

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷
H01M 4/00

(45) 공고일자 2001년02월 15일

(11) 등록번호 10-0281489

(24) 등록일자 2000년11월 18일

(21) 출원번호	10-1993-0007225	(65) 공개번호	특1993-0022629
(22) 출원일자	1993년04월28일	(43) 공개일자	1993년11월24일
(30) 우선권 주장	875,860 1992년04월29일 미국(US)		

(73) 특허권자 웨스팅하우스 일렉트릭 코포레이션 드폴 루이스 에이
미국 펜실바니아주 15222 피츠버그 게이트웨이 센터 스탠웁스 스트리트 11

(72) 발명자 테오도어로버트바실로우
미합중국펜실바니아15642어윈알.디.#6페어뷰드라이브207
루이스젠-후쿠오
미합중국 펜실바니아 15146 몬로빌 스톤클리프 드라이브3907
로스웰존루카
미합중국 펜실바니아 15235 피츠버그 처칠 로드 51

(74) 대리인 김영, 김창세, 장성구

심사관 : 양인수

(54) 제어된 소결성을 갖는 공기 전극 물질

요약

제어된 소결성을 갖는 공기 전극 물질

본 발명은 제어된 소결성을 갖는 세라믹 전극 물질에 관한 것이다. 소결된 전극(3)을 만들 수 있는 세라믹 전극 물질은 도핑된 아망간산란타늄, 및 세륨을 함유하는 첨가제의 혼합물로 만들며, 여기서 공기 전극을 실질적으로 고체 전해질(4)로 둘러싸고 상기 전해질을 실질적으로 다공성 외부 연료 전극(7)으로 둘러싸서 연료 전지(1)를 형성시킬 수 있다.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

제어된 소결성을 갖는 공기 전극 물질

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 소결된 공기 전극 물질을 함유하는 연료 전지의 개략 단면도이고,

제2도는 1500℃ 에서 5 시간동안 소결시킨 후의 선택된 원소를 함유하는 소결되고 도핑된 아망간산란타늄의 % 공극률에 대한 도핑된 아망간산란타늄내의 선택된 원소의 몰수를 나타내는 그래프이다.

<도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

- | | |
|-------------|-----------|
| 1 : 연료 전지 | 3 : 음극 |
| 4 : 고체 전해질 | 5 : 세그먼트 |
| 6 : 상호연결 물질 | 7 : 연료 전극 |

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 제어된 소결성을 갖는 세라믹 전극 물질에 관한 것이다.

고온 고체 산화물 전해질 연료 전지 배열은 본 기술 분야에 널리 공지되어 있다. 연료 전지의 통상의 공기 전극 물질은 La 의 일부에 대한 대체 물질로서의 Ca 또는 Sr 로 도핑된 LaMnO₃ 이다. 모든 경우에, 공기 전극은 연료 전지에서 작동 가능하게 되기 위해서는 다공성, 즉, 20 내지 40% 의 공극률(이론 밀도의 60 내지 80%)를 가져야만 한다.

미합중국 특허원 제 4,562,124 호(Ruka)에서는 개선된 아망간산란타늄 공기 전극을 사용하여 연료 전지를

구성하는 경우의 한가지 단점은, 공기 전극을 최고의 전기 전도도를 갖도록 개선시켰을 때 이 전극이 안정화된 지르코니아 전해질 또는 안정화된 지르코니아 지지관(support tube)에 사용된 것과 같은 연료 전지의 제조시에 전형적으로 사용되는 몇몇 다른 물질보다도 더 높은 열팽창 계수를 갖는 것이었다고 교시하였다.

Ce 를 비롯한 모든 금속 성분들의 산화물, 탄산화물 또는 옥살레이트를 균질하게 혼합한 다음 소결시켜 페로브스카이트형 형(Perovskite-like) 결정구조로 만들었다. 바람직한 화합물은 $\text{La}_{0.3} \text{Ca}_{0.5} \text{Ce}_{0.2} \text{MnO}_3$ 및 $\text{La}_{0.3} \text{Ca}_{0.5} \text{Ce}_{0.2} \text{CrO}_3$ 였다.

