/또는 캐소드 및/또는 캐소드 전도체 막이 특정 연료 전지 시스템의 성능에 악영향을 미칠 수 있다. 다양한 실시양태들에서, 이러한 화학적 배리어 층은 인터커넥트와 애노드 사이, 및/또는 인터커넥트와 애노드 전도체 막 사이, 및/또는 인터커넥트와 캐소드 사이, 및/또는 인터커넥트와 캐소드 전도체 막 사이의 계면에서 재료 이동 또는 확산을 방지하거나 감소시키도록 구성될 수 있으며 이는 인터커넥트의 장기 내구성을 개선할 수 있다. 예를 들면, 화학적 배리어 없이는, 귀금속 서멧으로 형성된 인터커넥트와, Ni-계 서멧으로 형성된 애노드 전도체 막 및/또는 애노드 사이의 계면에서 재료 이동(확산)이 일어날 수 있다. 재료 이동은 두 방향으로 일어날 수 있으며, 예를 들면, Ni는 애노드 전도층/전도체 막 및/또는 애노드로부터 인터커넥트로 이동하고, 귀금속은 인터커넥트로부터 전도층/전도체 막 및/또는 애노드로 이동한다. 재료 이동은 인터커넥트와 애노드 전도체 막 및/또는 애노드 사이의 계면에서 또는 가까이에 다공성 증가를 초래할 수 있고, 상기 계면에서 하나 이상의 비- 또는 낮은-전자 전도 상들의 강화를 야기할 수 있어, 보다 높은 면적비저항(ASR)을 야기하고, 이에 따라 연료 전지 성능 감소를 초래한다. 인터커넥트와 캐소드 사이 및/또는 인터커넥트와 캐소드 전도체 막 사이의 재료 이동이 또한 혹은 대안적으로 연료 전지 성능에 대한 악영향을 초래할 수 있다. 이러한 화학적 배리어 층은 두 부류의 재료 중 하나 또는 둘다; 서멧 및/또는 전도성 세라믹으로 형성될 수 있다.
- [0036] 본 개시내용의 실시예들에 따르면, 캐소드 층(28)은 Pr-부위(A-부위) 및/또는 Ni-부위(B-부위)에 도핑된 Pr-니켈레이트계 재료(예를 들면, $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$)로 형성될 수 있다. A-부위 및/또는 B-부위 도핑은 Pr-니켈레이트의 하나 이상의 성질을 개선할 수 있으며, 예컨대, 고온 작동 환경에서 캐소드 층(28)의 상 안정성을 증가시키고 열화를 감소시킨다.
- [0037] 일 실시예에서, 캐소드(28)는 일반식으로서 $(\text{Pr}_{1-x}\text{A}_x)_{n+1}(\text{Ni}_{1-y}\text{B}_y)_n\text{O}_{3n+1+\delta}$ 를 갖는 Pr-니켈레이트계 재료를 포함하며, 여기서 n은 정수로서 1이고, A는 하나 이상의 란타나이드에 의해 형성된 군의 금속을 포함하는 A-부위 도펀트이며, B는 하나 이상의 전이 금속에 의해 형성된 군의 금속을 포함하는 B-부위 도펀트이고, 여기서 A-부위 도펀트 및 B-부위 도펀트는 Pr-니켈레이트계 재료의 상 안정성이 증가하고 열화가 감소하도록 제공된다. 이러한 재료를 위해, A는 란타나이드, La, Nd, Sm, 또는 Gd의 적어도 하나의 금속 양이온일 수 있고, B는 전이 금속, Cu, Co, Mn, Zn, 또는 Cr의 적어도 하나의 금속 양이온이며, $0 < x < 1$ 이고, $0 < y \leq 0.4$ 이다. 일부 실시예에서는, $0.25 \leq$

$x \leq 0.75$ 이고, $0 < y \leq 0.2$ 이다. 일부 실시예에서, A는 Nd이고, B는 Cu이다. $(Pr_{1-x}A_x)_{n+1}(Ni_{1-y}B_y)_nO_{3n+1+\delta}$ 재료는 루들스텐-포퍼 또는 K_2NiF_4 상 구성을 나타낼 수 있다.

[0038] 또 다른 실시예에서, 캐소드(28)는 일반식으로서 $(Pr_{1-x}A_x)_{n+1\pm z}(Ni_{1-y}B_y)_nO_{3n+1+\delta}$ 를 갖는 Pr-니켈레이트계 재료를 포함하며, 여기서 n은 정수로서 1이고, A는 하나 이상의 란타나이드에 의해 형성된 군의 금속을 포함하는 A-부위 도펀트이며, B는 하나 이상의 전이 금속에 의해 형성된 군의 금속을 포함하는 B-부위 도펀트이다. 이러한 재료를 위해, A는 란타나이드, La, Nd, Sm, 또는 Gd의 적어도 하나의 금속 양이온일 수 있고, B는 전이 금속, Cu, Co, Mn, Zn, 또는 Cr의 적어도 하나의 금속 양이온이며, $0 < x < 1$ 이고, $0 < y \leq 0.4$ 이고, $0 < z \leq 0.1$ 이다. 일부 실시예에서는, $0.25 \leq x \leq 0.75$ 이고, $0 < y \leq 0.2$ 이며, $0 < z \leq 0.05$ 이다. 일부 실시예에서, A는 Nd이고, B는 Cu이다. $(Pr_{1-x}A_x)_{n+1\pm z}(Ni_{1-y}B_y)_nO_{3n+1+\delta}$ 재료는 루들스텐-포퍼 또는 K_2NiF_4 상 구성을 나타낼 수 있다.

