



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0050605

(43) 공개일자 2015년05월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/86 (2006.01) H01M 8/02 (2006.01)

H01M 8/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0128928

(22) 출원일자 2013년10월29일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

동의대학교 산학협력단

부산광역시 부산진구 엄광로 176(가야동)

(72) 발명자

김건태

대구광역시 달서구 장기동 장기초록나라

813-1(13/5)

김준영

울산 동구 봉수로 450, 115동 1302호 (서부동, 성원상떼빌아파트)

신지영

부산 남구 분포로 111, 139동 1701호 (용호동, 엘지메트로시티아파트)

(74) 대리인

전용준

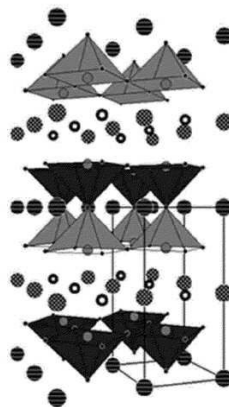
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 고체 산화물 연료전지용 캐소드 소재, 그를 포함하는 고체 산화물 연료전지

(57) 요약

본 발명은 캐소드와 전해질의 화학적 부적합성을 감소시킬 수 있는 신규 고체 산화물 연료전지용 캐소드 소재를 제공한다. 본 발명의 일실시예에 따른 고체 산화물 연료전지용 캐소드 소재는, $(Ln, D)ET_2O_{5+\delta}$ 의 화합물을 포함한다. 상기 Ln은 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 D는 상기 Ln의 일부를 치환하도록 도핑된 원소들이고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, O는 산소이고, δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

대 표 도 - 도2



Lanthanoid Atom (Ln) (●), Alkaline Metal Atom (●),
Transition Metal Atom (●), Oxygen (●), Interstitial Oxygen (○)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20113020030060

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 신재생에너지융합원천기술개발(전력기금)

연구과제명 제어
고효율 장기안정성을 위한 고체 산화물 연료전지용 신개념 나노 전극 재료 개발 및 공정

기 여 율 1/1

주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

연구기간 2013.01.01 ~ 2013.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

하기의 화학식 1의 화합물을 포함하는, 고체 산화물 연료전지용 캐소드 소재:

<화학식 1>



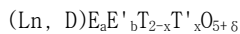
상기 화학식 1에서, 상기 Ln은 란타늄에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 D는 상기 Ln의 일부를 치환하도록 도핑된 원소들이고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 하기의 화학식 2의 화합물을 포함하는, 고체 산화물 연료전지용 캐소드 소재:

<화학식 2>



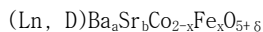
상기 화학식 2에서, 상기 Ln은 란타늄에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 D는 상기 Ln의 일부를 치환하도록 도핑된 원소들이고, 상기 E 및 E'는 알칼리토 금속족에서 선택된 서로 다른 원소들이고, 상기 T 및 상기 T'는 전이금속에서 선택된 서로 다른 원소들이고, 0는 산소이고, 상기 a와 b는 0 초과 1 미만의 수로서, $a+b=1$ 을 만족하고, x는 0 초과 1 미만의 수이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 화학식 2의 화합물은 하기의 화학식 3의 화합물을 포함하는, 고체 산화물 연료전지용 캐소드 소재:

<화학식 3>



상기 화학식 3에서, 상기 Ln은 란타늄에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 D는 상기 Ln의 일부를 치환하도록 도핑된 원소들이고, 0는 산소이고, 상기 a와 b는 0 초과 1 미만의 수로서, $a+b=1$ 을 만족하고, x는 0 초과 1 미만의 수이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 a와 상기 b는 0.5인, 고체 산화물 연료전지용 캐소드 소재.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 x는 0 초과 0.75 이하인, 고체 산화물 연료전지용 캐소드 소재.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 Ln은 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm) 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나를 포함하는, 고체 산화물 연료전지용 캐소드 소재.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 D는 상기 Ln을 치환하는 원소인, 고체 산화물 연료전지용 캐소드 소재.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 D는 상기 Ln에 대하여 30 atomic % 내지 70 atomic % 범위의 분율을 가지는, 고체 산화물 연료전지용 캐소드 소재.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 D는 이트륨(Y), 스칸듐(Sc), 사마륨(Sm), 또는 가돌리늄(Gd) 중 적어도 어느 하나를 포함하는, 고체 산화물 연료전지용 캐소드 소재.

청구항 10

하기의 화학식 4의 화합물을 포함하는, 고체 산화물 연료전지용 캐소드 소재:

<화학식 4>



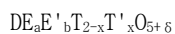
상기 화학식 4에서, 상기 D는 희토류족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 4의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 화학식 4의 화합물은 하기의 화학식 5의 화합물을 포함하는, 고체 산화물 연료전지용 캐소드 소재:

<화학식 5>



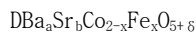
상기 화학식 5에서, 상기 D는 희토류족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 E 및 E'는 알칼리토 금속족에서 선택된 서로 다른 원소들이고, 상기 T 및 T'는 전이금속에서 선택된 서로 다른 원소들이고, 0는 산소이고, 상기 a와 b는 0 초과 1 미만의 수로서, $a+b=1$ 을 만족하고, x는 0 초과 1 미만의 수이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 5의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 화학식 5의 화합물은 하기의 화학식 6의 화합물을 포함하는, 고체 산화물 연료전지용 캐소드 소재:

<화학식 6>



상기 화학식 6에서, 상기 D는 희토류족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 0는 산소이고, 상기 a와 b는 0 초과 1 미만의 수로서, $a+b=1$ 을 만족하고, x는 0 초과 1 미만의 수이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상

