

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2020-0062747
(43) 공개일자 2020년06월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/1253 (2016.01) *H01M 8/124* (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 8/1253 (2013.01)
H01M 2008/1293 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0148505
(22) 출원일자 2018년11월27일
심사청구일자 2018년11월27일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이종현
세종특별자치시 장군면 전원마을2길 64
유병욱
대전광역시 유성구 유성대로736번길 62, 408호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질 및 이의 제조방법**(57) 요약**

본 발명은 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 800℃ 이상의 고온에서도 높은 이온전도도를 나타내면서 안정성을 유지할 수 있는 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

H01M 2300/0077 (2013.01)

(72) 발명자

권숙철

대전광역시 유성구 대학로76번길 77-7, 303호

조수행

대전광역시 중구 서문로 96 센트럴파크2단지아파트
203동 1102호

네르시시얀 하이크

대전광역시 유성구 온천북로33번길 22-8 (봉명동)
그랜드빌 101호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10063427

부처명 한국산업기술평가관리원

연구관리전문기관 충남대학교산학협력단

연구사업명 산업소재핵심기술개발사업

연구과제명 제조원가 절감을 위한 희소금속 생산용 친환경 고체 산화물 멤브레인(SOM) 제련기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 충남대학교

연구기간 2016.07.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

지르코니아를 함유하는 산소 이온전도성 고체 전해질 본체 및 보호층을 포함하며, 상기 보호층은 칼슘과 지르코늄의 산화물을 포함하는 것인 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 보호층은 상기 지르코니아를 함유하는 산소 이온전도성 고체 전해질 본체의 외표면으로부터 전환되는 것인 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 보호층에 함유된 지르코늄은 상기 지르코니아를 함유하는 산소 이온전도성 고체 전해질 본체로부터 유래되는 것인 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 보호층에 함유된 칼슘은 산화 칼슘을 포함하는 칼슘 화합물에서 유래되는 것인 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 칼슘 화합물은 산화 칼슘 1 내지 30 중량%를 포함하는 것인 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 보호층은 지르콘산칼슘(CaZrO_3)을 포함하는 것인 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 보호층은 평균 두께 $100\mu\text{m}$ 이상인 것인 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 지르코니아는 안정화제에 의해 정방정상 구조를 가지는 것인 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 안정화제는 산화마그네슘(MgO), 산화이트륨(Y_2O_3) 및 산화세륨(CeO_2) 으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질.

청구항 10

지르코니아를 함유하는 산소 이온전도성 고체 전해질 본체를 칼슘 화합물 존재하에 열처리하는 단계를 포함하는 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 열처리는 입자상의 칼슘 화합물이 상기 지르코니아를 함유하는 산소 이온전도성 고체 전해질 본체에 접촉하여 수행되는 것인 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 칼슘 화합물은 산화 칼슘 1 내지 30 중량%를 포함하는 것인 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질의 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 열처리는 다공성 탄소의 존재하에 수행되는 것인 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질의 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 열처리는 1000℃ 내지 1500℃에서 수행되는 것인 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질의 제조방법.

청구항 15

제 1항 내지 제 9항에서 선택되는 어느 한 항의 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질을 포함하는 고체 산화물 연료전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 연료전지의 유형 중 한가지로, 고체산화물 연료전지 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 550~1000℃의 고온에서 전기화학 반응을 통하여, 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환시키는 장치이다. 고체산화물 연료전지는 고온에서 작동하기 때문에 귀금속 촉매가 필요하지 않고, 다양한 연료 이용이 가능하며, 고온의 가스배출을 통한 폐열을 회수 및 재활용한 열 복합 발전이 가능하다. 또한, 고체산화물 연료전지는 NO_x, SO_x 또는 CO₂와 같은 공해물질 배출이 거의 없어 환경 친화적인 차세대 전력 공급 장치로서 주목 받고 있다.