결과적으로, La-페로브스카이트계 공기 전극 물질로 제조된 공기 전극관내의 공극률을 제어하기가 어려울 수 있으며, 많은 경우에 제어되지 않은 소결로 인하여 공극률이 10% 내지 15% 로 떨어지는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 열적계수 매칭 문제를 만족시킬 뿐만아니라 공극률 제어 문제를 해결시켜줄 수 있는 분말 조성물로 제조한 공기 전극이 필요하다. 본 발명의 주 목적중 하나는 이러한 공기 전극을 제공하는 것이다.

따라서, 본 발명은

(A) 도핑된 아망간산란타늄, 및

(B) 산화세륨, 탄산세륨, 질산세륨, 아세트산세륨, 옥살산세륨 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹중에서 선택된 첨가제의 형태로 첨가된 세륨(이때, 세륨은 상기 도핑된 아망간산란타늄 1 몰당 0.01 내지 0.045 몰의 범위로 존재한다)을 함유함을 특징으로 하는 세라믹 전극 물질에 관한 것이다.

도핑된 아망간산란타늄, 구체적으로는 $\text{La}_{0.8} \text{Ca}_{0.2} \text{MnO}_3$ 의 소결성은 $(\text{La} + \text{Ca})/\text{Mn}$ 비, 또는 통상적으로는 페로브스카이트형 구조를 갖는 산화물을 형성하는 원소를 나타낼 때는 A/B 양이온비에 민감한 것으로 나타났다. 그러나 실제적으로는, La, Ca 및 Mn을 함유하는 원료 분석시의 약간의 불확실성 때문에, 분말 로트-로트(lot-to-lot)로부터 동일한 A/B 비를 달성하기가 어렵다. 이러한 사실은 LaMnO_3 유형 물질, 및 BaTiO_3 와 같은 다른 보다 통상의 페로브스카이트에 대해서도 마찬가지이다. 세륨(Ce)을 $\text{La}_{0.8} \text{Ca}_{0.2} \text{MnO}_3$ 에 바람직하게는 A-양이온에서 고의로 부족한 조성까지 소량 첨가하는 경우, A/B 비에 대한 이러한 감도는 소거된다. 예를들어, 희토류 원소 Y 를 부가하면 이러한 감도는 소거되지 않는다. 아망간산란타늄에 대한 도핑제는 칼슘, 스트론튬, 크롬 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹중에서 선택된 원소일 수 있다. 전극의 바람직한 공극률은 약 20% 내지 40% 이다.

전극물질로 제조한 세라믹 전극 구조는 일반적으로 관상 형상이며, 또한 실질적으로 외부 원주를 둘러싸고 있는 기밀(gas tight) 고체 전해질 및 실질적으로 상기 고체 전해질을 둘러싸고 있는 다공성 외부 연료 전극을 가질 수도 있다. 이러한 도핑된 아망간산란타늄 분말 및 희토류 원소 함유 첨가제 분말로 제조한 공기 전극관은 공기중 1500℃ 에서 5 시간동안의 소결단계를 통해 20% 이상의 공극률을 유지한다.

본 발명이 보다 정확하게 이해될 수 있도록 하기 위하여, 이제부터 첨부된 도면을 참고로 본 발명의 실시태양을 실시예에 의해 기술할 것이다.

제 1 도를 참조해 보면, 제 1 도에는 연료 전지(1)가 도시되어 있다. 다공성의 자립형 공기 전극 또는 음극은 번호(3)으로서 도시되어 있다. 음극(3)의 두께는 전형적으로 1mm 내지 3mm 이며, 압출시키거나 등압 압축시켜 조형한 다음 소결시킬 수 있다. 공기 전극상에는, 기밀성의 조밀한 고체 전해질(4), 전형적으로는 약 1 μm 내지 약 100 μm 두께의 이트리아 안정화된 지르코니아가 증착되어 있다.

