(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0002526
(43) 공개일자 2015년01월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/90 (2006.01) *H01M 8/12* (2006.01)
C01G 53/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0079659
(22) 출원일자 2014년06월27일
심사청구일자 2014년06월27일
(30) 우선권주장
1020130075329 2013년06월28일 대한민국(KR)

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
박경순
서울특별시 강남구 언주로 107, 212동 303호 (개포동, 현대2차아파트)
김준영
서울특별시 광진구 광나루로56길 29, 3동 205호 (구의동, 현대프라임아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

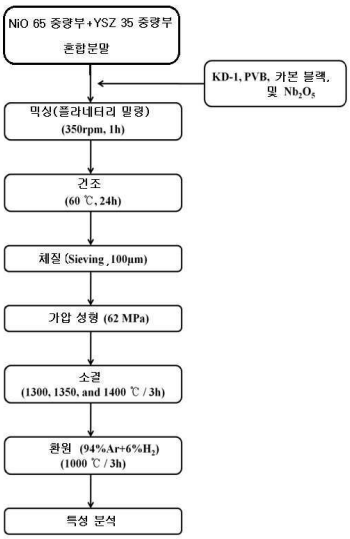
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **다공성 서메트 조성물 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

Ni, 이트리아-안정화된 지르코니아(YSZ), 및 Nb를 포함하는 다공성 서메트 조성물, 상기 다공성 서메트 조성물의 제조 방법, 및 상기 다공성 서메트 조성물을 포함하는 고체산화물 연료전지의 연료극에 관한 것이다.

대 표 도 - 도3



(72) 발명자

김청민

서울특별시 광진구 면목로1길 13-9, 지하 103호 (군자동)

박두곤

경기도 수원시 권선구 금곡로73번길 71, 411동 1303호 (금곡동, LG빌리지)

조기현

경기도 고양시 일산동구 백석로108번길 59-1 (백석동)

남성우

경기도 부천시 원미구 중동로 108, 121동 1802호 (중동, 중동팰리스카운티아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	000450880112
부처명	중소기업청
연구관리전문기관	한국산학연협회
연구사업명	산학연 컨소시엄 국제사업
연구과제명	고효율 SOFC 연료극 기능층 Ni-YSZ cermet의 개발
기 여 율	1/1
주관기관	세종대학교 산학협력단
연구기간	2011.06.01 ~ 2013.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

Ni, 이트리아-안정화된 지르코니아, 및 Nb를 포함하는, 다공성 서메트 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

산화니켈 분말, 이트리아-안정화된 지르코니아 분말, 및 산화니오븀 분말을 혼합한 분말에 탄소 성분을 첨가하여 제조되는 것인, 다공성 서메트 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 서메트 조성물은 20 내지 80 중량부의 Ni , 20 내지 80 중량부의 이트리아-안정화된 지르코니아, 및 0.01 내지 10 중량부의 Nb를 포함하는 것인, 다공성 서메트 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 Ni는 면심입방 결정구조를 가지며, 상기 이트리아-안정화된 지르코니아는 입방정계 결정구조를 가지는 것인, 다공성 서메트 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 서메트 조성물의 기공도는 30% 내지 60%인 것인, 다공성 서메트 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 Nb는 상기 조성물의 전기 전도도를 증가시키는 것인, 다공성 서메트 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 Nb의 함량이 증가함에 따라 상기 조성물의 굽힘 강도가 증가하는 것인, 다공성 서메트 조성물.

청구항 8

산화니켈 분말, 이트리아-안정화된 지르코니아 분말, 및 산화니오븀 분말을 혼합하여 혼합분말을 제조하는 단계;

상기 혼합분말을 가압 성형한 후 소결 및 환원시켜 Ni, 이트리아-안정화된 지르코니아, 및 Nb를 포함하는 다공성 서메트 조성물을 제조하는 단계

를 포함하는, 다공성 서메트 조성물의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 혼합분말은 탄소 성분, 분산제, 결합제, 용매, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 추가 포함하는 것인, 다공성 서메트 조성물의 제조 방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 혼합분말을 제조하는 단계는 밀링 후 건조하는 것을 추가 포함하는 것인, 다공성 서메트 조성물의 제조 방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 소결은 1,200℃ 내지 1,500℃의 온도 범위에서 수행되는 것인, 다공성 서메트 조성물의 제조 방법.

청구항 12

제 8 항에 있어서,

상기 환원은 환원분위기의 900℃ 내지 1,200℃의 온도 범위에서 수행되는 것인, 다공성 서메트 조성물의 제조 방법.

청구항 13

제 8 항에 있어서,

상기 혼합분말은 상기 산화니켈 분말 20 내지 80 중량부, 상기 이트리아-안정화된 지르코니아 분말 20 내지 80 중량부, 및 산화니오븀 분말 0.01 내지 10 중량부를 포함하는 것인, 다공성 서메트 조성물의 제조 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 다공성 서메트 조성물을 포함하는, 고체산화물 연료전지의 연료극.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본원은, Ni, 이트리아-안정화된 지르코니아(YSZ), 및 Nb를 포함하는 다공성 서메트 조성물, 상기 다공성 서메트 조성물의 제조 방법, 및 상기 다공성 서메트 조성물을 포함하는 고체산화물 연료전지의 연료극에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 화석연료의 사용으로 인한 환경오염이 큰 이슈가 되는 가운데 대체 에너지 기술 개발 및 새로운 에너지 자원의 확보라는 상황에 직면하게 되었다. 이에 따라 선진국들을 중심으로 화석연료의 대체 에너지 기술 개발에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있는 가운데 가장 많은 주목을 받는 것이 연료전지이다. 연료전지는 산소와 수소에 의해서 생기는 화학에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 발전장치로써 에너지 변환 과정을 최소화하기 때문에 고효율을 기대할 수 있다. 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC)는 산화물 이온 전도 세라믹을 전해질로서 사용하는 연료전지로서 연료가스와 산소가스가 갖고 있는 화학에너지를 직접 전기에너지로 전환시키는 세라믹 발전장치이다. 기존의 발전방식인 가스터빈이나 열전발전 등과 병합할 경우, 현재 40% 이하인 에너지 효율을 70%의 수준까지 증가시킬 수 있다. 또한, 기존의 발전장치보다 높은 발전효율과 공해를 유발시키지 않는 장점을 가지고 있으며 전기화학반응으로 전력을 생산하기 때문에 소음이 적고, 수요지 부근에 설치할 수 있어 송전설비를 줄일 수 있다. SOFC는 양극(cathode), 음극(anode), 전해질(electrolyte)로 구성되어 있으며 연결자(inter-connector)를 이용하여 여러 개의 단전지를 직렬 또는 병렬로 연결하여 사용하고 있다. SOFC의 단위전지는 일반적으로 산소 이온전도성 전해질과 환원반응이 일어나는 공기극, 산화반응이 일어나는 연료극으로 구성되며, 지지체의 특성에 따라 연료극지지형, 전해질 지지형, 또는 공기극지지형 SOFC로 구분할 수 있다. 고체산화물 연료전지는 산화물 이온전도체를 이용하기 때문에 고온에서 작동이 가능하여 에너지 변환효율이 높고, 액체전해질을 사용하였을 때 발생하는 전해질의 손실이나 부식에 대한 문제가 없으며, 연료 개질기가 필요 없다는 장점을 가지고 있다. SOFC의 연료극은 보통 지르코니아 서메트(cermet: 세라믹과 금속의 내열성 복합체)를 사용한다. 상기 서메트의 금속 성분으로는 니켈이 사용되고 있는데, 이는 화학적으로 환원 또는 부분환원 조건 하에서 높은 전자전도도와 안정성을 가지고 있기 때문이다. 또한, 내부 개질 촉매로서도 사용될 수 있는 장점이 있다. SOFC에서 연료극의 주요 기능은 연료가 전기화학적으로 산화되도록 반응장소를 제공함과 동시에 생성된 전자를 다른 구성요소로 전달하는 전도체로서의 역할을 하고 있다. 또한, 원활한 원료가스의 공급을 위해서는 충분한 기공을 가지고 있어야 하며, 각 전극반응의 활성점으로서 작용하는 전해질, 전극, 및 기공의 삼상계면 (triple phase boundary, TBP)이 고르게 분포하여야 한다. 실제 연료전지 작동중의 성능손실요인은 대부분 전극반응의 활성과 관련된 것으로 촉매작용을 하는 성분의 활성도와 전기화학반응이 일어나는 유효활성점의 밀도에 의해 영향을 받으므로 음극의 역할은 매우 중요하다고 할 수 있다.

[0003] 한편, 대한민국 공개특허 제2010-0112386호는 "연료전지용 M/Ni-YSZ 복합체, 그 제조방법 및 이를 이용한 연료전지"에 대하여 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본원은, Ni, 이트리아-안정화된 지르코니아(YSZ), 및 Nb를 포함하는 다공성 서메트 조성물, 상기 다공성 서메트 조성물의 제조 방법, 및 상기 다공성 서메트 조성물을 포함하는 고체산화물 연료전지의 연료극에 관한 것이다.

[0005] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본원의 제 1 측면은, Ni, 이트리아-안정화된 지르코니아(YSZ), 및 Nb를 포함하는, 다공성 서메트 조성물을 제공한다.

[0007] 본원의 제 2 측면은, 산화니켈 분말, 이트리아-안정화된 지르코니아(YSZ) 분말, 및 산화니오븀 분말을 혼합하여 혼합분말을 제조하는 단계; 상기 혼합분말을 가압 성형한 후 소결 및 환원시켜 Ni, YSZ, 및 Nb를 포함하는 다공성 서메트 조성물을 제조하는 단계를 포함하는, 다공성 서메트 조성물의 제조 방법을 제공한다.

