(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C04B 35/48
C04B 35/50
H01M 8/12

(45) 공고일자 1999년10월15일
(11) 등록번호 10-0226174
(24) 등록일자 1999년07월26일

(21) 출원번호	10-1995-0701985	(65) 공개번호	특1995-0704209
(22) 출원일자	1995년05월17일	(43) 공개일자	1995년11월17일
번역문제출일자	1995년05월17일		
(86) 국제출원번호	PCT/DE 93/01009	(87) 국제공개번호	WO 94/11322
(86) 국제출원일자	1993년10월23일	(87) 국제공개일자	1994년05월26일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀랜드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴 국내특허 : 일본 대한민국 미국		
(30) 우선권주장	P 42 38 688.8 1992년11월17일 독일(DE)		

(73) 특허권자 로베르트 보쉬 게엠베하 클라우스 포스, 게오르그 뮐러
독일연방공화국 데-70442 슈투트가르트 페.오.복스 30 02 20
(72) 발명자 칼-헤르만 프리즈
독일연방공화국 71229 뢴베르크 스트로가오이슈트라쎄 13
베르너그 루엔발트
독일연방공화국 70839 게를링겐 룀머베크 8
(74) 대리인 이병호

심사관 : 반용병

(54) 산소 이온 전도율이 높은 소결된 고체 전해질(Sintered solid electrolyte having a high oxygen-ion conductivity)

요약

본 발명은 산소 이온 전도율이 높고 4가 금속의 산화물과 안정화제 산화물을 기재로 하는 소결된 고체 전해질에 관한 것이다. 출발 분체는 필수적으로 평균 직경이 100mm 미만, 바람직하게는 5 내지 40mm인 나노결정으로 이루어져 있다. 또한 본 발명은 소결된 고체 전해질을 제조하는 방법 및 본 발명의 고체 전해질로 완전히 또는 부분적으로 이루어진 전기화학부품에서의 층 또는 층 시스템에 관한 것이다.

명세서

[발명의 명칭]

산소-이온 전도율이 높은 소결된 고체 전해질

[발명의 상세한 설명]

[선행기술]

산소-이온 전도율을 갖는 금속 산화물은 특히, 기체 혼합물(예 : 내연 기관의 배기가스)의 조성을 측정하는 감지기에 사용되는 것으로 공지되어 있다. 그러나, 통상적으로 이러한 목적에 사용되며, 예를 들면, 산화마그네슘 또는 산화칼슘을 사용하여 안정화시킨 금속 산화물(예 : 산화지르코늄(IV), 산화 하프늄(IV) 또는 산화세륨(IV))의 전도율은 만족스럽지 못하다.

이러한 금속 산화물의 산소-이온 전도율은 3가 및/또는 2가 금속의 특정 산화물을 가함으로써 증가시킬 수 있는 것으로 공지되어 있다. 예를 들어, 산화지르코늄(IV)의 경우, 산소-이온 전도율의 증가를 위해선 산화 스칸듐(III), 산화 이트륨(II) 및 중희토류 원소(예 : 에르븀, 디스프로슘 및 이테르븀)의 산화물이 효과적이다. 이들 첨가제는 또한 저온에서 산화지르코늄(IV)의 입방정계상을 안정화시키고/거나 저온에서 정방정계상을 준안정 상태로 유지시키기 때문에 안정화제로서 공지되어 있다. 상기 2가지 상은 모두 산소-이온 전도율이 우수하다. 한편으로는 안정화제의 종류 및 양과 다른 한편으로는 이온전도율 사이의 관계는 예를 들면, 문헌[D.W. Strickler and W.G. Carlson in Electrical Conductivity in the ZrO_2-Rich Region of Several M_2O_3-ZrO_2 System, J. Am. Ceram. Soc. , Vol. 48 (1974), 286, 288.]에 공지되어 있다.

문헌에는 안정화제 대 산화지르코늄(IV)의 최적 몰비가 기술되어 있다(인용 문헌의 제3도 참조). 최적 몰비에서 완전한 안정화가 수득되는 것으로 알려져 있다. 그러나, 안정화제 함량이 낮은 부분 안정화된 산화지르코늄(IV)도 기체 감지기 기술에 사용되어 왔다(DE-A2-28 52 638 참조).

[발명의 잇점]

산소-이온 전도율을 갖는 본 발명의 소결된 고체 전해질은 단독으로, 즉, 얇은 고체 전해질 층에 사용되거나, 그렇지 않으면, 예를 들면, 서밋(cermet) 전극의 형태로 금속 입자와 함께 다른 기능성 소자와 결합하여 사용할 수 있다. 이들은, 공지된 바와 같이, 금속성 입자 및 세라믹 입자를 공소결시켜 제조하며, 산소-이온 전도율을 갖는 세라믹 입자의 응집성 지지체에 묻힌 금속 입자의 응집성 전자 전도층을 갖는다.

