

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. H01M 8/02 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년11월14일 10-0644855 2006년11월03일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2005-0020973	(65) 공개번호	10-2006-0099636
(22) 출원일자	2005년03월14일	(43) 공개일자	2006년09월20일

(73) 특허권자 한국과학기술연구원
 서울 성북구 하월곡2동 39-1

(72) 발명자 윤성필
 경기 성남시 분당구 이매동 삼성아파트 1011-1402

 홍성안
 서울 강남구 삼성동 78-4 청구아파트 102-1301

 오인환
 서울 노원구 중계본동 신안동진아파트 101-803

 임태훈
 서울 송파구 문정동 150 웨밀리아아파트 220-603호

 남석우
 서울 동대문구 회기동 신현대 APT 6-1506

 하홍용
 서울 노원구 상계동 현대2차 아파트 202-1408

 한중희
 서울 성북구 성북동 330-213

 조은애
 서울 성북구 정릉동 대우아파트 105동 203호

 이재영
 인천 부평구 청천동 대우아파트 108동 2202호

(74) 대리인 김영철
 김 순 영

(56) 선행기술조사문헌	
JP06044989 A	JP06150948 A
JP09035730 A	JP09129249 A
KR1019990051811 A	US5453101 A

* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 박진

(54) 다공성 알루미늄 지지체를 이용한 용융탄산염 연료전지용 강화 매트릭스 및 이를 포함하는 용융탄산염 연료전지의 제조방법

요약

본 발명에서는 다공성 알루미늄 지지체 및 상기 다공성 알루미늄 지지체 상에 테이프 캐스팅되는 리튬알루미늄네이트로 이루어지는 것을 특징으로 하는 용융탄산염 연료전지용 강화 매트릭스를 제공한다. 또한, 본 발명에서는, 용융탄산염 연료전지를 제조하는 방법에 있어서, 다공성 알루미늄 지지체 상에 리튬알루미늄네이트를 테이프 캐스팅하여 강화 매트릭스를 제조하는 단계(S1); 상기 강화 매트릭스를 이용하여 단전지 또는 스택을 구성하는 단계(S2); 및 상기 단전지 또는 스택을 열처리하여 상기 지지체의 알루미늄을 리튬알루미늄네이트로 산화시키는 단계(S3)를 포함하는 것을 특징으로 하는 용융탄산염 연료전지의 제조방법을 제공한다. 그리고, 상기 다공성 알루미늄 지지체는 망상 알루미늄 지지체인 것이 바람직하고, 3차원 망목 구조의 알루미늄 지지체인 것이 더욱 바람직하다.

본 발명에 따르면, 용융탄산염 연료전지용 매트릭스를 효과적으로 강화할 수 있을 뿐만 아니라, 제조 작업이 간단하고, 경제적이며, 대량 생산이 용이하다. 특히, 기공율과 기공 크기가 중요한 용융탄산염 연료 전지의 매트릭스 물성을 고려할 때, 기존 매트릭스와 기공율과 기공 크기가 거의 유사하면서도, 강도를 표시하는 꺾임 강도는 최대 10배 이상 증가시킬 수 있다. 나아가, 지지체의 재질이 알루미늄이므로 저렴할 뿐만 아니라, 단전지나 스택의 열처리시 전해질과 반응하여 리튬알루미늄네이트로 산화되므로 매트릭스의 재질을 갈도록 할 수 있어 부식 및 열팽창 계수 차이 등에 의한 강도 저하를 최소화할 수 있다.

대표도

도 2

색인어

용융탄산염연료전지, 강화매트릭스, 다공성, 알루미늄, 망상, 망목구조, 리튬알루미늄네이트

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예1에 따른 망상 알루미늄 지지체상에 리튬알루미늄네이트를 테이프 캐스팅한 용융탄산염 연료전지용 강화 매트릭스를 나타내는 개략도이다.

도 2는 본 발명의 실시예2에 따른 3차원 망목 구조의 알루미늄 지지체상에 리튬알루미늄네이트를 테이프 캐스팅한 용융탄산염 연료전지용 강화 매트릭스를 나타내는 개략도이다.

주요 도면 부호의 간단한 설명

10 : 망상 알루미늄 지지체 11 : 3차원 망목 구조의 알루미늄 지지체

20 : 리튬알루미늄네이트

30 : 실시예1에 따른 강화 매트릭스

31 : 실시예2에 따른 강화 매트릭스

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 용융탄산염 연료전지용 강화 매트릭스 및 이를 포함하는 용융탄산염 연료전지의 제조방법에 관한 것으로, 종래의 제조 단가가 매우 높았던 알루미나 화이버 첨가 매트릭스 등과 달리, 매트릭스의 강도를 효과적으로 증진시키면서도, 제조 작업이 간단하고, 경제적이며, 대량 생산이 용이한, 다공성 알루미늄 지지체를 이용한 용융탄산염 연료전지용 강화 매트릭스 및 이를 포함하는 용융탄산염 연료전지의 제조방법에 관한 것이다.