[0008] 본원의 제 3 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 다공성 서메트 조성물을 포함하는, 고체산화물 연료전지의 연료극을 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본원의 일 구현예에 따른, Ni, 이트리아-안정화된 지르코니아(YSZ), 및 Nb를 포함하는 다공성 서메트 조성물은, 금속성 거동을 나타내는 전기 전도도를 가지며, 상기 전기 전도도는 Nb 성분에 의해 크게 증가되는 효과가

있다.

[0010] 본원의 일 구현예에 따른 다공성 서메트 조성물의 제조 시 투입되는 산화니오븀의 함량이 증가함에 따라 상기 다공성 서메트 조성물의 굽힘 강도가 증가하는 효과가 있다.

[0011] 본원의 일 구현예에 따른 다공성 서메트 조성물의 제조 시 소결 후 수행되는 환원에 의해 다공성 서메트의 기공도가 증가하여 높은 다공성을 가지는 효과가 있다.

[0012] 본원의 일 구현예에 따른 다공성 서메트 조성물에 첨가하는 Nb는 상기 조성물에 전기화학적 활성점인 삼상계면을 증가시켜, 이를 포함하는 연료극의 전극 반응을 활성화 시키는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은, 본원의 일 구현예에 있어서 고체산화물 연료 전지 작동의 개략도를 나타낸 것이다.

도 2는, 본원의 일 구현예에 있어서 고체산화물 연료 전지의 연료극(anode)의 개략도를 나타낸 것이다.

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서 다공성 서메트 조성물의 제조 방법을 나타내는 단계도이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서 1,300℃에서 소결된 시편들의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서 1,350℃에서 소결된 시편들의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서 1,400℃에서 소결된 시편들의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서 1,300℃에서 소결된 후 1,000℃에서 환원시킨 시편들의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 8은, 본원의 일 실시예에 있어서 1,350℃에서 소결된 후 1,000℃에서 환원시킨 시편들의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 9는, 본원의 일 실시예에 있어서 1,400℃에서 소결된 후 1,000℃에서 환원시킨 시편들의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 10은, 본원의 일 실시예에 있어서 1,300℃에서 소결된 시편들의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 11은, 본원의 일 실시예에 있어서 1,350℃에서 소결된 시편들의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 12는, 본원의 일 실시예에 있어서 1,400℃에서 소결된 시편들의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 13은, 본원의 일 실시예에 있어서 1,300℃에서 소결된 후 1,000℃에서 환원시킨 시편들의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 14는, 본원의 일 실시예에 있어서 1,350℃에서 소결된 후 1,000℃에서 환원시킨 시편들의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 15는, 본원의 일 실시예에 있어서 1,400℃에서 소결된 후 1,000℃에서 환원시킨 시편들의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 16은, 본원의 일 실시예에 있어서 1,400℃에서 소결된 후 1,000℃에서 환원시킨 시편의 원소 맵핑 사진이다.

도 17(a)는, 본원의 일 실시예에 있어서 전기 전도도를 측정하기 위해 가공된 시편의 모식도이고, 도 17(b)는, 본원의 일 실시예에 있어서 1,300℃에서 소결된 후 1,000℃에서 환원시킨 시편들의 전기 전도도를 나타내는 그래프이다.

도 18은, 본원의 일 실시예에 있어서 굽힘 강도 측정을 위해 제조된 시료의 모식도이다.

도 19는, 본원의 일 실시예에 있어서 1,350℃에서 소결된 시편의 굽힘 강도(bending strength)를 나타내는 그래프이다.

도 20은, 본원의 일 실시예에 있어서 1,400℃에서 소결된 시편의 굽힘 강도(bending strength)를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0015] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0016] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0017] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 상대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0018] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0019] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0020] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0021] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0022] 본원 명세서 전체에서, "삼상계면(three phase boundary, TPB)"은 전기화학적 활성점으로서, 예를 들어, Ni, YSZ, 및 기공 등 세가지 상이 동시에 접해있는 부분을 의미한다.

[0023] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0024] 본원의 제 1 측면은, Ni, 이트리아-안정화된 지르코니아(YSZ), 및 Nb를 포함하는, 다공성 서메트(cermet) 조성물을 제공한다.

[0025] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 서메트 조성물은 산화니켈 분말, 이트리아-안정화된 지르코니아(YSZ) 분말, 및 산화니오븀 분말을 혼합한 분말에 탄소 성분을 첨가하여 제조되는 것일 수 있으며, 상기 조성물은 상기 탄소 성분을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 탄소 성분은, 예를 들어, 카본 블랙, 흑연, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 그라파이트, 또는 그래핀 등을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 다공성 서메트 조성물은 제조 시 상기 탄소 성분을 첨가하고 이후 상기 조성물을 소결 및 환원시키는 단계에서 상기 탄소 성분이 배출됨으로써 다공성을 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 서메트 조성물은 Nb 이외의 다른 금속 원소를 첨가하여 제조하는 것일 수 있으며, 상기 조성물은 상기 Nb 이외의 다른 금속 원소를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 서메트 조성물은, 약 20 내지 약 80 중량부의 Ni, 약 20 내지 약 80 중량부의 YSZ, 및 약 0.01 내지 약 10 중량부의 Nb를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 서메트 조성물은, Ni 약 20 내지 약 80 중량부, YSZ 약 20 내지 약 80 중량부, 및 Nb 약 0.01 내지 약 10 중량부를 포함하거나; Ni 약 50 내지 약 80 중량부, YSZ 약 20 내지 약 50 중량부, 및 Nb 약 0.01 내지 약 5 중량부를 포함하거나; Ni 약 60 내지 약 70 중량부, YSZ 약 30 내지 약 40 중량부, 및 Nb 약 0.01 내지 약 1 중량부를 포함하거나; 또는 Ni 약 65 중량부, YSZ 약 35 중량부, 및 Nb 약 0.01 내지 약 0.5 중량부를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0028] 상기와 같이 다공성 서메트 조성물에 첨가하는 Nb는 상기 조성물에 전기화학적 활성점인 삼상계면을 증가시키는

효과가 있다.

[0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 서메트 조성물은, 면심입방 결정구조를 가지는 Ni 및 입방정계 결정구조를 가지는 YSZ를 포함하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 서메트 조성물의 기공도는 약 30% 내지 약 60%인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 서메트 조성물의 기공도는 약 30% 내지 약 60%, 약 30% 내지 약 55%, 약 30% 내지 약 50%, 약 30% 내지 약 45%, 약 30% 내지 약 40%, 약 30% 내지 약 35%, 약 35% 내지 약 50%, 약 35% 내지 약 45%, 약 35% 내지 약 40%, 약 40% 내지 약 60%, 약 40% 내지 약 55%, 약 40% 내지 약 50%, 약 40% 내지 약 45%, 약 45% 내지 약 60%, 약 45% 내지 약 55%, 약 45% 내지 약 50%, 약 50% 내지 약 60%, 약 50% 내지 약 55%, 또는 약 55% 내지 약 60%인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 Nb는 상기 다공성 서메트 조성물의 전기 전도도를 증가시키는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0032] 고체산화물 연료전지(SOFC)에서, 특히 연료극은 전기 전도도가 우수해야 하며, 이를 위해 주어진 구성 분율에서 기하학적인 분포와 물성이 무엇보다도 중요하다.

[0033] 일반적으로 절연성 물질과 전도성 물질로 이루어진 혼합 조성물 또는 복합체의 전기 전도도는 전도성 물질의 임계 농도 이상에서 급격히 증가하는 것으로 알려져 있다. 이러한 현상을 퍼콜레이션(percolation) 이론이라고 하며, 이는 전도체의 분포, 형상, 전도체/부도체간의 상호작용, 제조공정 등의 변수에 따라 달라질 수 있다.

[0034] 복합체 내에서 상기 퍼콜레이션 이론을 살펴보면, 복합체 내부에 분산된 전도성 소재는 전기적으로 서로 연결된 복잡한 전기적 회로를 구성하게 되고, 이러한 전도성 소재의 분포를 격자 내부의 전도성 노드(node)의 분포로 단순화시켜서 통계적으로 분석하는 것이다. 다시 말하면, 퍼콜레이션 이론이란 부도체와 전도체로 이루어진 조성물 또는 복합체에서 어떤 특정 부피비가 되면 시편 전체를 관통하는 전도망이 형성되어 전기 전도도가 갑작스럽게 증가되는 현상을 설명하는 것이다.

[0035] 격자의 점유 확률이 임계 확률보다 큰 복합체의 직류 전계에서 복합체 내부의 전자는 전도성 노드가 형성하는 클러스터 내부에 존재하는 자유 전자가 된다. 직류 전계에서는 전계의 방향이 항상 일정하므로 자유 전자는 클러스터의 크기가 허용하는 거리를 움직일 수 있다. 이때 유한 클러스터(finite clusters)는 그 내부에 속해 있는 자유 전자가 클러스터에 가해지는 전계의 반대방향으로 짧은 시간 동안 모두 이동하여 더 이상 전류를 유발하지 못하므로 전기 전도도에 기여하지 못한다. 그러나 복합체의 내부에 형성된 무한 클러스터는 자유전자가 계속해서 흐를 수 있는 회로역할을 수행하므로 복합체의 전기전도에 기여하게 된다. 직류 전기 전도도는 전도성 노드의 부피 분율의 함수로서, 무한 클러스터의 크기에 비례하여 증가하지만 그 증가율이 일치하지는 않는다.