[0003] 고체산화물 연료전지의 구성 요소 중에서 고체 전해질은 산소 이온전도성 고체 산화물 연료전지의 출력과 사용 온도를 좌우하는 가장 중요한 핵심 소재이다. 그동안 고체산화물 연료전지의 상용화를 위해 연구가 이루어져 왔으나, 800℃ 이상의 고온 작동으로 인한 재료의 균열 및 구성 소재간의 계면반응 등의 재료열화로 인하여 장시간 사용에 어려운 점이 많다.

[0004] 최근 연구는 고체산화물 연료전지의 작동 온도를 800℃ 이하로 낮추어 재료의 열화를 막고, 궁극적으로 장기 구동에 대한 안정성을 확보하면서 저가의 전해질, 즉 고체 금속산화물을 안정적으로 사용하여 상용화에 다가설 수 있는 경제성을 확보하는데 주력하고 있다. 하지만, 온도가 800℃ 이하로 낮아지면 이온전도도가 감소되어, 결국

전지의 출력이 상당히 낮아지는 문제점이 있다.

[0005] 따라서, 800℃ 이상의 고온에서 장시간 사용이 가능하면서도, 높은 이온전도도를 나타내는 산소 이온전도성 고체 전해질 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제10-0966098호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 800℃ 이상의 고온에서 장시간 동안 안정적으로 사용이 가능하면서도, 높은 이온전도도를 나타내는 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질 및 이의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 지르코니아를 함유하는 산소 이온전도성 고체 전해질 본체 및 보호층을 포함하며, 상기 보호층은 칼슘과 지르코늄의 산화물을 포함하는 것인 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질을 제공한다.

[0009] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 상기 보호층은 상기 지르코니아를 함유하는 산소 이온전도성 고체 전해질 본체의 외표면으로부터 전환되는 것일 수 있다.

[0010] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 상기 보호층에 함유된 지르코늄은 상기 지르코니아를 함유하는 산소 이온전도성 고체 전해질 본체로부터 유래되고, 상기 보호층에 함유된 칼슘은 산화 칼슘을 포함하는 칼슘 화합물에서 유래되는 것일 수 있다.

[0011] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 상기 칼슘 화합물은 산화 칼슘 1 내지 30 중량%를 포함할 수 있다.

[0012] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 상기 보호층은 지르콘산칼슘(CaZrO_3)을 포함할 수 있으며, 평균 두께 100 μm 이상을 가질 수 있다.

[0013] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 상기 지르코니아는 안정화제에 의해 정방정상 구조를 가질 수 있으며, 상기 안정화제는 산화마그네슘(MgO), 산화이트륨(Y_2O_3) 및 산화세륨(CeO_2) 등의 금속산화물 중 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0014] 본 발명은 또한 지르코니아를 함유하는 산소 이온전도성 고체 전해질 본체를 칼슘 화합물 존재 하에 열처리하는 단계를 포함하는 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질의 제조방법을 제공한다.

[0015] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 상기 열처리는 입자상의 칼슘 화합물이 상기 지르코니아를 함유하는 산소 이온전도성 고체 전해질 본체에 접촉하여 수행할 수 있다.

[0016] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 상기 칼슘 화합물은 산화 칼슘 1 내지 30 중량%를 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, 상기 열처리는 다공성 탄소의 존재 하에 수행될 수 있으며, 열처리 온도 1000℃ 내지 1500℃에서 수행할 수 있다.

[0018] 본 발명은 또한 상기 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질을 포함하는 고체산화물 연료전지를 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 일 예에 따른 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질은 800℃ 이상의 고온에서도 높은 안정성을 나타내며, 동시에, 높은 이온전도도를 나타내는 장점이 있다.

