



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년09월17일
(11) 등록번호 10-0858423
(24) 등록일자 2008년09월08일

(51) Int. Cl.

H01M 4/88 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0073847

(22) 출원일자 2007년07월24일

심사청구일자 2007년07월24일

(56) 선행기술조사문헌

JP2005228740 A

KR1020070042736 A

KR1020070014621 A

(73) 특허권자

한국과학기술원

대전 유성구 구성동 373-1

(72) 발명자

배중면

대전 유성구 구성동 한국과학기술원

박광진

서울 노원구 상계1동 우림 루미아트 아파트 101동 902호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

권오식, 김종관, 박창희

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 박형달

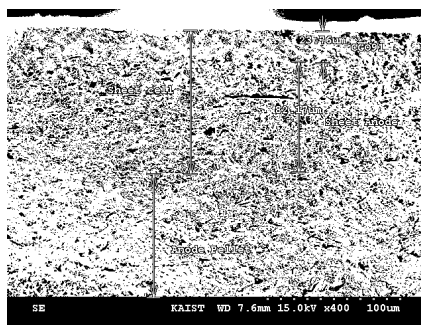
(54) 고체산화물 연료전지의 연료극 및 전해질 제조방법

(57) 요약

본 발명은 고체산화물 연료전지의 제조방법에 관한 것으로, 연료극 펠렛의 일 면의 상부로 연료극 시트와 전해질 시트를 포함하는 시트 셀이 위치하는 고체산화물 연료전지의 제조에서, (a) 연료극 물질과 기공형성제가 혼합된 분말을 성형하고 열처리하여 연료극 펠렛을 제조하는 단계; (b) 연료극 물질을 포함하는 연료극 시트와 전해질 물질을 포함하는 전해질 시트를 적층하여 시트 셀을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 시트 셀 또는 상기 펠렛에 연료극 물질을 포함하는 접착 슬러리를 발라 상기 시트 셀의 연료극 시트면과 펠렛이 맞닿도록 접합시킨 후 열처리하는 단계를 포함하여 제조되는 특징이 있다.

본 발명의 고체산화물 연료전지의 제조방법은 연료극이 펠렛 형태이므로 기공도의 조절이 용이하며, 전해질 층은 테이프 캐스팅 방법으로 제조하기 때문에 치밀한 전해질 층을 제조할 수 있고, 시트 셀을 이용하므로 동일한 연료극 재료로 이루어진 면들이 접합되어 연료극과 전해질을 구성하므로 접합이 용이한 장점이 있으며, 재료의 소모를 최소화하고 간단한 공정을 이용하여 고체산화물 연료전지를 대량생산할 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도7



(72) 발명자

이창보

대전 유성구 구성동 한국과학기술원 기계공학과

김정현

대전 유성구 구성동 한국과학기술원 기계공학과

백승욱

경남 김해시 장유면 대청리 갑오마을 부영아파트

607-802

특허청구의 범위

청구항 1

연료극 펠렛의 일 면의 상부로 연료극 시트와 전해질 시트를 포함하는 시트 셀이 위치하는 고체산화물 연료전지의 제조에서,

- (a) 연료극 물질과 기공형성제가 혼합된 분말을 성형하고 열처리하여 연료극 펠렛을 제조하는 단계;
- (b) 연료극 물질을 포함하는 연료극 시트와 전해질 물질을 포함하는 전해질 시트를 적층하여 시트 셀을 제조하는 단계; 및
- (c) 상기 시트 셀 또는 상기 펠렛에 연료극 물질을 포함하는 접착 슬러리를 발라 상기 시트 셀의 연료극 시트면과 펠렛이 맞닿도록 집합시킨 후 열처리 하는 단계;

를 포함하여 제조된 고체산화물 연료전지의 연료극 및 전해질 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 (a)단계의 열처리는 600 내지 900℃로 열처리 후 1300 내지 1600℃로 열처리하는 2단계 열처리인 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지의 연료극 및 전해질 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 600 내지 900℃로 열처리를 위한 승온 속도는 시간당 50 내지 80℃인 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지의 연료극 및 전해질 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 (c) 단계의 열처리는 1300 내지 1600℃인 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지의 연료극 및 전해질 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 (c) 단계의 열처리 시 압력을 가하기 위해, 상기 집합된 시트 셀 및 펠렛의 상부로 내화물 또는 내열합금을 위치시켜 열처리 하는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지의 연료극 및 전해질 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 (a) 단계, (b) 단계 또는 (c) 단계의 연료극 물질은 NiO, Ce계 산화물 또는 NiO와 Ce계 산화물의 혼합물이며, 상기 (b) 단계의 전해질 물질은 Ce계 산화물인 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지의 연료극 및 전해질 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 Ce계 산화물은 $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_2$, $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ 또는 $Nm_{0.1}Ce_{0.9}O_2$, 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지의 연료극 및 전해질 제조방법.

