



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년06월26일
(11) 등록번호 10-1158317
(24) 등록일자 2012년06월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/12 (2006.01) H01M 8/02 (2006.01)
C22C 19/03 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0041511
(22) 출원일자 2010년05월03일
심사청구일자 2010년05월03일
(65) 공개번호 10-2011-0121970
(43) 공개일자 2011년11월09일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020000043716 A*
KR1020060088166 A*
KR100681771 B1
KR100314513 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
두산중공업 주식회사
경상남도 창원시 성산구 귀곡동 555
(72) 발명자
응우옌 호암빛폭
경기도 용인시 기흥읍 경희대학교 수원캠퍼스
한중희
서울특별시 강남구 삼성로99길 14, 삼성파크
101-702 (삼성동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박장원

전체 청구항 수 : 총 10 항

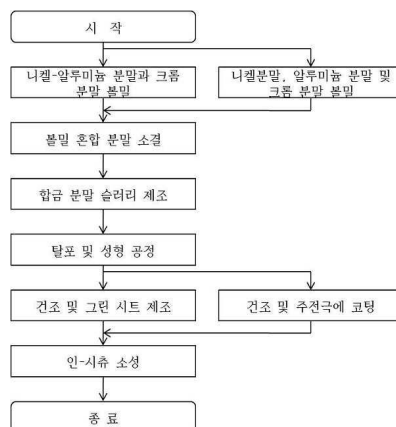
심사관 : 조준배

(54) 발명의 명칭 용융탄산염 연료전지를 위한 3성분계 합금 연료극 제조방법

(57) 요약

본 발명은 a) 니켈-알루미늄-크롬 합금 분말 제조 단계, b) 합금 분말을 유기 용제들과 함께 혼합하여 슬러리를 제조하고, 이 슬러리를 테이프 캐스팅 방법을 통해 그린 시트로 성형하는 단계, c) 그린시트를 연료전지에 장착하여 전처리 과정에서 인-시츄로 소결하는 공정의 단계를 포함하는 용융탄산염 연료전지의 제조방법 및 그 구성으로써, 크리프 현상에 의한 저항성이 향상된 안정적인 성능의 연료전지를 제공하고, 인-시츄 소결법에 의한 용융탄산염 연료전지 제조를 가능하게 하여, 대형화 및 대량생산이 가능한 용융탄산염 연료전지의 연료극을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

윤성필

경기도 성남시 분당구 정자로 56, 110동 1401호
(정자동, 상록마을)

남석우

서울특별시 동대문구 이문로12길 3-10, 삼성래미
안 2차 104동 1604호 (이문동)

임태훈

서울특별시 송파구 중대로 24, 휘트니스아파트
220-603호 (문정동)

오인환

서울특별시 노원구 중계로16나길 11, 신안
101-803 (중계동, 동진아파트)

최대기

서울시 송파구 방이동 한양3차아파트 1동 1301호

홍성안

서울특별시 서초구 고무래로10길 28, 대성유니드
101-203 (반포동)

문환

경기도 성남시 분당구 내정로 55, 우성아파트
320-305 (정자동, 상록마을)

류보현

대전광역시 유성구 유성대로 1741, 106동 406호
(전민동, 세종아파트)

유장용

경기도 용인시 기흥구 신구로42번길 22, 101동
309호 (구갈동, 풍림아파트)

김주홍

대전광역시 유성구 배울2로 78, 운암네오미아 60
7동 402호 (관평동)

장석연

경기도 용인시 기흥구 보라동 민속마을쌍용아파트
113동 1304호

이태원

대전광역시 유성구 노은동로 219, 열매마을 아파
트 3단지 303동 902호 (지족동)

장인갑

대전광역시 유성구 노은동로 187, 602동 1502호
(지족동, 열매마을아파트6단지)

문길호

대전광역시 서구 둔산로 155, 크로바아파트 118동
803호 (둔산동)

