



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0004471  
(43) 공개일자 2012년01월12일

(51) Int. Cl.

H01M 4/86 (2006.01) H01M 8/12 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7025120

(22) 출원일자(국제출원일자) 2010년04월23일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2011년10월24일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/002521

(87) 국제공개번호 WO 2010/121828

국제공개일자 2010년10월28일

(30) 우선권주장

09005779.5 2009년04월24일

유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

테크니칼 유니버시티 오브 덴마크

덴마크 101에이 디케이-2800 케이취에스. 링비 안  
커 엔겔룬드스베이 1

(72) 발명자

모겐센 모겐스

덴마크 디케이-3540 린게 크로겐룬드베이 10

할마르손 페르

스웨덴 에스-21158 말모 마스터 팜스가탄 7이

완델 마리

덴마크 디케이-2730 헤를레브 스타븐스비에르그  
알레 55

(74) 대리인

정삼영, 송봉식

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 복합 산소 전극 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은

- 두가지 별도의 삼출하는 상을 포함하는 다공성 골격 구조물, 제 1 상은 전자 전도 상이고, 제 2 상은 산화물 이온 전도 상이며; 그리고

- 상기 골격 구조물의 표면 상의 전기촉매 층, 상기 전기촉매 층은 제 1 및 제 2 나노입자를 포함하고, 제 1 및 제 2 입자는 상기 층을 통해 무작위 분포되며, 제 1 나노입자는 전기촉매 활성 나노입자이며, 제 2 나노입자는 이온 전도 재료로부터 형성되는, 이들을 포함하는 복합 산소 전극을 제공한다.

본 발명은 또한

- 두가지 별도의 삼출하는 상을 포함하는 다공성 골격 구조물을 형성하는 단계, 제 1 상은 전자 전도 상이고, 제 2 상은 산화물 이온 전도 상이며; 그리고

- 상기 골격 구조물의 표면 상에 전기촉매 층을 도포하는 단계, 상기 전기촉매 층은 제 1 및 제 2 나노입자를 포함하고, 제 1 나노입자는 전기촉매 활성 나노입자이며, 제 2 나노입자는 이온 전도 재료로부터 형성되는, 이들 단계를 포함하는 상기 복합 전극의 제조방법을 포함한다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- 두가지 별도의 삼출하는 상을 포함하는 다공성 골격 구조물, 제 1 상은 전자 전도 상이고, 제 2 상은 산화물 이온 전도 상이며; 그리고
- 상기 골격 구조물의 표면 상의 전기촉매 층, 상기 전기촉매 층은 제 1 및 제 2 나노입자를 포함하고, 제 1 및 제 2 입자는 상기 층을 통해 무작위 분포되며, 제 1 나노입자는 전기촉매 활성 나노입자이며, 제 2 나노입자는 이온 전도 재료로부터 형성되는, 이들을 포함하는 복합 산소 전극.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 제 1 나노입자 및/또는 제 2 나노입자는 0.1 내지 500 nm의 평균 입자 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 복합 전극.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 제 1 나노입자 및/또는 제 2 나노입자는 1 내지 100 nm의 평균 입자 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 복합 전극.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서, 제 1 상은  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSM),  $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_s(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Fe}_z\text{Co}_y)\text{O}_3$  (LCN),  $(\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x)_s\text{TrO}_3$ ,  $(\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x)_s\text{Tr}_2\text{O}_4$ , 또는 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 재료를 포함하며, Ln은 란타나이드 원소의 어떤 것 또는 어떤 조합이고, M은 알칼리 토금속의 어떤 것 또는 어떤 조합이고, 그리고 Tr은 전이 금속의 어떤 것 또는 어떤 조합인 것을 특징으로 하는 복합 전극.

### 청구항 5

제 1 항에 있어서, 제 2 상은 아파타이트, 이트리아, 스칸디아 또는 가돌리늄 안정화 지르코니아(YSZ), 도핑된 란탄 갈레이트, 및 이트리아, 스칸디아 또는 가돌리늄 도핑된 세리아(CGO)로 구성되는 군으로부터 선택되는 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 전극.

### 청구항 6

제 1 항에 있어서, 제 1 나노입자는  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSM),  $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_s(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Fe}_z\text{Co}_y)\text{O}_3$  (LCN),  $(\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x)_s\text{TrO}_3$ ,  $(\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x)_s\text{Tr}_2\text{O}_4$ , 또는 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 재료를 포함하며, Ln은 란타나이드 원소의 어떤 것 또는 어떤 조합이고, M은 알칼리 토금속의 어떤 것 또는 어떤 조합이고, 그리고 Tr은 전이 금속의 어떤 것 또는 어떤 조합인 것을 특징으로 하는 복합 전극.

### 청구항 7

제 1 항에 있어서, 제 2 나노입자는 아파타이트, 이트리아, 스칸디아 또는 가돌리늄 안정화 지르코니아(YSZ), 도핑된 란탄 갈레이트, 및 이트리아, 스칸디아 또는 가돌리늄 도핑된 세리아(CGO)로 구성되는 군으로부터 선택된 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 전극.