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 NiO와 Ce계 산화물의 혼합물은 NiO 1 중량부에 대하여 Ce계 산화물이 0.6 내지 0.9 중량부인 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지의 연료극 및 전해질 제조방법.

청구항 9

제 6항에 있어서,

상기 NiO는 비표면적이 3 내지 7 m²/g인 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지의 연료극 및 전해질 제조방법.

청구항 10

제 7항에 있어서,

상기 Ce계 산화물은 비표면적이 30 내지 40 m²/g인 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지의 연료극 및 전해질 제조방법.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 (a) 단계의 기공형성제는 탄소인 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지의 연료극 및 전해질 제조방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 기공형성제는 상기 (a) 단계의 상기 연료극 물질 1 중량부에 대하여 0.05 내지 0.10 중량부인 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지의 연료극 및 전해질 제조방법.

청구항 13

제 1항에 있어서,

상기 (c) 단계의 연료극 물질을 포함하는 접착 슬러리는 연료극 물질, 상기 연료극 물질 1 중량부에 대하여 0.01 내지 0.05 중량부의 분산제, 0.8 내지 0.12 중량부의 가소제, 0.02 내지 0.06 중량부의 바인더 및 1 내지 2.2 중량부의 솔벤트를 포함하여 제조되는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지의 연료극 및 전해질 제조방법.

청구항 14

제 1항 내지 제 13항에서 선택되는 어느 한 항의 제조방법에 의해 제조된 연료극 및 전해질을 포함하는 고체 산화물 연료전지.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 고체산화물 연료전지(SOFC; Solid Oxide Fuel Cell)의 제조 방법, 특히 중/저온형 고체산화물 연료전지의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 고체산화물 연료전지는 연료극(Anode)와 공기극 (Cathode) 그리고 전해질(electrolyte) 3부분으로 이루어져 있다. 고체산화물 연료전지를 중·저온에서 사용하기 위해서는 낮은 온도에서 높은 전도도를 보이는 전해질을 사용해야 한다. 고체산화물 연료전지의 온도가 낮아지면서 전해질로 ZrO₂에 Y₂O₃가 도핑된 8-YSZ(YSZ; Ytria Stabilized Zircornia) 대신 Ceria 계열의 전해질을 사용해야 한다. 그 이유는 8-YSZ는 고온에서는 높은 이온 전도도를 보이지만 온도가 낮아지면 전도도가 매우 낮아지기 때문에 저온에서도 높은 이온 전도도를 유지하는

Ceria 계열의 전해질을 사용해야 하는 것이다.