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 니켈, 알루미늄, 크롬을 포함하는 합금 분말의 제조 단계;
 - b) 합금 분말을 바인더(Binder) 및 용매와 혼합하여 슬러리(Slurry)를 제조하는 단계;
 - c) 이 슬러리를 테이프 캐스팅(Tape casting)하여 그린 시트(Green sheet)로 성형하는 단계;
 - d) 그린시트를 연료전지에 장착하여 전처리 과정에서 인-시츄(In-situ)로 소결하는 공정의 단계; 를 포함하고,
- 상기 b) 단계에서 제조된 슬러리를 주전극에 코팅하는 단계;를 포함하는 용융탄산염 연료전지용 연료극의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항에 있어서, 니켈 합금 분말의 제조 단계는

- a) 니켈-알루미늄 합금 분말과 크롬 분말을 볼 밀(ball mill) 혼합하고,
- b) 혼합 분말을 전기로에 넣고 수소 분위기 하에서 900 ℃ 이상의 온도에서 24시간 소결하는 것을 특징으로 하는 용융탄산염 연료전지용 연료극의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 니켈 합금 분말의 제조 단계는

- a) 니켈 분말, 알루미늄 분말 및 크롬 분말을 볼 밀(ball mill) 혼합하고,
- b) 혼합 분말을 전기로에 넣고 수소 분위기 하에서 900 ℃ 이상의 온도에서 24시간 소결하는 것을 특징으로 하는 용융탄산염 연료전지용 연료극의 제조방법.

청구항 5

제 3항에 있어서, 수소의 순도는 99.999%이상인 것을 특징으로 하는 용융탄산염 연료전지용 연료극의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 테이프 캐스팅 시의 상기 슬러리의 점도는 8,000 내지 15,000cp인 것을 특징으로 하는 용융탄산염 연료전지용 연료극의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 그린 시트로 성형하는 단계에서의 그린 시트 두께는 0.7mm인 것을 특징으로 하는 용융탄산염 연료전지용 연료극의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 슬러리 제조용 유기용제들은 니켈-알루미늄-크롬 합금 분말 100 중량부 대비 분산제는 0.1 내지 1 중량부, 결합제는 1 내지 2 중량부, 가소제는 1 내지 2 중량부, 소포제는 0.1 내지 1 중량부, 유기용매는 60 내지 80 중량부인 것을 특징으로 하는 용융탄산염 연료전지용 연료극의 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 합금 분말 전체 100중량% 대비, 알루미늄의 함량을 3 내지 5 중량%로 제조하는 것을 특징으로

로 하는 용융탄산염 연료전지용 연료극의 제조방법.

청구항 10

제 1항에 있어서, 합금 분말 전체 100중량% 대비, 크롬의 함량을 3 내지 5 중량%로 제조하는 것을 특징으로 하는 용융탄산염 연료전지용 연료극의 제조방법.

청구항 11

제 1항 및 제 3항 내지 제 10항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 용융탄산염 연료전지용 연료극.