### 청구항 8

- 두가지 별도의 삼출하는 상을 포함하는 다공성 골격 구조물을 형성하는 단계, 제 1 상은 전자 전도 상이고, 제 2 상은 산화물 이온 전도 상이며; 그리고
- 상기 골격 구조물의 표면 상에 전기촉매 층을 도포하는 단계, 상기 전기촉매 층은 제 1 및 제 2 나노입자를 포함하는, 이들 단계를 포함하는 제 1 항의 복합 전극의 제조방법.

### 청구항 9

제 10 항에 있어서, 골격 구조물 상에 전기촉매 층을 도포하기에 앞서 소결 단계를 더 포함하는 것을 특징으로

하는 방법.

## 청구항 10

제 10 항에 있어서, 전기촉매 층은 제 1 및 제 2 나노입자를 포함하는 현탁액의 형태로 도포되는 것을 특징으로 하는 방법.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 복합 산소 전극 및 그 제조방법에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 고체 산화물 전지(SOC)는 본 분야에 잘 알려져 있고 여러가지 디자인으로 나와 있다. 전형적인 구조는 편평한 판 디자인 및 관형 디자인을 포함하며, 여기서 전해질 층은 두 전극 층들 사이에 샌드위치되어 있다. 작동 중에, 보통 500 °C to 1100 °C의 온도에서, 한 전극은 산소 또는 공기와 접촉해 있고, 다른 전극은 연료 가스와 접촉해 있다. 고체 산화물 전지는 고체 산화물 연료 전지(SOFC) 및 고체 산화물 전기분해 전지(SOEC)를 포함한다.

[0003] '가역적(reversible)' 고체 산화물 연료 전지는 수소와 같은 연료 가스를 소비하여 전기를 생산할 수 있고 역으로 전기를 소모하여 가스를 생산하도록 할 수 있는 연료 전지이다. 전형적으로, 수소 연료 전지는 예를 들면, 수소(H<sub>2</sub>) 및 산소(O<sub>2</sub>)를 사용하여 전기와 물(H<sub>2</sub>O)을 생산하며; 가역적 수소 연료 전지도 또한 전기와 물을 사용하여 수소와 산소 가스를 생산할 수 있다. 전지의 동일한 층 설계로 인해, 따라서 같은 전지가 원칙적으로 두가지 용도에 모두 사용될 수 있고 결과적으로 '가역적' 전지라고 부른다.

[0004] 높은 전도도, 전극/전해질 계면에서 넓은 면적의 전기화학적으로 활성인 부위, 넓은 범위의 연료 분위기에 걸쳐 화학적 및 물리적 안정성, 그리고 작동 시간에 따른 최소한의 미세구조적 변화(이러한 변화는 종종 전기적 성능의 질저하가 동반되기 때문이다)와 같은 몇가지 성질들이 SOC들에 대해 요구된다.

[0005] 오늘날 산업에 의해 요구되는 바와 같은 충분한 수명시간을 전지를 작동하기 위해서는 SOFC 캐소드 및 SOEC 애노드(산소 전극)에 대한 넓은 범위의 재료 성질이 요구된다. 가장 현저하게는, 산소 전극은 높은 이온 전도도, 높은 전기 전도도, 산소 환원을 향한 양호한 촉매 활성, 전지의 다른 재료의 열팽창계수(TEC)와 들어맞는 TEC, 열안정성, 및 화학적 안정성을 요한다.

[0006] 오늘날까지, 종래 기술은 상기한 요건들 중 가능한 한 많은 요건들을 갖는 재료들에 집중하였다. 예를 들면, 혼합된 이온 및 전기 도체(MIEC)들이 집중적으로 연구되었다. 그러나, MIEC 재료는 유망한 전기 및 이온 전도도 성질을 갖는 반면에, 재료는 불리하게도 오히려 높은 TEC 및 불충분한 열적 및 화학적 안정성을 가지며, 이것은 전지의 전면적인 단축된 수명을 가져온다.

[0007] WO 2006/082057 A는

[0008] - 금속 지지체 층을 제공하는 단계;

[0009] - 금속 지지체 층 상에 캐소드 전구체 층을 형성하는 단계;

[0010] - 캐소드 전구체 층 상에 전해질 층을 형성하는 단계;

[0011] - 얻어진 다층 구조물을 소결하는 단계;

[0012] - 캐소드 전구체 층을 함침시켜 캐소드 층을 형성하도록 하는 단계; 그리고

[0013] - 전해질 층의 상부에 애노드 층을 형성시키는 단계를 포함하는 고체 산화물 연료 전지의 제조방법에 관련된다.

[0014] 금속 지지체 층은 바람직하게는 FeCr 합금 및 약 0 내지 약 50 vol% 금속 산화물, 예를 들면 도핑된 지르코니아, 도핑된 세리아, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO, CaO, 및 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 포함한다. 더욱이, 캐소드 층은 바람직하게는 도핑된 지르코니아, 도핑된 세리아, 란탄 스트론튬 망가네이트, 란타나이드 스트론튬 망가네이트, 란타나이드 스트론튬 철 코발트 산화물, (Y<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3</sub>, (Gd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3</sub>, (Gd<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3</sub>, 및 이들의 혼합물로 구

성되는 군으로부터 선택된 재료를 포함한다.