- <3> 또한, 전해질의 저항값을 작게 하기 위해 최대한 치밀한 전해질을 얇게 입혀야 한다. Ceria 계열의 전해질로는 CGO($Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_2$)와 SDC ($Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_2$)을 많이 사용한다. 하지만, Ceria 계열의 전해질 특성상 얇고 치밀하게 다공성 연료극 위에 만들기 어렵다.
- <4> 현재 많이 사용하고 있는 방법으로 연료극을 펠렛의 형태로 제작한 후, 전해질을 스프레이 코팅이나 디핑(dipping) 방법을 이용하여 연료극 및 전해질을 제작한다. 하지만 다공성 연료극과 Ceria 계열의 전해질의 수축률(shrinkage)를 맞추기 어려워 얇고 치밀한 전해질을 만들기는 매우 어렵다.
- <5> 이외의 방법으로 테이프 캐스팅(Tape casting) 방법으로 제작된 시트(Sheet) 형태의 연료극 및 전해질을 층층이 쌓아 고체산화물 연료전지를 제작한다. 이 방법으로 제작할 경우 치밀한 전해질을 제작할 수 있지만, 제작을 위해 버려지는 파우더의 양이 많으며 제조에 소요되는 시간 또한 긴 단점이 있다.
- <6> 따라서 본 발명은 펠렛의 제조방법이 갖는 장점과 테이프 캐스팅의 제조방법이 갖는 장점을 모두 갖는 새로운 고체산화물 연료전지의 제조방법을 제시한다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <7> 본 발명의 목적은 연료극의 기공도 조절이 용이하며, 치밀한 전해질 층을 제조할 수 있고, 재료의 소모를 최소화하고 간단한 공정을 이용하여 고체산화물 연료전지를 대량생산할 수 있는 제조 방법 및 본 발명의 제조 방법에 의해 제조된 고체산화물 연료전지(연료극 및 전해질 구조)를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- <8> 본 발명의 고체산화물 연료전지의 연료극 및 전해질 제조방법은 연료극 펠렛의 일 면의 상부로 연료극 시트와 전해질 시트를 포함하는 시트 셀이 위치하는 고체산화물 연료전지의 제조에서, (a) 연료극 물질과 기공형성제가 혼합된 분말을 성형하고 열처리하여 연료극 펠렛을 제조하는 단계; (b) 연료극 물질을 포함하는 연료극 시트와 전해질 물질을 포함하는 전해질 시트를 적층하여 시트 셀을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 시트 셀 또는 상기 펠렛에 연료극 물질을 포함하는 접착 슬러리를 발라 상기 시트 셀의 연료극 시트면과 펠렛이 맞닿도록 접합시킨 후 열처리 하는 단계;를 포함하여 제조된다.
- <9> 연료극 펠렛을 제조하는 상기 (a)단계의 열처리는 600 내지 900℃로 열처리 후 1300 내지 1600℃로 열처리하는 2단계 열처리인 것이 바람직하며, 상기 600 내지 900℃로 열처리를 위한 승온 속도는 시간당 50 내지 80℃인 것이 바람직하다.
- <10> 연료극 펠렛과 시트 셀을 접합시켜 연료극과 전해질을 제조하는 상기 (c) 단계의 열처리는 1300 내지 1600℃인 것이 바람직하다. 상기 (c) 단계의 열처리 시 연료극 펠렛과 시트 셀 사이의 접합을 더욱 좋게 하게 위해 열처리 시 압력을 가할 수 있는데, 이때 상기 접합된 시트 셀 및 펠렛의 상부로 내화물 또는 내열합금을 위치시켜 열처리 하는 것이 바람직하다.
- <11> 상기 (a) 단계, (b) 단계 또는 (c) 단계의 연료극 물질은 NiO, Ce계 산화물 또는 NiO와 Ce계 산화물의 혼합물이며, 상기 (b) 단계의 전해질 물질은 Ce계 산화물이며, 상기 Ce계 산화물은 $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_2$, $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ 또는 $Nm_{0.1}Ce_{0.9}O_2$, 또는 이들의 혼합물이다. 상기 NiO와 Ce계 산화물의 혼합물은 NiO 1 중량부에 대하여 Ce계 산화물이 0.6 내지 0.9 중량부인 것이 바람직하며, 상기 NiO는 비표면적이 3 내지 7 m²/g인 것이, 상기 Ce계 산화물은 비표면적이 30 내지 40 m²/g인 것이 바람직하다.
- <12> 상기 (a) 단계의 기공형성제는 탄소이며, 상기 기공형성제는 상기 (a) 단계의 상기 연료극 물질 1 중량부에 대하여 0.05 내지 0.10 중량부인 것이 바람직하다.
- <13> 연료극 펠렛과 시트 셀 사이의 접합을 위한 상기 (c) 단계의 연료극 물질을 포함하는 접착 슬러리는 연료극 물질, 상기 연료극 물질 1 중량부에 대하여 0.01 내지 0.05 중량부의 분산제, 0.8 내지 0.12 중량부의 가소제, 0.02 내지 0.06 중량부의 바인더 및 1 내지 2.2 중량부의 솔벤트를 포함하여 제조되는 것이 바람직하다.
- <14> 상술한 바와 같은 본 발명의 고체산화물 연료전지의 제조방법을 통해 펠렛 형태의 연료극과 시트 형태의 전해질

을 갖는 고품질, 고 생산성의 고체 산화물 연료전지를 얻을 수 있다.

효 과

<15> 본 발명의 연료극은 펠렛 형태로 제조되므로 펠렛 형태로 성형하는 압력을 조절하거나 기공형성제의 양 또는 입자크기를 조절하여 연료극에 존재하는 기공의 밀도 또는 크기를 조절하기 용이하며 쉽고 간편한 방법으로 다량의 연료극을 제조할 수 있다. 또한 본 발명의 전해질은 연료극 시트와 전해질 시트가 적층된 시트 셀 형태로 제조되므로 치밀한 전해질을 얻을 수 있으며, 연료극 펠렛과 상기 시트 셀의 연료극 시트면이 서로 접하도록 접합시켜 열처리하여 연료극과 전해질을 제조하므로 열처리에 의한 접합이 우수하며 재료의 소모를 최소화하고 간단한 공정을 이용하여 고 효율의 연료극 및 전해질을 대량생산할 수 있는 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<16> 본 발명의 고체산화물 연료전지의 연료극 및 전해질 제조방법은 연료극 펠렛의 일 면의 상부로 연료극 시트와 전해질 시트를 포함하는 시트 셀이 위치하는 고체산화물 연료전지의 제조에서, (a) 연료극 물질과 기공형성제가 혼합된 분말을 성형하고 열처리하여 연료극 펠렛을 제조하는 단계; (b) 연료극 물질을 포함하는 연료극 시트와 전해질 물질을 포함하는 전해질 시트를 적층하여 시트 셀을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 시트 셀 또는 상기 펠렛에 연료극 물질을 포함하는 접착 슬러리를 발라 상기 시트 셀의 연료극 시트면과 펠렛이 맞닿도록 접합시킨 후 열처리 하는 단계;를 포함하여 제조된다.