[0020] 본 발명에서 명시적으로 언급되지 않은 효과라 하더라도, 본 발명의 기술적 특징에 의해 기대되는 명세서에서

기재된 효과 및 그 내재적인 효과는 본 발명의 명세서에 기재된 것과 같이 취급된다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질의 단면을 주사전자현미경으로 촬영하고 이를 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 2에 의해 제조된 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질의 단면을 주사전자현미경으로 촬영하고 이를 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명의 비교예에 의해 제조된 산소 이온전도성 고체 전해질의 단면을 주사전자현미경으로 촬영하고 이를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하 본 발명에 따른 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질에 대해 상세히 설명한다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0023] 본 발명은 지르코니아를 함유하는 산소 이온전도성 고체 전해질 본체 및 보호층을 포함하며, 상기 보호층은 칼슘과 지르코늄의 산화물을 포함하는 것인 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질에 관한 것이다.
- [0024] 상기 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질은 일반 산소 이온전도성 고체 전해질보다 높은 용점을 갖고 있으며, 뛰어난 열적 및 화학적 안정성을 나타낸다. 따라서, 본 발명에 의한 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질은 800℃ 이상의 고온에서 장시간 동안 안정적으로 사용이 가능하면서도, 높은 이온전도도를 나타낼 수 있는 장점이 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 의한 보호층은 상기 지르코니아를 함유하는 산소 이온전도성 고체 전해질 본체의 외표면으로부터 전환되는 것일 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 의한 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질은, 지르코니아를 함유하는 산소 이온전도성 고체 전해질 본체 및 그 외표면으로부터 전환되는 보호층을 포함함으로써, 고온에서도 장시간 동안 안정적으로 사용이 가능한 장점이 있다. 더 나아가, 상술한 보호층은 칼슘과 지르코늄의 산화물을 포함함으로써, 이온전도도를 높일 수 있을 뿐만 아니라, 고온에서도 높은 이온전도도를 안정적으로 유지할 수 있는 장점이 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 의한 보호층에 함유된 지르코늄은 상기 지르코니아를 함유하는 산소 이온전도성 고체 전해질 본체로부터 유래되는 것일 수 있다. 구체적으로, 산소 이온전도성 고체 전해질 본체에 포함되는 지르코니아가 직접 보호층으로 전환되는 것으로, 외부로부터 도입되는 지르코니아에 의해 형성되는 보호층 구조보다 800℃ 이상의 고온에서 훨씬 안정적이면서도, 높은 이온전도도를 나타낼 수 있는 장점이 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 의한 보호층에 함유된 칼슘은 산화 칼슘을 포함하는 칼슘 화합물에서 유래되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 칼슘 화합물은 1 내지 30 중량%, 총계는 5 내지 30 중량%의 산화 칼슘을 포함할 수 있으나, 이에 제한하지는 않는다. 이러한 범위에서 높은 이온전도도를 나타내면서도 안정한 구조의 보호층을 형성할 수 있다. 또한, 상기 칼슘 화합물은 70 내지 99 중량%, 총계는 70 내지 95 중량%의 염화 칼슘 및 플루오린화 칼슘을 포함할 수 있으나, 이에 제한하지는 않는다. 상기 칼슘 화합물에 염화 칼슘 및 플루오린화 칼슘을 포함함으로써, 충분한 칼슘원을 제공할 수 있으며, 더 나아가 칼슘 및 지르코늄의 산화물을 포함하는 보호층의 형성에 더욱 유리하다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 의한 보호층은 지르콘산칼슘(CaZrO_3)을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 지르콘산칼슘(CaZrO_3)을 포함하는 보호층은 상기 산소 이온전도성 고체 전해질 본체에 포함되는 지르코니아와 상기 칼슘 화합물 중의 산화 칼슘이 반응하여 형성되는 것일 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 산소 이온전도성 고체 전해질 본체는 상온에서 정방정(tetragonal crystal)의 결정구조를 갖는 상태(t-ZrO_2)로 존재할 수 있는데, 상기 칼슘 화합물과 반응하여 단사정(monoclinic crystal) 결정구조를 갖는 상태(m-ZrO_2)를 거쳐, 최종적으로 CaZrO_3 을 생성할 수 있다. 이는 단사정 결정구조(m-ZrO_2)를 갖는 산소 이온전도성 고체 전해질 본체에 포함되는 지르코니아와 상기 칼슘 화합물 중의 산화 칼슘의 화학반응에 의해 생성되는 것일 수 있다. 따라서, 상기 지르코니아를 함유하는 산소 이온전도성 고체 전해질 본체의 외표면이 상기 산화 칼슘과 반응하여 CaZrO_3 을 포함하는 보호