[0039] 또 다른 예에서, 캐소드(28)는 일반식으로서 $(Pr_{1-x}A_x)_{n+1\pm z}(Ni_{1-y}B_y)_nO_{3n+1+\delta}$ 를 갖는 Pr-니켈레이트계 재료를 포함하며, 여기서 n은 정수로서 2 또는 3이고, A는 하나 이상의 란타나이드에 의해 형성된 군의 금속을 포함하는 A-부위 도펀트이며, B는 하나 이상의 전이 금속에 의해 형성된 군의 금속을 포함하는 B-부위 도펀트이다. 이러한 재료를 위해, A는 란타나이드, La, Nd, Sm, 또는 Gd의 적어도 하나의 금속 양이온일 수 있고, B는 전이 금속, Cu, Co, Mn, Zn, 또는 Cr의 적어도 하나의 금속 양이온이며, $0 < x < 1$ 이고, $0 < y \leq 0.4$ 이며, $0 < z \leq 0.1$ 이다. 일부 실시예에서는, $0.25 \leq x \leq 0.75$ 이고, $0 < y \leq 0.2$ 이며, $0 < z \leq 0.05$ 이다. 일부 실시예에서, A는 Nd이고, B는 Cu이다. $(Pr_{1-x}A_x)_{n+1\pm z}(Ni_{1-y}B_y)_nO_{3n+1+\delta}$ 재료는 루들스텐-포퍼 또는 K_2NiF_4 상 구성을 나타낼 수 있다.

[0040] 또 다른 실시예에서, 캐소드(28)는 일반식으로서 $(Pr_{1-x-w}A_xA'_w)_{n+1\pm z}(Ni_{1-y}B_y)_nO_{3n+1+\delta}$ 를 갖는 Pr-니켈레이트계 재료를 포함하며, 여기서 n은 정수로서 1 내지 3이고, A 및 A'는 하나 이상의 란타나이드 및 전이 금속에 의해 형성된 군의 금속을 포함하는 A-부위 도펀트이며, B는 하나 이상의 전이 금속에 의해 형성된 군의 금속을 포함하는 B-부위 도펀트이다. 이러한 재료를 위해, A는 란타나이드, La, Nd, Sm, 또는 Gd의 적어도 하나의 금속 양이온이고, A'는 전이 금속, Sr, 또는 Ca의 적어도 하나의 금속 양이온이며, B는 전이 금속, Cu, Co, Mn, Zn, Fe, 또는 Cr의 적어도 하나의 금속 양이온이고, $0 < x < 1$ 이고, $0 < w < 1$ 이고, $0 < x+w < 1$ 이고, $0 \leq y \leq 0.4$ 이고, $0 \leq z \leq 0.1$ 이다. $(Pr_{1-x-w}A_xA'_w)_{n+1\pm z}(Ni_{1-y}B_y)_nO_{3n+1+\delta}$ 재료는 루들스텐-포퍼 또는 K_2NiF_4 상 구성을 나타낼 수 있다.

[0041] A-부위 및/또는 B-부위 도핑을 갖는 Pr-니켈레이트계 재료는 고온 연료 전지 작동 동안 성능 증가를 가능하게 할 수 있다. 일부 실시예에서, 연료 전지는 대략 700°C 초과, 예컨대, 대략 750°C 초과 또는 대략 800°C 초과 온도에서 작동할 수 있는 캐소드(28)를 포함한다. 이러한 작동 온도에서, 캐소드(28)는 예를 들면, 비도핑된 Pr-니켈레이트 재료와 비교해서, 비교적 높은 상 안정성 및 내구성을 나타낼 수 있다.