<17> 상술한 바와 같이 본 발명의 핵심 사상은 연료극 물질 및 기공형성제를 포함하는 분말을 몰드(mold)를 이용하여 가압 성형하여 연료극을 펠렛 형태로 제조하고, 연료극 물질을 포함하는 연료극 슬러리 및 전해질 물질을 포함하는 전해질 슬러리를 이용하여 각각 연료극 시트와 전해질 시트를 제조하고 접합하여 시트 셀을 제조하여, 상기 펠렛과 시트 셀을 접합 열처리하여 고체산화물 연료전지를 구성하는 연료극과 전해질을 제조하는 것이다.

<18> 본 발명의 핵심 사상은 도 1 및 도 2에 도시한 바와 같이 연료극을 펠렛 형태로 제조하고, 전해질 층은 연료극 시트와 전해질 시트를 적층한 시트 셀 구조로 제조하여, 상기 펠렛과 상기 시트 셀의 연료극 시트 면이 맞닿도록 접합한 후 열처리하여 고체산화물 연료전지를 구성하는 연료극과 전해질을 제조하는 것이다.

<19> 본 발명의 핵심 사상에 따라 연료극을 펠렛으로 제조하므로, 펠렛 형태로 성형하는 압력을 조절하거나 상기 기공형성제의 양 또는 입자크기를 조절하여 연료극에 존재하는 기공의 밀도 또는 크기를 조절하기 용이하며 쉽고 간편한 방법으로 다량의 연료극을 제조할 수 있다. 또한 연료극 시트와 전해질 시트를 이용한 시트 셀로 전해질을 제조하므로 치밀한 전해질을 만들 수 있으며, 상기 연료극 펠렛과 상기 시트 셀의 연료극 시트면이 서로 접하도록 접합시켜 열처리하여 연료극과 전해질을 제조하므로 열처리에 의한 접합이 우수하며 재료의 소모를 최소화하고 간단한 공정을 이용하여 고체산화물 연료전지를 대량생산할 수 있게 된다.

<20> 상기 (a) 단계, (b) 단계 또는 (c) 단계의 연료극 물질은 NiO, Ce계 산화물 또는 NiO와 Ce계 산화물의 혼합물이며, 상기 (b) 단계의 전해질 물질은 Ce계 산화물이며, 상기 Ce계 산화물은 $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_2$, $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ 또는 $Nm_{0.1}Ce_{0.9}O_2$, 또는 이들의 혼합물이다. 상기 NiO와 Ce계 산화물의 혼합물은 NiO 1 중량부에 대하여 Ce계 산화물이 0.6 내지 0.9 중량부인 것이 바람직하며, 상기 NiO는 비표면적이 3 내지 $7\ m^2/g$ 인 것이, 상기 Ce계 산화물은 비표면적이 30 내지 $40\ m^2/g$ 인 것이 바람직하다.

<21> 본 발명의 핵심 사상을 구현하기 위해 펠렛의 열처리 및 시트셀과 펠렛의 접합을 위한 열처리 조건이 매우 중요한데, 이는 열처리 조건에 의해 펠렛의 물성(기공도)과 접합부위의 접합력이 결정되기 때문이다.

