



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년06월26일  
(11) 등록번호 10-0841458  
(24) 등록일자 2008년06월19일

(51) Int. Cl.

H01M 8/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0019267

(22) 출원일자 2007년02월26일

심사청구일자 2007년02월26일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020060059050 A

KR100269757 B1

US6803141 B2

US20060127726 A1

(73) 특허권자

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

이중훈

경기 과천시 별양동 6번지 주공5단지 501동 102호

조윤호

인천 강화군 강화읍 관청리 198-19번지

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

현종철

전체 청구항 수 : 총 8 항

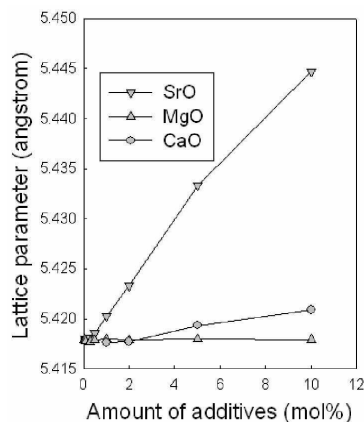
심사관 : 조준배

(54) 연료전지용 고체전해질 및 이의 제조방법

### (57) 요약

본 발명은 이산화규소( $\text{SiO}_2$ )를 포함하는 가돌리니아 첨가 세리아(Gadolinia Doped Ceria: GDC)에 산화마그네슘( $\text{MgO}$ ) 0.3 내지 20몰%가 함유된 가돌리니아 첨가 세리아(GDC)-산화마그네슘( $\text{MgO}$ ) 복합체를 함유하는 연료전지용 고체전해질을 개시한다. 본 발명에 따른  $\text{MgO}$  첨가법은  $\text{MgO}$ 가 이차상으로 존재하면서  $\text{SiO}_2$ 를 포함하는 입계 이차상을 제거하는 기구를 가짐으로써 연료전지용 고체전해질로 이용되는 때에 소량의 첨가로도 입계 전도가 개선되며, 기계적 강도의 증가, 음극과 전해질과의 열팽창계수 차이 감소 등의 효과를 얻을 수 있다.

대표도 - 도5



(72) 발명자

**조평석**

서울 동대문구 용두2동 751-19번지

**김도연**

서울 송파구 문정동 올림픽패밀리아파트 212동  
1004호

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

이산화규소( $\text{SiO}_2$ )를 포함하는 가돌리니아 첨가 세리아(Gadolinia Doped Ceria: GDC)에 산화마그네슘( $\text{MgO}$ ) 0.3 내지 20몰%가 함유된 가돌리니아 첨가 세리아(GDC)-산화마그네슘( $\text{MgO}$ ) 복합체를 함유하는 연료전지용 고체전해질.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 이산화규소가 GDC 대비 0.01 ~ 1 몰% 첨가되었을 경우 산화마그네슘( $\text{MgO}$ )의 함량은 이산화규소의 함량에 대하여 몰비로 2배 이상이고, 가돌리니아 첨가 세리아(GDC)에 대하여 20 몰% 이하인 것을 특징으로 하는 연료전지용 고체전해질.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 GDC-MgO 복합체의 열팽창계수는  $12.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  내지  $13.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 연료전지용 고체전해질.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 GDC-MgO 복합체의 굴곡강도는 150 MPa 내지 300 MPa인 것을 특징으로 하는 연료전지용 고체전해질.

### 청구항 5

이산화규소( $\text{SiO}_2$ )가 포함된 가돌리니아 첨가 세리아(Gadolinia Doped Ceria: GDC)를 제조하는 단계;

상기 이산화규소가 포함된 가돌리니아 첨가 세리아에 산화마그네슘( $\text{MgO}$ ) 0.3 내지 20몰%를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 및

상기 혼합물을 성형 및 소성하여 가돌리니아 첨가 세리아(GDC)-산화마그네슘( $\text{MgO}$ ) 복합체를 형성하는 단계;를 포함하는 이온 전도도를 개선하기 위한 연료전지용 고체전해질의 제조방법.

### 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 이산화규소가 GDC 대비 0.01 ~ 1 몰% 첨가되었을 경우 산화마그네슘( $\text{MgO}$ )의 함량은 이산화규소의 함량에 대하여 몰비로 2배 이상이고, 가돌리니아 첨가 세리아(GDC)에 대하여 20 몰% 이하인 것을 특징으로 하는 연료전지용 고체전해질의 제조방법.

### 청구항 7

제5항에 있어서,

상기 GDC-MgO 복합체의 열팽창계수는  $12.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  내지  $13.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 연료전지용 고체전해질의 제조방법.

### 청구항 8

제5항에 있어서,

상기 GDC-MgO 복합체의 굴곡강도는 150 MPa 내지 300 MPa인 것을 특징으로 하는 연료전지용 고체전해질의 제조방법.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

##### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <7> 본 발명은 연료전지용 고체전해질 및 이의 제조방법에 관한 것이고, 더욱 상세하게는 가돌리니아 첨가 세리아(GDC)에 산화마그네슘(MgO)을 첨가하여 저온에서도 입계 전도도가 증가하고 기계적 강도가 우수한 연료전지용 고체전해질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
- <8> 세계의 많은 국가, 기업들이 환경오염과 석유 에너지의 고갈에 대한 우려로 대체에너지 개발에 온 힘을 다하고 있다. 그 중 고체산화물 연료전지(SOFC: Solid Oxide Fuel Cell)는 60%의 높은 에너지 변환 효율과 수소, 메탄 등 여러 종류의 연료가스를 사용할 수 있는 장점이 있어 주목받고 있다. 고체산화물 연료전지는 수소, 탄화수소 등의 산화가 일어나는 음극, 산소가스가  $O^{2-}$  이온으로 환원되는 양극,  $O^{2-}$  이온이 전도되는 고체전해질로 이루어진다. 산화물 고체전해질은 안정화 지르코니아(Stabilized Zirconia)계, 세리아계 등이 있다.
- <9> SOFC의 가격 경쟁력을 높이기 위해서는 SOFC의 작동온도를 낮추는 것이 중요하다. 현재 가장 많이 사용되는 고체전해질은 YSZ(Yttria-Stabilized Zirconia)로 전해질 지지형의 구조를 채택할 경우 동작온도가 900℃에 달한다. Ni-YSZ 다공질 음극을 두껍게 제조한 후 표면에 10 μm 정도의 YSZ 전해질 막을 형성시킨 음극지지형을 도입할 경우 동작온도를 700℃까지 낮출 수 있다. 이때 사용되는 고체전해질을 가돌리니아 첨가 세리아(Gadolinia Doped Ceria, GDC)로 변경하면 동작온도를 500℃까지도 낮출 수 있다. 500℃ ~ 600℃에서 사용되는 싱글 챔버형 연료전지에도 GDC는 중요한 역할을 하고 있다.
- <10> 이렇게 작동온도를 낮추면서 높은 이온전도도와 높은 변환효율을 유지한다면 경제적인 가스밀봉재와 연결재 등을 사용할 수 있다. 500℃ 정도의 낮은 온도에서는 입계의 저항이 입내의 저항보다 100 ~ 1000배 정도 크기 때문에 입계의 전도도를 증가시키는 것이 중요하다. YSZ 및 GDC에 SiO<sub>2</sub>를 포함하는 불순물이 존재할 경우 입계의 저항이 약 50~100배로 증가하는 것으로 알려져 있는데, 이는 SiO<sub>2</sub>를 포함하는 불순물이 고저항의 입계상으로 존재되기 때문이다. 이들의 높은 저항은 GDC의 SOFC 동작온도를 높이고, 나아가 저온 및 중온에서 동작하는 SOFC의 에너지변환효율을 나쁘게 한다. SiO<sub>2</sub> 관련 불순물이 50~100 ppm 정도만 포함되어도 입계의 저항이 수십 배 증가되는데, 이 정도의 불순물은 세라믹 공정, 혼합, 소결, SOFC 동작중에 매우 쉽게 혼입될 수 있다. 특히 SiO<sub>2</sub>가 자연계에서 가장 쉽게 혼입될 수 있는 불순물임을 고려하면, SiO<sub>2</sub>의 혼입을 방지하는 것은 매우 어렵다. 이외에도 SiO<sub>2</sub>가 포함된 GDC를 고체전해질로 이용할 경우 캐소드의 특성을 저하시키는 문제가 보고되고 있다.
- <11> 400 내지 600℃의 저온에서는 GDC 전해질 내 입계저항이 입내보다 100 ~ 1000배 정도 높다. 입계에서의 입계저항을 높이는 이유는 진성효과(intrinsic effect)와 외성효과(extrinsic effect)가 있다. 진성효과는 입계에서의 공간전하층 생성에 의해 입계근저의 산소 공공농도 저하로 산소이온의 이온전도가 어려워지는 현상이다. 외성효과는 고저항의 입계상 존재로 입계에서의 이온전도가 어려워지는 현상을 말한다.
- <12> 입계상의 대표적인 물질은 SiO<sub>2</sub>가 있다. SiO<sub>2</sub>가 수백 ppm만 첨가되어도 GDC의 입계저항을 100배 정도까지 높인다고 알려져 있다. SiO<sub>2</sub>는 세라믹 공정 및 소결, SOFC의 운용중에 흡입되기 쉽고 SiO<sub>2</sub>가 포함되지 않은 GDC 분말은 고가이기 때문에 경제적인 SOFC의 설계를 위해 SiO<sub>2</sub>상을 제거해야 한다.
- <13> SiO<sub>2</sub>를 포함하는 고저항의 입계상을 제거하는 것은 고체산화물 연료전지(SOFC)의 효율적이고 안정적인 운용에 큰 영향을 미치므로 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. SiO<sub>2</sub>를 포함하는 연속적인 모양의 고저항 입계상이 입계에서의 이온전도를 방해하기 때문에 입계 저항을 줄이기 위한 방법으로 고저항의 입계상 모양을 불연속적으로 변환시키거나, 다른 물질과 화학반응하도록 하여 제거하는 방법 등이 있다.
- <14> YSZ에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 Si 상을 알루미늄과 반응시키는 방법, 입계 액상의 결정화에 의해 입계 액상을 디웨이팅하는 방법 등이 있고, 미국특허 제6,838,119호에는 GDC에 CaO를 첨가하거나 SrO를 첨가할 경우 입계의 이온전도가 향상된다고 보고되어 있다.

<15> 그러나 상기 방법에 의하더라도 입계의 이온전도도가 만족스럽지 못할 정도일뿐만 아니라 기계적 물성의 약화, 물에 약하다는 등의 문제점이 있다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<16> 상기 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 입계의 이온전도도가 우수하고, 기계적 물성 등이 개선된 연료전지용 고체전해질을 제공한다.

<17> 상기의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 입계의 이온전도도가 우수하고, 기계적 물성 등이 개선된 연료전지용 고체전해질의 제조방법을 제공한다.

### 발명의 구성 및 작용

<18> 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

<19> 이산화규소( $\text{SiO}_2$ )를 포함하는 가돌리니아 첨가 세리아(Gadolinia Doped Ceria: GDC)에 산화마그네슘( $\text{MgO}$ ) 0.3 내지 20몰%가 함유된 가돌리니아 첨가 세리아(GDC)-산화마그네슘( $\text{MgO}$ ) 복합체를 함유하는 연료전지용 고체전해질을 제공한다.

<20> 상기의 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

<21> 가돌리니아 첨가 세리아(Gadolinia Doped Ceria: GDC)에 이산화규소( $\text{SiO}_2$ )를 첨가하는 단계;

<22> 상기 이산화규소가 포함된 가돌리니아 첨가 세리아에 산화마그네슘( $\text{MgO}$ ) 0.3 내지 20몰%를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 및

<23> 상기 혼합물을 성형 및 소성하여 가돌리니아 첨가 세리아(GDC)-산화마그네슘( $\text{MgO}$ ) 복합체를 형성하는 단계;를 포함하는 이온 전도도를 개선하기 위한 연료전지용 고체전해질의 제조방법을 제공한다.

<24> 본 발명에서의  $\text{MgO}$  첨가법은  $\text{MgO}$ 가 이차상으로 존재하면서  $\text{SiO}_2$ 를 포함하는 입계이차상을 제거하는 기구를 가짐으로써 소량의 첨가로도 입계 이온전도도가 개선되고, 기계적 강도의 증가, 음극과 전해질과의 열팽창계수 차이가 감소된다.

<25> 이하 본 발명을 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

<26> 본 발명은 이산화규소를 포함하는 가돌리니아 첨가 세리아(Gadolinia Doped Ceria: GDC)에 산화마그네슘( $\text{MgO}$ ) 0.3 내지 20몰%가 함유된 가돌리니아 첨가 세리아(GDC)-산화마그네슘( $\text{MgO}$ ) 복합체를 함유하는 연료전지용 고체전해질을 제공한다.

<27> 본 발명은  $\text{MgO}$ 를 첨가하여  $\text{SiO}_2$ 가 포함된 GDC의 입계 저항을 줄이는 방법에 관한 것이다. 특히 종래의  $\text{CaO}$ 와  $\text{SrO}$ 를 첨가하는 경우 입계의 구조를 정합된(coherent) 각면(faceted) 구조로 변화되는 기구를 가지는 반면,  $\text{MgO}$ 를 첨가하는 경우  $\text{SiO}_2$ 를 제거하고, 고체전해질/음극의 열팽창계수 차이감소와 고체전해질의 기계적 강도를 증가시킨다.

<28> 가돌리니아 첨가 세리아에 첨가되는  $\text{MgO}$ 의 첨가함량은 0.3 몰% 내지 20 몰%인 것이 바람직하다.  $\text{MgO}$ 의 함량이 0.3 몰% 미만인 경우에는 입계의 저항이 매우 높아 입계의 전도도가 개선되지 못하므로 바람직하지 못하고,  $\text{MgO}$ 의 함량이 0.3 몰%보다 더 과량인 경우 대부분의  $\text{SiO}_2$ 가  $\text{MgO}$ 와 반응하여  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 의 형태로 제거되므로 이에 따라 입계의 저항이 매우 낮아져서 입계 전도도가 개선된다. 그러나,  $\text{MgO}$ 가 20 몰% 이상 첨가되는 경우에  $\text{MgO}$  이차상의 분율이 많아져서 입내의 전도도가 약간 저하되고, 입계의 전도도가 약간 감소되기 때문에 바람직하지 못하다.