MCFC(molten carbonate fuel cell)의 매트릭스(matrix)는 반응 기체의 크로스오버(cross-over)를 저지하고, 다공 구조 내에 함침된 용융탄산염을 통하여 CO_3^{2-} 이온 전도의 통로를 제공함과 동시에 캐소드(cathode)와 애노드(anode)를 전기적으로 절연시키는 역할을 한다.

이러한 매트릭스는 전기화학반응에 참여하는 구성요소가 아니라 단지 전해질을 지지하는 지지체 역할을 수행하므로, 기공 크기와 기공율, 전해질에 대한 안정성 및 기계적 강도가 중요한 요구조건이 된다.

특히, 열주기(thermal cycle)에 따른 전해질과 매트릭스간의 열팽창계수 차에 의한 매트릭스의 파괴나 균열 발생, 장기간 운전에 따른 미세구조 변화 등은 단위 전지의 성능저하와 수명 단축의 주요 원인이 된다.

이와 같은 문제점을 해결하고자, 종래에 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 매트릭스에 2차 상의 세라믹 화이버나 균열전파억제제로서 거대입자들을 분산시켜 강화하는 방법들이 많이 연구되어 왔다.

그 결과, 알루미나 화이버의 첨가가 매트릭스 강화에 비교적 효과적이라고 알려져 있지만, 알루미나 화이버를 첨가한 매트릭스는 제조 단가가 매우 높으므로 MCFC의 상용화 목적에는 적합하지 않다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은, 종래의 알루미나 화이버를 이용하였던 강화 매트릭스 등과 달리, 매트릭스의 강도를 효과적으로 증진시켜 파괴나 균열 등의 우려가 없으면서도, 제조 작업이 간단하고, 경제적이며, 대량 생산이 용이한, 다공성 알루미늄 지지체를 이용한 용융탄산염 연료전지용 강화 매트릭스 및 이를 포함하는 용융탄산염 연료전지의 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기와 같은 본 발명의 목적은, 다공성 알루미늄 지지체 및 상기 다공성 알루미늄 지지체 상에 테이프 캐스팅되는 리튬알루미늄네이트로 이루어지는 것을 특징으로 하는 용융탄산염 연료전지용 강화 매트릭스에 의하여 달성된다.

그리고, 상기 다공성 알루미늄 지지체는 망상 알루미늄 지지체인 것이 바람직하고, 3차원 망목 구조의 알루미늄 지지체인 것이 더욱 바람직하다.

상기와 같은 본 발명의 목적은, 용융탄산염 연료전지를 제조하는 방법에 있어서, 다공성 알루미늄 지지체 상에 리튬알루미늄네이트를 테이프 캐스팅하여 강화 매트릭스를 제조하는 단계(S1); 상기 강화 매트릭스를 이용하여 단전지 또는 스택을 구성하는 단계(S2); 및 상기 단전지 또는 스택을 열처리하여 상기 지지체의 알루미늄을 리튬알루미늄네이트로 산화시키는 단계(S3)를 포함하는 것을 특징으로 하는 용융탄산염 연료전지의 제조방법에 의하여 달성된다.

그리고, 상기 다공성 알루미늄 지지체로 망상 알루미늄 지지체를 사용하는 것이 바람직하고, 3차원 망목 구조의 알루미늄 지지체를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

이하, 본 발명에 따른 다공성 알루미늄 지지체를 이용한 용융탄산염 연료전지용 강화 매트릭스 및 이를 포함하는 용융탄산염 연료전지의 제조 방법을 상술한다.

본 발명에서는 다공성 알루미늄 지지체, 특히 망상 알루미늄 지지체, 나아가, 특히 3차원 망목구조의 알루미늄 지지체상에 리튬알루미늄네이트를 테이프 캐스팅하는 구성에 의하여, 기공율 및 기공 크기는 종래의 매트릭스와 동일한 수준으로 유지하면서도 골격에 해당하는 다공성 구조, 특히 망상 구조, 나아가 특히 3차원 망목 구조의 알루미늄 지지체에 의하여 매트릭스 강도를 크게 증진시킬 수 있다.