[0042] 연료 전지 시스템(10)에서 캐소드(28) 이외의 구성요소는, 예를 들면, 본원에 기재된 A-부위 및/또는 B-부위 도핑을 가진 예시적인 Pr-니켈레이트계 재료들 중 하나 이상으로 형성되는 경우에 캐소드(28)와 함께 사용하기 적합한 조성을 가질 수 있다. 예를 들어, 캐소드 집전체(30)는 Pr-니켈레이트 캐소드와 화학적으로 상용성인 전도성 세라믹, 예컨대, 페로브스카이트 구조를 갖는 란탄 니켈 페라이트($La(NiFe)O_{3-\delta}$) 및/또는 란탄 스트론튬 코발타이트($(LaSr)CoO_{3-\delta}$)로 형성될 수 있다. 비록 도 2에 도시되지는 않았지만, 시스템(10)은 캐소드(28)와 전해질(26) 간에 세리아계 배리어 층을 포함할 수 있다. 추가적으로 또는 대안으로, 캐소드(28)는 예를 들면, 미세구조 안정성을 개선하는 방식으로, 본원에 기재된 예시적인 니켈레이트 재료들의 혼합물 및 이온성 세리아 상을 포함하는 복합 재료로 형성될 수 있다.

[0043] 실시예

[0044] 본 개시내용에 따른 예시적인 캐소드 조성의 하나 이상의 양태를 평가하기 위해 다양한 실험을 실시했다. 그러나, 본 개시내용의 실시예는 실험에 사용한 애노드 조성에 한정되지 않는다.

[0045] 일 경우에서, A-부위 도핑의 상 안정성에 대한 영향을 평가하기 위해 각종 Pr-니켈레이트계 캐소드 재료를 준비했다. 특히, $Pr_2NiO_{4+\delta}$ 상 재료를 안정화시키기 위해, $Nd_2NiO_{4+\delta}$ 이 보다 안정한 상을 나타내기 때문에 A-부위를 Nd로 공도핑했다. 도핑된 재료는 식 $(Pr_{0.25}Nd_{0.75})_2NiO_{4+\delta}$ 및 $(Pr_{0.5}Nd_{0.5})_2NiO_{4+\delta}$ 을 가졌다. $(Pr_{0.25}Nd_{0.75})_2NiO_{4+\delta}$ 및 $(Pr_{0.5}Nd_{0.5})_2NiO_{4+\delta}$ 조성은 상당히 개선된 상 안정성을 나타냈으며, 특히 $(Pr_{0.25}Nd_{0.75})_2NiO_{4+\delta}$ 조성이 그러했다. 도 3은 750°C 초과 온도에서 어닐링 전과 후의 $Pr_2NiO_{4+\delta}$, $(Pr_{0.5}Nd_{0.5})_2NiO_{4+\delta}$, 및 $(Pr_{0.25}Nd_{0.75})_2NiO_{4+\delta}$ 의 XRD 패턴을 도시한다. 도 1에 도시된 바와 같이, 790°C 및 870°C 에서 500 시간 동안 공기 분위기 하에 어닐링한 후,

$(\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.75})_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 펠릿은 K_2NiF_4 -타입 구조의 단일 상을 나타내었다.

[0046] 두번째 경우에서, $(\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.75})_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 및 $(\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 조성 둘다 LSM 및 LSCF보다 더 낮은 ASR을 나타내는 것을 입증하는 실험을 실시했다. 도 4는 3YSZ 전해질을 사용하여 대칭 버튼 전지 시험을 통해 각종 캐소드에서 얻어진 온도에 대한 캐소드 분극 저항, R_p 의 플롯이다. 도 4에서, 니켈레이트 A, B 및 C는 각각 $(\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.75})_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $(\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 및 $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 이다. 결과에 따르면 니켈레이트 A, B, 및 C는 캐소드 R_p 가 12% O_2 에서 6.4 bar 가압 분위기 하에 850°C에서 $< 0.014 \text{ ohm-cm}^2$, 또는 750°C에서 $\leq 0.03 \text{ ohm-cm}^2$ 이다. 이러한 값들은 LSM-계 복합 캐소드 R_p 의 단지 약 1/3이다. 낮은 활성화 에너지는 니켈레이트 캐소드의 분극이 온도에 덜 의존적하도록 한다. 장기 내구성 시험 후, TEM에 의한 시험후 분석에서, 니켈레이트 캐소드 미세구조는 개선된 상 안정성을 나타내었다. 도 3 및 4에서 알 수 있는 바와 같이, 캐소드 분극 및 상 안정성은 A-부위에서 Pr 비가 증가함에 따라 감소한다.

