(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년07월17일
(11) 등록번호 10-2001592
(24) 등록일자 2019년07월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/86 (2006.01) *H01M 8/02* (2016.01)
H01M 8/12 (2016.01)
(21) 출원번호 10-2013-0070462
(22) 출원일자 2013년06월19일
심사청구일자 2018년05월10일
(65) 공개번호 10-2014-0147363
(43) 공개일자 2014년12월30일
(56) 선행기술조사문헌
KR100921218 B1
KR100668321 B1

(73) 특허권자
주식회사 휘닉스소재
경상북도 구미시 산동면 첨단기업1로 87
(72) 발명자
정현수
경북 구미시 흥안로 46, 109동 209호 (옥계동, 옥계에덴아파트)
이창수
경북 구미시 봉곡서로 82번지 세양청마루 105동 1806호
김만태
경북 구미시 해마루공원로 111, 103동 1501호 (옥계동, 구미옥계우미린)
(74) 대리인
유미특허법인

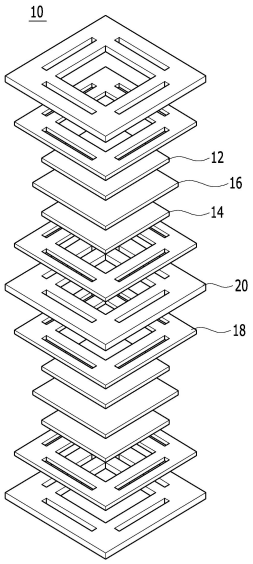
전체 청구항 수 : 총 18 항 심사관 : 김은진

(54) 발명의 명칭 **고체 산화물 연료 전지용 음극 지지체, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 고체 산화물 연료 전지 스택**

(57) 요 약

이트륨 안정화 지르코니아(yttrium stabilized zirconia) 분말; 나노 니켈 분말; 및 지르코늄 텅스텐 포스페이트 분말을 포함하는 고체 산화물 연료 전지용 음극 지지체, 이의 제조 방법, 그리고 이를 포함하는 고체 산화물 연료 전지 스택이 제공된다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	CSTR-001-100701-02
부처명	교육과학기술부
연구관리전문기관	경북과학기술진흥센터
연구사업명	연구개발지원사업
연구과제명	반응소결로 제조된 Ni-YSZ 지지체를 포함하는 SOFC용 단전지개발
기 여 율	1/1
주관기관	(주) 휘닉스소재
연구기간	2010.07.01~2013.06.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

이트륨 안정화 지르코니아(yttrium stabilized zirconia) 분말;

나노 니켈 분말; 및

지르코늄 텅스텐 포스페이트 분말

을 포함하는 고체 산화물 연료 전지용 음극 지지체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 음극 지지체는

상기 이트륨 안정화 지르코니아(yttrium stabilized zirconia) 분말 35 내지 60 중량%;

상기 나노 니켈 분말 35 내지 60 중량%; 및

상기 지르코늄 텅스텐 포스페이트 분말 0.1 내지 5 중량%

를 포함하는 고체 산화물 연료 전지용 음극 지지체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 이트륨 안정화 지르코니아 분말 및 상기 나노 니켈 분말은 1:3 내지 3:1의 중량비로 포함되는 고체 산화물 연료 전지용 음극 지지체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 나노 니켈 분말은 10 내지 100 ㎚의 평균입경(D50)을 가지는 고체 산화물 연료 전지용 음극 지지체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 지르코늄 텅스텐 포스페이트 분말은 5 내지 20 ㎛의 평균입경(D50)을 가지는 고체 산화물 연료 전지용 음극 지지체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 음극 지지체는 분산제, 바인더 또는 이들의 조합을 더 포함하고,

상기 분산제와 상기 바인더는 서로 다른 종류인 고체 산화물 연료 전지용 음극 지지체.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 음극 지지체가 상기 분산제 및 상기 바인더를 포함하는 경우,

상기 음극 지지체는 상기 분산제 0.5 내지 2 중량% 및 상기 바인더 0.5 내지 3 중량%를 포함하는 고체 산화물 연료 전지용 음극 지지체.