본 발명의 고체 전해질은, 더 거친(coarse) 입자구조를 갖는 출발 파우더로부터 제조된 고체 전해질보다 이온 전동율이 넓은 온도 범위에 걸쳐 현저히 높다. 그러므로, 고체 전해질을 사용하는 기체 감지기, 예를 들면, 통상적인 내연 기관용 λ감지기는 심지어 300℃ 미만의 온도에서도, 예를 들면, 150 내지 200℃에서도 재현적으로 확실히 작동된다. 이점은 통상의 높은 배기 기체 온도에 아직 도달되지 않은 경우인 엔진을 가동시킨 직후의 단계에서 중요하다.

또한 본 발명의 고체 전해질은 거친 결정 입자 구조를 갖는 출발 파우더로 이루어진 기타 비교할만한 전해질보다 전도율의 온도 의존성이 낮다. 이는 그레인 경계 확산의 활성 에너지 Q_{GB}가 감소된 나노결정 산화지르코늄(IV)의 그레인 경계에서 산소-이온 운반 비율이 증가되기 때문이다(Q_{GB} = 0.5 $Q_{lattice}$).

고체 전해질의 전도율 증가 및/또는 본 발명의 소결된 고체 전해질의 지지체를 갖는 서밋 전극의 분극감소에 기인하여, 본 발명의 고체 전해질을 사용하는 λ감지기 또는 기체 감지기 및/또한 연료 전지, 고온 전해 전지 또는 산소 펌프 전지는 보다 대량으로 충전될 수 있다. 혼합된 산화물의 소결 활성, 즉, 함께 소결되어 기계적 강체를 수득하는 능력은 출발 물질의 나노결정 구조의 결과로서 매우 양호하며 또한, 특정 천연 산화물(예 : 산화알루미늄)을 가함으로써 전도율의 감손없이 추가로 증가시킬 수 있다.

본 발명의 고체 전해질의 바람직한 응용분야는 전기화학소자의 층 또는 층시스템이다. 개별층 및 층 시스템 둘 모두는 완전히 또는 부분적으로 본 발명의 고체 전해질로 이루어질 수 있다. 따라서, 개별층은 고체 전해질만으로 이루어지거나 고체 전해질과 기타 소자로 이루어질 수 있다. 후자는 예를 들면 언급된 서밋 전극에 적용된다. 언급한 층 시스템은 완전히 또는 부분적으로 본 발명의 고체 전해질로 이루어진 층으로 구성되거나, 서밋 전극의 경우, 이들을 포함할 수 있다. 예를 들면, 고체 전해질층 및/또는 고체 전해질을 포함하는 하나 이상의 서밋 전극은 다공성 세라믹 기체 확산층 및/또는 다공성 촉매층과 합체시킬 수 있다.

구하기 어렵고 값비싼 몇몇 안정화제가 사용되지만, 본 발명의 고체 전해질은 높은 전도율로 인해 전도층 또는 전도성 지지체를 갖는 서밋 전극을 소형화시킬 수 있기 때문에 소자를 경제적으로 제조할 수 있도록 한다.

제조 기술의 관점에서, 본 발명의 고체 전해질은 기체 감지기 기술에 사용되는 다른 산화물, 예를 들면, 거친 결정 구조를 갖거나 금속 입자를 함유하는 통상의 산화지르코늄(IV)과 함께 극히 잘 공소결될 수 있다는 이점이 있다. 이를 위해서는 비교적 저온으로도 충분하다. 안정화제 산화물 및 4가 금속의 산화물의 양이온 반경이 현저하게 상이한 경우, 1300 내지 1500℃의 가능한 한 낮은 소결 온도가 우수한 기계적 특성을 갖는 소결체를 제공하지만, 이들은 만족스럽지 못한 산소-이온 전도율을 갖는다. 이는 부분적으로 안정화된 4가 금속의 산화물에도 동일하게 적용된다. 양이온 반경이 잘 조화되는 경우, 기계적으로 강한 소결체를 제조하는데 높은 소결 온도가 요구되지만, 이는 또한 고체 전해질로서 사용하는데 적합하다. 즉, 산소-이온 전도율이 우수하다. 예를 들면, 산화스칸듐(III)으로 안정화시킨 산화지르코늄(IV)에 대한 소결 온도는 1900 내지 2000℃이다. 본 발명에 따라, 출발 파우더가 필수적으로 나노결정으로 이루어진 파우더인 경우, 입자 크기가 ㎛범위인 통상의 파우더와 비교하여 소결 온도를 상당히 저하시킬 수 있으며, 그 밖에는 동일한 조건하에서 수득한 소결체는 기계적인 면에서 그리고 산소-이온 전도율 면에서 모두 특성이 우수하다. 공소결함으로써, 금속 또는 산화물 기재와 본 발명의 고체 전해질 사이에 얇은 산소-이온 전도층으로서 또한 얇은 서밋 전극의 지지체로서 기계적으로 아주 강한 응력성 결합이 형성된다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명의 언급한 잇점은 소결된 고체 전해질로서 나타낼 수 있으며, 이는 하기의 제조방법으로 제조하고, 층 시스템으로서 사용될 수 있다.