<29> 이산화규소가 가돌리니아 첨가 세리아(GDC) 대비 0.01 ~ 1 몰% 첨가되었을 경우 산화마그네슘( $\text{MgO}$ )의 함량은 이산화규소의 함량에 대하여 몰비로 2배 이상이고, 가돌리니아 첨가 세리아(GDC)에 대하여 20 몰% 이하인 것이 바람직하다.

<30> 가돌리니아 첨가 세리아에 첨가된 Si의 함량이 500 ppm라고 가정하는 경우 중량비를 몰%로 바꾸면 0.144 몰%이다.  $\text{MgO}$ 는 이차상으로 존재하고,  $\text{MgO}$ 가  $\text{SiO}_2$ 와 반응하여  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 의 2차상을 형성하여  $\text{SiO}_2$ 가 제거된다. 그러므로  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 의 2차상을 형성하기 위하여 필요한 최소의  $\text{MgO}$ 의 함량은 0.288 몰%로 될 수 있으며, 이는 본 발명의 최

소농도 0.3 몰%와 거의 일치한다. 따라서, MgO의 함량이 이산화규소 함량에 대하여 2.0 배 미만인 경우에는 입계의 저항이 매우 높아 입계의 전도도가 개선되지 못하므로 바람직하지 못하다.

<31> 한편, 산화마그네슘(MgO)의 함량은 이산화규소의 함량에 대하여 몰비로 2배 이상이고 MgO의 최대함량은 이산화규소의 함량에 따라 최대 150배까지 존재할 수 있다. 또한 MgO 함량과 관련한 다른 조건은 산화마그네슘의 최대함량이 가돌리니아 첨가 세리아에 대하여 20몰%이라는 것이다. 이것은 산화마그네슘이 이산화규소의 2배 이상으로 존재하더라도 가돌리니아 첨가 세리아의 존재함량을 고려하지 않고 증가할 수는 없음을 의미한다. 즉 MgO의 첨가 하한은 SiO<sub>2</sub>의 함량에 의해 변동되나, MgO의 첨가 상한은 GDC 내에 MgO가 어느 정도 존재하는가에 의해 결정된다.

<32> 고체전해질의 기계적 강도는 크면 클수록 바람직하다. 본 발명에 있어서 가돌리니아 첨가 세리아-산화마그네슘(GDC-MgO) 복합체의 굴곡강도는 150 MPa 이상인 것이 바람직하고, 150 내지 300 MPa인 것이 더욱 바람직하다. MgO를 첨가함으로써 기계적 물성이 개선된다. 500 ppm의 SiO<sub>2</sub>가 포함된 GDC의 경우 굴곡강도가 127 MPa 내지 147 MPa인 반면, 2몰%의 MgO를 첨가한 GDC-MgO 복합체의 경우 굴곡강도가 150 MPa 내지 180 MPa로 개선되고, 20 mol% MgO를 첨가한 경우 300 MPa까지 굴곡강도가 개선된 것을 확인할 수 있었다. 이는 MgO가 이차상을 형성하고, 형성된 이차상이 복합체를 형성함으로써 강도를 증진시키는 것이다.

<33> 일반적으로 입계의 구조는 고온이 되면서 랜덤한 비각면(defaceted) 구조를 가지려 하고, 저온으로 가면서 정렬된 각면(faceted) 구조를 나타내는 것이 일반적이다. CaO를 가돌리니아 첨가 세리아(GDC)에 첨가하는 경우 CaO가 격자 내에 들어감에 따라 입계의 구조가 각면(faceted) 구조로 변화된다. CaO가 첨가되지 않은 500 ppm SiO<sub>2</sub> 첨가 GDC의 경우 모든 입계가 랜덤한 비각면 구조를 나타내는 반면, CaO가 첨가된 시편의 경우 입계의 70%가 각면 구조를 나타낸다. 이는 각면의 입계 구조는 입계의 응집성이 크다는 것을 의미한다. 따라서, CaO를 첨가한 경우에는 이차상을 형성하지 않고 입계의 구조를 각면 모양으로 변화시키고, 이에 따라 입계에 존재하는 SiO<sub>2</sub>를 포함하는 이차상이 3중점 부근으로 밀려나는 등 불연속적인 형태를 나타낸다. 그러므로 본 발명에 따른 MgO를 첨가하는 경우는 CaO를 첨가하는 경우와 입계 전도 향상기구가 상이하다는 것을 알 수 있다.

<34> SrO가 10 몰% 첨가된 경우에는 XRD 패턴에 의하면, SrCeO<sub>3</sub> 상이 미량 관찰되었고, 상기 물질은 양성자 전도체로서 수분에 민감하게 반응하는 물질로 알려져 있다. 또한 CaO의 경우에도 수분에 대해 안정성이 부족한 것으로 알려져 있다. 그러나 본 발명에 따른 MgO 첨가의 경우는 CaO 및 SrO 첨가의 경우에 비해 내수분 안정성이 우수하다.

<35> 일반적으로 중저온 영역에서 고체산화물 연료전지(SOFC)를 형성하기 위해서는 음극지지형의 구조를 사용하게 된다. 이러한 경우에 Ni-GDC의 음극은 금속 Ni 부분 때문에 GDC에 비해 열팽창 계수가 증가하게 된다. 따라서, 전해질인 순수한 GDC와의 열팽창 차이로 셀의 내열충격성이 나빠지는 문제가 있었다.

<36> 본 발명에 따른 GDC-MgO 복합체의 열팽창계수는  $12.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  내지  $13.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 인 것이 바람직하다. GDC-MgO 복합체의 열팽창계수가  $12.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 와  $13.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 의 값을 나타내고, 이 값은 음극(Ni-GDC)의 열팽창계수인  $12.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  내지  $13.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 와 유사해지므로 MgO 이차상의 형성은 고체전해질의 기계적 강도 및 고체산화물 연료전지(SOFC)의 내열충격성을 향상시킬 수 있다.

<37> 본 발명의 다른 일 구현예에 의하면, 이산화규소가 포함된 가돌리니아 첨가 세리아(Gadolinia Doped Ceria: GDC)를 형성하는 단계; 상기 이산화규소가 포함된 가돌리니아 첨가 세리아에 산화마그네슘(MgO) 0.3 내지 20몰%을 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 및 상기 혼합물을 성형 및 소성하여 가돌리니아 첨가 세리아(GDC)-산화마그네슘(MgO) 복합체를 형성하는 단계;를 포함하는 이온 전도도를 개선하기 위한 연료전지용 고체전해질의 제조 방법을 제공한다.