기 화학식 6의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 캐소드 소재를 포함하는 캐소드;

상기 캐소드를 마주보고 배치되는 애노드; 및

상기 캐소드와 애노드 사이에 배치되는 산소 이온 전도성 고체 산화물인 전해질을 포함하는, 고체 산화물 연료 전지.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 산소 이온 전도성 고체 산화물은 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(ScSZ), 사마리아 도핑된 세리아(SDC), 가돌리니아 도핑된 세리아(GDC), 란타스트론튬마그네슘 갈레이트(LSGM) 및 이들의 혼합물 중 적어도 어느 하나를 포함하는, 고체 산화물 연료전지.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 고체산화물 연료전지의 작동 온도가 800℃ 이하인, 고체 산화물 연료전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고체 산화물 연료전지에 관한 것이다. 구체적으로 본 발명은 페로브스카이트 관련 구조를 갖는 산화물을 캐소드 소재로 구성된 캐소드를 포함하는 고체 산화물 연료전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고체 산화물 연료전지(solid oxide fuel cell: SOFC)는 연료 가스의 화학적 에너지를 전기적 에너지로 직접 변환시키는 고효율의 환경친화적인 전기화학적 발전 기술이다. SOFC는 모든 구성요소가 고체로 이루어져 있기 때문에 다른 연료전지에 비해 구조가 간단하고, 소재가 상대적으로 저렴하며, 전해질의 손실 및 보충과 부식의 문제가 없다. 고체 산화물 연료전지는 상대적으로 불순물 함량이 높은 연료도 사용할 수 있고, 복합 발전 능력(hybrid power generation capability), 높은 효율 등과 같은 많은 장점을 지니고 있다. 게다가 연료를 수소로 개질할 필요 없이 탄화수소계 연료를 직접 사용할 수 있어 연료전지 시스템의 단순화와 제작비용 감소로 이어질 수 있다.

[0003] SOFC는 수소 또는 탄화수소와 같은 연료가 산화되는 애노드(anode 또는 연료극, 음극), 산소 기체가 산소 이온(O^{2-})으로 환원되는 캐소드(cathode 또는 공기극, 양극) 및 산소 이온이 전도되는 산소 이온 전도성 고체 전해질을 포함하며, 사용되는 소재의 종류에 따라 특별한 물성이 요구된다.

[0004] 기존의 SOFC는 모든 연료전지의 형태 중에서 가장 높은 800 내지 1,000℃ 범위의 고온에서 작동하였기 때문에 고온에서 견딜 수 있는 고온 합금이나 값비싼 세라믹 소재들이 사용되어야 하고, 시스템의 초기 구동 시간이 오래 걸리며, 장시간 운전시 소재의 내구성이 저하되는 문제점이 있다. 또한, 상용화하는데 가장 큰 걸림돌인 전체적인 비용 상승의 문제가 뒤따랐다. 이에 따라, 작동 온도가 800℃ 이하, 예를 들어 약 400 내지 800℃의 온도에서도 효과적으로 전기를 발생할 수 있는 이른바 중온 고체 산화물 연료전지(IT-SOFC)를 개발하려는 연구가 많이 진행되고 있다.

[0005] 그러나 작동 온도의 저감은 SOFC 소재의 전기 저항을 급격히 증가시키게 되고 이는 결국 SOFC의 출력 밀도를 감소시키는 주된 원인으로 작용한다. 작동 온도 저감시 문제되는 이러한 전기 저항은 대부분이 캐소드부에서 발생하는 것으로 알려져 있다. 따라서 SOFC의 작동 온도를 낮추는데 있어서 캐소드 저항을 줄이는 것이 중요한 문제가 되었다. 종래에는 Haile 등이 2004년에 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 캐소드 소재를 제시하고 있다. 그러나 이 캐소드 소재를 이용하여 Haile 등이 제시한 성능 수준을 검증하는 유사 연구가 아직 발표된 바 없고 아직 상업화가 이루어지지 않는 것으로 보아 충분한 검증이 필요한 것으로 판단된다.

- [0006] 이처럼 중간 온도에서의 SOFC의 작동을 위해서는 산소의 환원 및 연료 산화 반응이 일어나는 3상 계면에서 신속하게 이온을 수송해 줄 수 있는 전해질과 전해질 물질의 신규한 조합이 필수적인데, 이에 대한 업계의 요구는 아직 충족시키지 못하고 있는 실정이다.
- [0007] 특히, 캐소드 소재는 높은 산소의 환원도, 높은 전자전도도 및 높은 이온전도도를 가져야 한다. 전자전도도가 낮을 경우에는 애노드 반응에 필요한 전자들의 이동이 용이하지 않게 되어 전기화학반응의 효율이 떨어지며, 이온전도도가 낮을 경우에는 캐소드 반응을 통해 발생한 산소이온의 이동이 제한되어 산소의 환원반응이 일어나는 활성점이 충분하지 못하게 된다.
- [0008] 한편, 종래의 캐소드 소재는 사용 시간이 증가함에 따라 안정성이 급격하게 저하되는 현상이 발생한다. 즉, 캐소드에서 산소의 환원반응이 원활하게 일어나지 못하고, 그 결과 SOFC 시스템의 작동시 전압 강하가 일어나게 되며 이는 전지의 성능을 감소시키게 된다.
- [0009] 또한, 고체 산화물 연료전지를 구성하는 전해질인 산소 이온 전도성 고체 산화물과 상기 캐소드 소재와 화학적 부접합성을 가질 수 있고, 이러한 화학적 부접합성을 감소시킬 필요가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 기술적 과제는 캐소드와 전해질의 화학적 부접합성을 감소시킬 수 있는 신규 고체 산화물 연료전지용 캐소드 소재를 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 다른 기술적 과제는 상기 캐소드 소재로 구성된 캐소드를 포함하는 고체 산화물 연료전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 전술한 기술적 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 한 측면에서는, 하기의 화학식 1의 화합물을 포함하는, 고체 산화물 연료전지용 캐소드 소재를 제공한다.
- [0013] <화학식 1>
- [0014] $(Ln, D)ET_2O_{5+\delta}$
- [0015] 상기 화학식 1에서, 상기 Ln은 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 D는 상기 Ln의 일부를 치환하도록 도핑된 원소들로서, 예를 들어 희토류족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0016] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 하기의 화학식 2의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0017] <화학식 2>
- [0018] $(Ln, D)E_aE'_bT_{2-x}T'_xO_{5+\delta}$
- [0019] 상기 화학식 2에서, 상기 Ln은 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 D는 상기 Ln의 일부를 치환하도록 도핑된 원소들로서, 예를 들어 희토류족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 E 및 E'는 알칼리토 금속족에서 선택된 서로 다른 원소들이고, 상기 T 및 상기 T'는 전이금속에서 선택된 서로 다른 원소들이고, 0는 산소이고, 상기 a와 b는 0 초과 1 미만의 수로서, $a+b=1$ 을 만족하고, x는 0 초과 1 미만의 수이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0020] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 화학식 2의 화합물은 하기의 화학식 3의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0021] <화학식 3>
- [0022] $(Ln, D)Ba_aSr_bCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$
- [0023] 상기 화학식 3에서, 상기 Ln은 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 D는 상기 Ln의 일부를