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 서메트 조성물은, Nb를 포함함으로써 종래의 Ni 및 YSZ를 포함하는 연료극에 비해 상기 퍼콜레이션 효과에 의해 향상된 전기 전도도를 가지는 것이나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 서메트 조성물에 포함된 상기 Nb의 함량이 증가함에 따라 상기 조성물의 굽힘 강도가 증가하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원에 따른 다공성 서메트 조성물은, 굽힘 강도와 같은 기계적 성질이 향상됨으로써, 안정성 및 성형성이 우수한 특징을 가질 수 있다.

[0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 서메트 조성물은, 하기 본원의 제 2 측면의 제조 방법에 의해 제조되는 것일 수 있다.

[0039] 본원의 제 2 측면은, 산화니켈 분말, 이트리아-안정화된 지르코니아(YSZ) 분말, 및 산화니오븀 분말을 혼합하여 혼합분말을 제조하는 단계; 상기 혼합분말을 가압 성형한 후 소결 및 환원시켜 Ni, YSZ, 및 Nb를 포함하는 다공성 서메트 조성물을 제조하는 단계를 포함하는, 다공성 서메트 조성물의 제조 방법을 제공한다.

[0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 혼합분말은 탄소 성분, 분산제, 결합제, 용매 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 추가 포함하는 것일 수 있으며, 이들의 조성은 통상적으로 사용되는 함량으로써 첨가될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 혼합분말은 Nb 이외의 다른 금속 원소를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소 성분은, 카본 블랙, 흑연, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 그라파

이트, 또는 그래핀 등을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 다공성 서메트 조성물의 제조 시 상기 탄소 성분이 포함된 상기 혼합분말을 상기 소결 및 환원시키는 단계에서 상기 탄소 성분이 배출됨으로써, 예를 들어, 이산화탄소 등의 형태로 배출됨으로써, 상기 조성물에 다공성을 형성시키는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0042] 예를 들어, 상기 분산제는 폴리에스터와 폴리아민의 축합 공중합체의 일종인 고분자 분산제 KD-1(Hypermer), 염산 등을 사용할 수 있으며, 상기 결합제는 폴리비닐부틸알(polyvinylbutylral, PVB), 또는 폴리비닐알콜 등을 사용할 수 있으며, 상기 용매는 알코올류, 메틸에틸케톤, 또는 증류수 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않으며, 통상적으로 사용되는 것들을 사용할 수 있다.

[0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 혼합분말을 제조하는 단계는 밀링 후 건조하는 것을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이제 제한되지 않을 수 있다. 상기 밀링에 의해 각 재료의 균일한 혼합 및 분산을 극대화시킬 수 있으며, 상기 밀링은 습식 밀링인 것일 수 있으며, 플라네터리 밀(planetary mill) 등을 사용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 밀링 후 약 10 시간 이상, 또는 약 20 시간 이상 건조하는 과정을 통해 혼합분말을 제조하고, 상기 건조된 혼합분말을 체질하여 약 100 ㎛ 이하의 크기를 가지는 균일한 혼합분말을 형성할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 가압 성형은, 상기 제조된 혼합분말을 다양한 몰드(mold)에 넣고 압력을 가하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 압력은 약 50 MPa 이상의 일축 가압인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 압력은, 약 50 MPa 이상, 약 55 MPa 이상, 또는 약 60 MPa 이상인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 소결은 약 1,200℃ 내지 약 1,500℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이제 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 소결은 약 1,200℃ 내지 약 1,500℃, 약 1,200℃ 내지 약 1,450℃, 약 1,200℃ 내지 약 1,400℃, 약 1,200℃ 내지 약 1,350℃, 약 1,200℃ 내지 약 1,300℃, 약 1,200℃ 내지 약 1,250℃, 약 1,250℃ 내지 약 1,500℃, 약 1,250℃ 내지 약 1,450℃, 약 1,250℃ 내지 약 1,400℃, 약 1,250℃ 내지 약 1,350℃, 약 1,250℃ 내지 약 1,300℃, 약 1,300℃ 내지 약 1,500℃, 약 1,300℃ 내지 약 1,450℃, 약 1,300℃ 내지 약 1,400℃, 약 1,300℃ 내지 약 1,350℃, 약 1,350℃ 내지 약 1,500℃, 약 1,350℃ 내지 약 1,450℃, 약 1,350℃ 내지 약 1,400℃, 약 1,400℃ 내지 약 1,500℃, 약 1,400℃ 내지 약 1,450℃, 또는 약 1,450℃ 내지 약 1,500℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이제 제한되지 않을 수 있다.

[0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 소결은 약 10 ℃/min 이하의 승온 속도로 수행되는 것일 수 있으며, 예를 들어, 소결 시 상기 승온 속도는 약 1 ℃/min, 약 2 ℃/min, 약 5 ℃/min, 또는 약 10 ℃/min 인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 소결 시 최고 온도에서 일정 시간 이상 유지하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환원은 환원분위기의 약 900℃ 내지 약 1,200℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 환원은 약 900℃ 내지 약 1,200℃, 약 900℃ 내지 약 1,100℃, 약 900℃ 내지 약 1,000℃, 약 1,000℃ 내지 약 1,200℃, 약 1,000℃ 내지 약 1,100℃, 또는 약 1,100℃ 내지 약 1,200℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환원분위기는 수소, 아르곤, 또는 이들의 혼합기체를 주입하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환원은 약 10 ℃/min 이하의 승온 속도로 수행되는 것일 수 있으며, 예를 들어, 소결 시 상기 승온 속도는 약 1 ℃/min, 약 2 ℃/min, 약 5 ℃/min, 또는 약 10 ℃/min 인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환원 시 최고 온도에서 일정 시간 이상 유지하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 혼합분말은 상기 산화니켈 분말 약 20 내지 약 80 중량부, 상기 YSZ 분말 약 20 내지 약 80 중량부, 및 상기 산화니오븀 분말 약 0.01 내지 약 10 중량부를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 혼합분말은 상기 산화니켈 분말 약 20 내지 약 80 중량부, 상기 YSZ 분말 약 20 내지 약 80 중량부, 및 상기 산화니오븀 분말 약 0.01 내지 약 10 중량부를 포함하거나; 상기 산화

니켈 분말 약 50 내지 약 80 중량부, 상기 YSZ 분말 약 20 내지 약 50 중량부, 및 상기 산화니오븀 분말 약 0.01 내지 약 5 중량부를 포함하거나; 상기 산화니켈 분말 약 60 내지 약 70 중량부, 상기 YSZ 분말 약 30 내지 약 40 중량부, 및 상기 산화니오븀 분말 약 0.01 내지 약 1 중량부를 포함하거나; 또는, 상기 산화니켈 분말 약 65 중량부, 상기 YSZ 분말 약 35 중량부, 및 상기 산화니오븀 분말 약 0.01 내지 약 0.5 중량부를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0053]

[0054] 본원의 제 3 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 다공성 서메트 조성물을 포함하는, 고체산화물 연료전지의 연료극을 제공한다.

[0055] 본 측면에 따른 상기 다공성 서메트 조성물에 대하여 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대하여 기재된 내용이 모두 적용될 수 있다.

[0056] 일반적으로, 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC)의 연료극은 연료의 전기화학적 산화반응이 일어나는 장소로서, 연료가 고체 전해질을 통과해 온 산소이온과 반응점에서 만나 하기 식 1로서 표시되는 산화반응이 일어나서 물과 전자를 생성하게 된다:

[0057] **[식 1]**

[0058] $2H_2+2O^{2-} \rightarrow 2H_2O+4e^-$.

[0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 고체산화물 연료전지 및 이의 연료극 작동의 개략도를 도 1 및 도 2에 나타내었다.

[0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 연료극은, Nb를 포함하는 다공성 서메트 조성물을 사용함으로써 기계적 강도, 전기 전도도, 및 다공성이 향상되는 효과가 있다. 상기 기계적 강도의 향상에 의해 연료극 물질의 안정성 및 고성형성을 확보할 수 있으며, 상기 전기 전도도의 향상은 연료극의 전자 전도 및 이온 전도와 같은 전기화학적 활성을 극대화 시킬 수 있다. 또한, 상기 다공성의 향상으로 인해 반응점까지 연료의 투과가 원활하게 이루어질 수 있는 효과가 있다.

[0061] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0062] **[실시예]**

[0063] **실시예1: 다공성 Ni-Nb-YSZ 서메트(cermet) 조성물의 제조**

[0064] 수열합성법으로 합성한 65 중량부의 NiO 및 35 중량부의 YSZ 혼합분말에 조성에 따라 칭량한 Nb_2O_5(High Purity Chemicals) 분말, 에틸 알콜, 카본 블랙(99.9%, 2 ㎛, Alfa Aesar Johnson Matthey Company), 분산제 KD-1, 결합제 PVB를 첨가한 후 플라네터리 밀(planetary mill)을 사용하여 350 rpm에서 1 시간 동안 밀링 및 믹싱하였다. 여기서, 첨가된 카본 블랙, 분산제, 및 결합제(바인더)는 각각 순서대로 약 15 중량부, 약 10 중량부, 및 약 10 중량부로써 상기 혼합분말에 첨가되었다.

[0065] 상기 밀링 및 믹싱된 분말을 60℃ 건조로에서 24 시간 동안 건조한 후 100 ㎛ 이하로 체질(Sieving)을 하여 최종 혼합분말($NiO-Nb_2O_5$-YSZ) 을 수득하였다.

[0066] 상기 제조된 혼합분말을 디스크(disk)형 몰드(직경 10 mm)와 바(bar)형 몰드(5×25 mm, 12×48 mm)에 넣고 62 MPa의 압력으로 일축 가압 성형(Cold compaction)을 하여 $NiO-Nb_2O_5$-YSZ 성형체를 제조하였다.