<22> 상기 (a) 단계에서 몰드를 이용하여 펠렛 형태의 연료극을 제조할 때, 바람직하게는 40 내지 $100\ kgf/cm^2$ 의 압력을 가하여 펠렛을 제조하는 것이 바람직하며, 펠렛 형태의 연료극을 열처리하는 상기 (a)단계의 열처리는 600 내지 $900^\circ C$ 로 열처리 후 1300 내지 $1600^\circ C$ 로 열처리하는 2단계 열처리인 것이 바람직하다. 상기 600 내지 $900^\circ C$ 의 열처리는 상기 연료극 펠렛에 포함된 기공형성제, 흡착된 수분 및 유기물을 제거하기 위한 열처리로 상기의 범위 이하로 온도가 너무 낮으면 기공형성제, 흡착된 수분 및 유기물의 제거가 원활히 이루어 지지 않게 되며 상기의 범위 이상으로 온도가 너무 높으면 과도한 기체 생성에 의해 펠렛에 의도하지 않은 크랙 또는 기공이 형성될 수 있으며 열응력에 의해 펠렛이 파괴될 위험이 있다. 또한 상기 600 내지 $900^\circ C$ 로 열처리를 위한 승온 속도는 시간당 50 내지 $80^\circ C$ 인 것이 바람직하다. 승온 속도가 $80^\circ C$ 이상으로 너무 빠르면 마찬가지로 펠렛에 의도하지 않은 크랙 또는 기공이 형성될 수 있으며 열응력에 의해 펠렛이 파괴될 위험이 있고, $50^\circ C$ 이하로 느리게

승온시키면 펠렛의 파괴는 방지 효과는 미미하며 열처리에 소요되는 시간이 필요이상으로 길어지게 된다.

- <23> 펠렛의 소결을 위한 상기 1300 내지 1600℃의 열처리는 600 내지 900℃의 열처리 후 연속적으로 이루어지거나 불연속적으로 이루어질 수 있는데, 펠렛의 소결을 위한 열처리 온도가 상기의 범위 이하면 연료극 물질사이의 충분한 치밀화가 일어나지 않아 펠렛의 물성이 저하되고, 상기의 범위 이상이면 치밀화 및 입자성장이 너무 활발히 일어나 원하는 기공도를 조절할 수 없게 된다.
- <24> 상기 시트 셀과 상기 펠렛을 접합시키는 열처리(상기 (c) 단계의 열처리)는 1400 내지 1600℃인 것이 바람직하다. 이는 상기 시트 셀과 상기 펠렛이 강도 높은 계면을 가지며 상기 펠렛과 상기 시트 셀을 구성하는 연료극/전해질 시트중 전해질 시트의 치밀화를 최적화 하며 의도적으로 조절한 상기 펠렛의 기공이 열화되지 않는 온도 범위 이다.
- <25> 상기의 마지막 열처리 단계 또한 열처리 시 압력을 가하기 위해, 상기 접합된 시트 셀 및 펠렛의 상부로 내화물 또는 내열합금을 위치시켜 열처리 하는 것이 바람직하다. 이 또한 상기 시트 셀을 구성하는 각 시트 계면 및 상기 시트 셀과 상기 펠렛의 계면 강도를 높여 우수한 접합을 얻기 위해 증력에 의해 가압을 하는 방법이나, 압력을 가하는 방법이 이에 한정되는 것은 아니며, 내화물 또는 내열합금의 적층이 아닌 열처리 노(furnace)에 장착 가능한 가압 장치 또는 내부 기체 압력을 이용한 가압 방법도 사용 가능하다.
- <26> 상술한 (a)단계의 열처리 및 (c)단계의 열처리 시 열처리 온도가 시간보다 소결 및 접합에 큰 영향을 미치고, 열처리 시간은 펠렛의 크기, 시트 셀의 시트 적층수, 시트 셀의 크기, 기체를 발생시키는 유기물 및 기공형성제의 양에 따라 각 열처리 단계에서 유기물, 수분 및/또는 기공형성제를 충분히 제거하고 원하는 기공도 및 치밀화 정도를 얻을 수 있도록 최적화 되는 것이 바람직하나, 더욱 바람직하게는 상기 (a)단계의 열처리는 600 내지 900℃로 30분 내지 3시간 열처리 후 1300 내지 1600℃로 2시간 내지 6시간 열처리하는 것이 바람직하며, 상기 (c) 단계의 열처리는 1400 내지 1600℃로 30분 내지 2시간 열처리 하는 것이 바람직하다.