선택된 종방향 세그먼트(5)는 상호연결 물질(6)을 세그먼트(5)상에 증착시킨 후에 일어나는 전해질의 증착도중에 차폐시킨다. 상호연결 물질(6)은 산소 및 연료 환경 모두에서 전자적으로 전도성이여야 한다. 상호연결 물질은 약 5 μm 내지 약 100 μm 두께이며, 전형적으로는 칼슘, 스트론튬 또는 마그네슘으로 도핑된 조밀한 아크로산란타늄으로 만든다. 상호연결 영역을 제외한 전지주변의 나머지 부분이 양극으로서 작용하는 연료 전극(7)이다. 전형적인 양극은 금속 세라믹(서멧, cermet) 재료로 만들며, 그 두께는 약 30 μm 내지 100 μm 이다. 양극과 동일한 조성의 물질(8)도 또한 상호연결 물질(6)상에 증착시킬 수 있다. 이러한 물질은 전형적으로는 니켈, 또는 니켈 지르코니아 서멧이며, 약 50 μm 내지 100 μm 두께이다.

작동시에, 수소 또는 일산화탄소와 같은 개스상 연료는 전지의 외측상으로 이동하며, 산소원은 전지의 내측을 통과한다. 산소원은 공기 전극-전해질 계면에서 산소 이온을 형성하며, 이것은 전해질 물질을 통하여 양극으로 이행하는 반면 전자가 음극에서 수집됨으로써 외부 부하 회로내에서 전류의 흐름이 발생한다. 하나의 전지의 상호연결 물질을 또다른 전지의 양극과 접촉시켜 다수개의 유사한 전지를 전기적으로 접속시킬 수 있다.

다공질 세라믹 공기 전극은 발생기 작동도중 산화성 개스 대기, 일반적으로는 공기에 노출되며, 공기 전극과 전해질의 계면에서 산소 환원이 일어난다. 관상 전지 배열에 있어서, 공기 전극은 조밀 전해질 및 조밀 상호연결 필름과 친밀 접촉을 유지한다. 전지의 성공적 작동에 중요한 요건은 공기 전극의 공극률 및 구조안정성이다.

본 발명의 공기 전극을 형성시키는데 사용되는 물질은 도핑된 아망간산란타늄, 및 도핑된 아망간산란타늄 1몰당 0.01 내지 0.045몰, 가장 바람직하게는 0.02 내지 0.04몰의, 적어도 하나의 산화세륨, 탄산세륨, 질산세륨, 아세트산세륨 및 옥살산세륨중에서 선택된 첨가제의 형태로 첨가된 세륨의 균질 혼합물이다.

일반적으로는, 개개 금속의 산화물 또는 탄산화물로부터 제조한 도핑된 아망간산란타늄, 예를들면 칼슘 도핑된 아망간산란타늄의 분말을 희토류 금속을 함유하는 첨가제 분말과 혼합한다. 아망간산란타늄 분말은 약 2 μm 내지 약 100 μm 의 입경을 갖는다. 세륨 함유 첨가제는 일반적으로 더 미세하며, 0.1 μm 내지 2.0 μm 이다. 혼합물을 등압 압축시켜 성형하거나, 보다 일반적으로는 폴리비닐 알콜, 메틸 셀룰로오즈, 전분등과 같은 적당한 유기 결합제를 사용하여 압출시킨 다음 1000℃ 내지 1750℃, 보다 바람직하게는 1200℃ 내지 1600℃ 의 공기중에서 1 내지 6 시간동안 소결시킨다. 이어서, 소결된 구조물을 냉각시켜 20 내지 40% 의 공극률을 갖는 단일 소결 매스(unitary sintered mass)를 형성시킨다.

공기 전극의 형태는 일반적으로 관상 또는 벌크 형상이지만, 또한 평판등의 형태일 수도 있다. 도핑된 아망간산란타늄은 실험식 $\text{La}_{1-x}(\text{M})_x\text{MnO}_3$ (실제로는 $\text{La}_{1-x}(\text{M})_x\text{MnO}_3$)을 갖는다. 실질적으로, 도핑된 아망간산란타늄은 보통 약간 과량의 산소를 함유하지만, 본원에서는 단순화를 위하여 상기 실험식을 사용한다. 첨가제에 Ce를 사용한 경우의 소결후의 최종 물질은 다음과 같은 실험식을 갖는다:



상기식에서, M은 x 값이 0.2 내지 0.4로 존재하는 적어도 하나의 Ca 및 Sr로부터 선택된 도핑제이다.