치환하도록 도핑된 원소들로서, 예를 들어 희토류족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 0는 산소이고, 상기 a와 b는 0 초과 1 미만의 수로서, $a+b=1$ 을 만족하고, x는 0 초과 1 미만의 수이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0024] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 a와 상기 b는 0.5일 수 있다.

[0025] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 x는 0 초과 0.75 이하일 수 있다.

[0026] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 Ln은 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm) 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0027] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 D는 상기 Ln을 치환하는 원소일 수 있다.

[0028] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 D는 상기 Ln에 대하여 30 atomic % 내지 70 atomic % 범위의 분율을 가질 수 있다.

[0029] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 D는 이트륨(Y), 스칸듐(Sc), 사마륨(Sm), 또는 가돌리늄(Gd) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0030] 전술한 기술적 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 한 측면에서는, 하기의 화학식 4의 화합물을 포함하는, 고체 산화물 연료전지용 캐소드 소재를 제공한다.

[0031] <화학식 4>

[0032] $DE_{2-x}O_{5+\delta}$

[0033] 상기 화학식 4에서, 상기 D는 희토류족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 4의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0034] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 화학식 4의 화합물은 하기의 화학식 5의 화합물을 포함할 수 있다.

[0035] <화학식 5>

[0036] $DE_aE'_bT_{2-x}T'_xO_{5+\delta}$

[0037] 상기 화학식 5에서, 상기 D는 희토류족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 E 및 E'는 알칼리토 금속족에서 선택된 서로 다른 원소들이고, 상기 T 및 상기 T'는 전이금속에서 선택된 서로 다른 원소들이고, 0는 산소이고, 상기 a와 b는 0 초과 1 미만의 수로서, $a+b=1$ 을 만족하고, x는 0 초과 1 미만의 수이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 5의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0038] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 화학식 5의 화합물은 하기의 화학식 6의 화합물을 포함할 수 있다.

[0039] <화학식 6>

[0040] $DBa_aSr_bCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$

[0041] 상기 화학식 6에서, 상기 D는 희토류족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 0는 산소이고, 상기 a와 b는 0 초과 1 미만의 수로서, $a+b=1$ 을 만족하고, x는 0 초과 1 미만의 수이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 6의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0042] 전술한 기술적 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 한 측면에서는, 상술한 캐소드 소재를 포함하는 캐소드; 상기 캐소드를 마주보고 배치되는 애노드; 및 상기 캐소드와 애노드 사이에 배치되는 산소 이온 전도성 고체 산화물 인 전해질을 포함하는, 고체 산화물 연료전지를 제공한다.

[0043] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 산소 이온 전도성 고체 산화물은 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(ScSZ), 사마리아 도핑된 세리아(SDC), 가돌리니아 도핑된 세리아(GDC), 란타스트론튬마그네슘 갈레이트(LSGM) 및 이들의 혼합물 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0044] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 고체산화물 연료전지의 작동 온도가 800℃ 이하일 수 있다.

발명의 효과

[0045] 본 발명의 일 구현예에 의하면, 란탄 원소를 이트륨 등을 치환하여 캐소드 소재를 형성한다. 상기 캐소드 소재는, 이중층 페로브스카이트 구조를 유지하면서 장기 안정성을 제공할 수 있으며, 또한, 상기 치환에 의하여 기존의 A-위치와 이트륨의 충분한 이온 반경의 차이를 제공하여 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 등과 화학적 적합성을 가질 수 있다. 또한, 상기 캐소드 소재를 포함하는 고체 산화물 연료전지는 800℃ 이하의 낮은 온도에서도 효과적으로 작동할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0046] 도 1은 이중층 페로브스카이트 구조를 도시한 도이다.
도 2는 침입형 산소를 함유하는 정렬 이중 페로브스카이트 결정 구조의 란탄족 산화물로서, 프라세오디뮴, 바륨과 코발트의 한 산화물의 결정 구조를 보여 주는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0047] 이하 본 발명에 대하여 더 상세하게 설명한다. 이하 본 명세서 및 청구 범위에 사용된 용어나 단어를 해석하는데 있어서는, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 반드시 통상적이거나 사전적인 의미로만 한정해서 해석할 것이 아니며, 본 명세서에서 기재하는 바에 따라 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석하여야 한다는 것을 밝혀 둔다.