[0067] 상기 $NiO-Nb_2O_5$-YSZ 성형체를 소결로에 넣고, 각각 2 ℃/min의 승온 속도로 1,300℃, 1,350℃, 및 1,400℃까지 가열한 후 이들 온도에서 각각 3 시간 동안 유지하여 $NiO-Nb_2O_5$-YSZ 소결체를 제조하였다.

[0068] 상기 $NiO-Nb_2O_5$-YSZ 소결체를 환원분위기(94% Ar + 6% H_2)에서 5 ℃/min의 승온 속도로 1,000℃까지 가열한 후 3 시간 동안 유지하여 환원된 Ni-Nb-YSZ 서메트(환원체) 시편을 제조하였다.

[0069] 상기 제조 방법에 대한 플로우 차트를 도 3에 나타내었으며, 하기 표 1에는 상기 실시예 1에 의해 Nb_2O_5의 함량을 상이하게 하여 제조된 본원에 따른 다공성 서메트 조성물의 시편들(S0 및 N1 내지 N5)을 나타내었다.

[0070] **[표 1]**

	시편	조성 (wt%)
Nb 미함유(Pure)	S0	NiO : YSZ = 65 : 35
Nb 함유	N1	NiO : YSZ : Nb_2O_5 = 65 : 35 : 0.025
	N2	NiO : YSZ : Nb_2O_5 = 65 : 35 : 0.05
	N3	NiO : YSZ : Nb_2O_5 = 65 : 35 : 0.075
	N4	NiO : YSZ : Nb_2O_5 = 65 : 35 : 0.1
	N5	NiO : YSZ : Nb_2O_5 = 65 : 35 : 0.125

[0071]

[0072] **실험예 1: 결정구조 분석 (X-선 회절 분석)**

[0073] 상기 실시예 1에서 제조된 NiO-Nb_2O_5-YSZ 소결체들(환원 전) 및 상기 소결체들을 환원시킨 환원된 Ni-Nb-YSZ 서메트 시편들의 결정성 및 결정 구조를 조사하기 위하여, XRD(X-ray Diffractometer: Rigaku RINT2000) 분석을 수행하였다 [전압=40 kV, 전류=100 mA, target=Cu $K\alpha_1$(파장: 1.54056 Å, 주사범위(2Θ)=20° 내지 80°, 스캔 스피드=10°/min, 스텝=0.02°, 슬릿=10 mm]. 이에 따른, 측정 결과를 도 4 내지 도 9에 나타내었다.

[0074] 가. NiO-Nb_2O_5-YSZ 소결체

[0075] 상기 NiO-Nb_2O_5-YSZ 성형체들을 1,300℃, 1,350℃, 및 1,400℃에서 소결한 소결체들의 XRD 결과를 각각 순서대로 도 4 내지 도 6에 나타내었다. 사기 모든 소결체들은 NiO 상과 YSZ 상으로 구성되어 있으며, 상기 두 상은 모두 입방정계 결정구조를 가지고 있다. 또한, 상기 소결체들의 NiO 상과 YSZ 상은 JCPDS 표준물질 47-1049 및 30-1468과 각각 잘 일치하며, 제2상은 모든 소결체에 존재하지 않았다.

[0076] 나. 환원된 Ni-Nb-YSZ 서메트 시편 (환원체)

[0077] 상기 1,300℃, 1,350℃, 및 1,400℃에서 소결한 소결체들을 1,000℃에서 환원하여 제조한 Ni-Nb-YSZ 서메트 시편들의 XRD 결과를 각각 순서대로 도 7 내지 도 9에 나타내었다. 상기 환원 과정을 통해 소결체에 있는 NiO 상은 사라지고 Ni 상이 생겼음을 확인할 수 있으며, Ni 및 YSZ는 각각 면심입방 결정구조 및 입방정계 결정구조를 가지고 있다.

[0078] **실험예 2: 미세구조 분석 (주사전자현미경 분석)**

[0079] 상기 NiO-Nb_2O_5-YSZ 소결체 및 환원된 Ni-Nb-YSZ 서메트 시편의 미세구조를 관찰하기 위하여, 스퍼터(E-1030, Hitachi)를 사용하여 이들 시편의 표면에 백금을 코팅한 후 FE-SEM(Hitachi S4700) 분석을 수행하였다. 가속 전압은 10 kV 내지 20 kV이었고, 작업 거리(working distance)는 10 mm 내지 15 mm이었다. 이에 따른 결과를, 도 10 내지 도 15에 나타내었다.

[0080] 가. NiO-Nb_2O_5-YSZ 소결체

[0081] 도 10은 1,300℃에서 소결한 NiO-Nb_2O_5-YSZ 소결체들 (S0 및 N1 내지 N5)의 미세구조 사진을 나타내며, 도 11은 1,350℃에서 소결한 NiO-Nb_2O_5-YSZ 소결체들, 및 도 12는 1,400℃에서 소결한 NiO-Nb_2O_5-YSZ 소결체들의 미세구

조 사진을 각각 나타내고 있다. 제조 시 첨가한 Nb_2O_5는 소결체의 NiO 및 YSZ 결정립 크기에 크게 영향을 미치지 않은 것을 확인할 수 있으며, 소결 온도가 증가함에 따라 결정립의 크기가 증가하고, 기공도가 감소하는 것을 관찰하였다. 사진에 나타나는 소결체에서 밝은 영역이 YSZ이고, 어두운 영역이 NiO이다.

[0082] 나. 환원된 Ni-Nb-YSZ 서메트 시편

[0083] 도 13은 1,300℃에서 소결한 NiO-Nb_2O_5-YSZ 소결체들(S0 및 N1 내지 N5)을 1,000℃에서 환원하여 제조한 Ni-Nb-YSZ 서메트 시편들의 미세구조 사진을 나타내며, 마찬가지로, 도 14는 1,350℃에서 소결한 NiO-Nb_2O_5-YSZ 소결체들이 1,000℃에서 환원된 Ni-Nb-YSZ 서메트 시편들, 및 도 15는 1,400℃에서 소결한 NiO-Nb_2O_5-YSZ 소결체들이 1,000 ℃에서 환원된 Ni-Nb-YSZ 서메트 시편들의 미세구조 사진을 각각 나타내고 있다. 상기 Ni-Nb-YSZ 서메트 시편들은 미세한 결정립과 기공뿐만 아니라 많은 삼상계면을 가지고 있다. 특히, 1,350℃ 및 1,400℃에서 소결한 후 1,000℃에서 환원시킨 시편은 삼상계면이 잘 발달되어 있고, Ni 결정립간 연결성이 좋은 것을 관찰할 수 있다. 소결 온도가 증가함에 따라 Ni-Nb-YSZ 서메트의 결정립과 기공도가 증가하였다. Ni-Nb-YSZ 서메트 상에서 밝은 영역이 YSZ 상이고, 어두운 영역이 Ni 상이며, 이것은 원소 맵핑(mapping)을 이용하여 확인하였다. 도 16에 나타낸 사진은 1,400℃에서 소결한 후 1,000℃에서 환원시킨 N3 시편(Ni-Nb-YSZ 서메트)의 원소 맵핑 사진이다.

[0084] **실험예 3: 기공도 측정**

[0085] 본원에 따른 상기 다공성 서메트 조성물의 기공도는, 아르키메데스의 원리를 이용하여 측정한 것으로서, 시편을 증류수에 넣고, 100℃에서 3 시간 이상 가열하여 증류수가 시편의 기공에 충분히 침투되도록 하였으며, 하기 식 2를 이용하여 기공도(P_a)를 산출하였다:

[0086] **[식 2]**

$$P_a(\%) = \frac{W_{sat} - W_d}{W_{sat} - W_{susp}} \times 100$$

[0087] ;

[0088] 여기서 W_d는 건조 무게, W_{susp}는 현수 무게, 및 W_{sat}는 함수 무게이다.

[0089] 하기 표 2는 상기 식 2에 의해 산출된 각 시편들의 기공도를 나타낸다.

[0090] **[표 2]**

시편	1,300℃		1,350℃		1,400℃	
	소결체 (%)	환원체 (%)	소결체 (%)	환원체 (%)	소결체 (%)	환원체 (%)
S0	38.1	47.2	28.0	37.7	10.3	32.8
N1	32.5	48.4	23.1	40.6	9.4	33.8
N2	31.8	47.8	21.4	39.4	8.3	32.8
N3	31.5	47.5	20.4	39.0	7.9	31.3
N4	30.9	47.7	19.1	38.6	6.6	31.3
N5	30.8	47.6	19.4	38.4	6.9	31.2

[0091]

[0092] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, Nb_2O_5를 첨가한 경우, 환원된 Ni-Nb-YSZ 서메트(환원체)의 기공도는 NiO-Nb_2O_5-

YSZ 소결체의 기공도보다 약 20% 크다. 이는 NiO-Nb_2O_5-YSZ 소결체에 있던 NiO 상이 환원처리 동안 Ni로 변화되면서 산소가 이탈된 것에 의한 것이다. 본 실험예에서 수득한 Ni-Nb-YSZ 서메트의 기공도는 소결 온도가 1,300℃, 1,350℃, 및 1,400℃일 때 각각 47% 내지 48%, 37% 내지 40%, 및 31% 내지 33% 범위에 있다.