- [0015] 그러나, 최종적으로 얻어진 캐소드는 촉매 재료로 함침된, 전자 전도 재료 및 산화물 이온 전도 재료를 포함하는 혼합된 복합 재료이지만, 상기 구조물은 전자 전도 재료와 산화물 이온 전도 재료는 단순히 거시적으로 혼합되며, 폐쇄 기공들 및 상들 간의 불충분한 접촉으로 인해 여전히 큰 전도도 제한을 나타내며, 많은 공업적 용도들에 대해 여전히 충분하지 않은 전기적 성능을 가져온다. 그것은 또한 금속 지지체에 의존하는데 이것은 전지가 고온에서 작동될 때 부식 문제를 제기할 수도 있다.
- [0016] EP-A-1760817은
- [0017] - 적어도 하나의 다공성 금속 함유 층(1)을 다공성 금속 함유 층(1)상의 조합된 전해질 및 밀봉 층(4)과 함께 포함하는 제 1 구성요소; 여기서 적어도 하나의 다공성 금속 함유 층은 전극에 주체역할을 하며;
- [0018] - 적어도 하나의 다공성 금속 함유 층(1)을 다공성 금속 함유 층(1)상의 상호연결 및 밀봉 층(5)과 함께 포함하는 제 2 구성요소; 여기서 적어도 하나의 다공성 금속 함유 층은 전극에 주체역할을 하며;
- [0019] 이들을 포함하는 가역적 고체 산화물 연료 전지 모노리스 스택에 관련된다.
- [0020] 얻어진 캐소드 층은 바람직하게는 FeCrMa 합금 층이며, 이것은 도핑된 세리아 또는 도핑된 지르코니아를 함유할 수도 있다. 그러나, 전극의 얻어진 골격 구조는 폐쇄 기공들 및 상들 간의 불충분한 접촉으로 인해 여전히 큰 전도도 제한을 나타내며, 많은 공업적 용도들에 대해 여전히 충분하지 않은 전기적 성능을 가져온다. 그것은 또한 금속 지지체에 의존하는데 이것은 전지가 고온에서 작동될 때 부식 문제를 제기할 수도 있다.
- [0021] US-A-6017647은 조밀한 전해질 막과 접촉하여 다공성 복합 전극을 갖는 고체 상태 전기화학 장치를 위한 복합 산소 전극/전해질 구조를 개시하는데, 상기 전극은
- [0022] (a) 전자 전도성 재료의 연속상과 상호혼합된 이온 전도성 재료의 연속상; 그리고
- [0023] (b) 다공성 구조물의 기공들 내에 분산된, 전기전도성 재료와는 다른 전기촉매를 포함한다.
- [0024] EP-A-2031679는
- [0025] (a) 제 1 구성요소의 전구체 용액 또는 현탁액을 제공하는 단계, 상기 용액 또는 현탁액은 용매를 함유하며,
- [0026] (b) 제 1 구성요소의 입자들을 형성하고 상기 입자들을 상기 제 1 구성요소의 용액 또는 현탁액을 혼합 및 이어서 가열, 건조 또는 원심분리함으로써 제 2 구성요소의 기공 구조 내에 포획하는 단계, 여기서 상기 제 2 구성요소는 2 내지 1000 nm의 평균 기공 직경을 갖는 다공성 구조를 가지며, 이들을 포함하는 공정에 따라 얻을 수 있는 전극 재료를 개시한다.
- [0027] US-A-2004/166380은 다공성 세라믹 매트릭스와 적어도 다공성 세라믹 매트릭스의 기공들 내에 적어도 부분적으로 분산된 전자 전도 재료를 포함하는 캐소드에 관련되며, 여기서 다공성 세라믹 매트릭스는 적어도 약 0.5 마이크로미터의 평균 기공 크기를 갖는 다수의 기공들을 포함한다.
- [0028] US-A-2009/061284는
- [0029] (a) 전기화학적으로 전도성 상의 분말을 분산시킴으로써와 분산물에 바인더를 첨가함으로써 슬러리를 제공하는 단계, 여기서 상기 분말은 니오븀 도핑된 스트론튬 티타네이트, 바나듐 도핑된 스트론튬 티타네이트, 탄탈 도핑된 스트론튬 티타네이트 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되며,
- [0030] (b) (a)의 슬러리를 소결하는 단계,
- [0031] (c) 세리아의 전구체 용액을 제공하는 단계, 상기 용액은 용매 및 계면활성제를 함유하며,
- [0032] (d) 단계 (b)의 결과된 소결된 구조물을 단계 (c)의 전구체 용액으로 함침시키는 단계,
- [0033] (e) 단계 (d)의 결과된 구조물을 하소시키는 단계, 그리고
- [0034] (f) 단계 (d)-(e)를 적어도 한번 행하는 단계를 포함하는 공정에 따라 얻을 수 있는 세라믹 애노드 구조물을 개시한다.
- [0035] WO-A-03/105252는