[0048] 일반적으로 고체산화물 연료전지의 전기화학반응은 하기 반응식에 나타낸 바와 같이 캐소드의 산소가스 O₂가 산소이온 O²⁻으로 변하는 양극반응과 연료극의 연료(H₂ 또는 탄화수소)와 전해질을 통해 이동해 온 산소이온이 반응하는 음극반응으로 이루어진다.

[0049] <반응식>

[0050] 양극반응: $1/2 O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

[0051] 음극반응: $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$

[0052] 고체산화물 연료전지의 캐소드(공극극)에서는 전극표면에 흡착된 산소가 해리 및 표면 확산을 거쳐 전해질, 캐소드, 기공이 만나는 삼상계면(triple phase boundary)으로 이동하여 전자를 얻어 산소이온으로 되고 생성된 산소이온은 전해질을 통해 연료극으로 이동하게 되므로, 양극반응이 일어나는 삼상계면의 면적을 증가시키면 전극 반응속도를 향상시킬 수가 있다.

[0053] 한편, ABO₃로 표현되는 페로브스카이트(simple perovskite)구조는 큐빅 격자(cubic lattice)의 코너 위치인 A-자리(A-site)에 희토류 원소, 알칼라인 희토류, 알칼라인 등의 이온반경이 큰 원소들이 위치하고 있으며, 산소이온에 의해 12 배위수(CN, Coordination number)를 가진다. 큐빅 격자의 체심 위치인 B-자리(B-site)에는 Co 및 Fe과 같은 원자반경이 작은 전이금속이 위치하고 있으며, 산소이온에 의해서 8면체(6배위수)를 이루고 있다. 마지막으로 큐빅 격자의 각 면심에는 산소이온이 위치하고 있다.

[0054] 이러한 페로브스카이트(simple perovskite)구조는 일반적으로 A-자리(site)에 다른 물질이 치환될 경우 구조적인 변위가 발생하며, 주로 B-자리(site)에 위치한 원소를 중심으로 이의 최인접 산소이온(6개)으로 이루어지는 BO₆의 8면체에서 구조적인 변이가 발생한다.

[0055] 도 1은 이중층 페로브스카이트 구조를 도시한 도면으로, A-자리(site)에 두 원소 이상이 규칙적으로 배열된 결정 격자 구조로서, AA'B₂O_{5+δ}의 화학식을 가질 수 있다. 이러한 이중층 페로브스카이트 구조는 산소 공공 군집이 존재하여 이온의 움직임보다 용이하게 함으로써, 캐소드에 향상된 이온 전도성을 부여할 수 있다.

[0056] 또한, 본 발명자들은 강화된 산소 확산도 및 전도도 특성을 갖는 정렬 이중 페로브스카이트(ordered double perovskite) 구조의 신규한 란탄족 산화물을 캐소드 소재로 사용하면 중온 연료전지에 적합하다는 것을 밝혀내었다. 본 명세서에서 정렬 이중 페로브스카이트란 ABO₃ 형태의 일반적인 비정렬 단순 페로브스카이트에서 A자리 또는 B 자리 이온이 두 원소 이상으로 치환되어 있는 결정 격자 구조를 의미한다.

- [0057] 도 2는 침입형 산소를 함유하는 정렬 이중 페로브스카이트 결정 구조의 란탄족 산화물로서, 프라세오디뮴, 바륨과 코발트의 한 산화물의 결정 구조를 보여 주는 도면이다.
- [0058] 도 2에 나타난 것과 같이, 정렬 이중 페로브스카이트는 A 자리 이온과 B 자리 이온, 이 경우, 프라세오디뮴(P)과 바륨(Ba)이 규칙적으로 배열되어 있는 구조이다. 정렬 이중 페로브스카이트의 다른 예로 NBSCo (또는, NdBaSrCo로 지칭함)를 들 수 있다. NBSCo는 도 2의 페로브스카이트에서 프라세오디뮴 대신 네오디뮴(Nd)이, A 자리에 바륨 대신 스트론튬(Sr)이 일부 치환되면서 Nd와 Ba/Sr의 원자 크기의 차이로 인해 Nd 층 위에 Ba/Sr 층이 있으며, 다시 그 위에 Nd가 규칙적으로 배열되어 있다. 하지만 비정렬 페로브스카이트의 경우는 원자가 무질서하게 있기 때문에 정렬 페로브스카이트처럼 층이 규칙적으로 분리되지 않는다. 예를 들면 LaBaCo₂O_{5+δ}의 경우 La와 Ba는 원자 크기가 많이 차이 나지 않기 때문에, La와 Ba이 층을 이루어 규칙적으로 배열되지 못하고 비정렬 페로브스카이트 구조를 형성할 수 있다. 그러나, 이는 예시적이며 합성 방법에 따라서 LaBaCo₂O_{5+δ}의 경우에도 정렬 페로브스카이트 구조를 형성할 수 있다.
- [0059] 본 발명의 일 구현예에 따른 고체 산화물 연료전지 캐소드(cathode)용 소재는 상술한 이중층 페로브스카이트형 결정 구조를 갖는 것이다. 본 발명의 일 구현예에 따른 고체 산화물 연료전지 캐소드(cathode)용 소재는 하기의 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0060] <화학식 1>
- [0061] (Ln, D)ET₂O_{5+δ}
- [0062] 상기 화학식 1에서, 상기 Ln은 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 D는 상기 Ln의 일부를 치환하도록 도핑된 원소들로서, 예를 들어 희토류족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, O는 산소이고, 상기 δ는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0063] 상기 Ln은 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm) 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0064] 상기 D는 상기 캐소드 소재와 전해질인 산소 이온 전도성 고체 산화물과의 화학적 부적합성을 감소시키기 위한 기능을 수행할 수 있다. 상기 D는 이트륨(Y), 스칸듐(Sc), 사마륨(Sm), 또는 가돌리늄(Gd) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 또한, 상기 D는 상기 산소 이온 전도성 고체 산화물에 포함된 원소의 일부를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 산소 이온 전도성 고체 산화물이 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)인 경우에는 상기 D는 이트륨일 수 있다. 상기 산소 이온 전도성 고체 산화물이 스칸디아 안정화 지르코니아(ScSZ)인 경우에는 상기 D는 스칸듐일 수 있다. 상기 산소 이온 전도성 고체 산화물이 사마리아 도핑된 세리아(SDC)인 경우에는 상기 D는 사마륨일 수 있다. 상기 산소 이온 전도성 고체 산화물이 가돌리니아 도핑된 세리아(GDC)인 경우에는 상기 D는 가돌리늄일 수 있다.
- [0065] 상기 D는 상기 Ln에 대하여, 예를 들어 약 1 atomic %(원자비) 내지 약 99 atomic % 범위의 분율을 가질 수 있고, 예를 들어 약 30 atomic % 내지 약 70 atomic % 범위의 분율을 가질 수 있고, 예를 들어 약 50 atomic % 범위의 분율을 가질 수 있다. 상기 D가 50 atomic % 범위의 분율을 가지는 경우에는, 상기 D가 상기 Ln과 1 대 1의 원자 비율을 가지게 됨을 의미한다.
- [0066] 상기 B는 전이 금속일 수 있고, 예를 들어 코발트(Co), 철(Fe), 구리(Cu), 망간(Mn), 니켈(Ni), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0067] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 하기의 화학식 2의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0068] <화학식 2>
- [0069] (Ln, D)E_aE'_bT_{2-x}T'_xO_{5+δ}
- [0070] 상기 화학식 2에서, 상기 Ln은 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 D는 상기 Ln의 일부를