<38> 이하에서는 실시예를 참조하면서 본 발명을 보다 더 구체적으로 설명하고자 한다. 하기의 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위하여 예시적으로 제공된 것으로 본 발명의 범위가 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<39> 실시예

<40> 실시예 1

<41> SiO<sub>2</sub> 졸을 1/50의 농도로 희석한 다음, 피펫을 사용하여 SiO<sub>2</sub> 500 ppm에 해당되는 양을 GDC, 에탄올이 있는 용

기에 넣었다. 이후 지르코니아 볼을 이용하여 12시간 볼밀링, 건조하여 500 ppm의  $\text{SiO}_2$ 가 포함된 GDC 미분말을 제조했다.  $\text{SiO}_2$  500 ppm이 포함된 GDC 분말과  $\text{MgO}$  0.3몰%를 볼밀에 의해 혼합하였다. 혼합된 미분말을 원통형의 몰드에 충전시키고, 150 MPa의 압력으로 냉간정수압 성형(Cold Isostatic Pressing)했다. 이후 성형체를 1500℃의 온도에서 4시간 소성하였다. 성형된 소결체를 표면연마한 후 Pt 페이스트를 스크린 프린팅법으로 제조한 후 1000℃에서 1시간 열처리하여 소부하여 시편을 제조하였다.

<42> 실시예 2

<43>  $\text{SiO}_2$  500 ppm이 포함된 GDC 분말과  $\text{MgO}$  2몰%를 볼밀에 의해 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<44> 실시예 3

<45>  $\text{SiO}_2$  500 ppm이 포함된 GDC 분말과  $\text{MgO}$  5몰%를 볼밀에 의해 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<46> 실시예 4

<47>  $\text{SiO}_2$  500 ppm이 포함된 GDC 분말과  $\text{MgO}$  10몰%를 볼밀에 의해 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<48> 비교예 1

<49>  $\text{SiO}_2$  졸을 1/50의 농도로 희석한 다음, 피펫을 사용하여  $\text{SiO}_2$  500 ppm에 해당되는 양을 GDC, 에탄올이 있는 용기에 넣었다. 이후 지르코니아 볼을 이용하여 12시간 볼밀링, 건조하여 500 ppm의  $\text{SiO}_2$ 가 포함된 GDC 미분말을 제조했다.  $\text{SiO}_2$  500 ppm이 포함된 GDC 분말을 원통형의 몰드에 충전시키고, 150 MPa의 압력으로 냉간정수압 성형(Cold Isostatic Pressing)했다. 이후 성형체를 1500℃의 온도에서 4시간 소성하였다. 성형된 소결체를 표면연마한 후 Pt 페이스트를 스크린 프린팅법으로 제조한 후 1000℃에서 1시간 열처리하여 소부하여 시편을 제조하였다.

<50> 비교예 2

<51>  $\text{SiO}_2$  500 ppm이 포함된 GDC 분말과  $\text{MgO}$  0.05몰%를 볼밀에 의해 혼합한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일하게 실시하였다.

<52> 비교예 3

<53>  $\text{SiO}_2$  500 ppm이 포함된 GDC 분말과  $\text{MgO}$  0.1몰%를 볼밀에 의해 혼합한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일하게 실시하였다.

<54> 비교예 4

<55>  $\text{SiO}_2$  졸을 1/50의 농도로 희석한 다음, 피펫을 사용하여  $\text{SiO}_2$  500 ppm에 해당되는 양을 GDC, 에탄올이 있는 용기에 넣었다. 이후 지르코니아 볼을 이용하여 12시간 볼밀링, 건조하여 500 ppm의  $\text{SiO}_2$ 가 포함된 GDC 미분말을 제조했다.  $\text{SiO}_2$  500 ppm이 포함된 GDC 분말과,  $\text{CaO}$ 의 함량을 0.05, 0.3, 1, 2, 5, 10몰%로 변경하며 볼밀에 의해 혼합하였다. 혼합된 미분말을 원통형의 몰드에 충전시키고, 150 MPa의 압력으로 냉간정수압 성형(Cold Isostatic Pressing)했다. 이후 성형체를 1500℃의 온도에서 4시간 소성하였다. 성형된 소결체를 표면연마한 후 Pt 페이스트를 스크린 프린팅법으로 제조한 후 1000℃에서 1시간 열처리하여 소부하여 시편을 제조하였다.

<56> 비교예 5

<57>  $\text{SiO}_2$  500 ppm이 포함된 GDC 분말과  $\text{SrO}$ 의 함량을 0.05, 0.3, 1, 2, 5, 10몰%로 변경하며 볼밀에 의해 혼합한 것을 제외하고는 비교예 4와 동일하게 실시하였다.

<58> **복소 임피던스의 측정**

<59> 450℃에서 실시예 1 내지 4 및 비교예 1, 2에 따른 시편의 복소 임피던스를 측정하였고, 결과를 도 1a 내지 도

1f에 나타내었다.

<60> 도 1a 및 도 1b는 각각 비교예 1, 비교예 2에 따른 결과를 나타내고, 도 1c 내지 도 1f는 각각 실시예 1 내지 실시예 4의 복소 임피던스를 나타낸다. 낮은 주파수 영역으로부터 3가지의 임피던스 성분이 나타나는데, 저주파부터 3가지 성분은 각각 전극 분극에 의한 저항, 입계저항( $\rho_{gb}$ ), 입내저항( $\rho_{gi}$ )에 해당된다.

<61> 도 1a를 참조하면,  $\text{SiO}_2$  500 ppm이 존재할 경우 시편의 입계저항이  $10 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ 으로 나타났다. 이는  $\text{SiO}_2$ 를 포함하는 고저항의 입계상이 입계에서의 이온전도를 방해하기 때문이다. 도 1b를 참조하면, MgO를 0.05 몰% 첨가할 경우 입계저항이  $5.6 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ 으로 감소했다. 도 1c를 참조하면, 첨가된 MgO의 농도가 0.3 몰% 이상이 되었을 경우 입계저항이  $0.2 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$  정도로 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 0.3 몰% 이상의 MgO의 첨가에 의해 입계저항이 약 1/50로 감소했음을 의미한다. 도 1d 내지 도 1f를 참조하면, MgO가 2 내지 10몰%로 첨가되었을 경우에도 입계 저항은 0.2 내지  $0.25 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$  정도로 감소된 상태를 유지하였다.

## <62> 이차상의 존재여부

<63> 실시예 1 내지 4 및 비교예 1, 2에 따른 시편의 SEM 사진을 촬영하였고, 이를 도 2a 내지 도 2f에 나타내었다. 이는 입경을 계산하고, 이차상의 존재여부를 관찰하기 위한 것이다.

<64> 도 2a를 참조하면,  $\text{SiO}_2$ 가 500ppm 첨가된 GDC 시편(비교예 1)의 미세구조는 균일하였으며 평균입경이 약  $1.8 \mu\text{m}$ 이었다. 도 2b 및 도 2c를 참조하면, 미세구조에서 각각 0.05 몰%, 0.1 몰%의 MgO가 첨가된 경우(비교예 2, 비교예 3)에는 이차상을 발견하기 어려웠으며 미세조직이 균일하였다. 그러나 도 2d(실시예 1), 도 2e(실시예 2), 및 도 2f(실시예 3)를 참조하면, MgO가 0.3 몰% 이상 첨가된 경우에는 이차상이 나타나는 것을 확인할 수 있다.