- <27> 상기 (b) 단계의 시트 셀의 제조 방법은 잘 알려진 바와 같이 테이프 캐스팅(Tape casting) 방법으로 제작된 시트(Sheet) 형태의 연료극 및 전해질을 층층이 쌓아 고체산화물 연료전지를 제조하는 종래의 방법(미국 공개특허 2006-0093887; 미국 공개특허 2007-0015045; K.Y. Yoon et al. "Polarization measurements on single-step co-fired solid oxide fuel cells", Journal of Powder Sources, 2007, in press; T. Misono et al. "Ni-SDC cermet anode fabricated from NiO.SDC composite powder for intermediate temperature SOFC", Journal of Powder Sources, 157, 2006, 754-757), Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27, page 673-678 "Tape casting of new electrolyte and anode materials for SOFCs operated at intermediate temperature")을 활용하여 시트 셀을 제조할 수 있다. 다만 테이프 캐스팅을 이용하여 본 발명의 연료극 펠렛을 형성하는 연료극 물질과 동일한 물질의 슬러리를 이용하여 연료극 시트를 제조하고, 본 발명의 전해질 물질($Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_2$, $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ 또는 $Nm_{0.1}Ce_{0.9}O_2$, 또는 이들의 혼합물)의 슬러리를 이용하여 전해질 시트를 제조한다. 상기 슬러리는 분산제, 가소제, 바인더 또는 솔벤트, 또는 이들의 혼합물을 상기 연료극 물질 또는 전해질 물질과 혼합하여 시트 제작에 적절한 점성 및 분산성을 갖도록 한다. 단일한 전해질 시트와 하나 이상의 연료극 시트를 적층시킨 후 400 내지 900℃의 하소처리 및 1200 내지 1500℃의 소결 열처리를 통해 적층된 형태의 시트셀을 제조할 수 있다.
- <28> 슬러리 제조를 위해 사용되는 분산제, 가소제, 바인더 및 솔벤트 중 가소제는 고분자 물질의 고분자 물질이 서로 끌어당겨 강도를 유지할 때 직접 끌어당기는 힘을 약하게 하여 슬러리가 유연성을 가지게 한다. 바인더는 세라믹 입자 표면에 흡착되어 입자 사이의 결합을 형성하게 해줄 뿐만 아니라 입자의 침강 속도를 지연시켜 주고 점도 및 액상의 이동속도를 증가시키는 역할도 담당한다. 분산제는 분산과정을 촉진시켜 슬러리 내부에 여러 입자들이 균일하게 분포 되도록 도와준다. 이때, 상기 분산제는 PVPD (Polyvinylpyrrolidone), LP1, 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으며, 상기 가소제는 PEG (Polyethylene glycol), Benzyl-butyl phthalate 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으며, 상기 바인더는 Butvar B-98 또는 PVB (Polyvinyl butyral) 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으며, 상기 솔벤트는 Xylene, 1-Butanol, 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- <29> 상기 (b) 단계에서 제조된 시트 셀과 (a) 단계에서 제조된 펠렛을 접합시켜 열처리하기 전에 시트 셀의 연료극 시트 면과 펠렛의 한 면에 접촉 슬러리를 바른 후 시트 셀과 펠렛을 적층하여 열처리하게 되는데, 시트 셀과 펠렛 모두 열처리를 거쳐 어느정도 소결이 된 상태이므로 시트 셀과 펠렛의 적층 계면이 일정한 강도를 가지며 잘 접합되도록 상기 계면에 새로운 소결 구동력을 제공하기 위함이다. 따라서 발림성을 좋게 하기 위해 접촉 슬러리의 점도를 조절하는 것이 중요하므로 작은 바인더와 많은 솔벤트를 사용하여 접촉 슬러리를 제조하는 것이 바