치환하도록 도핑된 원소들로서, 예를 들어 희토류족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 E 및 E'는 알칼리토 금속족에서 선택된 서로 다른 원소들이고, 상기 T 및 상기 T'는 전이금속에서 선택된 서로 다른 원소들이고, 0는 산소이고, 상기 a와 b는 0 초과 1 미만의 수로서, $a+b=1$ 을 만족하고, x는 0 초과 1 미만의 수이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0071] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 화학식 2의 화합물은 하기의 화학식 3의 화합물을 포함할 수 있다.

[0072] <화학식 3>

[0073] $(Ln, D)Ba_aSr_bCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$

[0074] 상기 화학식 3에서, 상기 Ln은 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 D는 상기 Ln의 일부를 치환하도록 도핑된 원소들로서, 예를 들어 희토류족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 0는 산소이고, 상기 a와 b는 0 초과 1 미만의 수로서, $a+b=1$ 을 만족하고, x는 0 초과 1 미만의 수이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0075] 상기 화학식 3에서, 상기 Ln은 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm) 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 화학식 3에서, 상기 D는 이트륨(Y), 스칸듐(Sc), 사마륨(Sm), 또는 가돌리늄(Gd) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0076] 예를 들어, 상기 화학식 3의 화합물은 상기 Ln과 상기 D의 조합에 따라 다양한 화합물들로 구성될 수 있다. 예를 들어, 상기 D가 이트륨(Y)이고, 상기 Ln이 네오디뮴(Nd)인 경우에는, 상기 화합물은 $(Nd, Y)Ba_aSr_bCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ 로 표시되는 화합물일 수 있다. 상기 D가 이트륨(Y)이고, 상기 Ln이 프라세오디뮴(Pr)인 경우에는, 상기 화합물은 $(Pr, Y)Ba_aSr_bCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ 로 표시되는 화합물일 수 있다. 상기 D가 이트륨(Y)이고, 상기 Ln이 사마륨(Sm)인 경우에는, 상기 화합물은 $(Sm, Y)Ba_aSr_bCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ 로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0077] 상기 화학식 3의 캐소드 소재에서 바륨과 스트론튬과 치환율인 a와 b는 $a+b=1$ 이고 a와 b가 0이 아닌 양수를 만족하는 범위에서 변화할 수 있다. 한 구체적인 실시 형태에서는 $a = b = 0.5$ 이다. 예를 들어, 상기 화학식 3의 화합물이 $(Nd, Y)Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$, $(Pr, Y)Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$, 또는 $(Sm, Y)Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ 로 표시되는 화합물일 수 있다. 여기에서, x는 0 초과 1 미만이거나, x는 0 초과 0.75 이하이거나, x는 0.25 이상 0.75 이하이거나, x는 0.25 이상 0.50 이하일 수 있다.

[0078] 상기 화학식 1 내지 3의 이중층 페로브스카이트 란타늄 화합물의 구조를 설명하기 위하여, 상기 화학식 3의 화합물을 예시적으로 설명하기로 한다.

[0079] 상기 화학식 3의 화합물은 기본적으로 $BaO/CoO_2/(Ln, D)O_d/CoO_2$ 의 적층 순열이 반복되는 이상적 결정 구조에서 BaO의 일부가 SrO로, CoO_2 의 일부가 FeO_2 로 치환된 구조로 이해할 수 있다. 여기에서, d는 구체적인 결정 구조에 따라 정해진다.