층으로 전환되면서, 보호층을 구비하지 않는 산소 이온전도성 고체 전해질보다 높은 융점을 갖게 될 뿐만 아니라, 뛰어난 열적 및 화학적 안정성을 나타낼 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 보호층에 포함되는 지르콘산칼슘은 입자크기 (그레인 크기) 범위 10 내지 100 μm , 종계는 10 내지 80 μm , 더욱 종계는 종계는 10 내지 50 μm 를 가질 수 있으나, 이에 제한하지는 않는다. 상기 범위에서 더욱 균일한 두께의 보호층이 형성될 뿐만 아니라, 이에 따라 보다 더 우수한 열적 및 화학적 안정성을 나타낼 수 있다.

[0028] 또한, 본 발명의 상기 보호층의 평균 두께는 100 μm 이상 800 μm 이하이면 특별히 제한하는 것은 아니지만, 종계는 100 μm 이상 400 μm 이하, 더욱 종계는 100 μm 이상 250 μm 이하로 조절하는 것이 고온 안정성 및 이온전도도 면에서 더욱 유리하다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에 의한 지르코니아는 안정화제에 의해 정방정상 구조를 가질 수 있다. 구체적으로, 지르코니아는 상온 및 상압의 조건에서 단사정 (monoclinic crystal)의 결정구조를 가지고, 1150 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도에서는 정방정 (tetragonal crystal), 2370 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도에서는 입방정 (cubic crystal)의 구조를 갖는 등 상전이를 거친다. 그러나, 순수한 지르코니아는 이와 같은 상전이 시에 부피 변화를 일으키기 때문에, 재료로서 사용되기 어려운 문제가 있다. 따라서, 본 발명에서는 순수한 지르코니아에 안정화제로서 금속산화물을 사용하여, 상온에서도 정방정 또는 입방정 구조를 유지하도록 안정화시킨 지르코니아를 함유하는 산소 이온전도성 고체 전해질 본체를 사용하였다. 상기 안정화제는 산화마그네슘(MgO), 산화이트륨(Y_2O_3) 및 산화세륨(CeO_2) 등의 금속산화물 중 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한하지는 않는다. 구체적으로, 상기 안정화된 지르코니아는 안정화제 5 내지 20 중량%, 및 지르코니아 80 내지 95 중량%를 포함할 수 있으나, 이에 제한하지는 않는다. 더욱 구체적으로, 산소 이온전도성 고체 전해질을 통한 산소 이온의 이동은 산소 공공 (Oxygen vacancy)에 의해 이루어 지는데, 상기 안정화제에 의해 안정화된 지르코니아는 등축정계 형석형 구조 (Cubic fluorite structure)를 나타내므로, 상기 구조의 격자 결함을 통해 산소이온을 활발히 이동할 수 있다. 따라서, 상기 안정화제에 의해 안정화된 지르코니아를 함유하는 산소 이온전도성 고체 전해질 본체의 외표면을 보호층으로 전환하는 경우, 높은 산소이온 전도도를 나타내는 동시에, 상기 보호층에 의해 고온에서도 더욱 안정적으로 사용할 수 있는 장점이 있다. 특히 상기 안정화제 중 산화이트륨에 의해 안정화된 지르코니아를 함유하는 산소 이온전도성 고체 전해질 본체를 사용하는 경우, 더욱 충분한 산소 공공 (Oxygen vacancy)을 제공할 수 있으므로 높은 이온전도도를 나타낼 수 있을 뿐만 아니라, 산화이트륨 자체가 우수한 고온 안정성을 가지고 있으므로, 상기 본체 외표면을 보호층으로 전환하게 되면 다른 안정화제를 사용하는 경우보다 훨씬 우수한 산소 이온전도도 및 고온 안정성을 가져다 줄 수 있다.

[0030] 이하 본 발명에 따른 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질의 제조방법에 대해 상세히 설명한다.