상기 화학식에서, La와 M의 양의 합은 정확히 1이 아니라 약간 다를 수 있다. (La + M)의 양이 대략 1인 경우, 즉 (La + M)의 양이 약 0.960 내지 0.995와 같이 1에서 약간 부족한 것이 (La + M)이 1을 초과하는 경우에 일어날 수 있는 La 수산화물의 형성을 억제하는데 바람직하다. 전형적인 조성은 다음과 같다:



ABO_3 와 같은 페로브스카이트형 결정구조를 가진 상기 조성에서, A 양이온은 상기 구조에서 더 큰 La, Ca, Ce 및 다른 희토류 금속이고, B 양이온은 더 작은 Mn 이온이며, (La + Ca)/Mn의 비는 1보다 작아야만 한다. La 및 Ca가 과량, 즉 (La + Ca)가 1 이상인 것은 바람직하지 못하다. 그 이유는 상기 물질이 산화물로서 물과 반응하여 공기 전극의 작동도중에 분해될 수 있는 수산화물을 형성할 수 있기 때문이다. 란타늄 대신에 비가수분해성 희토류 금속을 사용하여 산화란타늄의 유리를 예방하고, 또한 소결로 인한 과수축을 완충한다. 이러한 첨가제를 사용함으로써, La 및 Ca 함량의 매우 정밀한 측정 및 대조가 필요치 않다. 첨가제에 세륨을 사용하여 결정 구조의 A-자리(A-site)를 세륨으로 포화시킬 수 있으며, 약간 과량으로 사용하여 소결에 영향을 받지 않는 별개의 상을 형성시킬 수 있다.

하기 실시예들은 본 발명을 더 예시한 것이지 이들이 어떠한 방법으로도 본 발명을 제한하는 것으로 간주되어서는 안된다.

[실시예]

탄산란타늄, 산화이트륨, CeO_2 및 탄산칼슘을 약 0.5%의 분산제를 함유하는 물중에 초음파적으로 분산시켰다. 탄산란타늄과 산화란타늄이 등량이라는 것을 제외하고는, 각 성분의 사용량이 하기 표 1에 나타나 있다. $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 또는 LCM에 거의 근접한 일반식을 갖는 압출 등급 칼슘 도핑된 아망간산란타늄을 각각의 현탁액에 첨가한 다음, 물을 열판상에서 교반하면서 증발시켰다. LCM은 다음과 같은 입자 크기 분포를 가졌다: $4\mu\text{m}$ 미만 10%, $7\mu\text{m}$ 미만 40%, $10\mu\text{m}$ 미만 80%, $50\mu\text{m}$ 미만 100%, 평균 비표면적 $0.635\text{m}^2/\text{g}$. 첨가제 분말은 LCM 분말보다 훨씬 더 미세한 입자 크기, 즉 대략 0.1 내지 $0.2\mu\text{m}$ 의 직경을 가졌다.

약 $705\text{kg}/\text{cm}^2$ ($10,000\text{lb}/\text{in}^2$)의 압력을 이용하여 건조 분말로부터 직경 $\frac{1}{2}\text{in}$ 의 펠릿을 가압시켰다. 각 제형의 3개의 샘플을 1500°C 에서 5 시간동안 연소시켰다. 샘플의 중량 및 치수로부터 그들의 벌크 밀도를 측정하였으며, 아르키메데스법에 의해 가시(개구) 공극률을 측정하였다. 제 2도는 측정 결과를 세로 방향에는 측정된 % 공극률을, 가로방향에는 측정된 금속(La, Y, Ce 및 Ca)의 몰수로 하여 나타낸 것이다.