람직하다. 상기 접착 슬러리는 연료극 물질, 연료극 물질 1중량부에 대하여 0.01 내지 0.05 중량부의 분산제, 0.8 내지 0.12 중량부의 가소제, 0.02 내지 0.06 중량부의 바인더 및 1 내지 2.2 중량부의 솔벤트를 포함하여 제조되는 것이 더욱 바람직하다.

<30> 상술한 본 발명의 제조방법은 연료극과 전해질의 제조만이 제시되어 있으나, 본 발명의 전해질 상부로 테이프 캐스팅이나 증착과 같은 일반적으로 사용되는 공기극(Cathod)형성 방법을 사용하여 공기극이 형성될 수 있다. 다만, 본 발명의 핵심 사상이 연료극과 전해질의 제조 방법에 관한 것이므로 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 연료극 및 전해질로 구성된 구조체를 포함하는 고체산화물 연료전지 또한 본 발명의 권리에 포함되는 것은 자명한 사실이다.

<31> 이하 실시예를 참조하여 본 발명의 고체산화물 연료전지의 연료극과 전해질층 제조방법을 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 실시예들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.

<32> (실시예 1)

<33> 연료극 펠렛 제조

<34> 연료극 물질인 NiO(Sumitomo metal mining co. LTD, NiO FP 60690) 60g, Ce_{0.9}Gd_{0.1}O₂(Rhodia Ankasei co. LTD, UH-061215) 40g과 기공형성제인 그라파이트 형태의 탄소(현대코마산업, CS12) 5g을 250ml의 아세톤과 혼합하여 지르코니아 볼을 이용하여 24시간 동안 볼밀을 하였다. 볼밀이 완료된 후, 아세톤을 증발시키고 남은 분말을 30 μm의 체를 사용하여 체거름하였다. 체거름된 분말을 펠렛 형태로 제조하기 위해 몰드에 넣고 60kgf/cm²의 압력을 가해 펠렛을 제조하였다. 제조된 펠렛을 고순도 알루미늄나 판에 올려 열처리 노에 삽입하고 도 3 온도 프로파일에 따라 열처리하여 연료극 펠렛을 제조하였다. 도 4 제조된 연료극 펠렛 단면의 주사전자현미경 사진이다. 도 4 서 알 수 있듯이 펠렛 내부에 기공이 일정한 크기로 고르게 분포되어 있는 것을 알 수 있다.

<35> 시트 셀 제조

<36> Ce_{0.9}Gd_{0.1}O₂(Rhodia Ankasei co. LTD, UH-061215) 50g에 PVPD(SIGMA, PVP10) 1g, PEG(SIGMA, P3265) 5g, Butvar B-98(SIGMA, B0154) 9g, 78 wt% 자일렌(SAMCHUN CHEMICALS, 120806)과 22 wt% 1-부탄올(SAMCHUN CHEMICALS, 081106)이 혼합된 솔벤트 55g을 혼합하고 지르코니아 볼을 이용하여 78시간동안 볼밀하여 전해질 슬러리를 제조하였다. 제조된 전해질 슬러리를 시트용 필름에 넣고 5Mil(0.127mm)의 스크린을 이용하여 전해질 시트를 제조한 후, 상온에서 3시간동안 건조하였다.

<37> NiO(Sumitomo metal mining co. LTD, NiO FP 60690) 60g 및 Ce_{0.9}Gd_{0.1}O₂(Rhodia Ankasei co. LTD, UH-061215) 40g에 PVPD(SIGMA, PVP10) 2g, PEG(SIGMA, P3265) 10g, Butvar B-98(SIGMA, B0154) 18g, 78 wt% 자일렌(SAMCHUN CHEMICALS, 120806)과 22 wt% 1-부탄올(SAMCHUN CHEMICALS, 081106)이 혼합된 솔벤트 110g을 혼합하고 지르코니아 볼을 이용하여 78시간동안 볼밀하여 연료극 슬러리를 제조하였다.

<38> 제조된 연료극 슬러리를 이용하여 건조된 전해질 시트위에 약 150μm의 두께로 테이프 캐스팅하였다.

<39> 제조된 연료극 슬러리를 이용하여 시트용 필름에 넣고 5Mil(0.127mm)의 스크린을 이용하여 약 100 μm 두께의 연료극 시트를 제조한 후, 상온에서 3시간동안 건조하였다.

<40> 상기의 방법과 동일한 방법으로 3장의 연료극 시트를 제조한 후, 연료극 시트를 4cm x 4cm의 크기로 절단하고, 전해질 시트를 4cm x 4cm 크기로 절단하여 3장의 연료극 시트와 전해질 시트에 테이프 캐스팅된 연료극 물질이 서로 맞닿도록 적층하고 400℃에서 하소 후 1000℃에서 4시간 열처리하여 시트 셀을 제조하였다. 도 5 제조된 시트 셀 단면의 주사전자현미경 사진이며 도 6 제조된 시트 셀의 표면 중 전해질 시트 표면의 주사전자현미경 사진이다. 도 5 도 6 서 알 수 있듯이 전해질 시트는 활발한 치밀화가 일어나 기공이 거의 존재하지 않음을 알 수 있다.

<41> 펠렛과 시트셀의 접합

<42> NiO(Sumitomo metal mining co. LTD, NiO FP 60690) 6g 및 Ce_{0.9}Gd_{0.1}O₂(Rhodia Ankasei co. LTD, UH-061215) 4g에 분산제 PVPD(SIGMA, PVP10) 0.2g, 가소제 PEG(SIGMA, P3265) 1g, 바인더 Butvar B-98(SIGMA, B0154) 0.5g, 78 wt% 자일렌(SAMCHUN CHEMICALS, 120806)과 22 wt% 1-부탄올(SAMCHUN CHEMICALS, 081106)이 혼합된 솔벤트 11g을 혼합하고 지르코니아 볼을 이용하여 78시간동안 볼밀하여 접착 슬러리를 제조하였다.