[0080] 본 발명의 작동 원리에 관하여 어떠한 특정 이론에 얽매하고자 하는 의도는 아니지만, 이해를 돕기 위하여 설명하자면 상기 화합물 내의 정돈된 공극(ordered vacancy)으로 인하여, 캐소드를 형성하였을 때 캐소드 벌크 속의 산소 이온의 확산율이 상당히 향상되며, 분자 산소의 산소 이온으로의 환원 반응성이 향상되는 표면 결합 부위를 공급할 수 있는 것으로 사료된다.

[0081] 상기 화학식 3의 화합물은 침입형 산소(interstitial oxygen)를 포함함으로써 산소 이온의 전도성이 향상된다. 상기 산화물에서 δ 가 침입형 산소를 나타내는 값에 해당한다. 예를 들어, 한 구체적인 경우에는 $0 < \delta \leq 0.5$ 일 수 있다. 상기 δ 의 값은 상기 Ln의 구체적인 원소 종류 또는 코발트의 철 치환 비율(즉 x의 값)에 따라 달라지게 된다.

[0082] 상기 화학식 3의 캐소드 소재에서, x의 값은 0 초과 1 미만이며, 구체적으로는 0.25 이상 0.75 이하, 더욱 구체적으로는 0.25 이상 0.50 이하이다. 상기 캐소드 소재의 x 값이 상기 범위 이내이면, 고체 산화물 연료전지의 캐소드, 전해질, 산소 사이의 3상 계면을 넓힘으로써 증온에서 상기 소재의 산소 이온 전도성, 산소 환원 반응

속도(oxygen reduction kinetics)를 높이고 캐소드의 저항을 줄일 수 있다.

[0083] 상기 화학식 3의 화합물을 포함하는 캐소드 소재는 철의 적절한 치환으로 인하여 우수한 전기 전도도와 화학적 안정성을 조화시킬 수 있는 이점이 있다. 전기 전도도가 큰 영향을 끼치는 전력 밀도의 경우 종래 기술에서는 섭씨 600도에서 약 1.0 W/cm^2 정도가 최고 수준이다. 하지만 본 발명에서는 예를 들어 상기 Ln이 네오디뮴인 경우 똑같이 네오디뮴을 채택하되 Co를 Fe로 치환하지 않은 캐소드 재료보다 600도에서 더 높은 최대 전력 밀도를 얻을 수 있다는 것을 발견하였다. 그리고 본 발명의 캐소드 재료에서 상기 Ln이 사마륨이나 프라세오디뮴인 경우도 상기 종래 기술과 비슷하거나 더 뛰어난 수준의 최대 전력 밀도를 나타낸다. 또한, 전기량 적정 실험과 전기 전도도 실험을 동시에 수행하여, 상기 캐소드 재료에서 철의 함량을 늘릴수록 전기 전도도는 낮아지고, 상기 캐소드 재료의 화학적 안정성은 산소 분압이 더 낮은 영역까지 향상되는 것을 발견하였다. 또한, x가 0.5 정도가 되도록 코발트를 철로 치환하면 일정 수준 이상의 전기 전도도를 유지하면서 재료의 화학적 안정성까지 확보할 수 있다. 또한, 스트론튬과 바륨의 치환 비율을 조절함으로써 철 치환에 따라 생길 수 있는 전기 전도도 감소를 보상할 수 있다. 요컨대 본 발명의 캐소드 재료는, 일부 실시 형태에 따라서 기존의 전도도가 우수한 캐소드 재료에 비해 전기 전도도의 손실이 다소 있을 수 있지만, 화학적 안정성이 우수하기 때문에 전반적으로 연료 전지의 성능을 향상시킬 수 있다.

[0084] 본 발명의 일 구현예에 따른 고체 산화물 연료전지 캐소드용 소재는 하기의 화학식 4의 화합물을 포함할 수 있다.

[0085] <화학식 4>

[0086] $\text{DET}_2\text{O}_{5+\delta}$

[0087] 상기 화학식 4에서, 상기 D는 희토류족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 4의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0088] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 화학식 4의 화합물은 하기의 화학식 5의 화합물을 포함할 수 있다.

[0089] <화학식 5>

[0090] $\text{DE}_a\text{E}'_b\text{T}_{2-x}\text{T}'_x\text{O}_{5+\delta}$

[0091] 상기 화학식 5에서, 상기 D는 희토류족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 상기 E 및 E'는 알칼리토 금속족에서 선택된 서로 다른 원소들이고, 상기 T 및 상기 T'는 전이금속에서 선택된 서로 다른 원소들이고, 0는 산소이고, 상기 a와 b는 0 초과 1 미만의 수로서, $a+b=1$ 을 만족하고, x는 0 초과 1 미만의 수이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 5의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0092] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 화학식 5의 화합물은 하기의 화학식 6의 화합물을 포함할 수 있다.

[0093] <화학식 6>

[0094] $\text{DBa}_a\text{Sr}_b\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$

[0095] 상기 화학식 6에서, 상기 D는 희토류족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들이고, 0는 산소이고, 상기 a와 b는 0 초과 1 미만의 수로서, $a+b=1$ 을 만족하고, x는 0 초과 1 미만의 수이고, 상기 δ 는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 6의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0096] 상기 화학식 6에서, 상기 D는 이트륨(Y), 스칸듐(Sc), 사마륨(Sm), 또는 가돌리늄(Gd) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0097] 본 발명의 한 측면에서는 상기 고체 산화물 연료전지용 캐소드 소재의 제조 방법을 개시한다. 이하에서는 상

기 화학식 3의 화합물의 제조 방법을 예시적으로 설명하기로 한다.