명세서

기술분야

- [0001] 연료전지는 연료가 가지는 화학에너지를 직접 전기에너지로 전환하는 발전장치로서, 용융탄산염 연료전지, 고체 고분자전해질 연료전지, 고체산화물 연료전지 등 그 종류가 다양하다. 그 중 용융탄산염 연료전지(Molten carbonate Fuel Cell, MCFC)는 용융탄산염을 전해질로 사용하는 연료전지로 공기극, 전해질, 지지체 및 연료극을 핵심부품으로 하고 있다. 이 중 전해질은 Li_2CO_3 , K_2CO_3 등의 알칼리 금속 탄산염이 용융탄 상태로 지지체(Matrix) 안에 수용되어 이용된다. 지지체에 흡수된 전해질 층은 연료극과 공기극을 분리시키고, 또한 연료극 및 공기극의 반응가스가 상호 반대전극으로 침투하는 것을 방지한다.
- [0002] 용융탄산염 연료전지는 500°C 이상에서 작동되는 고온형 연료전지로 운전시 공기극(cathode)에 산소 및 이산화탄소를 함유하는 반응가스가 제공되는데 대부분은 공기 및 이산화탄소가 공급된다. 산소는 환원되고 이산화탄소와 반응하여 탄산염 이온으로 변환되며, 탄산염 이온은 전해질 안에서 연료극으로 이동한다. 연료극(anode)에서는 수소를 함유하는 연소가스가 공급되며, 이 경우 수소는 산화되고 탄산염 이온과 반응하여 물과 이산화탄소로 변환된다.
- [0003] 연료극의 경우 세라믹으로 이루어진 공기극에 비해 구조적으로 약하기 때문에 고온에서 장시간 운전을 하게 될 경우, 전극 구조의 변형을 가져오기 쉬우며, 이는 장기운전 시, 큰 영향을 미치게 된다. 특히 용융탄산염 연료전지의 연료극은 고온과 2 Kg/cm^2 이상의 큰 하중이 걸리는 운전조건으로 인해 소결(sintering), 입자 재배열 및 전위운동(dislocation movement) 등과 같은 크리프(creep) 변형이 발생하여 기공을 변화와 반응면적 감소 등으로 이어져 연료전지 성능 저하의 원인이 되고 있다.
- [0004] MCFC에는 통상적으로 Ni, Co 및 Cu 베이스 등의 다공성 연료극이 사용된다. 그러나, 상기와 같은 문제를 해결하고자, 10 중량% 정도의 크롬을 니켈에 첨가함으로써 니켈과 크롬의 금속간 화합물을 형성시키거나, 표면에 Cr_2O_3 , LiCrO_2 와 같은 산화물을 형성시켜 니켈 전극의 소결 및 크리프에 대한 저항성을 향상시키는 방법을 사용하게 되었다. 그런데, 통상 니켈에 10 중량%의 크롬이 첨가된 화합물 및 산화물을 연료극으로 사용할 경우, 연료극의 크리프 변형율은 5% 이하로 보고되고 있지만, 이때, 표면에 형성된 LiCrO_2 는 전해질에 용해되어 장시간 운전시 소결 및 크리프 저항성을 약화시킨다는 문제점을 가지고 있다.
- [0005] 또한, 연료극의 크리프 저항성을 향상시키기 위해, 1980년대 중반 이후에는 알루미늄을 비롯한 금속산화물을 니켈 전극에 분산시키는 ODS(oxide dispersion strengthened) 방법이 사용되었다. 이에 따라, 니켈보다 우선 산화되는 알루미늄을 소량 함유하는 니켈-알루미늄계 합금 연료극이 집중적으로 연구되어 왔는데, 이러한 합금 전극은 크리프 변형율이 0.5% 이하로, 상업용 전극 크기인 1m^2 에서도 접촉 저항 증가가 미미하였다.
- [0006] 그러나, 니켈-알루미늄 합금 전극은 기존 재료보다 가격이 높고, 일반적인 전극 제조공정에서 소결되지 않는다는 문제점이 있다. 즉, 고용체로 형성되었던 알루미늄이 니켈 표면에서 먼저 산화됨으로써 니켈표면에 용점이 매우 높은 알루미늄 산화물을 형성하게 되는데, 이 산화물 때문에 니켈 입자들간의 소결이 어려워지는 문제점이 발생하게 된다.
- #### 배경기술
- [0007] 국내특허 제 0,195,076호에서는 연료극의 크리프 저항성을 향상시키기 위해 팩 세멘테이션(Pack cementation)법으로 니켈 합금을 형성하는 단계를 포함하여 Ni-Al 또는 Ni-(Al, Cr) 연료극을 제조하는 방법을 개시하고 있다. 즉, Ni 분말과 유기 바인더를 적당한 비율로 혼합하고, 용매 중에 현탁하여 슬러리(Slurry)로 조제

한 다음, Ni 그린시트를 만든다. 그리고, 이 Ni 그린시트를 Al 분말 팩 또는 Al과 Cr 혼합 분말 팩 사이에 넣고 소결하여 Ni-Al 합금 또는 Ni-(Al, Cr) 합금을 제조함이 그 특징이다. 그러나, 이 방법에 의하면, 비록 크리프 변형을 감소시키기는 효과가 있다고는 하나, 제조를 위해 여러 공정이 필요하고 대량 생산의 어려움 등이 따르는 단점이 있다.