청구항 8

이트륨 안정화 지르코니아(yttrium stabilized zirconia) 분말, 나노 니켈 분말 및 지르코늄 텅스텐 포스페이트 분말을 포함하는 혼합물과 용매를 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계;

상기 슬러리를 분무 건조법으로 건조하여 구형 미립자를 제조하는 단계; 및

상기 구형 미립자를 가압 성형하여 성형체를 제조하는 단계

를 포함하는 고체 산화물 연료 전지용 음극 지지체의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 혼합물은

상기 이트륨 안정화 지르코니아(yttrium stabilized zirconia) 분말 35 내지 60 중량%,

상기 나노 니켈 분말 35 내지 60 중량%, 그리고

상기 지르코늄 텅스텐 포스페이트 분말 0.1 내지 5 중량%

를 포함하는 고체 산화물 연료 전지용 음극 지지체의 제조 방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 혼합물 및 상기 용매는 1:2 내지 2:1의 중량비로 혼합되는 고체 산화물 연료 전지용 음극 지지체의 제조 방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 혼합물은 분산제, 바인더 또는 이들의 조합을 더 포함하고,

상기 분산제와 상기 바인더는 서로 다른 종류인 고체 산화물 연료 전지용 음극 지지체의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 혼합물이 상기 분산제 및 상기 바인더를 포함하는 경우,

상기 혼합물은 상기 분산제 0.5 내지 2 중량% 및 상기 바인더 0.5 내지 3 중량%를 포함하는 고체 산화물 연료 전지용 음극 지지체의 제조 방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 혼합은 습식 밀링 공정에 의해 수행되는 고체 산화물 연료 전지용 음극 지지체의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 습식 밀링 공정은 바스켓 밀링(basket milling) 공정, 볼 밀링(ball milling) 공정 또는 이들의 조합을 포함하는 고체 산화물 연료 전지용 음극 지지체의 제조 방법.

청구항 15

제8항에 있어서,

상기 구형 미립자는 10 내지 100 ㎛의 평균입경(D50)을 가지는 고체 산화물 연료 전지용 음극 지지체의 제조 방법.

청구항 16

제8항에 있어서,

상기 성형체를 소결하여 소결체를 제조하는 단계

를 더 포함하는 고체 산화물 연료 전지용 음극 지지체의 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 소결은 800 내지 900 ℃의 온도에서 수행되는 고체 산화물 연료 전지용 음극 지지체의 제조 방법.

청구항 18

음극, 양극 및 전해질을 포함하는 복수 개의 단위 셀;

상기 복수 개의 단위 셀 사이에 위치하는 분리판; 및

상기 복수 개의 단위 셀과 상기 분리판의 양 말단이 밀봉된 밀봉부

를 포함하고,

상기 음극은 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 음극 지지체를 포함하는 고체 산화물 연료 전지 스택.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 고체 산화물 연료 전지용 음극 지지체, 이의 제조 방법, 그리고 이를 포함하는 고체 산화물 연료 전지 스택에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 에너지 자원의 고갈 및 환경 문제에 대한 관심이 대두되면서 친환경적인 새로운 에너지원에 대한 개발이 절실히 요구되고 있다. 이와 같은 이유로 연료 전지에 대한 개발이 다양한 국가에서 많은 연구자들에 의해 주목 받고 있다. 연료 전지는 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환시켜주는 에너지 변환장치로서 주 연료는 수소를 이용하고 있다. 그러나 이러한 수소는 이상적인 연료이기는 하나 생산비용이 높고 안정적으로 저장하는데 한계가 있어 이에 대한 해결이 선행되어야 한다. 이에 따라 수소뿐만 아니라 탄화수소를 연료로 사용 가능하도록 고온에서 작동하는 고체 산화물 연료 전지(solid oxide fuel cell, SOFC)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 고체 산화물 연료 전지의 스택 구성은 크게 단위 셀(unit cell), 전기의 통로와 적층을 위한 분리판, 그리고 가스를 밀봉하는 밀봉부로 구성된다. 이중 단위 셀은 음극('연료극'으로도 불림), 전해질 및 양극('공기극'으로도 불림)으로 구성되어 있다. 산소 이온의 이동을 통해 전기를 생성하는 SOFC는 음극과 양극의 산소 분압차에 의해 양극에서 전해질을 통해 음극으로 산소 이온이 이동하게 되며, 이때 화학적 평형을 이루기 위해서 외부 회로를 통해 음극의 전자가 양극으로 이동하게 되면서 전류를 얻는다.