본 발명의 소결된 고체 전해질은 4가 금속의 산화물 및 안정화제 산화물을 기재로 한다. 따라서, 이들은 이러한 성분으로 이루어질 수 있거나 소결 활성을 증가시키는 산화알루미늄과 같은 다른 첨가제를 함유할 수 있다. 4가 금속산화물은 바람직하게는, 산화지르코늄(IV), 산화하프늄(IV)과 같은, 개개의 또는 혼합된, 통상의 이온 전도 산화물이다.

안정화제를 4가 금속 산화물의 결정격자 속으로 도입시킨다. 따라서, 양이온의 이온 반경은 가능한 비슷해야 한다. 바람직한 안정화제는 특정 4가 금속, 특히 원소 주기율표의 전이족(II)의 산화물이다. 예로는 스칸듐, 및/또는 특히 이트륨 및 이보다 원자 번호가 높은 희토류의 산화물이 있다. 본 발명의 목적을 위해서는, 원자 번호가 높은 희토류는 원자 번호가 64 이상인 원소들이다. 예로는 산화에르븀(III), 산화디스프로슘 (III) 및 산화이테르븀(III)이 있다.

최대 전도율과 함께 완전한 안정화를 위해 요구되는 4가 금속 및 안정화제 산화물의 몰비는 선택된 조합에 좌우되며, 필요한 경우, 실험으로 어려움 없이 측정할 수 있다. 산화지르코늄(IV)의 경우, 안정화제 산화물의 비율은 통상적으로 7mol% 미만이다. 산화지르코늄(IV)/산화이테르븀(III) 산화물의 특정 배합물의 경우, 최대 전도율은 산화이테리븀(III)이 8 내지 12mol%일 때 얻어진다. 부분 안정화된 고체 전해질이 요구되는 경우, 그에 따라 안정화제를 적게 사용한다. 안정화제는 최적량을 초과하지 않는 것이 바람직한데, 그렇지 않으면 산소-이온의 운동성 저하 및 출발 화합물의 소결 활성 저하로 인해 소결된 고체 전해질의 소결 밀도 및 기계적 강도가 감소된다.

또한 본 발명의 고체 전해질의 중요 특징은 성형 공정용 출발 파우더의 극미세 결정 구조이다. 이는 필수

적으로 평균 직경이 100nm 미만, 바람직하게는 5 내지 40nm인 나노결정으로 이루어진다.

본 발명의 소결된 고체 전해질은, 전술한 바와 같이, 비전도율이 비교적 높다. 이의 값은 고체 전해질의 조성, 소결 및 온도에 좌우된다. 산화이테르븀(III)으로 안정화된 산화 지르코늄(IV)의 경우, 그 외에는 동일한 조건하에서 거친 파우더로 이루어진 고체 전해질보다 크기가 약 1등급 높다.

본 발명의 소결된 고체 전해질은 상응하는 미세 분말 산화물 및 안정화제로부터 소결 공정에서 제조한다. 안정화된 산화물은 출발 물질로서 사용하며, 적당한 미세 형태 즉, 나노결정으로 전환시키는 것이 유리하다. 다수의 적합한 방법이 공지되어 있다. 진공 증발에 이어 단결시키는 것(H. Gleiter, Phys. Bl. 47(1991), 753 ff. 참조)이 소량 제조에 특히 적합하다.

대량의 나노결정체는 다음 방법으로 제조할 수 있다.

- 졸-겔 방법[참조 : Sangeta et al., J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990), page 2760 ff. Nanometer-sized ZrO_2 Particles Prepared by a Sol-Emulsion-Gel Method]. 이 방법은 예를 들면 산화지르코늄(IV) 및 산화이트륨(III)을 접합 부착시키는데에도 적합하다.

- 고에너지 분쇄[참조 : Fecht in Nanostructured Materials, Vol. 1, No. 2, (1992)] 이 방법은 단지 금속에 대해 기술되어 있지만, 또한 세라믹 물질용으로도 사용되어 왔다(참조 : H. Grewe, W. Schlump, EP 제0 339 366호).

- 분무 열분해(참조 : G.L. Messing et al., J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73 (1990), page 61 ff.)