[0008] 따라서 크리프 변형에 대한 저항성이 우수하고 합금소결성과 작업성이 우수하며 대형화와 대량 생산을 위한 새로운 합금 연료극 및 그 제조방법이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 연료극의 크리프 변형으로 인해, 연료전지의 수명이 단축되는 문제점을 해결하기 위한 것으로, 종래의 연료극으로 사용되던 니켈-크롬 합금 또는 니켈-알루미늄 합금을 대체할 수 있는 니켈-알루미늄-크롬 3 성분계 합금을 대량 생산이 용이한 열처리 공정으로 제조하여 니켈-알루미늄-크롬 3 성분계의 혼합비율을 구체적으로 제한함으로써, 연료극의 크리프 변형에 대한 저항성을 효과적으로 증진시켜 연료전지의 장기 수명을 확보하고, 인-시츄(In-situ) 소결이 가능한 용융탄산염 연료전지의 구성 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은 a) 니켈-알루미늄-크롬 합금 분말 제조 단계, b) 합금 분말을 유기 용제들과 함께 혼합하여 슬러리를 제조하고, 이 슬러리를 테이프 캐스팅 방법을 통해 그린 시트로 성형하는 단계, c) 그린시트를 연료전지에 장착하여 전처리 과정에서 인-시츄로 소결하는 공정의 단계를 포함하는 용융탄산염 연료전지의 제조방법 및 그 구성을 제공한다.

[0011] 상기 합금 분말 제조 공정은 니켈-알루미늄 합금 분말과 크롬 분말을 볼 밀(Ball Mill) 혼합하고, 균일하게 혼합된 분말을 전기로에 넣어 고순도 수소(99.999% 이상) 분위기 하에서 700 내지 900℃의 온도로 24시간 소결하여 제조하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 방법으로 제조한 합금 연료극은 니켈을 주성분으로 사용하고, 알루미늄 함량은 전체 합금에 대해 5 중량% 이하이며, 크롬 함량은 5 중량% 이하로 제조하는 것을 특징으로 한다.

[0013] 상기 합금 연료극 그린시트 제조공정은 테이프 캐스팅 방법을 이용하는 것으로, 슬러리 제조과정, 탈포 과정, 그린시트 성형 및 건조 과정으로 구분될 수 있다.

[0014] 슬러리는 분산제, 결합제, 가소제 및 소포제를 유기용매와 함께 각각 넣고 1차로 불밀하여 균일 혼합한 후, 니켈-알루미늄-크롬 혼합 분말을 상기 제조한 유기 결합용액에 첨가하여 2차로 추가 불밀함으로써 제조된다.

[0015] 탈포 과정은 불밀 시 슬러리에 발생한 기포를 제거하기 위한 과정이며, 일반적으로 진공 건조기를 사용한다.

[0016] 그린시트 성형은 상기 제조한 슬러리를 닥터 블레이드(Doctor blade)에 붓고, 이 닥터 블레이드를 일정 속도로 조절하여, 하단의 운반되는 필름 위에 균일한 두께의 얇은 층을 형성시킨 뒤, 최종적으로 건조대에서 상온 건조하는 것을 포함하는 과정이다.

[0017] 또한, 제조된 슬러리를 주전극인 금속층 위에 코팅하는 방법도 고려될 수 있을 것이다.

[0018] 상기 방법으로 제조한 연료극 그린시트를 연료전지에 장착하여 인-시츄로 소성하는 전처리 과정에서는 상온부터 상기 시트 제작 시 사용된 유기 결합제가 제거되기 시작하는 온도 전까지 불활성 기체가 주입되고, 상기 유기 결합제가 제거되는 온도 범위에서 공기가 주입되며, 상기 유기 결합제가 제거된 후, 전지의 운전온도 전까지 이산화탄소가 공급되는 단계를 특징으로 한다.