[0093] **실험예 4: 전기 전도도 측정**

[0094] Ni-Nb-YSZ 서메트의 전기 전도도를 측정하기 위해 3×3×15 mm의 크기로 시편을 가공하였다. 상기 가공된 시편의 모식도를 도 17(a)에 나타내었다. 전기 전도도 측정 장비(RZ 2001i, OZAWA SCIENCE)를 이용하여 1,000℃ 이하의 온도 범위에서 전기 전도도를 측정하였다. 전기 전도도는 4 단자법으로 10 mA의 전류를 흘려주면서, 전압을 측정하였다. 전기 전도도 σ는 하기 식 3을 이용하여 산출하였다:

[0095] **[식 3]**

[0096] $$\sigma = \frac{d}{A} \times \frac{I}{V}$$;

[0097] 상기 식 3에서 d는 시편에 감은 백금선 간 거리, A는 시편의 단면적, I는 전류, V는 전압이다.

[0098] 도 17(b)는, 1,300℃에서 소결한 후 1,000℃에서 환원하여 제조한 Ni-Nb-YSZ 서메트 시편(S0, N1, 및 N5)의 전기 전도도를 나타내고 있다. 모든 시편에서는 온도가 증가함에 따라서 전기 전도도가 감소하는 금속성 거동을 보여주고 있으며, Nb성분이 포함된 시편 N1 및 N5는, Nb성분이 포함되지 않은 S0 시편에 비해 전기 전도도가 향상된 것을 확인할 수 있다.

[0099]

[0100] **실험예 5: 굽힘 강도 측정**

[0101] 상시 실시예 1에서 제조된 NiO-Nb_2O_5-YSZ 소결체 및 환원된 Ni-Nb-YSZ 서메트의 굽힘 강도를 측정하기 위해 이들 시편을 3×4×25 mm의 크기로 가공한 후, 4점 굽힘 시험을 실시하였다. 크로스헤드(cross-head)의 스피드는 0.5 mm/min, 시편의 하부 스팬(span) 및 상부 스팬은 각각 20 mm 및 10 mm이었다. 최대 하중과 변위를 측정하여 하기 식 4를 이용하여 굽힘 강도 σ_{4p}를 산출하였다:

[0102] **[식 4]**

[0103] $$\sigma_{4p} = \frac{3p(L-l)}{2b \times d^2}$$;

[0104] 상기 식 4에서, p는 최대하중, L은 외부간격, l은 내부간격, b는 시편의 폭, d는 시편의 두께이다. 도 18은, 굽힘 강도 측정을 위해 제조된 시료의 모식도를 나타낸다.

[0105] 도 19 및 도 20은 각각 1,350℃ 및 1,400℃에서 소결한 시편과 이들 시편을 1,000℃에서 환원시킨 시편의 Nb_2O_5의 함량에 따른 굽힘 강도를 나타내고 있다. 1,400℃에서 소결한 시편과 이들 시편을 환원시킨 시편의 굽힘 강도는 1,350℃에서 소결한 시편과 이들 시편을 환원시킨 시편의 굽힘 강도보다 훨씬 더 큰 것을 확인할 수 있으며, Nb_2O_5의 첨가량이 증가함에 따라 소결체와 환원체의 굽힘 강도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는, 소결체의 경우, Nb_2O_5의 함량이 증가함에 따라 기공도가 감소하기 때문이며, 환원처리 후에 기공도가 크게 증가되었기 때문에 환원체의 굽힘 강도가 소결체의 굽힘 강도보다 훨씬 작은 것을 확인할 수 있다.

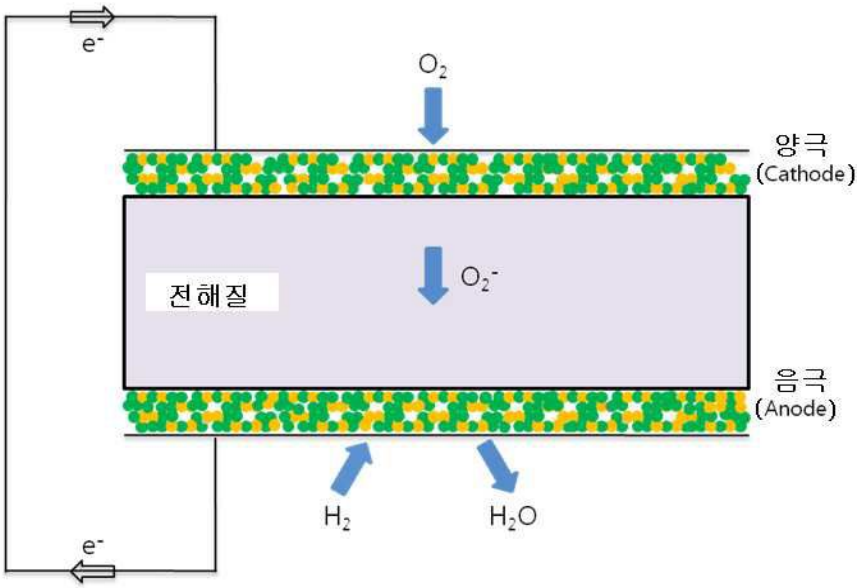
[0106] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된

것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

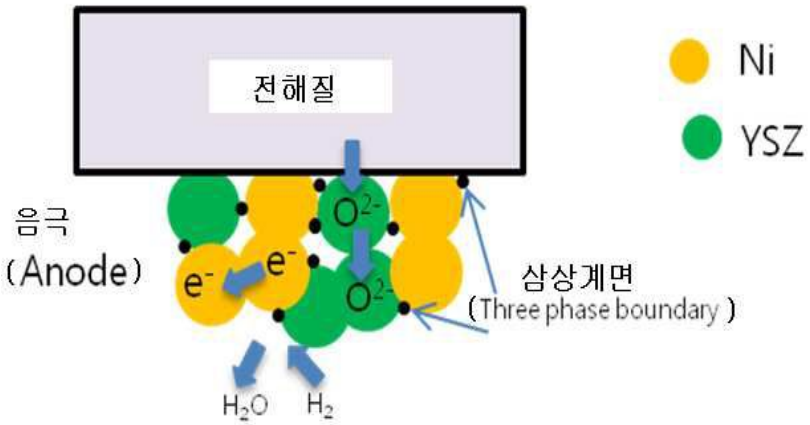
[0107] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