[0031] 본 발명은 지르코니아를 함유하는 산소 이온전도성 고체 전해질 본체를 칼슘 화합물 존재 하에 열처리하는 단계를 포함하는 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질의 제조방법을 제공하고 있다.

[0032] 본 발명에 의한 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질의 제조방법으로 800 $^{\circ}\text{C}$ 이상 고온에서의 안정성을 향상시킬 수 있는 장점이 있으며, 높은 이온전도도를 나타낼 수 있는 장점이 있다.

[0033] 구체적으로, 본 발명에 의한 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질의 제조방법은 지르코니아를 함유하는 산소 이온전도성 고체 전해질 본체를 칼슘 화합물과 함께 열처리 함으로써, 상기 지르코니아를 함유하는 산소 이온전도성 고체 전해질 본체의 외표면이 상기 칼슘 화합물과 반응하여 보호층으로 전환되는 것으로, 고온 안정성을 현저히 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 높은 이온전도도를 나타낼 수 있으며, 안정적으로 장시간 동안 사용이 가능한 장점이 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 의한 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질의 제조방법에서 상기 열처리는 입자상의 칼슘 화합물이 상기 지르코니아를 함유하는 산소 이온전도성 고체 전해질 본체에 접촉하여 수행될 수 있다. 이는 상기 칼슘 화합물과 상기 지르코니아를 함유하는 산소 이온전도성 고체 전해질 본체의 접촉면적을 증가시켜 충분히 반응시키기 위한 것으로, 안정적인 보호층 형성에 더욱 유리하다. 구체적으로, 상기 칼슘 화합물은 입자크기 100 내지 1000 μm 범위를 가질 수 있으나, 이에 제한하지는 않는다. 더욱 구체적으로, 상기 칼슘 화합물은 1 내지 30 중량%, 종계는 5 내지 30 중량%의 산화 칼슘을 포함할 수 있으나, 이에 제한하지는 않는다. 상기 산화 칼슘은 상기 산소 이온전도성 고체 전해질 본체에 함유되는 지르코니아와 반응하여 본체 외표면을 칼슘과 지르코늄의 산화물을 포함하는 보호층으로 전환한다. 상기 산화 칼슘 중량% 범위에서 높은 이온전도도를 나타내면서도 안정한 구조의 보호층을 형성할 수 있다. 또한, 상기 칼슘 화합물은 70 내지 99 중량%, 종계는 70 내지 95 중량%의 염화 칼슘 및 플루오린화 칼슘을 포함할 수 있으나, 이에 제한하지는 않는다. 상기 칼슘 화합물에 염화 칼슘 및 플루오린화 칼슘을 포함함으로써, 충분한 칼슘원을 제공할 수 있으며, 더 나아가 칼슘 및 지

르코늄의 산화물을 포함하는 보호층의 형성에 더욱 유리하다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 의한 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질의 제조방법에서 상기 열처리하는 다공성 탄소의 존재 하에 수행할 수 있다. 상기 다공성 탄소는 활성탄을 포함하는 표면적이 넓은 흡착성이 강한 탄소 기반 물질이면 크게 제한하지는 않는다. 구체적으로, 상기 열처리 과정에서 다공성 탄소를 상기 지르코니아를 함유하는 산소 이온전도성 고체 전해질 본체 및 상기 칼슘 화합물이 들어있는 열처리용 도가니 주변에 추가함으로써, 공기중의 산소를 차단하여, 열처리 과정에서 공기중의 산소에 의한 상기 지르코니아를 함유하는 산소 이온전도성 고체 전해질 본체의 산화를 최대한 방지하고자 하는 것이다. 즉, 상기 칼슘 화합물에 포함되는 산화칼슘 속의 산소를 주 산소원으로 사용하여 지르코니아를 함유하는 산소 이온전도성 고체 전해질 본체의 외표면을 산화시켜 칼슘과 지르코늄의 산화물을 포함하는 보호층으로 전환하는 것으로, 더욱 안정적인 구조를 갖는 보호층을 형성할 수 있으므로, 더 나아가 고온 안정성도 더욱 향상되는 장점이 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시예에 의한 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질의 제조방법에서 상기 열처리하는 종계는 1000℃ 내지 1500℃, 더욱 종계는 1100℃ 내지 1300℃에서 열처리 하는 것이 보호층 형성에 더욱 유리하다. 또한, 상기 열처리 단계에서의 열처리 시간에 대해서는 특별히 제한하지는 않지만, 종계는 24시간 내지 168시간, 더욱 종계는 24시간 내지 72시간을 열처리 하는 것을 선호한다.