[0019] 상기와 같은 제조 방법으로 크리프 변형에 대한 저항성이 강화되고, 합금 소결성과 작업성이 우수하며 대형화와 대량생산이 가능한 연료극의 제조가 가능하다.

발명의 효과

[0020] 상술한 바와 같은 본 발명의 연료극 제조방법은, 크리프 현상에 의한 저항성이 향상되어 연료전지의 안정적인 성능을 보장하므로, 장시간 운전이 가능하고, 인-시츄 소결법에 의한 용융탄산염 연료전지 제조를 가능하게 하여, 대형화 및 대량생산이 가능한 용융탄산염 연료전지의 연료극을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도1은 본 발명의 제조방법에 관한 개략도를 나타낸 것이다.
- 도2은 그린시트를 환원 분위기인 각 750℃, 850℃, 900℃ 에서 소성한 후, 각 시료에 대해 X선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도3는 니켈-알루미늄-크롬 시료의 조성 비율에 따른 크리프 변형을 측정 결과이다.
- 도4은 니켈-알루미늄-크롬 시료의 시간에 따른 크리프 변형을 측정 결과이다.
- 도5는 상기 전지의 전처리 과정에 의해서 인-시츄로 소성을 실시한 후, 650℃에서 1,000시간 이상 장기 운전한 단위 전지의 성능을 측정한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구 범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0023] 따라서, 본 명세서에 기재된 도면 및 실시예에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [0024] <실시예>
- [0025] 1) 합금 분말 제조 단계
- [0026] 니켈-알루미늄 합금 분말과 크롬 분말 6~10 wt%를 볼밀을 사용하여 균일하게 혼합하고, 이 혼합 분말을 전기로에 넣고 고순도 수소(99.999% 이상) 분위기 하에서 900℃이상의 온도로 24시간 소결하여 니켈-알루미늄-크롬의 3성분계 합금 분말을 제조하였다.
- [0027] 2) 슬러리 제조 및 그린 시트 성형 단계
- [0028] 유기 용매에 분산제, 결합제, 가소제 및 소포제를 넣고 1차로 24시간 볼밀하여 유기 결합용액을 만들고, 상기 3성분계 합금 분말을 유기 결합 용액에 첨가하여 2차로 48시간 볼밀함으로써 연료극 슬러리를 제조하였다.
- [0029] 상기 슬러리 제조 시,
- [0030] 분산제는 DisperBYK-110으로서, 니켈-알루미늄-크롬 합금분말 100중량부 대비 0.1 내지 1중량부 사용하였고, 결합제는 D72로서, 1 내지 2중량부 사용하였다.
- [0031] 가소제는 DBP로서, 니켈-알루미늄-크롬 합금분말 100중량부 대비 1 내지 2중량부 사용하였고, 소포제는 SN-348로서 0.1 내지 1중량부를 사용하였다.
- [0032] 유기 용매로는 에탄올과 톨루엔을 혼합하여 사용하였고, 니켈-알루미늄-크롬 합금분말 100중량부 대비 60 내지 80중량부를 사용하였다.
- [0033] 슬러리는 테이프 캐스팅용으로 적절한 점도인 8,000 내지 15,000cp가 되도록 탈포과정을 수행하였다.
- [0034] 상기의 제조된 슬러리를 닥터 블레이드에 붓고, 표면에 실리콘 수지가 코팅되어 있는 두께 125 μ m의 Mylar 필름(glycol terephthalic acid polyester)위에 테이프 캐스팅하여 두께가 0.7mm인 3성분계 합금 연료극 그린시트를 얻었다.
- [0035] 3) 연료전지의 전처리 과정에서 인-시츄로 소결하는 단계
- [0036] 상기 3성분계 그린시트를 10cm x 10cm 크기로 절단하여 직접 단위 전지에 장착하고, 상기 전지의 전처리 과정에 의해서 인-시츄로 소성을 실시한다.
- [0037] 상기의 단계를 도 1에 간략히 나타내었다.
- [0038] <실험예>