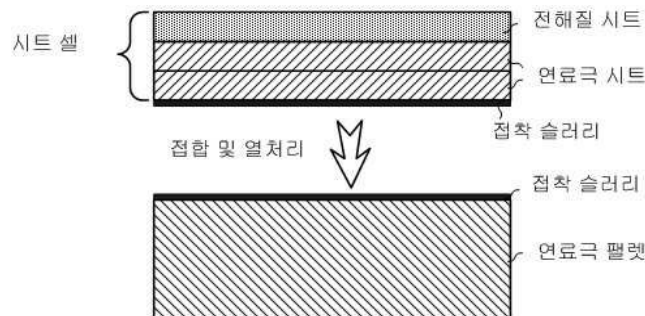
<43> 제조된 펠렛과 시트셀의 연료극 시트 층에 접착 슬러리를 바른 후 적층하여 알루미늄 판위에 위치시키고 적층된 펠렛과 시트셀의 상부로 알루미늄 플레이트(4x4x3cm)를 위치시킨 후, 열처리 노에 삽입하고 1400℃ 1시간동안 소결하여 고체산화물 연료전지의 연료극과 전해질을 제조하였다. 도 7은 펠렛과 시트셀이 접합된 연료극과 전해질의 단면 SEM 사진으로, 도 7에서 알 수 있듯이 접합된 단면에 기공이나 크랙이 형성되어 있지 않으며, 기공이 조절된 연료극과 치밀한 전해질이 형성된 것을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

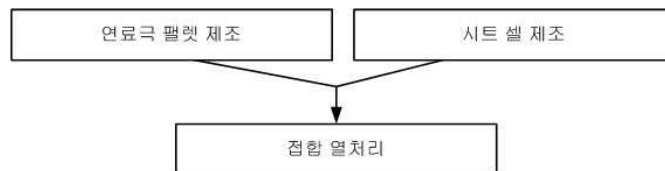
- <44> 도 1은 본 발명의 제조방법에 따른 연료극 및 전해질의 모식도이며,
- <45> 도 2는 본 발명의 제조방법을 도시한 도면이며
- <46> 도 3은 본 발명에 따른 연료극 펠렛의 열처리 온도 프로파일이며,
- <47> 도 4는 본 발명에 따른 연료극 펠렛의 단면의 주사전자현미경(SEM; Scanning Electron Microscope)사진이며,
- <48> 도 5는 본 발명에 따른 시트 셀의 단면의 주사전자현미경(SEM; Scanning Electron Microscope)사진이며,
- <49> 도 6은 본 발명에 따른 시트 셀의 전해질 시트 표면을 관찰한 주사전자현미경(SEM; Scanning Electron Microscope)사진이며,
- <50> 도 7은 본 발명에 따른 펠렛과 시트셀이 접합된 연료극과 전해질 단면의 사전자현미경(SEM; Scanning Electron Microscope)사진이다.

도면

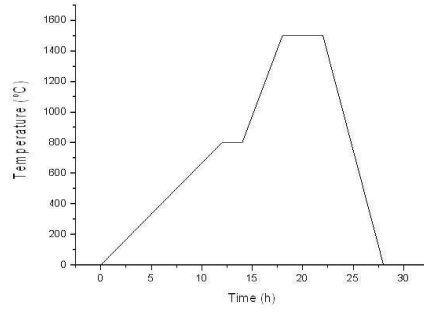
도면1



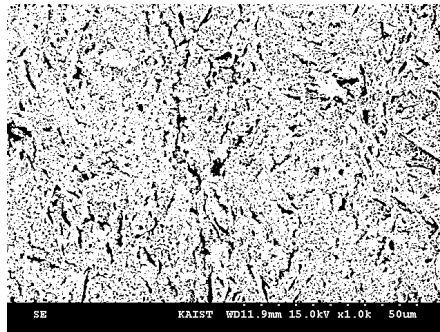
도면2



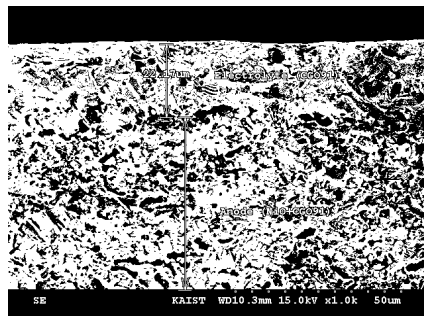
도면3



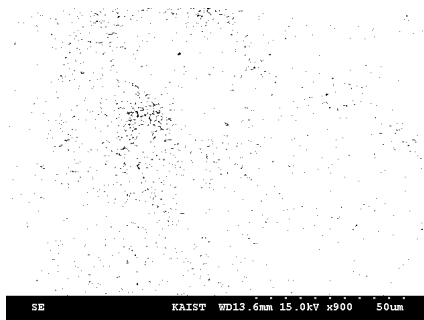
도면4



도면5



도면6



도면7