[0037] 본 발명의 일 실시예에 의한 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질의 제조방법에서, 상기 지르코니아는 안정화제에 의해 정방정상 구조를 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 지르코니아를 함유하는 산소 이온전도성 고체 전해질 본체 외표면에 보호층을 형성하기 전, 지르코니아를 우선 상기 안정화제에 의해 정방정상 구조를 갖도록 하여 상온에서 안정화 시킬 수 있다. 상기 안정화제는 산화마그네슘(MgO), 산화이트륨(Y_2O_3) 및 산화세륨(CeO_2) 등의 금속산화물 중 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한하지는 않는다. 더욱 구체적으로, 상기 안정화된 지르코니아는 안정화제 5 내지 20 중량%, 및 지르코니아 80 내지 95 중량%를 포함할 수 있으나, 이에 제한하지는 않는다. 상기 안정화제에 의해 안정화된 지르코니아를 함유하는 산소 이온전도성 고체 전해질 본체의 외표면을 보호층으로 전환하는 경우, 높은 산소이온 전도도를 나타내는 동시에, 상기 보호층에 의해 고온에서도 더욱 안정적으로 사용할 수 있는 장점이 있다. 특히 상기 안정화제 중 산화이트륨에 의해 안정화된 지르코니아를 함유하는 산소 이온전도성 고체 전해질 본체를 사용하는 경우, 더욱 충분한 산소 공공을 제공할 수 있으므로 높은 이온전도도를 나타낼 수 있을 뿐만 아니라, 산화이트륨 자체가 우수한 고온 안정성을 가지고 있으므로, 상기 본체 외표면을 보호층으로 전환하게 되면 다른 안정화제를 사용하는 경우보다 훨씬 우수한 산소 이온전도도 및 고온 안정성을 가져다 줄 수 있다.

[0038] 본 발명은 또한 고체산화물 연료전지를 제공하며, 본 발명에 의한 고체산화물 연료전지는 본 발명의 일 실시예에 의한 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질을 포함한다.

[0039] 본 발명에 의한 고체산화물 연료전지는 800℃ 이상의 고온에서도 안정적인 출력을 나타내어 더욱 우수한 수명특성을 갖는 장점이 있다.

[0040] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명하나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

[0041] 탄소도가니에 가로 3mm, 세로 15mm 및 두께 2mm의 플레이트형을 가지는 산화이트륨에 의해 안정화된 지르코니아(Nikkato Corporation, Japan)를 넣고, 상기 탄소도가니에 산화칼슘 2g, 염화칼슘 15g 및 플루오린화칼슘 10g을 혼합한 칼슘 화합물을 장입하였다. 다음, 상기 탄소도가니를 다시 알루미늄 도가니에 넣고, 상기 알루미늄 도가니의 빈공간에 활성탄을 가득 채워주었다. 다음, 1000℃에서 24시간동안 열처리를 진행하여 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질을 제조하였다.

[0042] 상기 제조된 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질의 단면을 관찰한 주사전자현미경 사진을 하기 도 1에 도시하였다.

[0043] 또한 제조된 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질 시편의 1000℃에서의 이온전도도 결과를 표 1에 기재하였다. 구체적으로, 직류 4단자법을 이용하였고, 전류 인가에 따른 전압을 측정하고 시편의 단면적과 길이를 적용하여 저항과 전도도를 계산하였다. 측정조건은 수소분위기 및 측정 온도 1000℃에서 측정하였다.

[0044] 또한, 고온 안정성 평가를 진행하기 위해, 제조된 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질 시편의 1000℃

에서의 이온전도도 결과 및 1000℃에서 30일 보관 후의 1000℃에서의 이온전도도 결과를 표 2에 기재하였다.