- [0039] 도 2는 그린시트를 각각 다른 환원 분위기 하에서 소성한 뒤, X-선 회절 분석을 실시한 결과이다. 그 중 900℃로 그린시트를 소성했을 때 니켈-알루미늄-크롬 3성분계 합금이 가장 효과적으로 형성됨을 보여준다. 즉 2성분계 합금인 Ni_3Al 이 형성되지 않고 니켈-알루미늄-크롬 3성분계 합금이 100% 형성되는 시점이 900℃ 열처리 이후임을 알 수 있다.
- [0040] 도 3에서는 니켈-알루미늄-크롬 조성비율에 따른 그린 시트의 100시간 후의 크리프 변형율을 측정한 결과이다.
- [0041] 도 4은 니켈-알루미늄-크롬 시료의 시간에 따른 크리프 변형율을 측정한 결과이다. 시료들의 크리프 변형율이 60시간 이후부터는 일정하게 유지되고 있으며 그 값은 2~4%의 낮은 값을 보여주고 있다.
- [0042] 도 5는 니켈-알루미늄-크롬 3성분계 그린시트를 10cm X 10cm 크기로 절단하여 직접 단위전지에 장착하여 상기 전지의 전처리 과정에 의해서 인-시츄로 소성을 실시한 후, 650℃에서 1,000시간 이상 장기 운전한 단위전지의 성능을 측정하였다. 단위전지의 성능평가 시작 후, 약 100시간까지는 측정값들이 서서히 증가하는 경향을 보이다가, 이후 1,100시간까지는 그 값이 일정하게 유지됨을 볼 수 있다.
- [0043] 단위전지의 성능평가 결과, 1,100시간 시점에서 도 5에 도시된 바와 같이, 150 mA/cm²의 전류밀도 하에서 0.827 V의 전압과 1%의 N_2 크로스오버(cross-over)를 유지하였으며, 내부저항은 5mΩ/cm²이었다.
- [0044] 표 1은 연료극의 주성분인 니켈 금속 대비, 알루미늄과 크롬 금속의 중량 %별 크리프 변형율을 측정한 결과이다.

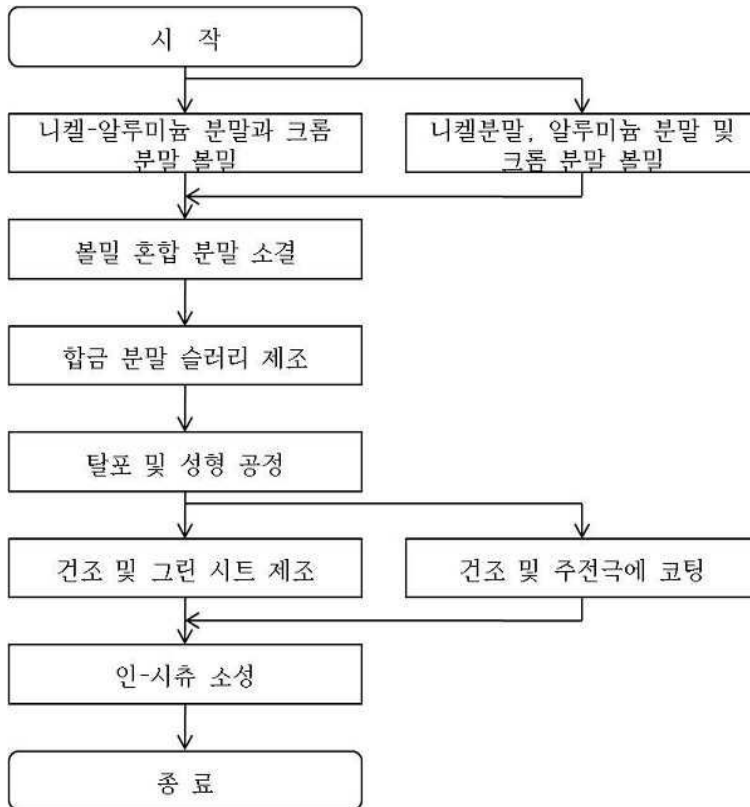
표 1

[0045]