## <65> 저항의 변화

<66> 실시예 1 내지 실시예 4, 비교예 1 내지 비교예 3에 따른 입내저항(도 3a), 입계저항(도 3b), 평균입경(도 3c), 단위입계면적당 저항(도 3d),  $\text{SiO}_2$  제거 효율(도 3e)의 변화를 도 3a 내지 도 3f에 나타내었다. 도 3a를 참조하면, MgO의 첨가에 의해 입내 저항은 거의 변화가 없는 것을 알 수 있다. 도 3b를 참조하면, MgO가 0.3 몰% 이상 첨가되었을 때 입계저항은 급격히 감소하는 것을 알 수 있다.

<67> MgO의 첨가에 의해 GDC의 입성장이 촉진될 경우 단위 길이당 입계밀도가 줄어들고 이에 따라 입계의 저항이 감소될 수 있다. 따라서, MgO가 실제로 입계저항에 미치는 영향을 조사하기 위해서는 입계저항을 입계의 밀도로 정규화한 단위입계면적당 저항 ( $R_{gbs} = \rho_{gb}/D = \rho_{gb} \cdot d_g$ )를 계산할 필요가 있다. 여기에서 D는 입계밀도이고, 입경( $d_g$ )의 역수에 해당된다. 단위입계면적당 저항을 도 3d에 나타내었다. 도 3d를 참조하면, 단위입계면적당 저항도 MgO가 0.3 몰% 이상 첨가되었을 때 급격히 감소하고, 감소는 약 1/40-1/50로 이루어졌음을 알 수 있다. 이러한 결과를 상기 이차상의 존재여부와 관련지어 판단할 때 이차상의 석출이 입계저항의 감소에 결정적인 역할을 수행하는 것을 의미한다.

## <68> 전자에너지 손실분광법(EELS)에 의한 분석결과

<69> 실시예 2에 따른 GDC의 TEM 사진을 도 4a에 나타내었고, 이차상, 입계, 삼중점, 입내에서의 전자에너지 손실분광법(EELS) 분석 결과를 도 4b 내지 도 4e에 나타내었다. 고저항의  $\text{SiO}_2$ 를 포함하는 입계상이 제거되는 기구를 고찰하기 위한 것이다.

<70> 도 4a를 참조하면, M1, M2, M3, M4, M5는 GDC가 아닌 이차상으로 나타났다. 도 4b 내지 도 4e를 참조하면, 이차상으로 나타난 부분을 전자에너지 손실분광법(Electron Energy Loss Spectrometry, EELS)로 분석한 결과 Mg와 Si가 같이 검출되었다. 이차상 전부에서  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 가 검출되었지만, 다른 부분의 TEM 및 EELS분석에서는 MgO도 자주 발견되었다. 이는 MgO로 존재하는 이차상의 일부분이  $\text{SiO}_2$ 와 반응하여  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 로 형성됨을 의미한다. 정량적으로 해석할 경우 Mg:Si가 몰비로 1: 0.6 정도로 나타났다. 이는 MgO가 입내의 격자 내에 들어가지 않고 이차상으로 존재하며,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 와 같은 상을 형성하여 고저항의  $\text{SiO}_2$ 를 포함하는 입계상을 제거하는 것을 의미한다. 반면, 입내(GI1, GI2, GI3, GI4, GI5), 입계(GB1, GB2, GB3, GB4, GB5, GB6), 삼중점(TPB1, TPB2) 모든 부분에서  $\text{SiO}_2$ 는 검출되지 않았다. 이러한 것은 MgO 이차상과  $\text{SiO}_2$ 의 반응이 매우 활발히 일어남을 의미한다.

## <71> 격자상수의 변화

- <72> MgO가 SiO<sub>2</sub>가 포함된 GDC에 첨가될 경우와 기존의 CaO 및 SrO의 첨가의 경우와의 차별성을 확인하기 위해 CaO 및 SrO의 첨가가 미치는 영향도 같이 조사하였다.
- <73> XRD분석을 통하여 실시예 1 내지 실시예 4, 비교예 1 내지 비교예 5에 따른 격자상수(Lattice parameter)의 변화를 조사한 그래프를 도 5에 나타내었다. 도 5를 참조하면, CaO와 SrO를 첨가한 비교예 4 및 비교예 5의 경우에는 첨가한 CaO, SrO의 양에 따라 격자상수가 점점 커짐을 알 수 있다. 그 이유는 배위수가 8일 때 Ca<sup>2+</sup> 이온반경이 1.12Å이고, Sr<sup>2+</sup>는 1.25Å이고, 두 이온의 반경이 Gd<sup>3+</sup> 이온(1.06Å)과 Ce<sup>4+</sup> 이온(0.97Å)의 반경보다 크기 때문에 격자상수가 증가하면서 입내에 흡수되었다. Mg<sup>2+</sup>는 배위수가 8일 때 이온반경은 0.89Å이므로 GDC의 사면체 틈자리의 크기보다 작아서 이온결정의 총 정전기적 에너지가 커져서 안정적으로 격자 내에 존재하지 못하고 2차상으로 석출된다.
- <74> 도 6a 및 도 6b는 500 ppm SiO<sub>2</sub>가 포함된 GDC에 MgO와 CaO의 농도를 변경하며 첨가한 경우의 단위입계면적당 저항 ( $R_{gs}$ )값 변화를 나타낸다. 도 6a 및 도 6b를 참조하면, MgO의 경우 0.3 몰%만 첨가된 경우에도 입계의 저항이 1/40로 낮아진 반면, CaO 첨가의 경우에는 2 몰%가 첨가된 경우에서만 동일한 효과를 나타낸다는 것을 확인할 수 있다. 이러한 경우 MgO는 소량첨가해도 높은 제거효과를 나타냄을 의미하며, 두 물질에 의한 입계 전도의 향상 기구가 완전히 상이하다는 것을 확인할 수 있다.

### 발명의 효과

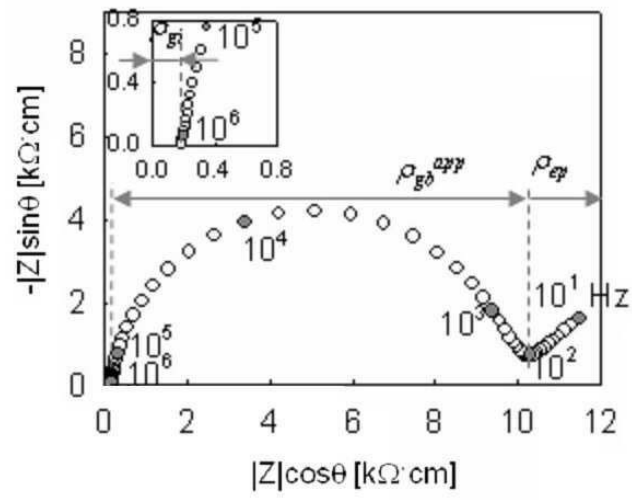
- <75> 본 발명에 의하면, 다음과 같은 효과를 얻을 수 있다.
- <76> 첫째, 가돌리니아 첨가 세리아(GDC)에 산화마그네슘(MgO)를 첨가하는 방법은 이차상의 생성으로 입계 전도도를 증가시킬 수 있다.
- <77> 둘째, MgO 이차상 생성에 의하여 가돌리니아 첨가 세리아-산화마그네슘(GDC-MgO)의 복합체를 형성함으로써 기계적 강도를 개선할 수 있다.
- <78> 셋째, 가돌리니아 첨가 세리아(GDC) 내에 MgO의 2차상 분율이 증가할수록 음극과 전해질 사이의 열팽창계수 차이를 줄일 수 있다.
- <79> 넷째, 종래의 CaO, SrO는 물에 약한 반면 MgO는 물에 대한 저항성이 더 크므로 연료전지용 고체전해질로서 사용하기에 더 유리하다.