[0004] 현재 고체 산화물 연료 전지의 음극재로는, 니켈(Ni)-이트륨 안정화 지르코니아(YSZ) 서멧(cermet)이 주로 사용되고 있다. Ni-YSZ 서멧은 원료 비용이 저렴하고, 고온의 환원 분위기 하에서 안정하며, SOFC의 작동 온도에서 충분한 전기전도도 및 반응성을 가진다.

[0005] 이러한 음극재는 산화니켈 및 YSZ 분말을 사용하여 1400℃ 이상에서 소결하여 기판을 제작하는 방법으로 제조되나, 이는 소결 과정 중 심하게 수축 거동이 일어나 크기의 조절이 어렵고, 추가적인 가공이 필요하며, 대면적화 시 뒤틀림이 발생하여 승온 및 냉각 시간을 길게 해줘야 하는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 일 구현예는 운전시 음극 지지체와 전해질 사이의 크랙 및 들뜸 발생을 방지하여 우수한 성능 및 장기적인 신뢰성을 가지는 고체 산화물 연료 전지용 음극 지지체를 제공하기 위한 것이다.

[0007] 다른 일 구현예는 상기 고체 산화물 연료 전지용 음극 지지체의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

[0008] 또 다른 일 구현예는 상기 고체 산화물 연료 전지용 음극 지지체를 포함하는 고체 산화물 연료 전지 스택을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 일 구현예는 이트륨 안정화 지르코니아(yttrium stabilized zirconia) 분말; 나노 니켈 분말; 및 지르코늄 텅스텐 포스페이트 분말을 포함하는 고체 산화물 연료 전지용 음극 지지체를 제공한다.

[0010] 상기 음극 지지체는 상기 이트륨 안정화 지르코니아(yttrium stabilized zirconia) 분말 35 내지 60 중량%; 상기 나노 니켈 분말 35 내지 60 중량%; 및 상기 지르코늄 텅스텐 포스페이트 분말 0.1 내지 5 중량%를 포함할 수 있다.

[0011] 상기 이트륨 안정화 지르코니아 분말 및 상기 나노 니켈 분말은 1:3 내지 3:1의 중량비로 포함될 수 있다.

[0012] 상기 나노 니켈 분말은 10 내지 100 nm의 평균입경(D50)을 가질 수 있다.

[0013] 상기 지르코늄 텅스텐 포스페이트 분말은 5 내지 20 ㎛의 평균입경(D50)을 가질 수 있다.

[0014] 상기 음극 지지체는 분산제, 바인더 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있고, 상기 분산제와 상기 바인더는 서로

다른 종류일 수 있다. 상기 음극 지지체가 상기 분산제 및 상기 바인더를 포함하는 경우, 상기 음극 지지체는 상기 분산제 0.5 내지 2 중량% 및 상기 바인더 0.5 내지 3 중량%를 포함할 수 있다.

[0015] 다른 일 구현예는 이트륨 안정화 지르코니아(yttrium stabilized zirconia) 분말, 나노 니켈 분말 및 지르코늄 텅스텐 포스페이트 분말을 포함하는 혼합물과 용매를 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계; 상기 슬러리를 분무 건조법으로 건조하여 구형 미립자를 제조하는 단계; 및 상기 구형 미립자를 가압 성형하여 성형체를 제조하는 단계를 포함하는 고체 산화물 연료 전지용 음극 지지체의 제조 방법을 제공한다.