- [0098] 이 제조 방법은 상기 화학식 3의 조성에 맞도록 계량된 각 금속 전구체를 (예를 들어 용매를 이용하여 습식) 혼합하는 단계, 상기 (습식) 혼합물로부터 고형물을 얻는 단계, 상기 고형물을 공기 중에서 소성하여 소성물을 얻는 단계 및 상기 소성물을 연마하는 단계를 포함한다. 금속 전구체의 예는 화학식 3의 상기 캐소드 소재를 구성하는 각 금속 성분인 Ln, Y, Ba, Sr, Co, Fe는 각각의 질화물, 산화물, 할로겐화물 등을 사용할 수 있지만 이에 한정되는 것은 아니다. 여기에서, Fe의 화학양론 계수 x를, 예를 들어 0, 0.25, 0.50, 0.75 또는 1.0으로 다양하게 변화시킬 수 있다.
- [0099] 상기 용매 혼합 단계에서 사용되는 용매로서는 물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 금속 전구체를 용해시킬 수 있는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 부탄올 등의 총 탄소수가 5 이하의 저급 알코올; 질산, 염산, 황산, 구연산 등의 산성 용액; 물; 톨루엔, 벤젠, 아세톤, 디에틸에테르, 에틸렌 글리콜 등의 유기용매; 등을 단독으로 혹은 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0100] 상기 혼합 공정은 약 100 내지 200℃의 온도에서 수행되며, 각 성분이 충분히 혼합될 수 있도록 교반하에 소정 시간 동안 수행할 수 있다.
- [0101] 상기 혼합 과정과 용매 제거 및 이를 위하여 필요한 첨가제 부가는 예를 들어 글리신-질산염법(glycine nitrate process) 등으로 잘 알려져 있으니 여기서는 상술하지 않는다.
- [0102] 상기 혼합 과정을 거친 후, 자발 연소 과정에 의해 초미세 고형물을 얻을 수 있다. 이어서, 약 400℃ 내지 약 950℃의 온도 범위로 약 1 시간 내지 약 5 시간 동안, 예를 들어 약 600℃에서 약 4시간 동안 상기 초미세 고형물을 열 처리(하소, 소결)할 수 있다.
- [0103] 필요한 경우 상기 소성 후 제 2의 열 처리(하소, 소결)를 할 수도 있다. 이 제 2 열처리 공정은 공기 중에서 소성하는 공정으로서 약 800 내지 1300℃의 온도에서 약 1 시간 내지 12 시간 동안, 예를 들어 약 1100 내지 1150℃의 온도에서 약 12 시간 동안 수행하여 분말상의 결과물을 얻게 된다.
- [0104] 이어서, 상기 소성된 결과물은 연마하거나 분쇄하여 일정 크기의 미세 분말상을 얻을 수 있다. 예를 들어, 약 24 시간 동안 아세톤 내에서 불 밀링 하여 분쇄 및 혼합한다. 다음으로, 혼합된 분말을 금속몰드에 넣고 프레스한 후, 가압된 펠렛(Pellet)을 대기 중에서 소결하여 캐소드 소재를 제조할 수 있다. 소결은 약 800℃ 내지 약 1500℃의 온도 범위로 약 5 시간 내지 약 12 시간 동안, 예를 들어 약 1100 내지 1150℃의 온도에서 약 12 시간 동안 수행할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 소성된 결과물은 연마하거나 분쇄하여 일정 크기의 미세 분말상을 얻을 수 있다.
- [0105] 예를 들어, 상기 용액을 공기 중에서 350℃까지 가열하고, 이어서 연소 반응을 거쳐 고운 분말을 형성한 후, 상기 분말을 600℃에서 4시간 동안 하소한 뒤 연마하여 1차 분말을 얻고, 상기 1차 분말을 900℃에서 4시간 동안 다시 하소할 수 있다. 또한, 전도도 측정과 전기량법 적정 등의 특성 측정을 위하여, 상기 하소된 분말을 5 MPa에서 펠릿으로 압축시키고 공기 중에서 24시간 동안 1100℃로 소결할 수 있다.
- [0106] 본 발명의 다른 측면에서는 전술한 고체 산화물 연료전지용 캐소드 소재와 산소 이온 전도성 고체 산화물 및 유기 바인더를 더 포함하는 캐소드용 조성물을 제공한다. 이 조성물은 슬러리의 형태일 수 있다. 한 실시 형태에서 상기 산소 이온 전도성 고체 산화물은 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(ScSZ), 사마리아 도핑된 세리아(SDC), 가돌리니아 도핑된 세리아(GDC), 란탄스트론튬마그네슘 갈레이트(LSGM) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택할 수 있다. 상기 캐소드 형성용 조성물에서 캐소드 소재와 산소 이온 전도성 고체 산화물의 함량은 상기 캐소드 소재 100 중량부에 대하여 예를 들어 약 20 중량부 내지 약 80 중량부일 수 있다.
- [0107] 상기 캐소드용 조성물로부터 캐소드를 제조할 수 있다. 예를 들어 상기 캐소드 형성재용 조성물을 기재 상에 코팅한 후 열처리하여 캐소드를 형성할 수 있다.
- [0108] 상기 캐소드의 두께는 통상 고체 산화물 연료전지에서 약 1 μm 내지 약 100 μm 의 범위일 수 있다. 예를 들어, 상기 캐소드의 두께는 약 5 μm 내지 약 50 μm 의 범위일 수 있다.
- [0109] 상기 캐소드 형성용 조성물은 하기의 방법으로 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 캐소드 소재의 상기 펠릿을

분쇄한 후, 산소 이온 전도성 산화물인 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Gd}_{2-\delta}$ (이하 GDC로 줄임)을 포함하는 복합 캐소드를 제조할 수 있다. 상기 GDC는 해당 금속 질산염과 글리신을 써서 전술한 글리신-질산염법(GNP)으로 합성할 수 있다. 구체적으로, 캐소드 소재 분말과 GDC 분말을 중량비 6:4로 완전히 혼합하여 구현할 수 있다. 모든 전극 분말은 유기 바인더(Heraeus V006)과 함께 혼합하여 슬러리를 형성할 수 있다. 캐소드 소재 분말, GDC 분말 및 유기 바인더의 중량비는 6:4:12로 혼합할 수 있다.