- [0036] - 제 1 세라믹 재료를 포함하는 다공성 세라믹 재료; 그리고
- [0037] - 세라믹 재료의 기공들 내에 적어도 부분적으로 배치된 전기 전도성 재료를 포함하며, 전자 전도성 재료는 제 2 세라믹 재료를 포함하는, 애노드에 관련된다.
- [0038] WO-A-2006/116153은
- [0039] - 적어도 하나의 금속 염과 계면활성제를 포함하는 용액을 형성하는 단계;
- [0040] - 용액을 가열하여 용매를 실질적으로 증발시키고 농축된 염과 계면활성제 용액을 형성하는 단계;
- [0041] - 농축된 용액을 다공성 구조물로 침윤시켜 복합물을 만드는 단계; 그리고
- [0042] - 복합물을 가열하여 염 및 계면활성제를 실질적으로 분해하여 산화물 및/또는 금속 입자들로 하는 단계를 포함하여;
- [0043] 이로써 산화물 및/또는 금속 입자들의 미립자 층이 다공성 구조물에 형성되는, 다공성 구조물의 기공 벽들 상에 미립자 층을 형성하는 방법에 관련된다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

- [0044] 종래 기술에서 제안된 전극의 곤란성들에 비추어, 본 발명의 목적은 고체 산화물 전지를 위한 개선된 산소 전극과, 이 전극의 제조방법을 제공하기 위한 것이었다.

#### 과제의 해결 수단

- [0045] 상기 목적은
- [0046] - 두가지 별도의 삼출하는 상을 포함하는 다공성 골격 구조물, 제 1 상은 전자 전도 상이고, 제 2 상은 산화물 이온 전도 상이며; 그리고
- [0047] - 상기 골격 구조물의 표면 상의 전기촉매 층, 상기 전기촉매 층은 제 1 및 제 2 나노입자를 포함하고, 제 1 및 제 2 입자는 상기 층을 통해 무작위 분포되며, 제 1 나노입자는 전기촉매 활성 나노입자이며, 제 2 나노입자는 이온 전도 재료로부터 형성되는, 이들을 포함하는 복합 산소 전극에 의해 달성된다.
- [0048] 상기 목적은 또한
- [0049] - 두가지 별도의 삼출하는 상을 포함하는 다공성 골격 구조물을 형성하는 단계, 제 1 상은 전자 전도 상이고, 제 2 상은 산화물 이온 전도 상이며; 그리고
- [0050] - 상기 골격 구조물의 표면 상에 전기촉매 층을 도포하는 단계, 상기 전기촉매 층은 제 1 및 제 2 나노입자를 포함하고, 제 1 나노입자는 전기촉매 활성 나노입자이며, 제 2 나노입자는 이온 전도 재료로부터 형성되는, 이들 단계를 포함하는 상기 복합 전극의 제조방법에 의해 달성된다.
- [0051] 바람직한 구체예는 종속 청구항들 및 다음의 상세한 설명에서 제시된다.

#### 도면의 간단한 설명

- [0052] 도 1은 본 발명에 따르는 전극의 특정 구조물을 나타내는 3차원 예시이다.
- 도 2는 본 발명에 따르는 특정 구조물의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이다.

#### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0053] 본 발명은
- [0054] - 두가지 별도의 삼출하는 상을 포함하는 다공성 골격 구조물, 제 1 상은 전자 전도 상이고, 제 2 상은 산화물 이온 전도 상이며; 그리고
- [0055] - 상기 골격 구조물의 표면 상의 전기촉매 층, 상기 전기촉매 층은 제 1 및 제 2 나노입자를 포함하고, 제 1 및 제 2 입자는 상기 층을 통해 무작위 분포되며, 제 1 나노입자는 전기촉매 활성 나노입자이며, 제 2 나노입자는

이온 전도 재료로부터 형성되는, 이들을 포함하는 복합 산소 전극을 제공한다.