[0016] 상기 혼합물은 상기 이트륨 안정화 지르코니아(yttrium stabilized zirconia) 분말 35 내지 60 중량%, 상기 나노 니켈 분말 35 내지 60 중량%, 그리고 상기 지르코늄 텅스텐 포스페이트 분말 0.1 내지 5 중량%를 포함할 수 있다.

[0017] 상기 혼합물 및 상기 용매는 1:2 내지 2:1의 중량비로 혼합될 수 있다.

[0018] 상기 혼합물은 분산제, 바인더 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있고, 상기 분산제와 상기 바인더는 서로 다른 종류일 수 있다. 상기 혼합물이 상기 분산제 및 상기 바인더를 포함하는 경우, 상기 혼합물은 상기 분산제 0.5 내지 2 중량% 및 상기 바인더 0.5 내지 3 중량%를 포함할 수 있다.

[0019] 상기 혼합은 습식 밀링 공정에 의해 수행될 수 있고, 상기 습식 밀링 공정은 바스켓 밀링(basket milling) 공정, 볼 밀링(ball milling) 공정 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0020] 상기 구형 미립자는 10 내지 100 ㎛의 평균입경(D50)을 가질 수 있다.

[0021] 상기 성형체를 소결하여 소결체를 제조하는 단계를 더 포함할 수 있고, 상기 소결은 800 내지 900 ℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0022] 또 다른 일 구현예는 음극, 양극 및 전해질을 포함하는 복수 개의 단위 셀; 상기 복수 개의 단위 셀 사이에 위치하는 분리판; 및 상기 복수 개의 단위 셀과 상기 분리판의 양 말단이 밀봉된 밀봉부를 포함하고, 상기 음극은 상기 음극 지지체를 포함하는 고체 산화물 연료 전지 스택을 제공한다.

[0023] 기타 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

[0024] 운전시 음극 지지체와 전해질 사이의 크랙 및 들뜸 발생을 방지하여 우수한 성능 및 장기적인 신뢰성을 가지는 고체 산화물 연료 전지를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 일 구현예에 따른 고체 산화물 연료 전지 스택의 구조를 보여주는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0027] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다. 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우 뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.

[0028] 일 구현예에 따른 고체 산화물 연료 전지용 음극 지지체는 이트륨 안정화 지르코니아(yttrium stabilized zirconia, YSZ) 분말, 나노 니켈(Ni) 분말, 그리고 지르코늄 텅스텐 포스페이트 분말을 포함할 수 있다.

[0029] 상기 이트륨 안정화 지르코니아 분말은 상기 음극 지지체의 총량에 대하여 35 내지 60 중량%, 구체적으로는 45 내지 55 중량%로 포함될 수 있다. 상기 이트륨 안정화 지르코니아 분말이 상기 범위 내로 포함될 경우 산소 이온의 전도성이 우수하다.

[0030] 상기 나노 니켈 분말은 10 내지 100 nm, 구체적으로는 30 내지 100 nm의 평균입경(D50)을 가질 수 있다. 상기 나노 니켈 분말이 상기 범위 내의 평균입경을 가질 경우 비표면적이 증가하여 산화층이 충분히 형성되며 우수한 분산성을 가질 수 있다. 이때 D50이란 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%에 해당되는 입자의 지름을 의미한다.

[0031] 상기 나노 니켈 분말은 상기 음극 지지체의 총량에 대하여 35 내지 60 중량%, 구체적으로는 45 내지 55 중량%로 포함될 수 있다. 상기 나노 니켈 분말이 상기 범위 내로 포함될 경우 전기전도성이 우수하고, 적절한 산화로 인하여 부피 팽창 및 크랙 발생을 방지할 수 있다.