[0110] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에서는 전술한 캐소드, 상기 캐소드를 마주보고 배치되는 애노드 및 상기 캐소드와 애노드 사이에 배치되는 산소 이온 전도성 고체 산화물인 전해질을 포함하는 고체 산화물 연료전지를 개시한다. 이 연료전지에서 애노드는 특별히 제한되지 않으며 공지의 애노드를 사용할 수 있다.

[0111] 이러한 고체 산화물 전해질을 구성하는 소재로는 이 기술 분야에서 일반적으로 사용할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 고체 산화물 전해질로는 다음과 같은 것들을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 고체 산화물 전해질은, 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(ScSZ) 등의 안정화 지르코니아계; 사마리아 도핑된 세리아(SDC), 가돌리니아 도핑된 세리아(GDC) 등과 같은 희토류 원소가 첨가된 세리아계; 기타 LSGM ((La, Sr)(Ga, Mg)O₃)계; 등을 사용할 수 있다. 또한, 상기 고체 산화물 전해질은, 스트론튬 또는 마그네슘이 도핑된 란타넘 갈레이트(lanthanum gallate) 등을 사용할 수 있다.

[0112] 상기 고체 산화물 연료전지는 해당 기술 분야에서 각종 문헌에 공지되어 있는 통상적인 방법을 이용하여 제조할 수 있으므로, 여기서는 그에 대한 상세한 설명은 생략하기로 한다. 또한, 상기 고체 산화물 연료전지는 원통형(tubular) 스택, 평판형(flat tubular) 스택, 평판형(planar type) 스택 등 다양한 구조에 적용될 수 있다.

[0113] 상기 고체 산화물 연료전지는 단위 전지의 스택(stack) 형태일 수 있다. 예를 들어, 상기 캐소드, 연료극 및 고체산화물 전해질로 구성되는 단위 전지(MEA, Membrane and Electrode Assembly)가 직렬로 적층되고 상기 단위 전지들 사이에 이들을 전기적으로 연결하는 분리판(separator)가 개재되어 단위전지의 스택(stack)이 얻어질 수 있다.

[0114] 상기 연료 전지는 하기의 방법으로 형성할 수 있다. 예를 들어, 임피던스 측정을 위하여 전극/GDC/전극 구조의 대칭 반전지(symmetric half cell)를 제조할 수 있다. GDC분말을 펠렛으로 압축하고 공기 중에서 4시간 동안 1350℃로 소결하여 치밀한 전해질을 얻을 수 있다. 이 치밀한 GDC 전해질의 양면에 대칭이 되도록 상기 캐소드 슬러리를 각각 도포하고 이어서 공기 중에서 4시간 동안 950℃로 소결할 수 있다.

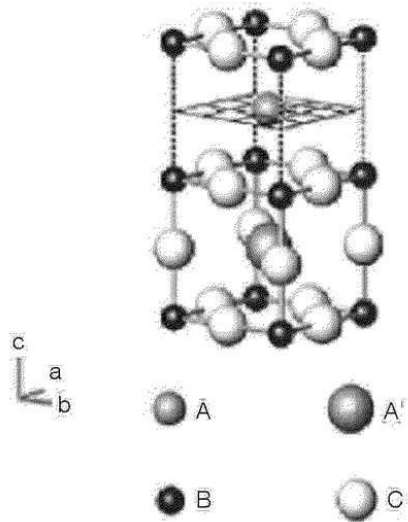
[0115] 또한, 전체 단전지(full single cell)는 공압축법(co-press method)으로 제작할 수 있다. NiO 분말, GDC 분말과 전분을 중량비 6:4:1.5으로 에탄올 속에서 약 24시간 불 밀링하여 혼합할 수 있다. 상기 혼합액을 건조한 뒤 펠렛으로 압축하여 애노드를 형성할 수 있다. 이어서 상기 애노드면에 공압축법(co-press method)으로 또는 드롭 코팅(drop coating) 방법으로 GDC 분말을 분산시키고 공기 중에서 약 5 시간 동안 약 1350℃로 소결하여, Ni-GDC의 애노드 상에 GDC의 전해질을 형성할 수 있다. 다음으로, 상기 캐소드 슬러리를 전해질 상에 각각 스크린 인쇄한 후, 공기 중에서 약 4 시간 동안 약 1350℃로 또는 약 950℃로 소결하여 연료전지를 제조할 수 있다. 형성된 캐소드와 전해질의 두께는 각각 약 20μm일 수 있고, 전류 수집을 위해 은 와이어를 은 페이스트를 이용해 캐소드와 애노드에 부착할 수 있다.

[0116] 전술한 바와 같이 특정 내용과 일부 실시예를 들어 본 발명을 설명하였으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 구체적인 예로써 제시한 설명일 뿐임을 밝혀 둔다. 본 발명은 전술한 실시 형태들로만 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 실시 형태에 대하여 다양한 수정 및 변형을 할 수 있고, 이러한 수정 및 변형도 본 발명의 기술 사상 속에서 망라하고 있다.

[0117] 따라서 앞에서 설명한 실시 형태들과 후술하는 특허 청구의 범위는 물론, 이 특허 청구 범위의 모든 균등물이나 등가인 변경 실시 형태들도 본 발명 기술 사상의 범주에 속한다.

도면

도면1



도면2