[0047] 장기 작동 동안 잠재적인 보다 낮은 분극 및 상 안정성 증가를 평가하기 위해, A-부위 및 B-부위 도핑 둘다를 갖는 새로운 산화물 재료가 $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 상을 안정화시키기 위해 조사되었다. 실시예는 A-부위 도펀트를 위한 Nd 및 B-부위 도펀트를 위한 각종 전이 금속(Cu, Co, Mn, Zn, Cr, 등)을 둘다 사용했다. Cu를 이용한 B-부위 공동 도핑이 니켈레이트 장기 상 안정성의 개선에 있어 최상의 결과를 나타내었다. B-부위에서 다른 전이 금속으로 도핑된 니켈레이트는 추가 조사 및 개질로 완전한 상 안정성을 달성할 수 있는 것으로 여겨진다. 도 5는 어닐링 전과 후에 A-부위를 위한 Nd 및 B-부위를 위한 Cu 둘다를 갖는 니켈레이트 재료의 XRD 패턴을 도시한다. 특히, 도 5는 790°C 및 870°C 둘다에서 500 시간 동안 3% 습한(wet) 공기 하에 어닐링하기 전과 후에 $(\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_2(\text{Ni}_{0.95}\text{Cu}_{0.05})\text{O}_{4+\delta}$, 및 $(\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_2(\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1})\text{O}_{4+\delta}$ 의 XRD 패턴을 도시한다. 도시된 바와 같이, 5 몰% 및 10 몰% Cu-도핑된 니켈레이트, $(\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_2(\text{Ni}_{0.95}\text{Cu}_{0.05})\text{O}_{4+\delta}$, 및 $(\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_2(\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1})\text{O}_{4+\delta}$ 는 790°C 및 870°C에서 500 시간 동안 3% 습한 공기 하에 어닐링한 후에 개선된 상 안정성을 나타내었다. 전기화학 시험에 따르면 B 부위에 5% 및 10% Cu 도핑이 또한 전극 분극 감소에 유리한 것으로 나타났다. 이러한 결과에 기초하여, Nd의 A 부위 도핑 및 Cu의 B 부위 도핑을 갖는 $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 산화물은 연료 전지 시스템에 대한 장기 작동 동안 고성능 및 상 안정성을 가진 유망한 전극일 수 있다. 일반적으로, 도 5에 도시된 결과에 기초했을 때, 본 개시내용의 실시예는 개선된 상 안정성 및/또는 감소된 분극을 갖는 재료를 포함한 개선된 캐소드 재료를 제공할 수 있는 것으로 여겨진다.

[0048] 도 6a는 B-부위에 0 및 5% Cu 도핑을 갖는 $(\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 의 전류 밀도 대 전압의 플롯(I-V 곡선)이다. 도 6b는 B-부위에 5% 및 10% Cu 도핑을 갖는 $(\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 의 AC 임피던스 곡선의 플롯이다. 이들 도면은 도핑된 세리아 층을 전해질 상의 캐소드 배리어로서 및 $(\text{LaSr})\text{CoO}_{3-\delta}$ 층을 Pr-니켈레이트 캐소드 층 상의 캐소드 집전체로서, 즉, 애노드 집전체/애노드/전해질/도핑된 세리아 배리어 층/Pr-니켈레이트 캐소드/ $(\text{LaSr})\text{CoO}_{3-\delta}$ CCC 층의 전지 구조를 이용하는 연료 전지에 대한 I-V 및 전기화학 시험 결과를 도시한다. 도 6a 및 6b에 도시된 결과에서 나타난 바와 같이, 예시적인 Pr-니켈레이트 산화물의 B-부위 상의 도핑은 상 안정성을 제공할 수 있을 뿐만 아니라 적어도 어느 정도 성능 향상을 제공할 수 있다.

[0049] 도 7은 하기의 상이한 예시적인 캐소드를 갖는 캐소드 비대칭 버튼 전지(애노드 측은 동일한 재료를 가짐)의 단기 내구성 시험의 결과를 도시한 플롯이다: 1) $(\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ("PNN5050"), 2) $(\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.75})_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ("PNN2575"), 3) $(\text{Pr}_{0.475}\text{Nd}_{0.525})_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ ("PN4N3"), 및 4) $(\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_2(\text{Ni}_{0.95}\text{Cu}_{0.05})\text{O}_{4+\delta}$ ("PNNCu5"). 이들 버튼 전지는 도핑된 세리아 층을 캐소드 배리어로서 및 $\text{LaNiFeO}_{3-\delta}$ (LNF) 층을 니켈레이트 캐소드용 캐소드 집전체로서 포함했다. 플롯에 도시된 바와 같이, 전지 열화율이 $\sim 0.25 \text{ ohm-cm}^2/1000$ 시간(PNN5050 니켈레이트 캐소드의 경우)에서 $0.079 \text{ ohm-cm}^2/1000$ 시간(PNNCu5 니켈레이트 캐소드의 경우)까지 감소된 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 PNNCu5 니켈레이트 캐소드의 경우 열화 감소를 보여준다.

[0050] 본 개시내용의 양태들에 대한 추가 검토

[0051] 페로브스카이트, ABO_3 타입 구조의 산화물, LSM-계 재료가 약 850°C를 넘는 고온에서 작동되는 SOFC와 같은 전기화학 전지용 캐소드로서 사용될 수 있다. SOFC에서, 캐소드 저항은 성능 및 장기 내구성을 제약할 수 있다. 또한, 이러한 고온에서의 작동은 고비용 인터커넥트, 플랜트의 밸런스, SOFC 구성요소의 기계적 및 화학적 거동

과 같은 다수의 문제를 야기하기 때문에, 다양한 캐소드 재료가 고 성능, 장기 내구성 및 낮은 작업 온도의 관점에서 연구되었다.