[0032] 상기 이트륨 안정화 지르코니아 분말 및 상기 나노 니켈 분말은 1:3 내지 3:1의 중량비로 포함될 수 있고, 구체적으로는 1:2 내지 2:1의 중량비로 포함할 수 있다. 상기 이트륨 안정화 지르코니아 분말과 상기 나노 니켈 분말이 상기 범위 내의 중량비로 포함될 경우, 연료 전지 가동시 필요한 요소인 이트륨 안정화 지르코니아에 의한 산소이온전도와 나노 니켈 분말에 의한 전기전도의 적당한 값을 동시에 얻을 수 있다.

[0033] 상기 지르코늄 텅스텐 포스페이트 분말은 예를 들면 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0034] [화학식 1]

[0035] $Zr_2WP_2O_{12}$

[0036] 상기 지르코늄 텅스텐 포스페이트 분말은 5 내지 20 ㎛, 구체적으로는 7 내지 15 ㎛의 평균입경(D50)을 가질 수 있다. 상기 지르코늄 텅스텐 포스페이트 분말이 상기 범위 내의 평균입경을 가질 경우 열팽창계수의 감소 효과가 우수하여 적은 함량으로도 Ni-YSZ의 열팽창율을 감소시킬 수 있다. 이에 따라 Ni-YSZ의 특성을 저해하지 않으면서 전해질 층인 이트륨 안정화 지르코니아와 열적 매칭성을 향상시킬 수 있다.

[0037] 상기 지르코늄 텅스텐 포스페이트 분말은 상기 음극 지지체의 총량에 대하여 0.1 내지 5 중량%, 구체적으로는 0.5 내지 3 중량%로 포함될 수 있다. 상기 지르코늄 텅스텐 포스페이트 분말이 상기 범위 내로 포함될 경우 Ni-YSZ의 특성을 저하시키지 않으면서 열팽창계수를 감소시켜 전해질층과 열적 매칭성을 증가시킬 수 있다.

[0038] 상기 음극 지지체는 분산제, 바인더 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있다. 상기 분산제와 상기 바인더는 서로 다른 종류일 수 있다.

[0039] 구체적으로, 상기 분산제는 테트라소듐 파이로포스페이트(tetrasodium pyrophosphate), 소듐 폴리아크릴레이트, 암모늄 폴리아크릴레이트, 소듐 시트레이트(citrate), 소듐 숙시네이트, 소듐 타르트레이트(tartrate), 소듐 폴리술포네이트, 암모늄 시트레이트 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[0040] 상기 바인더는 폴리비닐알코올, 폴리비닐부티랄, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜, 파라핀, 왁스 에멀젼, 마이크로크리스탈린(microcrystalline) 왁스, 메틸셀룰로오스, 소듐 카르복시메틸셀룰로오스 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[0041] 상기 음극 지지체는 상기 분산제 및 상기 바인더를 모두 포함할 수 있다.

[0042] 이때 상기 분산제는 상기 음극 지지체의 총량에 대하여 0.5 내지 2 중량%, 구체적으로는 0.8 내지 1.5 중량%로 포함될 수 있다. 상기 분산제가 상기 범위 내로 포함될 경우 상기 이트륨 안정화 지르코니아 분말, 상기 나노 니켈 분말 및 상기 지르코늄 텅스텐 포스페이트 분말의 분산성이 우수하며, 음극 지지체 제조시 소결 과정에서 유기물이 잔류하지 않아 기판 제작시 결함을 방지할 수 있다.

[0043] 또한 상기 바인더는 상기 음극 지지체의 총량에 대하여 0.5 내지 3 중량%, 구체적으로는 1 내지 2 중량%로 포함될 수 있다. 상기 바인더가 상기 범위 내로 포함될 경우 음극 지지체 제조시 견고한 성형체를 얻을 수 있고, 소결시 유기물이 잔류하지 않아 기판 제작시 결함을 방지할 수 있다.

[0044] 전술한 음극 지지체는 다음과 같은 방법으로 제조될 수 있다.