- [0056] 유리하게는, 복합 전극은 다른 재료들을 포함하는데, 각 재료는 산소 전극의 요건을 만족하도록 한가지 이상의 중요한 요구되는 전극 성질을 제공한다. 재료의 특정 혼합물 및 전극의 구조로 인해, 각 재료의 이점은 전지의 화학적 또는 열적 불안정성, 또는 감소된 수명과 같은 단점을 겪지 않고 유지될 수 있다.
- [0057] 더 나아가서, 본 발명에 의해 제공되는 것과 같은 고체 산화물 전지를 위한 산소 전극은 높은 활성 및 전지의 다른 재료의 TEC에 맞는 TEC를 나타낸다. 이것은 차례로 분극 저항을 감소시키고 더 낮은 작동 온도를 가능하게 한다.
- [0058] 더욱이, 더 최적화된 재료 조성물이 사용될 수도 있는데, 다수의 성질을 갖는 한가지 재료 만을 사용하는 대신에 다수의 재료들을 조합하기 때문이다. 구성되는 재료의 주의깊은 선택과 최적화된 미세구조물은 더 높은 활성을 가져오고, 차례로 더 긴 전지 수명을 가져올 것이다.
- [0059] - 골격 구조
- [0060] 더 구체적으로는, 복합 전극은 4개, 또는, 기체 상이 또한 고려된다면, 5개 상을 포함한다. 전극은 이온 전도 상의 삼출된 산화물 상, 그리고 전자 전도 상의 골격 구조물을 포함한다. 본 발명의 관점에서 '삼출된(percolated)'은 골격을 통해 어떤 상 분리없이 이온 및 전자 상의 격렬히 혼합되고 서로 섞인 구조물을 의미하며, 따라서 거의 모든 전자 전도 입자들이 서로 접촉해 있고, 마찬가지로 이온 전도 입자들이 그렇게 되어 있도록 한 것이다. 삼출로 인해, 두 상은 종래 기술의 골격과는 반대로 이온 전도 상의 결정립들 간에, 그리고 전기 전도 상의 결정립들 간에 어떤 다공성도 본질적으로 갖지 않는 국소적으로 조밀한, 즉 비다공성, 복합 재료를 형성한다. 이것은 상들이, 산소 확산을 위한 필요한 통로를 공급하지 않고 전도도를 제한하게 되는 어떤 폐쇄 기공도 함유하지 않거나 거의 함유하지 않음을 의미한다. 두가지 상으로 형성된 이 조밀한 구조물은 기체 확산 통로, 즉 개방 기체 채널에 의해 스며들어, 조밀한 구조물의 표면 상의 이온 전도 상, 전자 전도 상, 및 기체 상 간의 전면적인 더 많은 3가지 상 경계를 가져오며, 이로써 전극의 전기적 성능을 막대하게 개선한다.
- [0061] 개방 기체 채널은 골격 구조물에 전면적으로 다공성을 제공한다. 이온 전도 상의 결정립, 그리고 전자 전도 상의 결정립은 그것들 사이에서 어떤 다공성도 갖지 않는 한편, 전면적인 얻어진 삼출된 구조물은 물론 이온 전도 상의 비다공성 결정립과 전자 전도 상의 비다공성 결정립 사이에 형성되는 개방 기체 채널을 포함한다.
- [0062] 골격 구조물의 다공성은 "Analytical Methods in Fine Particle Technology" Paul Webb 및 Clyde Orr 공저, 발행처: Micromeritics Instrument Cooperation, GA, UAS, 1997의 제 4장에 기술된 수는 침입 방법으로 결정될 수 있다.
- [0063] 본 발명의 구체적인 유리한 복합 구조물은 도 1에 예시하며, 전해질과 접촉하여 전극의 특정 구조물을 형성하는 골격 및 나노입자를 개략적으로 나타낸다. 이온 상의 비다공성 결정립과 전자 상의 비다공성 결정립은 삼출된 구조물, 즉 상호침투하는 네트워크를 형성한다. 촉매 활성 나노입자는 표면 상에 무작위 분포된 얇은 필름을 형성한다.
- [0064] 기체 확산 통로를 형성하는 개방 기체 채널은 더욱이 유리하게는 이온 및 전자 상의 결정립으로 형성된 조밀한 재료를 통해 완전히 침투하여 기체상 산소가, 형성된 3가지 상 경계의 대부분으로 운반되도록 한다. 도 1에서, 상기 골격 구조물을 나타내며, 여기서 나노입자는 내부 구조물이 더 잘 보이도록 허용하기 위해 전극의 하부에서만 나타낸다. 도면에서 전극을 형성하는 두가지 '블록(blocks)'은 단지 예시 목적으로만 개략적으로 그렸고, 전극의 전극 구조물은 결코 예시된 블록에 제한되는 것을 의도하지 않는다.
- [0065] 도 1에서, 골격 구조물의 옅은 회색 '블록'은 삼출된 비다공성 이온 전도 상을 개략적으로 나타내고, 짙은 회색 '블록'은 삼출된 비다공성 전자 전도 상을 개략적으로 나타낸다. 나노입자는 전기촉매 나노입자와 골격 구조물의 표면 상에 형성된 전기촉매 나노입자 및 성장 방해 나노입자의 혼합물이다.
- [0066] 도 2에서, 이러한 구조물의 SEM 이미지를 나타낸다. 삼출된 상들을 다공성을 제공하는 그것들 간의 개방 기체 채널과 함께 포함하는 골격 구조물이 분명히 보인다. 삼출된 상의 한 표면 상에는 나노입자들이 덮혀 있다.
- [0067] 본 발명의 골격 구조물의 모든 전자 전도 입자들은 서로 양호한 접촉을 하고 있어서 입자들 간의 계면에서 최소한의 전도도 제한을 허용하며, 차례로 증가된 전기적 성능을 가져온다. 더 나아가서, 모든 이온 전도 입자들은 전체 상이 또한 최소한의 전도도 제한에 기여하도록 서로 양호한 접촉을 하고 있다.
- [0068] 상기한 바와 같은 특정 구조물로 인해, 전기 및 이온 전도도는 종래 기술에서 제안된 것과 같은 상기 재료의 혼



합물보다 더 높을 것이다. 종래 기술에서는 상 분리가 일어나고 전극의 부품들은 전기 전도도를 지나 이온 전도도는 감소되거나 없게 되고 그 반대로 되기도 한다.

[0069] 본 발명의 상기한 골격 구조물을 어떻게 얻는지는 이하에 작업예에 의해 더 예시한다.

[0070] 바람직하게는, 상기 기술된 골격 구조에서 단일의 조밀한 구성요소, 즉 상호침투하는 네트워크를 형성하도록 어떤 기공도 없이 이온 및 전자 결정립의 결정립들에 의해 형성된 구조물의 구성요소는 바람직하게는 0.5 내지 15  $\mu\text{m}$ , 더 바람직하게는 5 내지 10  $\mu\text{m}$ , 및 가장 바람직하게는 6 내지 8  $\mu\text{m}$ 의 범위이다.