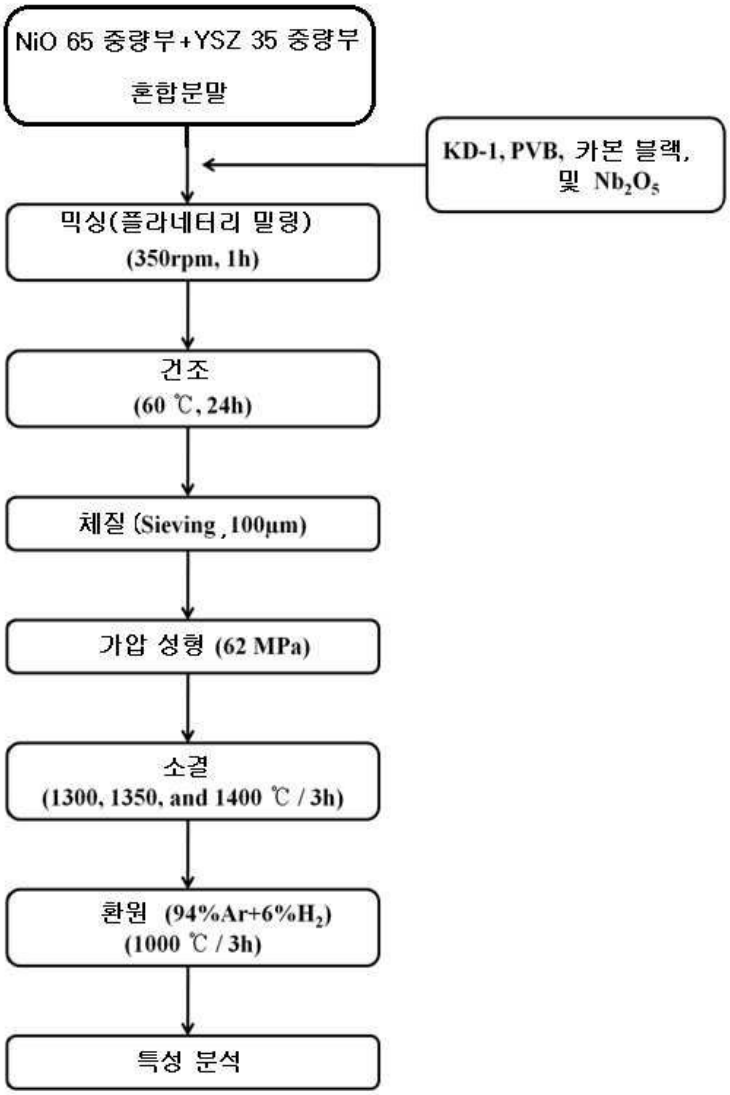
도면1



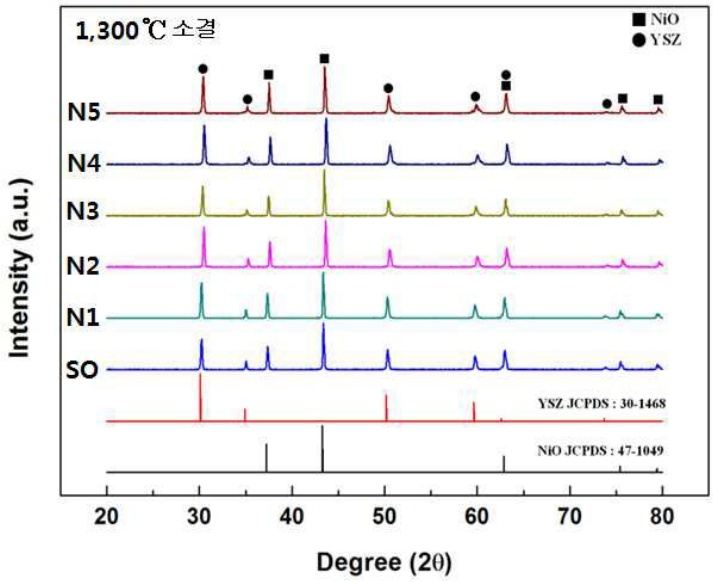
도면2



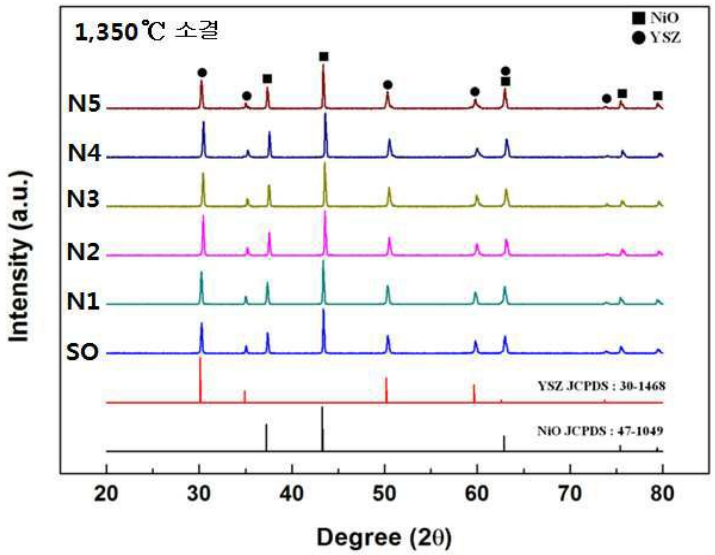
도면3


NiO 65 중량부+YSZ 35 중량부
혼합분말
KD-1, PVB, 카본 블랙,
및 Nb_2O_5
믹싱(플라네터리 밀링)
(350rpm, 1h)
건조
(60 ℃, 24h)
체질 (Sieving, 100μm)
가압 성형 (62 MPa)
소결
(1300, 1350, and 1400 ℃ / 3h)
환원 (94%Ar+6%H_2)
(1000 ℃ / 3h)
특성 분석

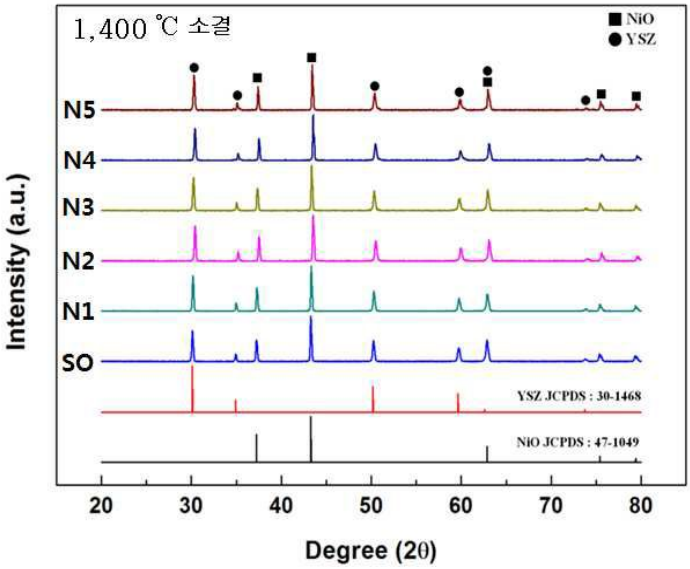
도면4


1,300℃ 소결
NiO
YSZ
N5
N4
N3
N2
N1
SO
YSZ JCPDS : 30-1468
NiO JCPDS : 47-1049
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
70
80
Degree (2θ)

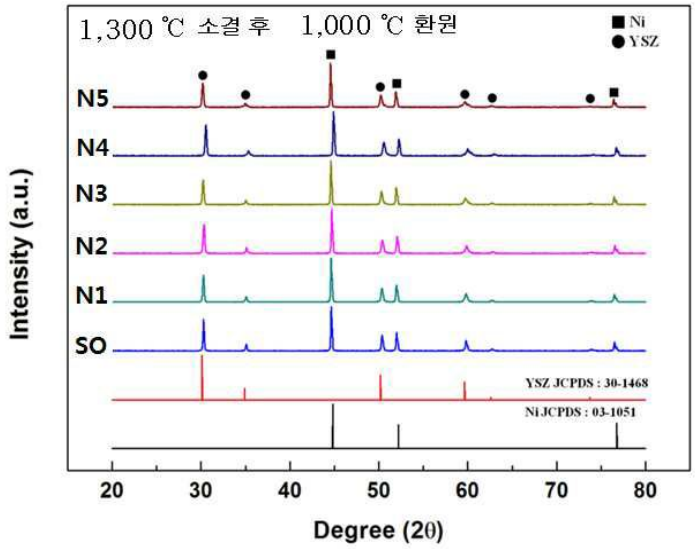
도면5


1,350℃ 소결
NiO
YSZ
N5
N4
N3
N2
N1
SO
YSZ JCPDS : 30-1468
NiO JCPDS : 47-1049
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
70
80
Degree (2θ)

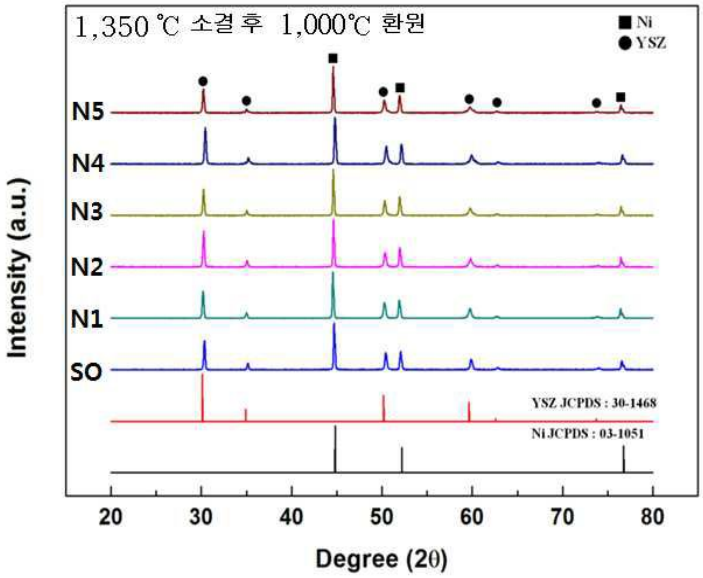
도면6


1,400 ℃ 소결
NiO
YSZ
N5
N4
N3
N2
N1
SO
YSZ JCPDS : 30-1468
NiO JCPDS : 47-1049
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
70
80
Degree (2θ)

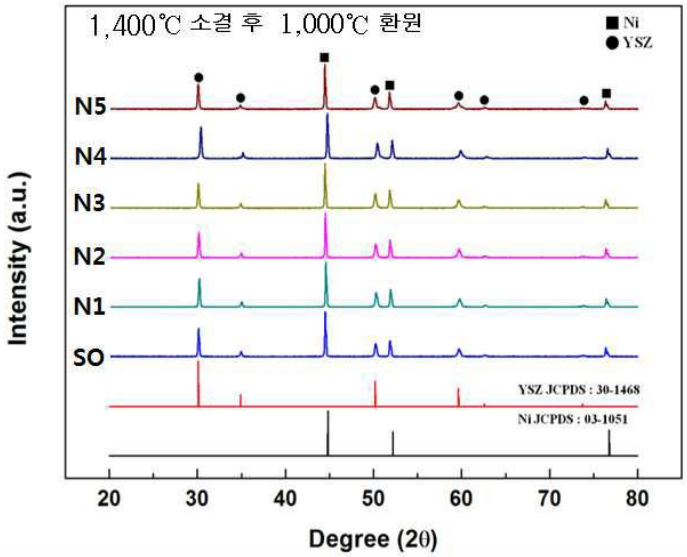
도면7


1,300 ℃ 소결 후 1,000 ℃ 환원
Ni
YSZ
N5
N4
N3
N2
N1
SO
YSZ JCPDS : 30-1468
Ni JCPDS : 03-1051
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
70
80
Degree (2θ)