[0045] 상기 이트륨 안정화 지르코니아(yttrium stabilized zirconia) 분말, 상기 나노 니켈 분말 및상기 지르코늄 텅스텐 포스페이트 분말을 포함하는 혼합물과 용매를 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계; 상기 슬러리를 분무 건조법으로 건조하여 구형 미립자를 제조하는 단계; 및 상기 구형 미립자를 가압 성형하여 성형체를 제조하는 단계를 거쳐 제조될 수 있다.

[0046] 상기 혼합물은 상기 분산제, 상기 바인더 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있다.

[0047] 상기 혼합물에서 각 성분의 혼합 양은 전술한 음극 지지체를 이루는 성분의 함량 범위와 동일할 수 있다.

[0048] 상기 혼합물 및 상기 용매는 1:2 내지 2:1의 중량비로 혼합될 수 있고, 구체적으로는 1:1.5 내지 1.5:1의 중량비로 혼합될 수 있다. 상기 중량비 범위 내로 혼합될 경우 슬러리의 점도가 적절하여 분무 건조를 수행할 수 있고 이에 따라 균일한 크기의 구형 미립자를 얻을 수 있다.

[0049] 상기 용매는 순수를 사용할 수 있다.

[0050] 상기 혼합물과 상기 용매의 혼합은 습식 밀링 공정에 의해 수행될 수 있다. 상기 습식 밀링 공정의 예로는 바스켓 밀링(basket milling) 공정, 볼 밀링(ball milling) 공정 또는 이들의 조합을 들 수 있다. 상기 습식 밀링 공정으로 수행될 경우 균일하게 분산된 슬러리를 제조할 수 있다.

[0051] 상기 분무 건조는 분무 노즐(atomizing nozzle)의 회전 속도를 5,000 내지 20,000 rpm으로 조절하여 수행할 수 있다. 상기 범위 내로 조절할 경우 10 내지 100 ㎛의 평균입경(D50)을 가지는 구형 미립자를 제조할 수 있다.

[0052] 상기 분무 건조를 통하여 균일한 크기의 구형 미립자를 제조할 수 있고, 이에 따라 성형체 제조시 균일한 충진이 가능하여 충진밀도가 높고 뒤틀림 및 수축이 발생하지 않는 소결체를 얻음으로써 대면적의 음극 지지체를 제조할 수 있다.

[0053] 상기 구형 미립자는 10 내지 100 ㎛의 평균입경(D50)을 가질 수 있고, 구체적으로는 30 내지 70 ㎛의 평균입경(D50)을 가질 수 있다. 상기 구형 미립자가 상기 범위 내의 평균입경을 가질 경우 성형체 제조시 고른 충진이 가능하여 소결시 뒤틀림 및 수축 발생을 방지할 수 있고, 견고한 성형체를 제조할 수 있다.

[0054] 상기 구형 미립자를 성형 몰드에 고르게 충진한 후 가압 성형하여 상기 성형체를 제조할 수 있다. 상기 제조된 성형체는 판(plate) 형태일 수 있다.

[0055] 상기 구형 미립자를 가압 성형하여 성형체를 제조한 후, 상기 성형체를 소결하여 소결체를 제조하는 단계를 더 거칠 수 있다. 소결시 성형체에 잔류한 유기물을 모두 날려버릴 수 있다,

[0056] 상기 소결은 800 내지 900 ℃의 온도에서 수행될 수 있고, 구체적으로는 850 내지 900℃의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 온도 범위 내에서 소결할 경우 뒤틀림 및 수축이 발생하지 않아 대면적의 음극 지지체를 얻을 수 있다.

[0057] 이와 같이 제조된 음극 지지체를 고체 산화물 연료 전지 내에 사용할 수 있다. 구체적으로 고체 산화물 연료 전지 스택에 대하여 도면을 참고하여 설명한다.