[0071] 이온 전도 상에서 이온 전도 입자들의 평균 결정립 크기 및 전자 전도 상에서 전자 전도 입자들의 평균 결정립 크기는 바람직하게는 0.1 내지 5  $\mu\text{m}$ , 더 바람직하게는 0.2 내지 5  $\mu\text{m}$ , 및 가장 바람직하게는 0.5 내지 1  $\mu\text{m}$ 이다.

[0072] 상기 골격 구조는 산소 기체, 전자 및 산소 이온과 같은 반응물 및 생성물의 운반을 허용한다.

[0073] 바람직하게는 골격은 전지의 전해질 층의 TEC에 가깝거나 거기에 맞는 TEC를 갖는다. 더 바람직하게는, TEC는 약  $1.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  보다 작으며 더욱 바람직한 것은 약  $1.25 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  보다 작은 TEC이다.

[0074] 전자 도체 재료는 바람직하게는 금속 및 금속 합금들, 예를 들면 스테인레스 강,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSM),  $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Fe}_z\text{Co}_y)\text{O}_3$  (LSNFC),  $(\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x)_s\text{TrO}_3$ ,  $(\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x)_s\text{Tr}_2\text{O}_4$ , 또는 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되며, Ln은 La, Pr, Gd 등과 같은 란타나이드 원소 중 어떤 것 또는 어떤 조합이고, M은 Sr, Ca, Ba 등과 같은 알칼리 토금속 중 어떤 것 또는 어떤 조합이고, Tr은 Co, Ni, Mn, Fe, Cu 등과 같은 전이 금속 중 어떤 것 또는 어떤 조합이다. 바람직한 것은 LSNFC의 알맞게 선택된 조성물인데 구성 금속 이온들이 그것에 높은 전자 전도도를 제공하고 전지의 다른 재료와 적합성인 적당한 TEC를 제공하도록 선택될 수 있기 때문이다.

[0075] 이온 전도 상을 위한 재료는 바람직하게는 La/Si 및 La/Ge 계 아파타이트와 같은 이온 전도 아파타이트, 이트리아, 스칸디아 또는 가돌리늄 안정화 지르코니아(YSZ), 도핑된 란탄 갈레이트, 및 이트리아, 스칸디아 또는 가돌리늄 도핑된 세리아(CGO)로 구성되는 군으로부터 선택되며, 바람직한 도펀트는 Gd, Nd, 및 Sm이다. 가장 바람직한 것은 가돌리늄 도핑된 세리아인데, 그것은 양호한 이온 도체이고 적당한 TEC를 가지며, 전지의 다른 구성요소들에 대해 충분히 화학적으로 비활성이기 때문이다.

[0076] 또 다른 바람직한 구체예에서, 캐소드 층의 두께는 5 내지 100  $\mu\text{m}$ , 더 바람직하게는 7 내지 50  $\mu\text{m}$ , 및 가장 바람직하게는 10 내지 25  $\mu\text{m}$ 이다.

[0077] 유리하게는, 골격 구조는 산화물 이온과 전자의 양호한 운반을 보장하기 위해 나노입자를 도포하기에 앞서 사전 제작될 수도 있다.

[0078] - 전기촉매 층

[0079] 전기촉매 층은 골격 구조 상에 나노입자의 얇은 막을 형성하는 촉매 활성 산화물을 포함한다. 전기촉매 층은 전기촉매 활성 나노입자인 제 1 나노입자와, 이온 전도 재료로부터 형성되는 제 2 나노입자를 포함한다. 바람직하게는, 제 1 나노입자 및/또는 제 2 나노입자는 0.1 내지 500 nm, 더 바람직하게는 0.5 내지 300 nm, 및 가장 바람직하게는 1 내지 100 nm의 평균 입자 크기를 갖는다. 이 특정 구조물은 캐소드에서의 반응이 일어나는 3상 경계(TPB)의 양을 증가시키며, 따라서 전극의 활성은 종래의 전극과 비교하여 유리하게 향상된다.

[0080] 제 1 나노입자를 형성하는 촉매활성 산화물을 위한 재료는 바람직하게는  $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_s\text{CoO}_3$  (Ln은 La, Pr, Nd 등과 같은 란탄 원소이며; x는  $0 < x \leq 1$ 이고, s는  $0.9 < s \leq 1$ 이다),  $(\text{La}_{1-x}\text{Ma}_x)_s\text{Co}_{1-y}\text{MbO}_3$  ( $0 < x \leq 1$ ,  $0 < y < 1$ ;  $0.9 < s < 1$  이고, La = 란타나이드 원소, Ma = 알칼리 토금속 원소, 및 Mb = 전이금속 이온이다);  $(\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x)_s\text{TrO}_3$ ,  $(\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x)_s\text{Tr}_2\text{O}_4$ , 또는 이들의 혼합물 (Ln은 La, Pr, Gd 등과 같은 란타나이드 원소 중 어떤 것 또는 어떤 조합이고, M은 Sr, Ca, Ba 등과 같은 알칼리 토금속의 어떤 것 또는 어떤 조합이고, 그리고 Tr은 Co, Ni, Mn, Fe, Cu 등과 같은 전이 금속의 어떤 것 또는 어떤 조합이다); 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된다.