### 도면의 간단한 설명

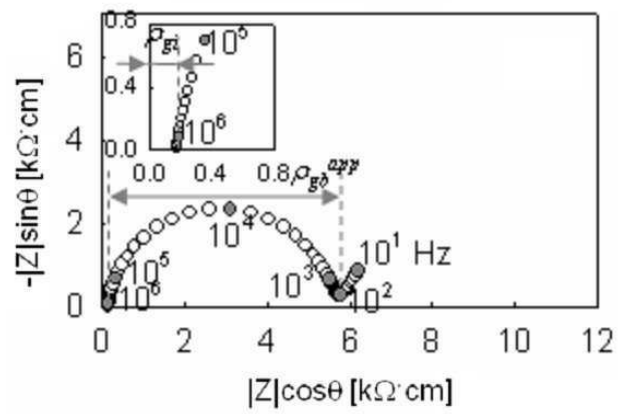
- <1> 도 1a 내지 도 1f는 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1, 2에 따른 시편의 복소 임피던스 측정결과를 나타낸 것이다.
- <2> 도 2a 내지 도 2f는 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1, 2에 따른 시편의 SEM 사진을 나타낸 것이다.
- <3> 도 3a 내지 도 3f는 실시예 1 내지 실시예 4, 비교예 1 내지 비교예 3에 따른 입내저항, 입계저항, 평균입경, 단위입계면적당 저항, SiO<sub>2</sub> 제거 효율의 변화를 나타낸 것이다.
- <4> 도 4a 실시예 2에 따른 GDC의 TEM 사진을 나타낸 것이고, 도 4b 내지 도 4f는 각각 이차상, 입계, 삼중점, 입내에서의 전자에너지 손실분광법(EELS) 분석 결과를 나타낸 것이다.
- <5> 도 5는 XRD분석을 통하여 실시예 1 내지 실시예 4, 비교예 1 내지 비교예 5에 따른 격자상수(Lattice parameter)의 변화를 나타낸 것이다.
- <6> 도 6a 및 도 6b는 GDC에 각각 MgO와 CaO의 농도를 변경하며 첨가한 경우의  $R_{gs}$ 값 변화를 나타낸 것이다.