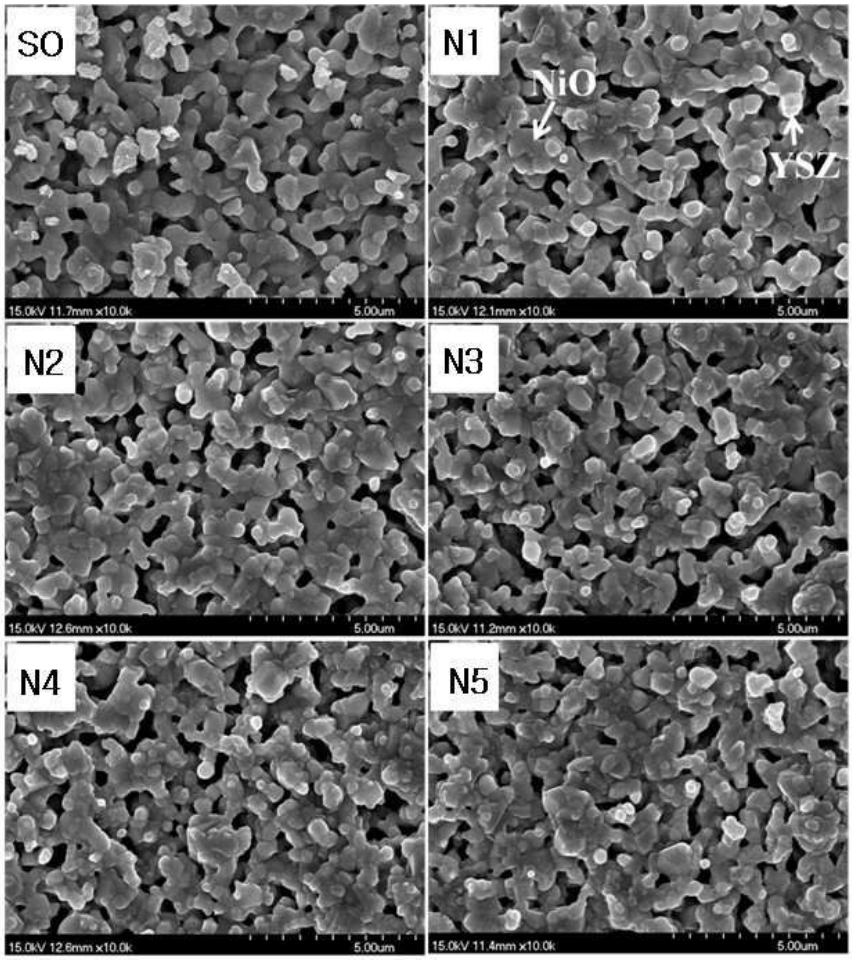
도면8


1,350℃ 소결 후 1,000℃ 환원
Ni
YSZ
N5
N4
N3
N2
N1
SO
YSZ JCPDS : 30-1468
Ni JCPDS : 03-1051
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
70
80
Degree (2θ)

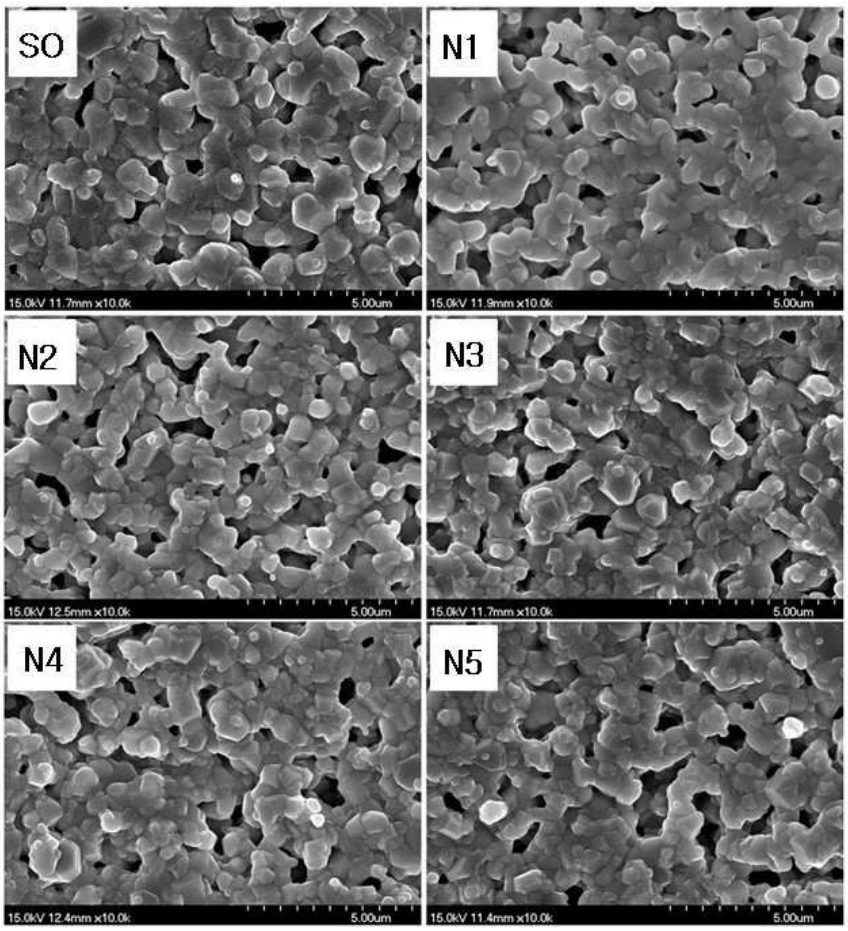
도면9


1,400℃ 소결 후 1,000℃ 환원
Ni
YSZ
N5
N4
N3
N2
N1
SO
YSZ JCPDS : 30-1468
Ni JCPDS : 03-1051
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
70
80
Degree (2θ)

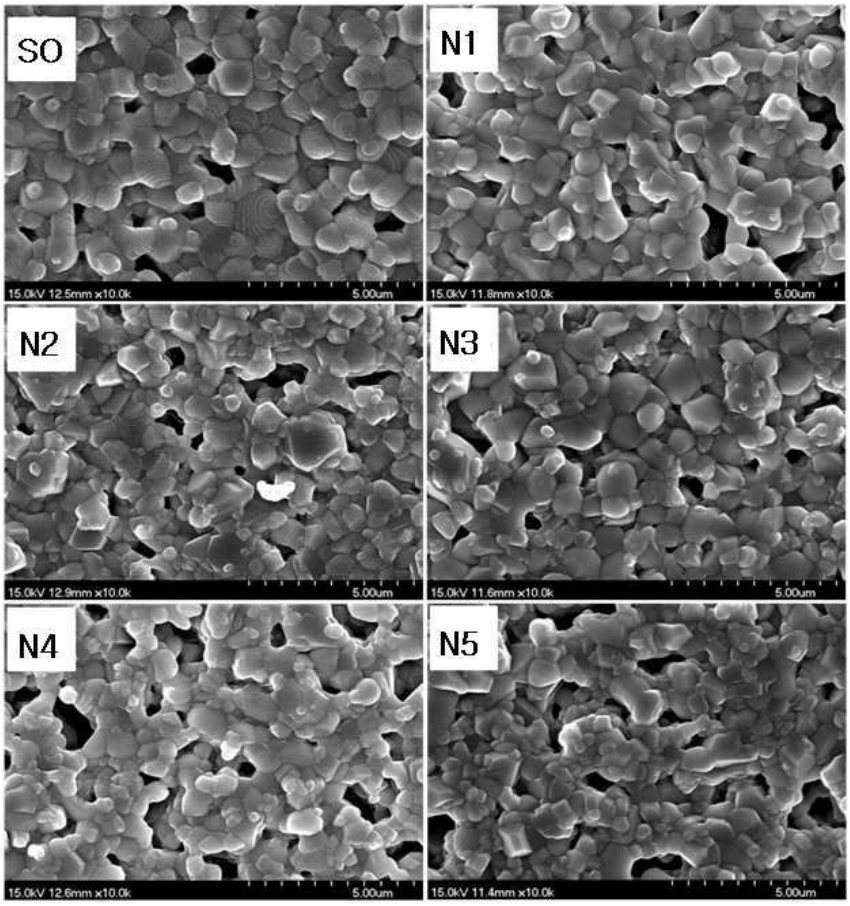
도면10


SO
N1
NiO
YSZ
N2
N3
N4
N5
15.0kV 11.7mm x10.0k 5.00um
15.0kV 12.1mm x10.0k 5.00um
15.0kV 12.6mm x10.0k 5.00um
15.0kV 11.2mm x10.0k 5.00um
15.0kV 12.6mm x10.0k 5.00um
15.0kV 11.4mm x10.0k 5.00um

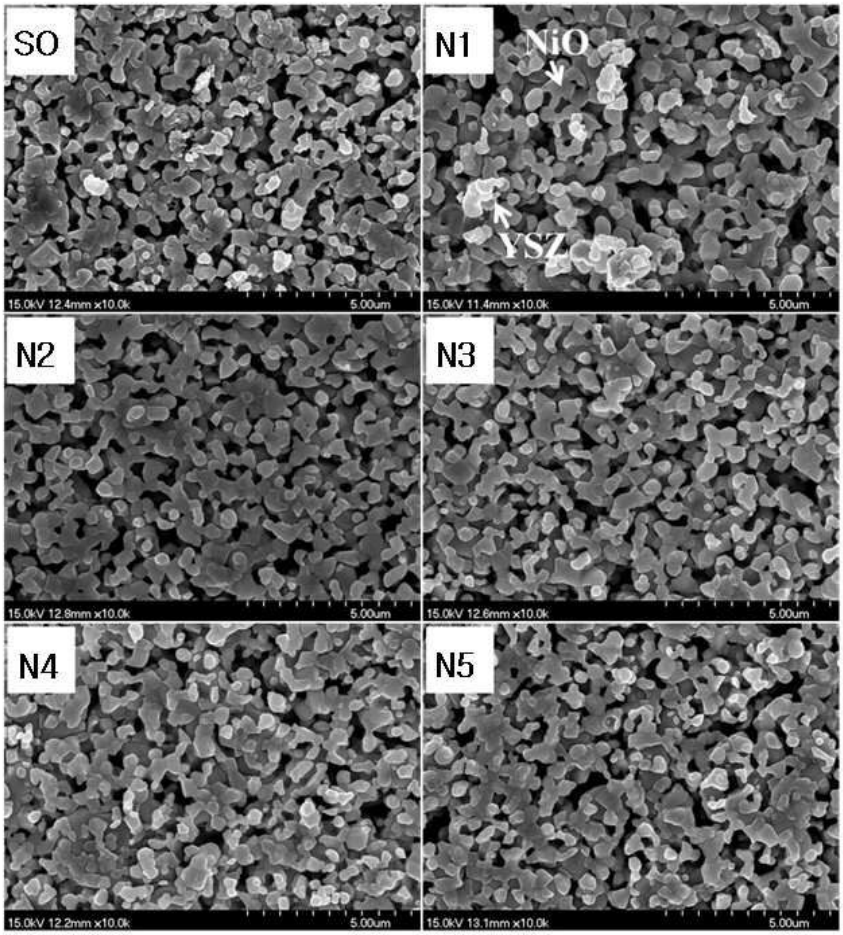
도면11


SO
15.0kV 11.7mm x10.0k 5.00um
N1
15.0kV 11.9mm x10.0k 5.00um
N2
15.0kV 12.5mm x10.0k 5.00um
N3
15.0kV 11.7mm x10.0k 5.00um
N4
15.0kV 12.4mm x10.0k 5.00um
N5
15.0kV 11.4mm x10.0k 5.00um