[0081] 제 2 나노입자를 형성하는 이온 전도 재료를 위한 재료는 바람직하게는 La/Si 및 La/Ge 계 아파타이트와 같은 이온 전도 아파타이트, 이트리아, 스칸디아 또는 가돌리늄 안정화 지르코니아(YSZ), 도핑된 란탄 갈레이트, 및 이트리아, 스칸디아 또는 가돌리늄 도핑된 세리아(CGO)로 구성되는 군으로부터 선택되며, 바람직한 도펀트는

Gd, Nd, 및 Sm이다.

[0082] 또 다른 구체예에서, 본 발명은

[0083] - 두가지 별도의 삼출된 상들을 포함하는 다공성 골격 구조물을 형성하는 단계, 제 1 상은 전자 전도 상이고, 제 2 상은 산화물 이온 전도 상이며; 그리고

[0084] - 상기 골격 구조물의 표면 상에 전기촉매 층을 도포하는 단계, 상기 전기촉매 층은 제 1 및 제 2 나노입자를 포함하고, 제 1 및 제 2 입자는 상기 층을 통해 무작위 분포되며, 제 1 나노입자는 전기촉매 활성 나노입자이며, 제 2 나노입자는 이온 전도 재료로부터 형성되는, 이들 단계를 포함하는 상기 복합 전극의 제조 방법을 제공한다.

[0085] 골격 구조물은 예를 들면 지지체층 상에 산화물을 포함하는 페이스트를 스크린 인쇄함으로써 얻어질 수 있다. 대안으로는, 분무 또는 라미네이션이 사용될 수도 있다. 지지체층은 지지체층으로서만 기능할 수도 있고, 또는 전해질 층과 같은 고체 산화물 전지의 기능성 층들 중 하나로서 나중에 기능할 수도 있다.

[0086] 바람직하게는, 방법은 또한 골격 구조물 상에 전기촉매 층을 도포하기에 앞서 소결 단계를 포함한다. 소결은 600℃ 내지 1500℃, 바람직하게는 800℃ 내지 1400℃, 및 더 바람직하게는 900 내지 1300℃의 온도에서 수행된다.

[0087] 전기촉매 층은 더욱이 바람직하게는 제 1 및 제 2 나노입자를 포함하는 현탁액의 형태로 도포된다. 골격 구조물은 바람직하게는 침윤(infiltration)에 의해 전기촉매 층으로 덮힌다. 더 바람직하게는, 용액은 산화물의 질화물 용액과 같은 촉매 전구체, 그리고 또한 구조 지향제 및 적당한 용매를 포함한다. 나중에, 가열 단계를 행하여 각각의 나노입자를 형성시킨다.

[0088] 도 1에서, 큰 구조적 구성요소는 골격 구조물을 나타내고, 작은 입자는 전기촉매 층의 나노입자를 나타낸다. 실제로, 나노입자는 물론 예시된 것보다 훨씬 더 작고, 예시 목적으로만 스케일을 높인 것이다.

[0089] 유리하게는 본 발명에 의해 제공되는 바와 같은 고체 산화물 전지를 위한 산소 전극은 높은 활성 및 전지의 다른 재료의 TEC에 맞는 TEC를 나타낸다. 이것은 차례로 분극 저항을 감소시키고 더 낮은 작동 온도를 가능하게 한다. 더 나아가서, 유리하게는 전극은 산업적 용도에 요구되는 열적 및 화학적 안정성을 유지하고, 따라서 전지의 전면적인 높은 수명에 기여한다.

[0090] 더욱이, 최적화된 재료 조성물이 사용될 수도 있는데, 다수의 성질을 갖는 한가지 재료 만을 사용하는 대신에 다수의 재료들을 조합하기 때문이다. 미세구조물은 또한 최적화될 수 있고, 더 높은 활성을 가져오며, 더 긴 전지 수명을 가져온다.

[0091] 본 발명은

[0092] - 개선된 기계적 강도를 가지며 전해질 재료를 향해 감소된 직렬 저항 및 접촉 저항을 나타내는 충분히 삼출된 이온 전도 상;

[0093] - 개선된 기계적 강도를 가지며 전해질 재료를 향해 감소된 직렬 저항 및 접촉 저항을 나타내는 충분히 삼출된 전자 전도 상;

[0094] - 충분히 "삼출된 전자 전도 상"을 포함하는 특정 골격 구조물을 가지며, 골격은 질량 운반 한계를 감소시키고 전극의 개선된 활성에 기여하는 폐쇄 기공을 극히 적게 포함하거나 포함하지 않고; 또한

[0095] - 골격 구조물의 표면 상에, 전기촉매 활성을 제공하는 제 1 유형의 나노입자;

[0096] - 제 1 유형의 나노입자의 성장을 방해하며 또한 산화물 이온 전도도를 제공하는 제 2 유형의 나노입자를 포함하는 골격 구조물의 표면 상의 얇은 필름을 갖는 복합 산소 전극을 제공한다.

[0097] 이하에서, 본 발명을 상세한 실시예를 참고하여 더 예시하기로 한다. 그러나 본 발명은 거기에 제한되지 않는다.