도면

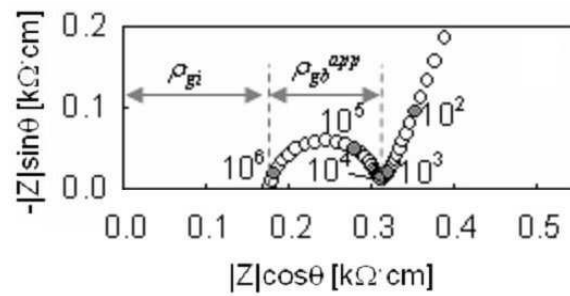
도면1a



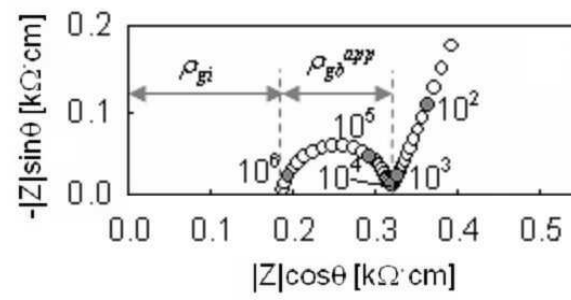
도면1b



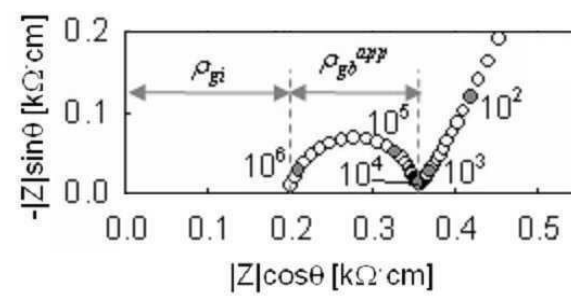
도면1c



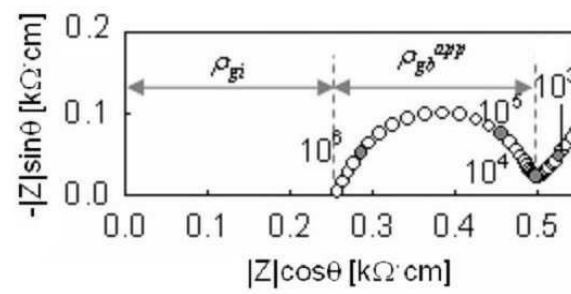
도면1d



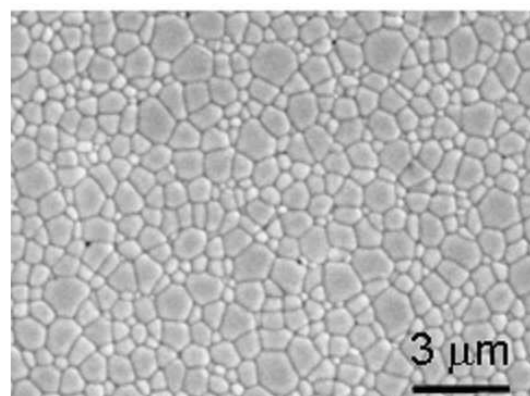
도면1e



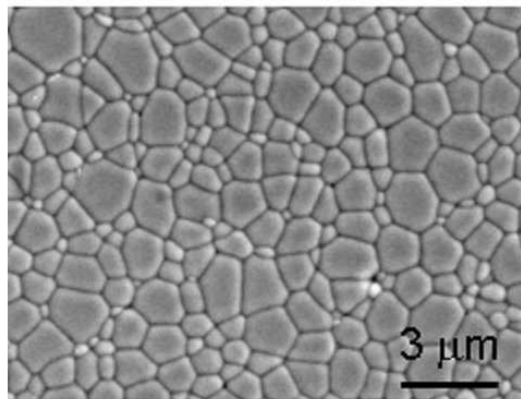
도면1f



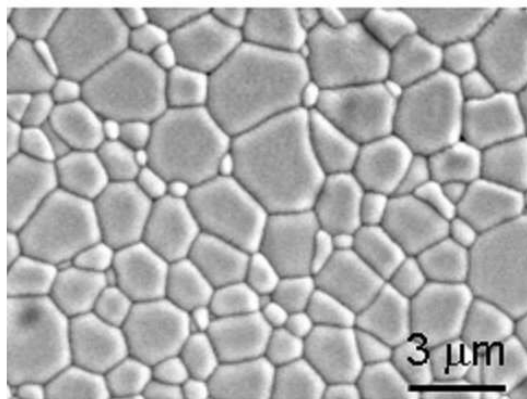
도면2a



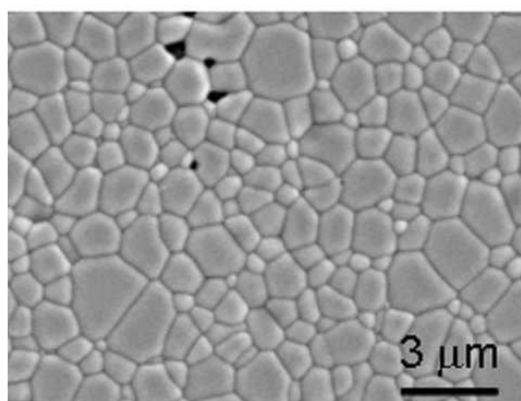
도면2b



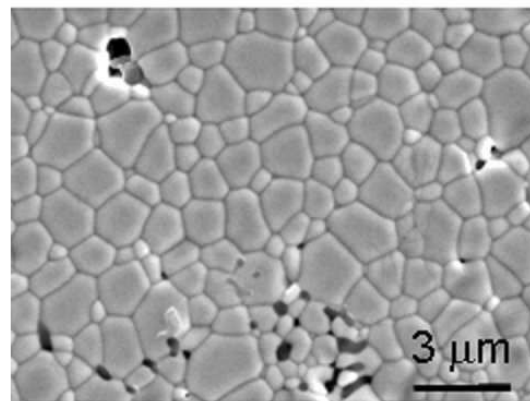
도면2c



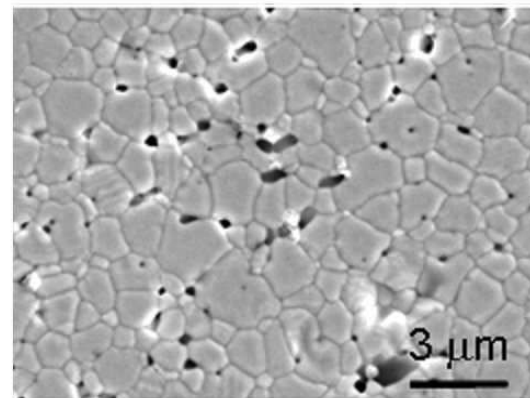
도면2d



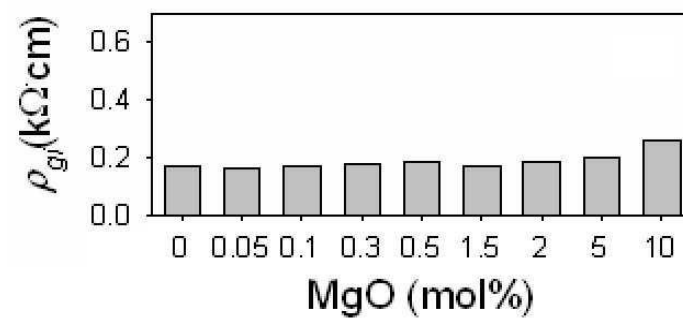
도면2e