그 뿐만 아니라, 지지체 재질로서 알루미늄을 사용하는 것에 의하면, 알루미늄 자체의 가격이 저렴하므로 경제적인 뿐만 아니라, 상기 매트릭스를 이용하여 구성된 단전지나 스택을 열처리하여, 인-시츄(in-situ)로 상기 지지체의 알루미늄을 전해질과 반응시켜 리튬알루미늄네이트로 산화시킬 수 있으므로, 강화 매트릭스의 재질을 동일하게 하여 부식 또는 기타 열팽창 계수의 차이 등에 따른 강도 저하 역시 최소화하는 효과가 있다.

이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 설명함으로써 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니며 첨부된 특허청구범위내에서 다양한 형태의 실시예들이 구현될 수 있고, 단지 하기 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 함과 동시에 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 실시를 용이하게 하고자 하는 것이다.

<실험예>

제조

무게비로 리튬알루미늄네이트 분말 32%, PVB B76 바인더 10.5%, 가소제 DBP 9%, 분산제(Solsperse 9000) 0.5%, 거포제(DAPPO-348) 1.0%, 에탄올 용매 47% 조성으로 테이프 캐스팅용 슬러리를 제조하였다.

먼저, 상기 시료 분말, 분산제 및 거포제를 상기 에탄올 용매에 혼합하여 24시간 동안 1차 혼합을 행한 후, 상기 사전 혼합된 용액에 상기 바인더와 가소제를 첨가하여 6일 동안 2차 혼합하였다.

제조된 슬러리는 밀링 과정에서 유입되는 공기 및 용매의 증기압에 따라 생성되는 용매 증기에 의하여 필연적으로 기포가 형성된다. 따라서, 기포 생성을 방지하고자 회전 증발기(rotary evaporator)를 사용하여 슬러리 용액에 진공을 걸어 기포를 제거(de-airing)하였다.

본 실험에서는 슬러리 제조시 테이프 캐스팅 용으로 적절한 점도인 5000~10000cp가 되도록 탈포 과정을 수행하였다.

표면에 실리콘 수지가 코팅되어 있는 두께 125 μ m의 밀라(Mylar) 필름(glycol terephthalic acid polyester) 위에 알루미늄 망(300메쉬)(실시예1) 및 3차원 망목 구조의 알루미늄 지지체(실시예2)(평균 기공 크기 1mm)를 놓은 후 상기 망상 또는 망목 구조 지지체 두께의 약 1.5배의 두께로 리튬알루미늄네이트를 테이프 캐스팅하여, 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같은 강화 매트릭스를 얻었다.

도 1은 본 발명의 실시예1에 따른 망상 알루미늄 지지체상에 리튬알루미늄네이트를 테이프 캐스팅한 용융탄산염 연료전지용 강화 매트릭스를 나타내는 개략도이다.

도 1에 도시된 바와 같이, 실시예1에 따른 강화 매트릭스(30)는 망상 알루미늄 지지체(10)상에 리튬알루미늄네이트(20)가 테이프 캐스팅되어 있다. 상기 망상 알루미늄 지지체(10)의 알루미늄은 작동 조건에서 전해질과 반응하여 리튬알루미늄네이트로 산화된다.

도 2는 본 발명의 실시예2에 따른 3차원 망목 구조의 알루미늄 지지체상에 리튬알루미늄네이트를 테이프 캐스팅한 용융탄산염 연료전지용 강화 매트릭스를 나타내는 개략도이다.

도 2에 도시된 바와 같이, 실시예2에 따른 강화 매트릭스(31)는 3차원 망목 구조의 알루미늄 지지체(11)상에 리튬알루미늄네이트(20)가 테이프 캐스팅되어 있다. 상기 3차원 망목 구조의 알루미늄 지지체(11)의 알루미늄은 작동 조건에서 전해질과 반응하여 리튬알루미늄네이트로 산화된다.

측정 및 결과

망상 알루미늄 지지체 혹은 3차원 망목 구조의 알루미늄 지지체로 보강한 강화 매트릭스(실시예1 및 실시예2)와 일반 알루미늄이나 화이버를 첨가하여 보강한 매트릭스(비교예)를 650℃, 공기 분위기 하에서 소성한 후 3-point 꺾임 강도 시험을 실시하였다.

제조된 실시예1의 강화 매트릭스의 경우 꺾임 강도(0.5kgf/mm²)가 비교예인 일반 알루미늄이나 화이버 첨가 매트릭스(0.1kgf/mm²)와 대비하여 5배로 측정되었다.

한편, 실시예2의 매트릭스의 경우는 꺾임 강도(1.0kgf/mm²)가 비교예인 일반 알루미늄이나 화이버 첨가 매트릭스(0.1kgf/mm²)와 대비하여 10배로 크게 증가하였다.