[표 1]

LCM 몰당 첨가제중의 금속의 몰수	LCM 100g 당 La_2O_3 의 g 수	LCM 100g 당 Ce_2O_3 의 g 수	LCM 100g 당 Y_2O_3 의 g 수	LCM 100g 당 CaCO_3 의 g 수
0.000	0.00	0.00	0.00	0.00
0.011	0.82	0.87	0.57	0.50
0.022	1.64	1.73	1.14	1.01
0.034	2.46	2.60	1.71	1.51
0.062		4.83		
0.125		9.66		

제 2도로부터 알 수 있는 바와 같이, LCM 몰당 약 0.01몰 내지 0.03몰 범위내의 Y(흑색 점 = 라인 A)는 샘플에 20% 이상의 공극률을 제공하였으며, 이러한 사실은 첨가제에 대한 공극률의 강도가 높음을 보여준다. 세륨(+ 부호 = 라인 B)은 세륨 함유 첨가제에 비해 훨씬 더 낮은 총괄 강도를 나타내는, LCM 몰당 약 0.01몰 내지 0.045몰에서 목적하는 공극률을 제공하였다. 따라서, 세륨이 소결로 인한 과조밀화 및 과수축을 방지하는데 가장 효과적임을 보여준다. 전도도에 대해서는 Ce를 0.045몰 이상 사용하는 것이 효과적 인 것으로 생각되지만, 상기 커브가 0.03몰 이상에서 비교적 평탄하기 때문에 비용이 증가한다. 또한, 란타늄 및 칼슘을 부가했을 때에도 또한 소결시에 민감한 A/B 양이온비를 나타내었다. 이들 원소들의 산화물은 가수분해가능하며, 과량인 경우에는 소결된 구조물의 파손을 야기시킬 수도 있다. 세륨을 부가하면 A/B 비가 1.0을 초과하는 경우에조차도 LCM의 소결 행동이 안정화되는 것으로 입증되었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(A) 도핑된 아망간산란타늄, 및

(B) 산화세륨, 탄산세륨, 질산세륨, 아세트산세륨, 옥살산세륨 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹중에서 선택된 첨가제의 형태로 첨가된 세륨(이때, 세륨은 상기 도핑된 아망간산란타늄 1 몰당 0.01 내지 0.045 몰의 범위로 존재한다)을 함유함을 특징으로 하는 세라믹 전극 물질.

청구항 2

제1항에 있어서, 20 내지 40%의 공극률을 갖는 자립형 관상 형상으로 소결된 것임을 특징으로 하는 전극 물질.

청구항 3

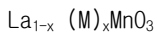
제1항에 있어서, 상기 아망간산란타늄을 칼슘, 스트론튬, 크롬 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹중에서 선택된 원소로 도핑시킴을 특징으로 하는 전극 물질.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 첨가제가 산화세륨임을 특징으로 하는 전극 물질.

청구항 5

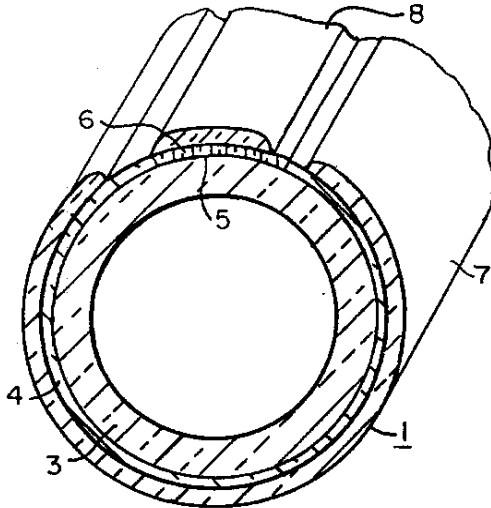
제1항에 있어서, 상기 도핑된 아망간산란타늄이 하기 일반식을 가짐을 특징으로 하는 전극 물질.



상기식에서, M은 x 값이 0.2 내지 0.4로 존재하는 하나 이상의 Ca 및 Sr로부터 선택된 도핑제이다.

청구항 6

제1항에 있어서, 20 내지 40%의 공극률을 갖는 자립형 관상 공기 전극으로 소결시키고, 실질적으로 공기 전극의 외부 원주를 둘러싸고 있는 기밀 고체 전해질 및 실질적으로 상기 고체 전해질을 둘러싸고 있는 다공성 외부 연료 전극을 갖는 연료 전지를 형성시키기 위한 전극 물질.

도면**도면1**

도면2