- 미세 입자 제조를 위한 방전부식 가공(참조 : A.E. Berkowitz, First International Conference on Nanostructured Materials, September 21-28, 199 2 Cancun, Mexico.)

크기 편차가 작은 미세결정 코어로 이루어진 나노결정은 10^3 내지 10^4 이하의 원자를 포함할 수 있으며 외주에서 의사 무정형이다. 즉, 다소 심하게 파열된 격자를 갖는다. 한편, 파열은 피크 기저부의 확장에 의한 낮은 산란각에서의 X-선 회절 패턴에서 두드러진다. 그러나, 이는 SEM, TEM 또는 턴넬링 전자 현미경법으로 직접 검출할 수 있다. 나노결정의 평균 직경이 작기 때문에, 안정화 산화물의 상당한 부분은 의사 무정형의 격자 영역에 존재한다. 전술한 본 발명의 고체 전해질의 전자 및 기계적 특성의 잇점은 이 때문이다

필수적으로 나노결정으로 구성된 출발 파우더란 소량의 불활성 구성성분 또는 소결 보조제(예 : 산화 알루미늄)가 존재할 수 있음을 의미한다.

나노결정을 통상적인 방법으로 소결하여 고체 전해질을 수득한다. 성형 공정의 경우, 이는 공지된 유기 결합체 중의 하나를 포함하는 페이스트로 제조할 수 있으며 페이스트는 박층법 또는 후층법으로 형성시킬 수 있다. 예를 들면, 금속, 지지체, 다공성 또는 기체 불투과성 보호층의 전극과 같은 다른 기능부와 결합된 페이스트를 사용하여 전기화학 소자, 예를 들면, 감지기, 연료 전지 또는 펌프 전지를 제조할 수 있다. 물론, 막과 같은 성형체의 제조도 가능하며, 이는 소자를 제조하기 위한 기타 기능부와 결합시키지 않는다. 각 경우에 있어서, 성형에 이어 소결 단계를 수행하며, 이에 의해 본 발명의 소결된 고체 전해질이 수득된다. 이 목적을 위해, 관련되는 4가 금속 산화물 및 사용되는 안정화제 산화물에 따라 약 1, 000 내지 1, 600℃의 온도를 사용한다. 산화지르코늄의 경우, 알맞고 효과적인 소결 온도는 약 1200℃이다.

소결 시간은 안정화제 산화물 및 소결 온도에 좌우된다. 이는 대체로 가열 및 냉각 단계를 배제한 최대 온도에서의 1 내지 10시간의 유지 시간이다. 소결은 일반적으로 대기압에서 수행되지만, 특히 고도의 치밀화가 필요한 경우, 초대기압에서 수행할 수도 있다. 모든 소결체와 마찬가지로, 본 발명의 고체 전해질은 특정 다공도를 가지며, 이는 기체의 확산이 일정한 역할을 하는 소자에 사용하기에 유리하다.

소결 방법에 있어서, 전술한 나노결정의 표면의 의사 무정형 구조는, 소결 조건에 따라 더 높은 질서도를 가지는 방향으로 변화가 일어날 수 있지만, 고체 상태 전해질의 미세 구조에서 미세결정들 사이에서 의사 무정형 상으로서 종종 인지할 수 있을 정도로 보유된다. 소결된 고체 전해질은 특히 알맞는 소결 조건 예를 들면 약 1, 200℃ 이하의 온도를 선택하는 경우, 나노결정 구조를 갖는다.

안정화된 나노결정 산화물이 소결하는 동안 다른 기능부에 얼마나 강하게 결합되는지 주목할 만하다. 이 점은 공소결 기술에 대단히 적합하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

4가 금속 및 안정화제 산화물을 기재로 하는 높은 산소-이온 전도율을 가지는 고체 전해질 및 하나 이상의 기능층(고체 전해질 물질과 하나 이상의 추가 물질의 혼합물을 포함한다)을 포함하며, 기능층의 고체 전해질 물질이 평균 직경 100㎚ 미만인 나노결정을 포함함을 특징으로 하는 소결된 층 시스템.

청구항 2

제1항에 있어서, 기능층이 서밋 전극층(cermet electrode layer)인 층 시스템.

청구항 3

제2항에 있어서, 서밋 전극층의 금속 성분이 백금인 층 시스템.

청구항 4

제1항에 있어서, 안정화제 산화물이 산화스칸듐(III)인 층 시스템.

청구항 5

제1항에 있어서, 고체 전해질 물질이, 산화지르코늄(IV), 산화하프늄(IV) 및 산화세슘(IV)으로 구성된 그룹에서 선택되는 하나 이상의 4가 금속 산화물을 포함하는 층 시스템.

청구항 6

제1항에 있어서, 공소결된 층 시스템.