[0052] 이를 위해, 루틀스텐-포퍼, 또는 K_2NiF_4 -타입 구조를 갖는 니켈레이트 화합물, $Ln_2NiO_{4+\delta}$ ($Ln = La, Nd, Pr, Sm$, 등)이 이들의 높은 혼합 이온 및 전자 전도(MIEC) 특성으로 인해 이러한 캐소드로서 관심을 받아왔다. 일부 경우에, $Ln_2NiO_{4+\delta}$ 캐소드는 향상된 캐소드 성능 및 확산을 나타낼 수 있다. $Ln_2NiO_{4+\delta}$ 캐소드는 기존 페로브스카이트 재료와 경쟁력있는 500~800℃의 온도에서 산화물 이온 확산을 나타낼 수 있다. 앞서 기재한 바와 같이, 니켈레이트들 중에서, $Pr_2NiO_{4+\delta}$ 이 일부 실시예에서 가장 낮은 분극 저항을 나타낼 수 있다.

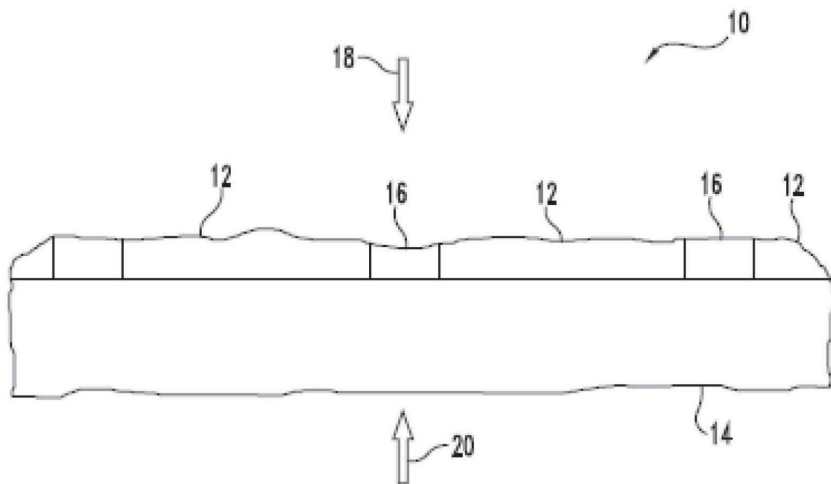
[0053] 그러나, $Pr_2NiO_{4+\delta}$ 재료의 상 안정성 및 열화는 SOFC 캐소드 적용을 위한 이슈일 수 있다. 일부 경우에, 산화 및 환원 분위기에서, $Pr_2NiO_{4+\delta}$ 는 모든 조건에서 상 불안정성을 나타낼 수 있다. $Pr_2NiO_{4+\delta}$ 캐소드를 갖는 연료 전지의 고성능 열화율은 비록 이것이 LSM 및 다른 캐소드 후보물질보다 더 낮은 초기 분극 저항을 가지더라도 캐소드의 상 불안정성 또는 분해에 의해 영향을 받을 수 있다. 본원에 기재된 바와 같이, 고성능을 갖는 상 안정성 $Pr_2NiO_{4+\delta}$ 캐소드가 A-부위 및 B-부위 도핑 둘다를 통해 달성될 수 있다.

[0054] 본 개시내용의 실시예들은 A-부위의 비교적 많은 부분이 Pr에 의해 점유되지만 B-부위 도펀트가 첨가됨으로써 그렇지 않은 경우에 달성되는 것보다 심지어 더 많은 Pr 함량에 대해 상 안정성을 개선하는 $n=1$ R-P에 대한 $Pr_2NiO_{4+\delta}$ 캐소드 조성 범위를 포함한다. 일부 예에서는 보다 높은 Pr을 사용하여 보다 낮은 ASR이 달성될 수 있고, 여기서 R-P는 B-부위 도핑을 통해 안정화되는 것으로 여겨진다. 일부 실시예들에 대한 실험 결과는 Cu를 이용한 5-10% B-부위 도핑이 1:1의 Pr:Nd 비를 안정화시키는데 있어 성공적이었음을 보여주었지만, Co, Zn, Mn, Fe 및 Cr을 포함한 일부 도핑 원소들이 또한 조사되었고 적합할 수 있다.