[0058] 도 1은 일 구현예에 따른 고체 산화물 연료 전지 스택의 구조를 보여주는 개략도이다. 도 1은 두 개의 단위 셀이 쌓여 스택 구조를 이루는 것으로서, 고체 산화물 연료 전지 스택의 일 예를 보여주는 것일 뿐, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0059] 도 1을 참고하면, 일 구현예에 따른 고체 산화물 연료 전지 스택(10)은 양극(12), 음극(14) 및 전해질(16)을 포함하는 복수 개의 단위 셀, 상기 복수 개의 단위 셀 사이에 위치하는 분리판(20), 그리고 상기 복수 개의 단위 셀과 상기 분리판의 양 말단이 밀봉된 밀봉부(18)를 포함할 수 있다.

[0060] 상기 음극(14)은 전술한 음극 지지체를 포함할 수 있다. 전술한 바와 같이 제조된 음극 지지체 위에 전해질을 코팅한 후 그 위에 양극을 코팅하여 상기 단위 셀을 제작할 수 있다.

[0061] 상기 밀봉부(18)는 양극(12) 및 음극(14)에서 발생되는 가스의 누출을 억제시킬 수 있다.

[0062] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시 예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0063] **실시예 1**

[0064] 이트륨 안정화 지르코니아 분말 985g, 30㎚의 평균입경을 가진 나노 니켈 분말 985g, 지르코늄 텅스텐 포스페이트 분말 10g, 분산제로서 테트라소듐 파이로포스페이트 10g, 바인더로서 중량평균분자량이 5,000 g/mol인 폴리비닐알코올 10g, 그리고 순수 2,000g을 바스켓 밀링(basket milling) 공정을 이용하여 12시간 동안 혼합하여 슬러리를 제조하였다.

[0065] 제조된 상기 슬러리를 분무 건조기를 이용하여 건조함과 동시에, 분무 노즐(atomizing nozzle)의 회전 속도를

12,000rpm으로 조절하여 30㎛의 평균입경(D50)을 가진 구형 미립자를 제조하였다.

[0066] 제조된 상기 구형 미립자를 100 x 100 mm 사각 몰드에 충진하고 1000kg/㎠의 압력으로 가압 성형을 실시하여, 판(plate) 형태의 성형체를 제조하였다.

[0067] 제조된 상기 성형체를 400℃까지 5℃/min으로 승온한 후 1시간 유지하여 상기 분산제 및 상기 바인더를 태워 날려 보내고, 다시 900℃까지 2℃/min으로 승온한 후 2시간 유지하였고, 3℃/min의 속도로 냉각하여, 음극 지지체를 제조하였다.

[0068] **실시예 2**

[0069] 실시예 1에서 이트륨 안정화 지르코니아 분말 980g, 30nm의 평균입경을 가진 나노 니켈 분말 980g, 그리고 지르코늄 텅스텐 포스페이트 분말 20g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 지지체를 제조하였다.

[0070] **실시예 3**

[0071] 실시예 1에서 이트륨 안정화 지르코니아 분말 975g, 30nm의 평균입경을 가진 나노 니켈 분말 975g, 그리고 지르코늄 텅스텐 포스페이트 분말 30g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 지지체를 제조하였다.

[0072] **실시예 4**

[0073] 실시예 1에서 이트륨 안정화 지르코니아 분말 970g, 30nm의 평균입경을 가진 나노 니켈 분말 970g, 그리고 지르코늄 텅스텐 포스페이트 분말 40g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 지지체를 제조하였다.

[0074] **비교예 1**

[0075] 이트륨 안정화 지르코니아 분말 990g, 30nm의 평균입경을 가진 나노 니켈 분말 990g, 분산제로서 테트라소듐 파이로포스페이트 10g, 바인더로서 중량평균분자량이 5,000 g/mol인 폴리비닐알코올 10g, 그리고 순수 2000g을 바스켓 밀링(basket milling) 공정을 이용하여 12시간 동안 혼합하여 슬러리를 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 지지체를 제조하였다.