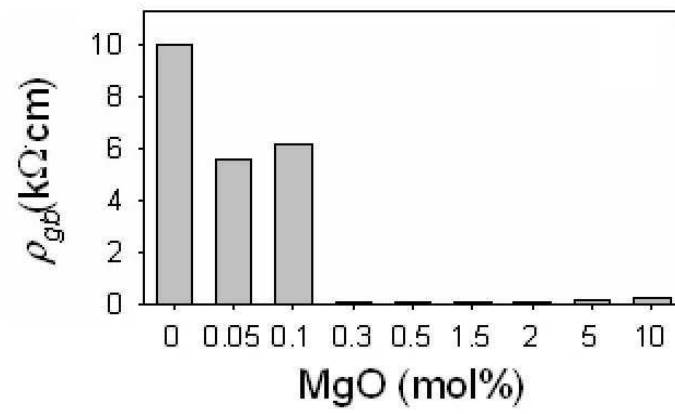
도면2f



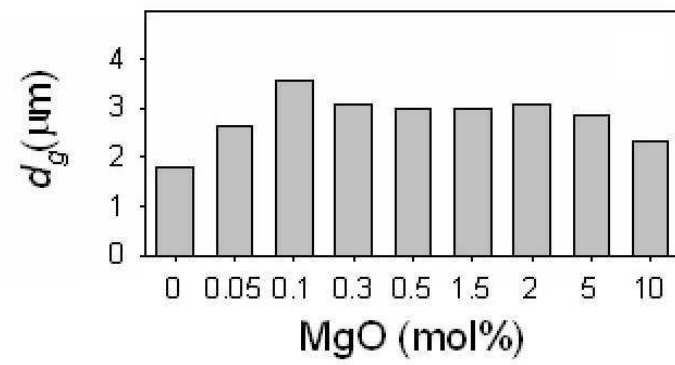
도면3a



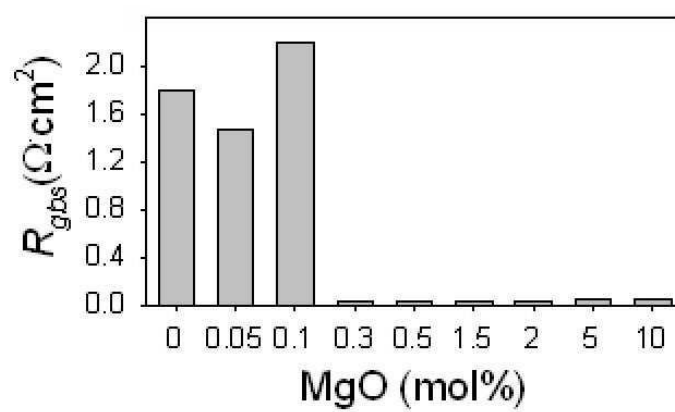
도면3b



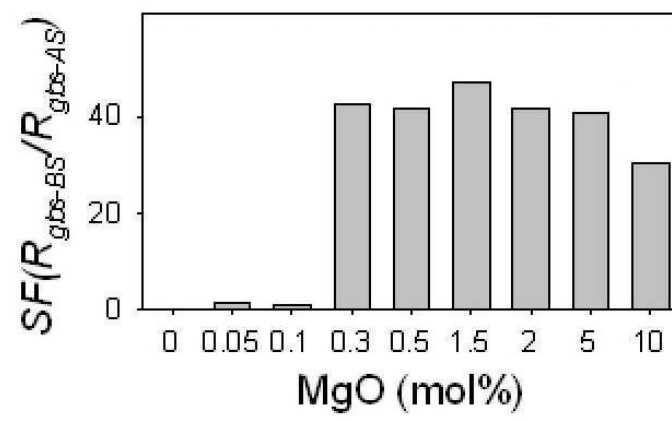
도면3c



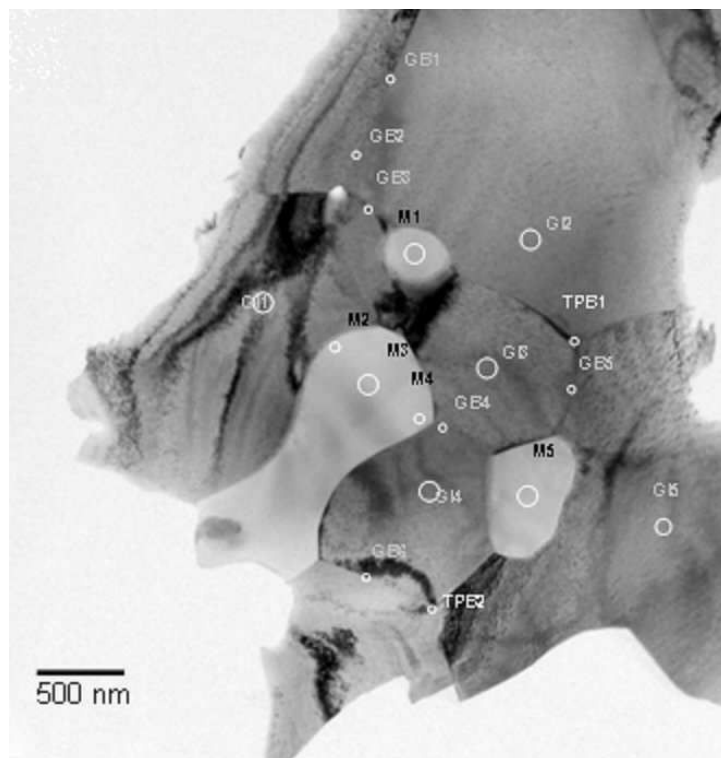
도면3d



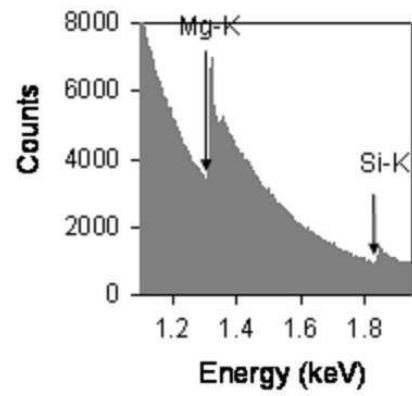
도면3e



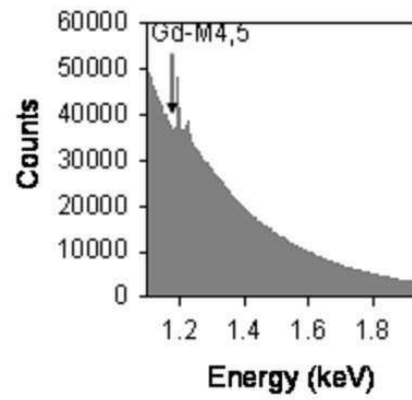
도면4a



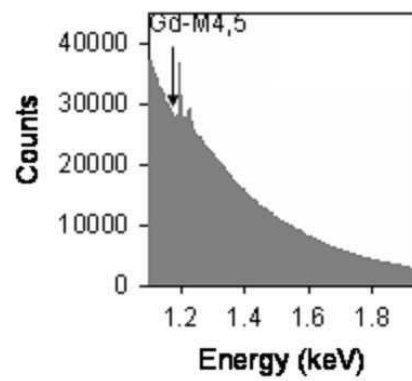
도면4b



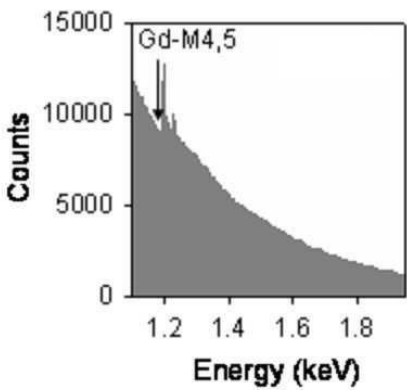
도면4c



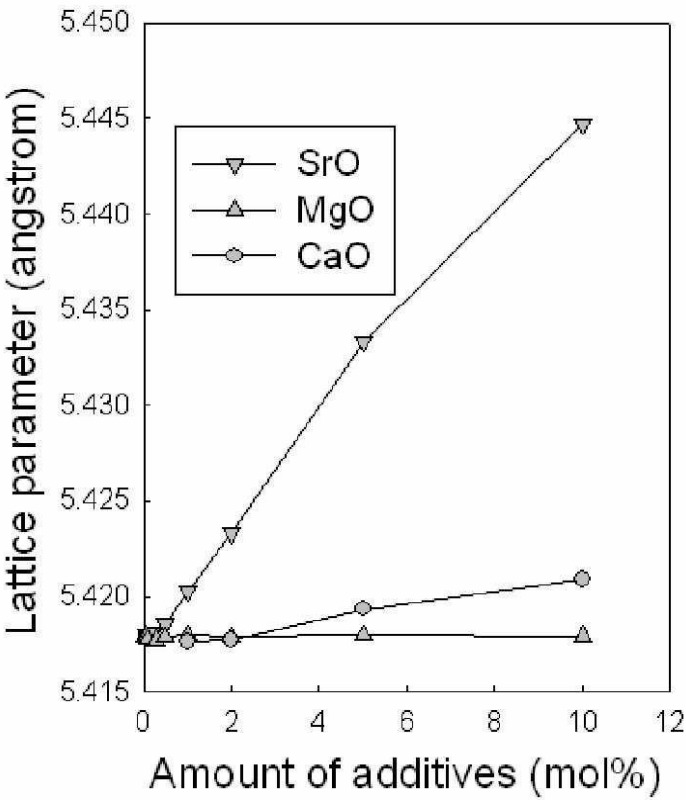
도면4d



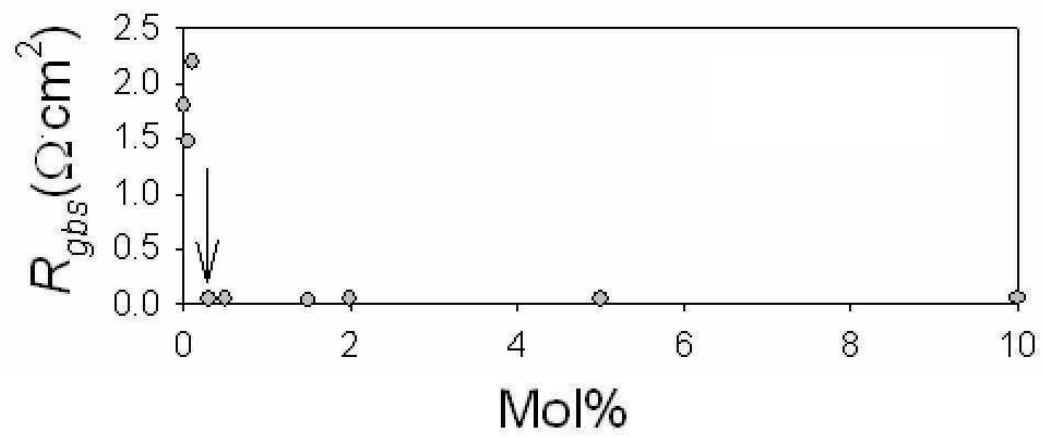
도면4e



도면5



도면6a



도면6b