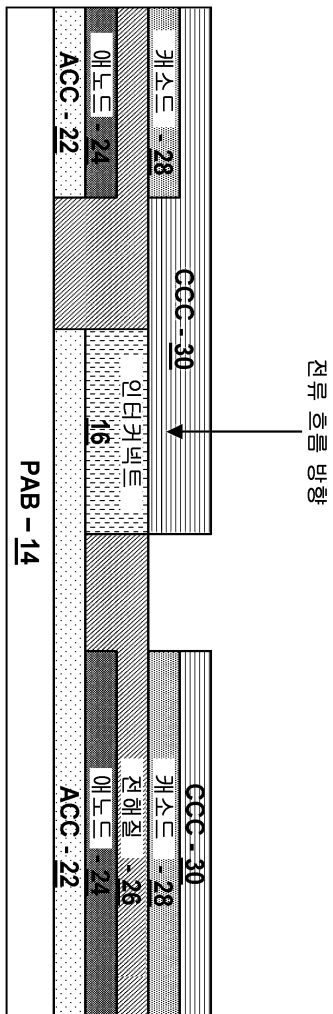
[0055] 본 발명의 다양한 실시양태들이 기재되었다. 이들 및 다른 실시양태들은 하기 청구범위의 범위 내에 속한다.

도면