[0098] **실시예**

[0099] 실시예 1 - 세라믹 복합 캐소드의 제조

[0100] 가돌리늄 도핑된 세리아(CGO)와 니켈 도핑된 란탄 코발타이트  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  (LCN)의 세라믹 분말을 대략 1:1의 부피비로 혼합한다. 다음에 분말 혼합물을 1100℃에서 예비 소결한다. 얻어진 예비 소결된 복합 분말 입자는 대

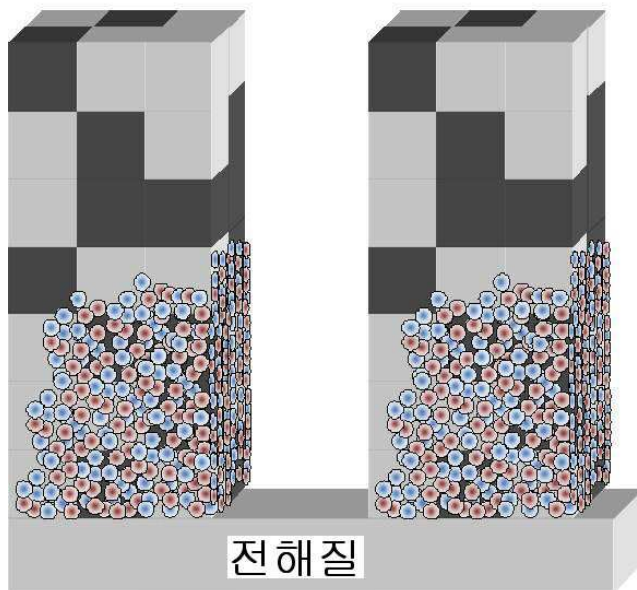


약 2-3  $\mu\text{m}$ 의 입자 크기를 갖는다.

- [0101] 다음에 예비 소결된 분말을 계면활성제로서 20% Solsperser3000을 함유하는 테르피네올을 갖는 분산물로 혼합한다. 분산물은 2시간 동안 불분쇄시킨다. 에틸렌 글루코스, 폴리에틸렌 글리콜 및 흑연을 분산물에 첨가한다. 분산물을 최종적으로 약 10분간 불분쇄시킨다.
- [0102] 얻어진 슬러리 분산물을 전해질 층 상에 스크린 인쇄한다. 인쇄 파라미터를 대략 25-30  $\mu\text{m}$ 의 두께를 제공하도록 설정한다. 층을, 잘 삼출되고 거친 다공성 복합 골격을 형성하기 위해 1300  $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 시간동안 소결시킨다. 전극의 얻어진 골격 구조물을 도 2에서 SEM 상으로서 예시한다.
- [0103] 나중에, 다공성 골격 구조물을 Pluronic-123 (P-123, BASF에 의해 공급됨) 및 페로브스카이트,  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  (LSC)에 해당하는 화학양론 비로 La-, Sr- 및 Co- 질화물로 구성되는 수용액으로 진공 보조된 침윤을 통해 채운다. 다음에 550  $^{\circ}\text{C}$ 에서 하소시킴으로써 페로브스카이트 상의 전기촉매 나노입자가 표면에서 형성된다.
- [0104] 다음에 진공 보조된 침윤을 사용하여 다공성 구조물을 세륨 질화물 및 P-123의 수용액으로 채운다. 더 높은 온도에서 연료 전지를 작동할 때 전극의 표면에서  $\text{CeO}_2$ 의 나노입자가 인시튜 형성된다. 결과되는 얇은 필름은 도 1에서 개략적으로 예시한 바와 같이 촉매 활성의 나노입자의 무작위 분포된 집단이다.
- [0105] 실시예 2 - 세라믹 복합 캐소드의 제조
- [0106] 잘 삼출되고 거친 다공성 복합 골격을 갖는 전극을 얻기 위해, 실시예 1에 개괄된 바와 같은 재료 및 단계들을 수행한다.
- [0107] 나중에, 다공성 골격 구조물을 균질한 수용액에 분산된 대략 20 nm의  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  및  $\text{CeO}_2$  나노입자로 구성되는 수용액으로 진공 보조 침윤을 통해 채운다. 전지 작동 동안에 전극 표면 상에 인시튜 소결할 때 두 형태의 무작위 분포된 나노입자의 필름이 형성된다.
- [0108] 실시예 3 - 세라믹 복합 캐소드의 제조
- [0109] FeCr 합금 및 이트리아 안정화 지르코니아 (YSZ)의 분말을 대략 1:1의 부피비로 혼합한다. 분말을 1100  $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조한 환원 수소 분위기에서 예비 소결한다.
- [0110] 다음에 분말을 20% Solsperser3000을 함유하는 테르피네올을 갖는 분산물로 혼합한다. 분산물은 2시간 동안 불분쇄시킨다. 에틸렌 글루코스, 폴리에틸렌 글리콜 및 흑연을 분산물에 첨가한다. 분산물을 최종적으로 10분간 불분쇄시킨다.
- [0111] 슬러리 분산물을 전해질 층 상에 스크린 인쇄한다. 인쇄 파라미터를 24  $\mu\text{m}$ 의 두께를 제공하도록 설정한다. 층을 건조한 수소에서 1200  $^{\circ}\text{C}$ 에서 5 시간동안 소결한다. 전극을 위한 잘 삼출되고 거친 다공성 복합 골격이 얻어지며, SOC는 도 1에 개괄된 바와 같은 진공 보조 침윤에 의해 함침에 의해 최종처리된다.

## 도면

### 도면1



### 도면2