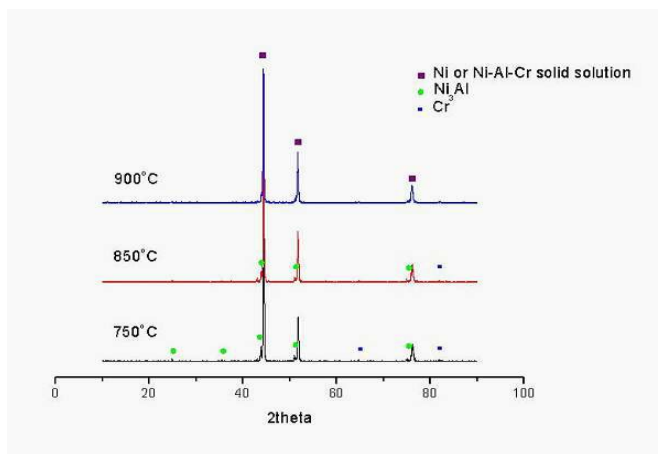
	Ni(wt%)	Al(wt%)	Cr(wt%)	Creep strain(%)
실시예1	94	3	3	3.7
실시예2	92	3	5	3.82
실시예3	92	5	3	2.6
실시예4	90	5	5	2.2
비교예1	97	0	3	5.2
비교예2	95	0	5	4.8
비교예3	87	10	3	7.5
비교예4	85	10	5	7.2

도면

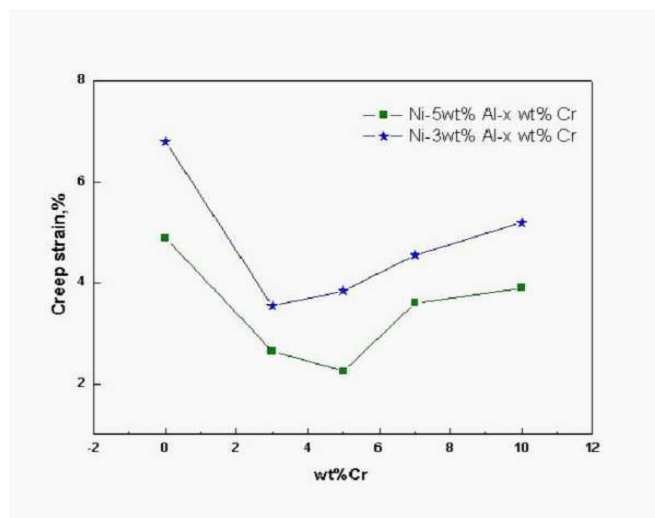
도면1



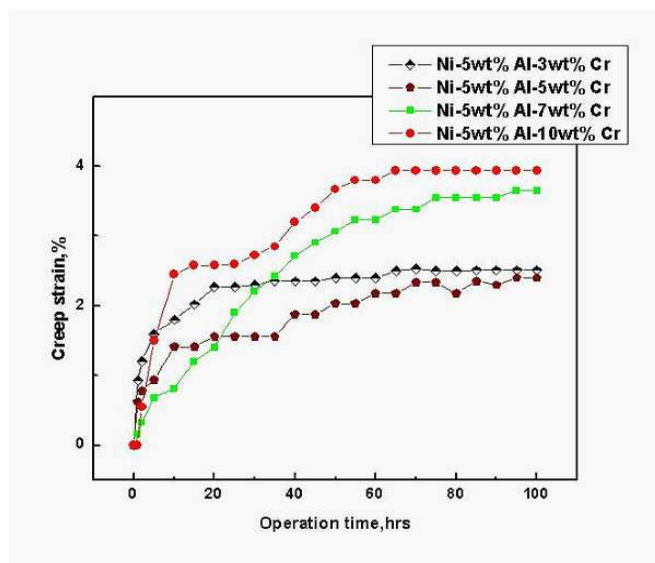
도면2



도면3



도면4



도면5