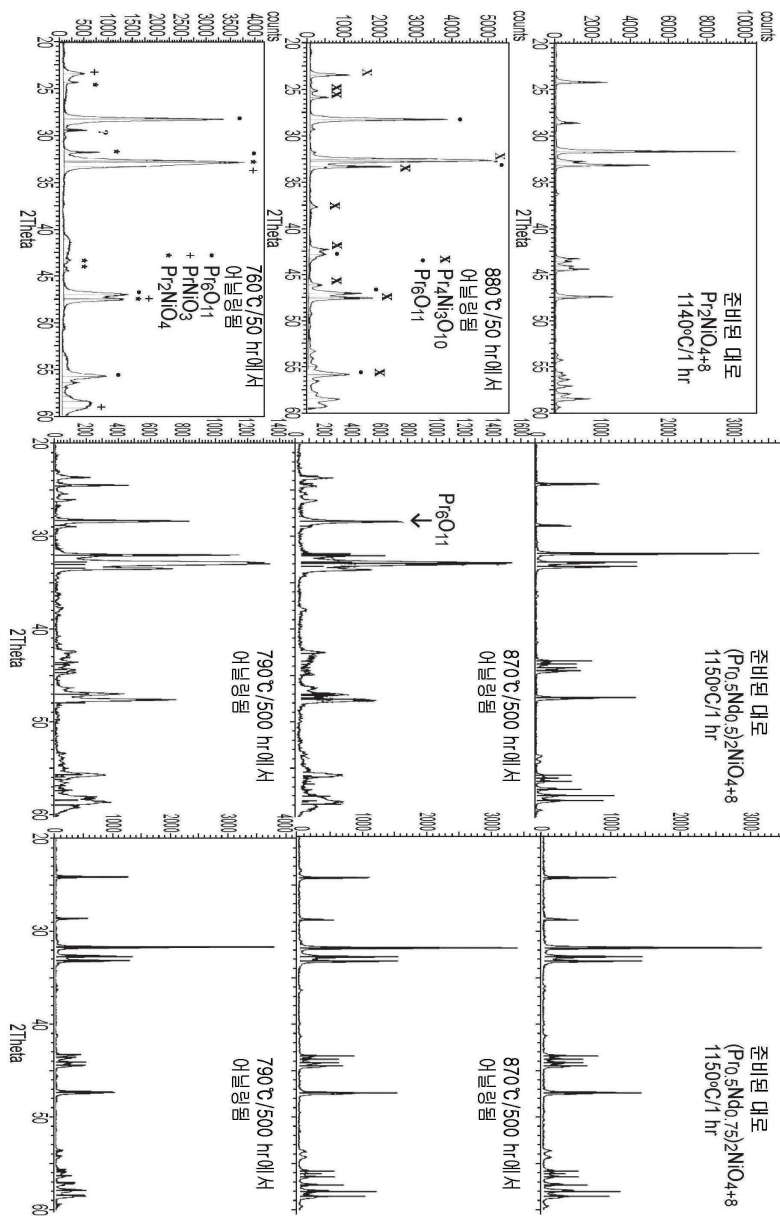
도면1



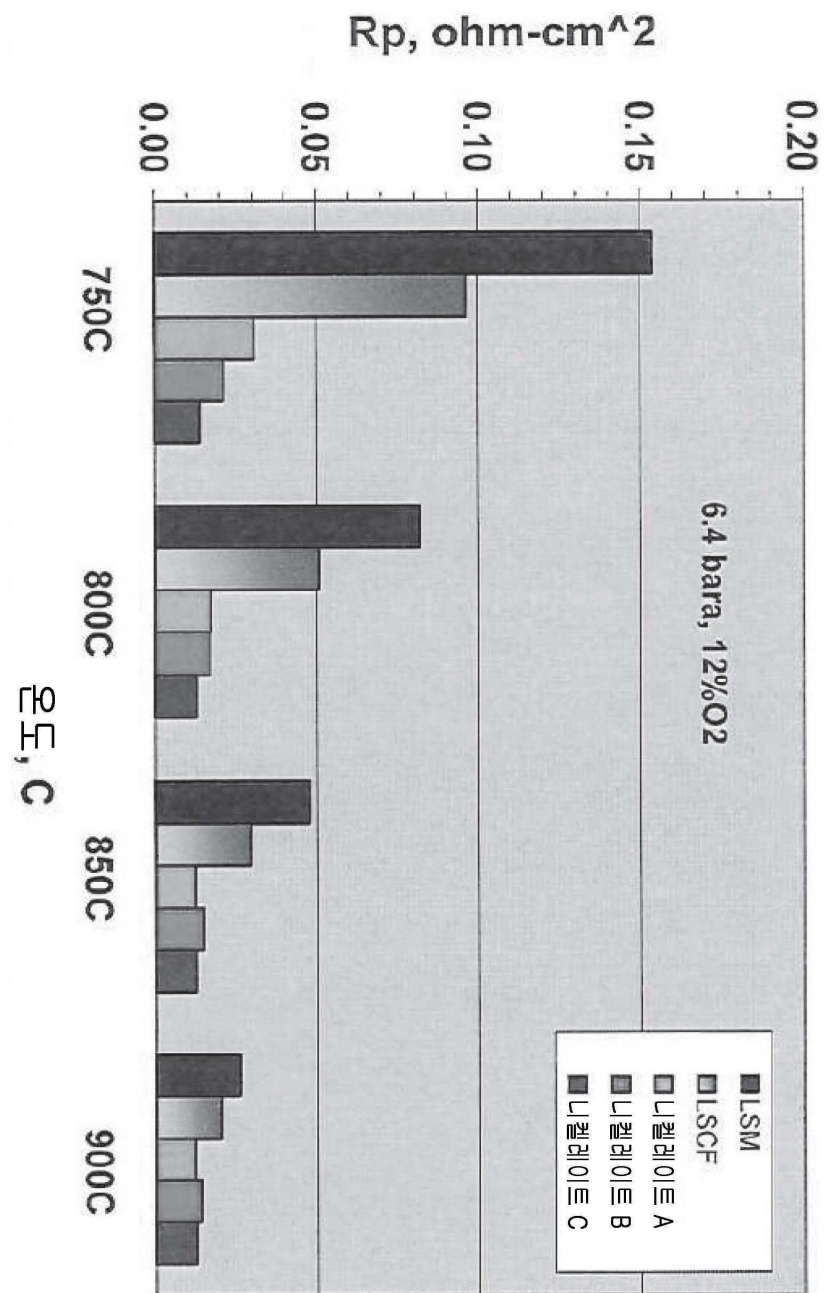
도면2



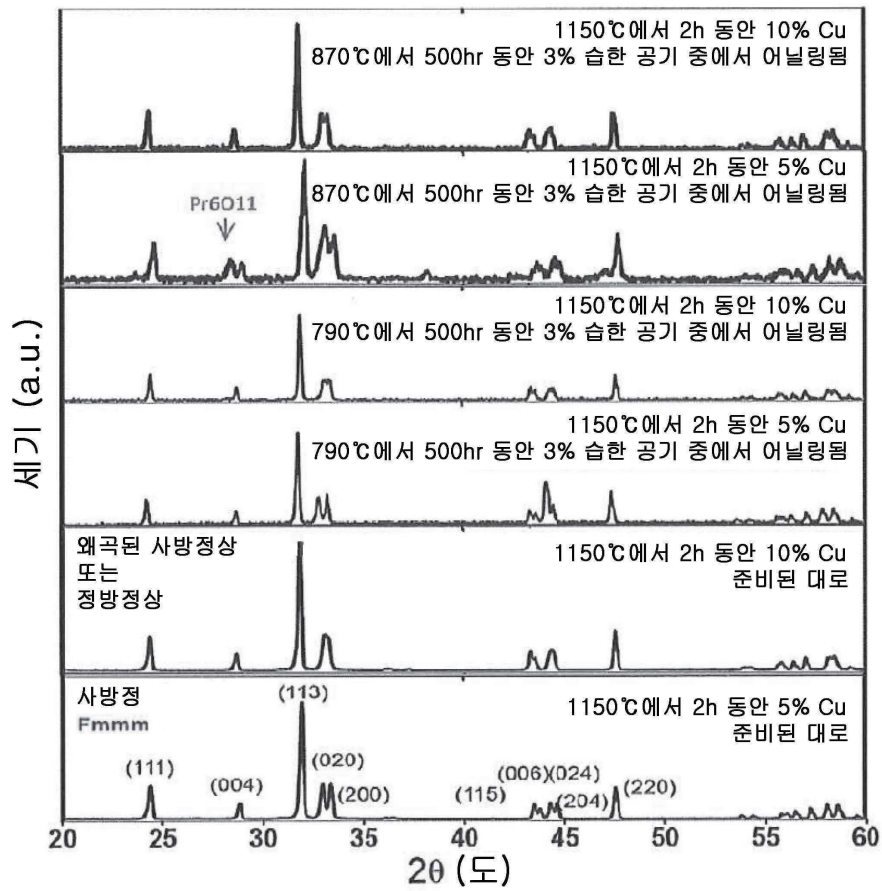