실시예 2

[0046] 실시예 1에서 1200℃에서 36시간동안 열처리를 진행한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0047] 상기 제조된 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질의 단면을 관찰한 주사전자현미경 사진을 하기 도 2에 도시하였다.

[0048] (비교예)

[0049] 실시예 1에서 산화 칼슘, 염화 칼슘 및 플루오린화 칼슘을 포함하지 않은 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0050] 상기 제조된 산소 이온전도성 고체 전해질의 단면을 관찰한 주사전자현미경 사진을 하기 도 3에 도시하였다.

[0051] 도 1 내지 3에서 볼 수 있듯이, 실시예 1 및 실시예 2 모두 산소 이온전도성 고체 전해질 본체 외표면이 보호층으로 전환된 것을 확인할 수 있으며, 실시예 2보다, 실시예 1의 산소 이온전도성 고체 전해질 표면에 더욱 두꺼운 보호층이 형성된 것을 확인할 수 있다. 반대로, 비교예인 경우, 산소 이온전도성 고체 전해질 표면에 보호층이 전혀 형성되지 않은 것을 확인할 수 있다.

표 1

1000℃에서의 이온전도도

	이온전도도 (S/cm)
실시예 1	0.13
실시예 2	0.14
비교예	0.12

[0054] 표1에서 볼 수 있듯이, 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질의 이온전도도가 보호층이 없는 산소 이온전도성 고체 전해질의 이온전도도보다 값이 더욱 높은 것을 알 수 있다. 이는, 본 발명에 따라 형성된 보호층에 의해, 산소 이온전도성 고체 전해질을 고온 열화로부터 보호해줄 뿐만 아니라, 이온전도도도 향상시키는 효과를 볼 수 있다는 것을 알 수 있다.

표 2

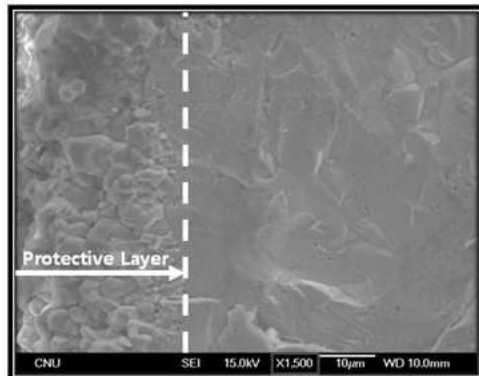
1000℃에서의 안정성

	1000℃에서의 이온전도도 (S/cm)	
	초기	1000℃에서 30일 보관 후
실시예 1	0.13	0.11
실시예 2	0.14	0.12
비교예	0.12	0.08

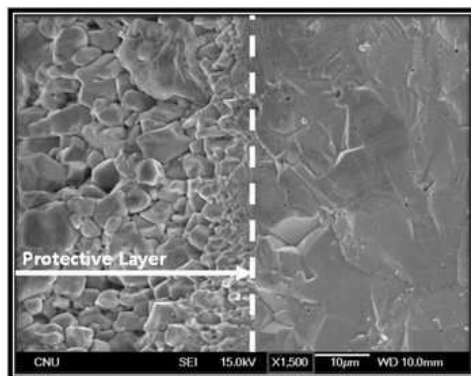
[0056] 표2에서 볼 수 있듯이, 보호층이 구비된 산소 이온전도성 고체 전해질의 이온전도도가 1000℃에서 30일 보관 후에도 초기값과 비슷한 이온전도도를 나타내는 것을 알 수 있다. 반대로, 보호층이 없는 산소 이온전도성 고체 전해질의 이온전도도는 1000℃에서 30일 보관 후, 이온전도도 값이 현저히 감소되는 것을 알 수 있다. 이는, 본 발명에 따라 형성된 보호층에 의해, 산소 이온전도성 고체 전해질을 고온 열화로부터 보호해줄 뿐만 아니라, 높은 이온전도도도 안정적으로 유지시키는 효과를 볼 수 있다는 것을 알 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