[0076] **평가 1: 열팽창계수 측정**

[0077] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에서 제조된 음극 지지체에 대하여 TMA(thermomechanical analysis)를 이용하여 상온에서 700℃까지 승온하여 열팽창계수를 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0078] 전해질 재료인 이트륨 안정화 지르코니아(YSZ)의 열팽창계수도 함께 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0079] **평가 2: 전기전도도 측정**

[0080] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에서 제조된 음극 지지체를 환원시켜 저저항 측정기를 이용하여 전기전도도를 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0081] **평가 3: 전해질 계면에서의 크랙 발생 유무 측정**

[0082] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에서 제조된 음극 지지체에 플라즈마 용사법을 이용하여 전해질 층을 코팅하고 상온에서 700℃까지 승온 후 냉각하여 음극 지지체와 전해질 계면을 분석하여 크랙 유무를 평가하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0083]

	열팽창계수 ($x10^{-7}$/℃)	전기전도도 (S/m)	크랙 발생 유무
실시예 1	131	538	무
실시예 2	126	535	무

실시예 3	113	530	무
실시예 4	106	531	무
비교예 1	143	536	유
전해질(YSZ)	110 내지 120	-	-

[0084] 상기 표 1을 통하여, 일 구현예에 따른 실시예 1 내지 4의 음극 지지체는 비교예 1과 비교하여 전해질 층 코팅 후 고온에서도 크랙이 발생하지 않음을 알 수 있다. 이에 따라 운전 중 성능이 우수하게 유지되고 장기적인 신뢰성이 확보될 수 있음을 알 수 있다.

[0085] 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시 예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

부호의 설명

[0086] 10: 고체 산화물 연료 전지 스택

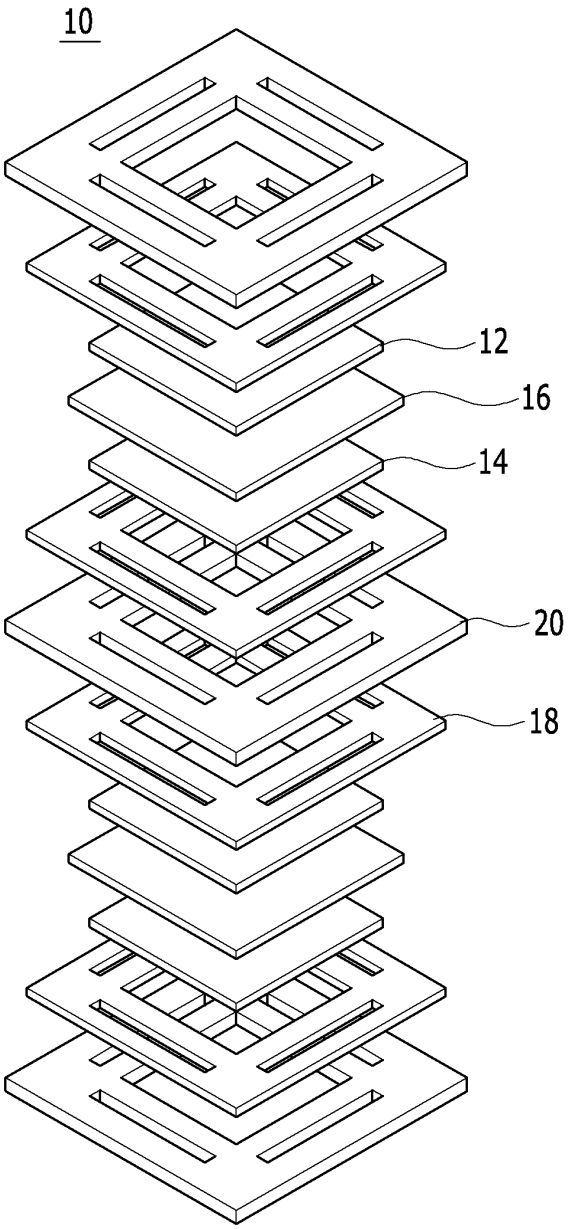
12: 양극

14: 음극

16: 전해질

18: 밀봉부

20: 분리판

도면

도면1