도면3



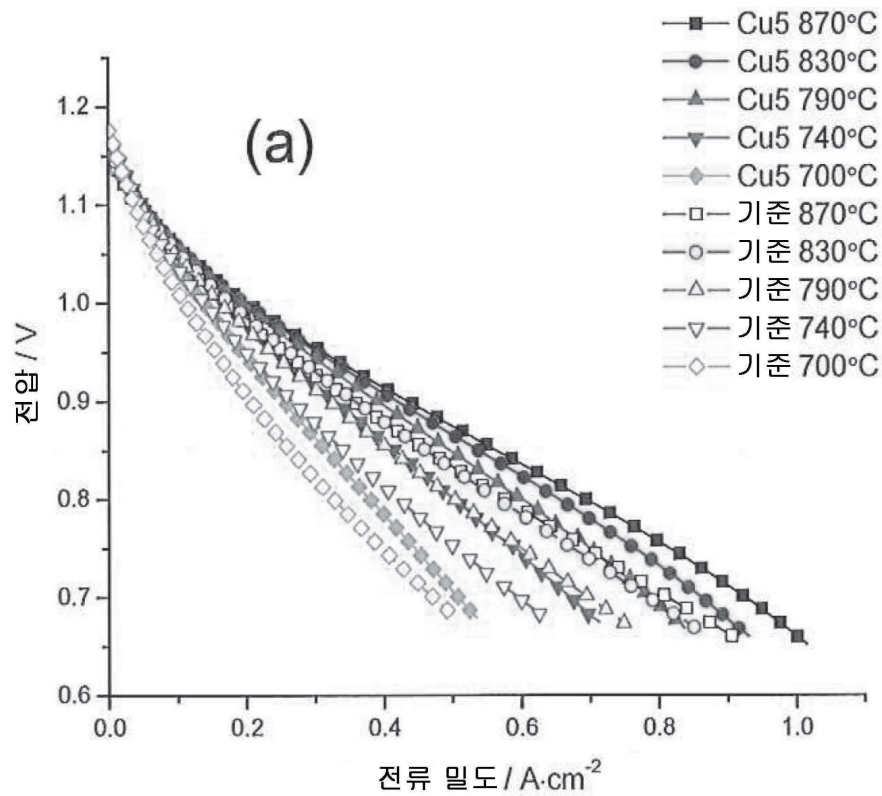
도면4



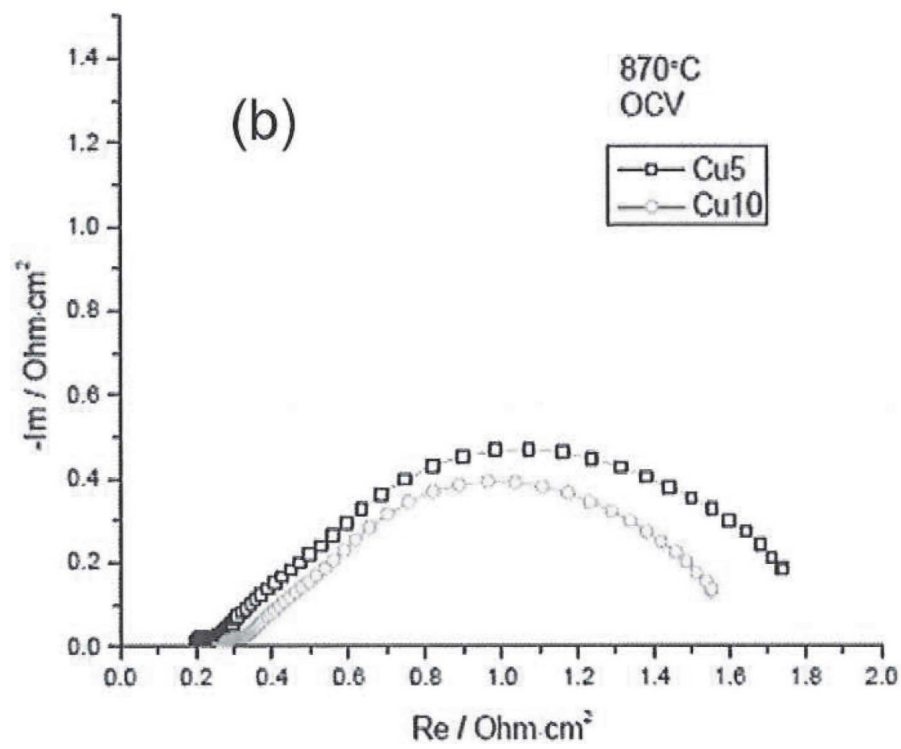
도면5



도면6a



도면6b



도면7