발명의 효과

본 발명의 다공성 알루미늄 지지체를 이용한 용융탄산염 연료전지용 강화 매트릭스 및 이를 포함하는 용융탄산염 연료전지의 제조방법에 따르면, 용융탄산염 연료전지용 매트릭스를 효과적으로 강화할 수 있을 뿐만 아니라, 제조 작업이 간단하고, 경제적이며, 대량 생산이 용이하다.

특히, 기공율과 기공 크기가 중요한 용융탄산염 연료 전지의 매트릭스 물성을 고려할 때, 기존 매트릭스와 기공율과 기공 크기가 거의 유사하면서도, 강도를 표시하는 꺾임 강도를 최대 10배 증가시킬 수 있다.

나아가, 지지체의 재질이 알루미늄이므로 저렴할 뿐만 아니라, 단전지나 스택의 열처리시 전해질과 반응하여 리튬알루미늄네이트로 산화되므로 매트릭스의 재질을 갈도록 할 수 있어 부식 및 열팽창 계수 차이 등에 의한 강도 저하를 최소화할 수 있다.

비록 본 발명이 상기 언급된 바람직한 실시예와 관련하여 설명되어졌지만, 발명의 요지와 범위로부터 벗어남이 없이 다양한 수정이나 변형을 하는 것이 가능하다. 따라서 첨부된 특허청구의 범위는 본 발명의 요지에서 속하는 이러한 수정이나 변형을 포함할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

다공성 알루미늄 지지체; 및

상기 다공성 알루미늄 지지체 상에 테이프 캐스팅되는 리튬알루미늄네이트로 이루어지는 것을 특징으로 하는 용융탄산염 연료전지용 강화 매트릭스.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 다공성 알루미늄 지지체는,

망상 알루미늄 지지체인 것을 특징으로 하는 용융탄산염 연료전지용 강화 매트릭스.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 다공성 알루미늄 지지체는,

3차원 망목 구조의 알루미늄 지지체인 것을 특징으로 하는 용융탄산염 연료전지용 강화 매트릭스.

청구항 4.

용융탄산염 연료전지를 제조하는 방법에 있어서,

다공성 알루미늄 지지체 상에 리튬알루미늄에이트를 테이프 캐스팅하여 강화 매트릭스를 제조하는 단계(S1);

상기 강화 매트릭스를 이용하여 단전지 또는 스택을 구성하는 단계(S2); 및

상기 단전지 또는 스택을 열처리하여 상기 지지체의 알루미늄을 리튬알루미늄에이트로 산화시키는 단계(S3)를 포함하는 것을 특징으로 하는 용융탄산염 연료전지의 제조방법.

청구항 5.

제 4 항에 있어서, 상기 S1 단계는,

상기 다공성 알루미늄 지지체로 망상 알루미늄 지지체를 사용하는 것을 특징으로 하는 용융탄산염 연료전지의 제조방법.

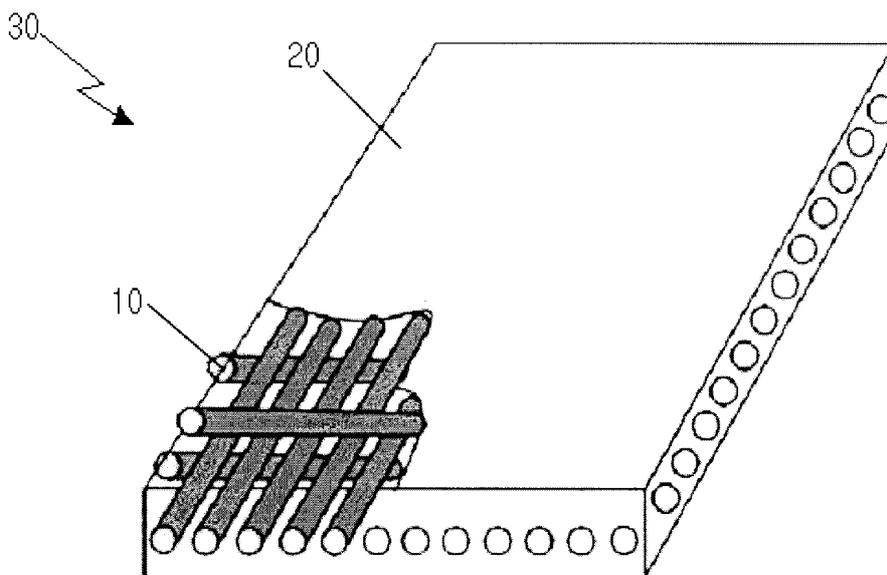
청구항 6.

제 4 항에 있어서, 상기 S1 단계는,

상기 다공성 알루미늄 지지체로 3차원 망목 구조의 알루미늄 지지체를 사용하는 것을 특징으로 하는 용융탄산염 연료전지의 제조방법.

도면

도면1



도면2