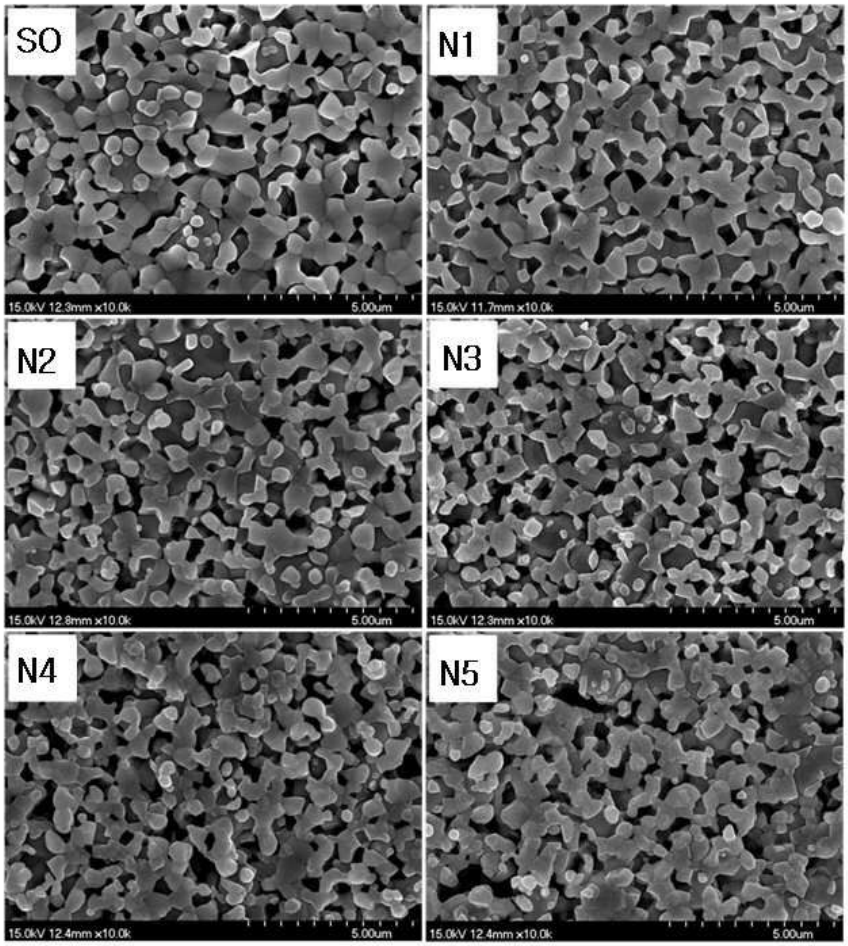
도면12


SO
15.0kV 12.5mm x10.0k 5.00um
N1
15.0kV 11.8mm x10.0k 5.00um
N2
15.0kV 12.9mm x10.0k 5.00um
N3
15.0kV 11.6mm x10.0k 5.00um
N4
15.0kV 12.6mm x10.0k 5.00um
N5
15.0kV 11.4mm x10.0k 5.00um

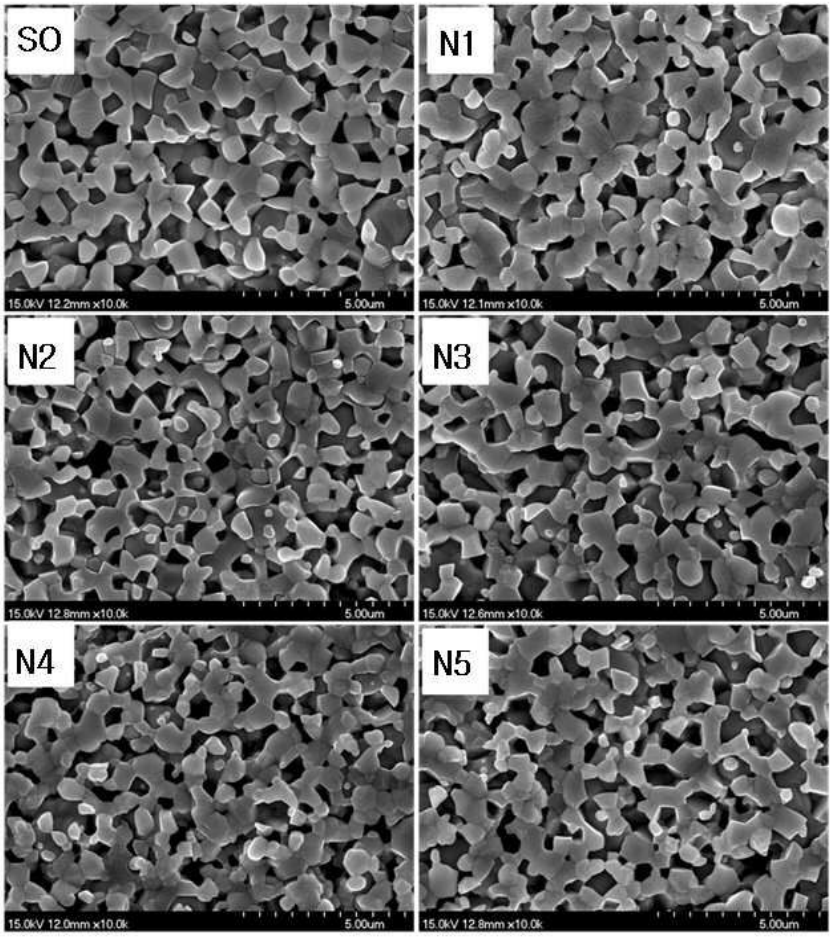
도면13


SO
N1
NiO
YSZ
N2
N3
N4
N5
15.0kV 12.4mm x10.0k 5.00um
15.0kV 11.4mm x10.0k 5.00um
15.0kV 12.8mm x10.0k 5.00um
15.0kV 12.6mm x10.0k 5.00um
15.0kV 12.2mm x10.0k 5.00um
15.0kV 13.1mm x10.0k 5.00um

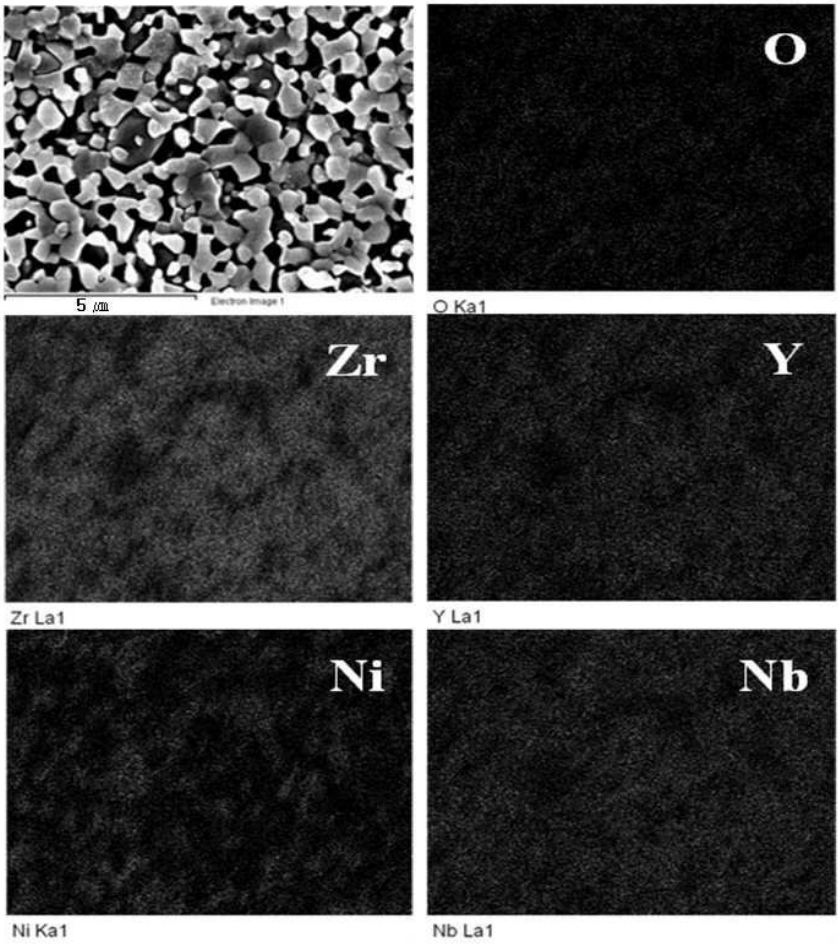
도면14


SO
15.0kV 12.3mm x10.0k
5.00um
N1
15.0kV 11.7mm x10.0k
5.00um
N2
15.0kV 12.8mm x10.0k
5.00um
N3
15.0kV 12.3mm x10.0k
5.00um
N4
15.0kV 12.4mm x10.0k
5.00um
N5
15.0kV 12.4mm x10.0k
5.00um

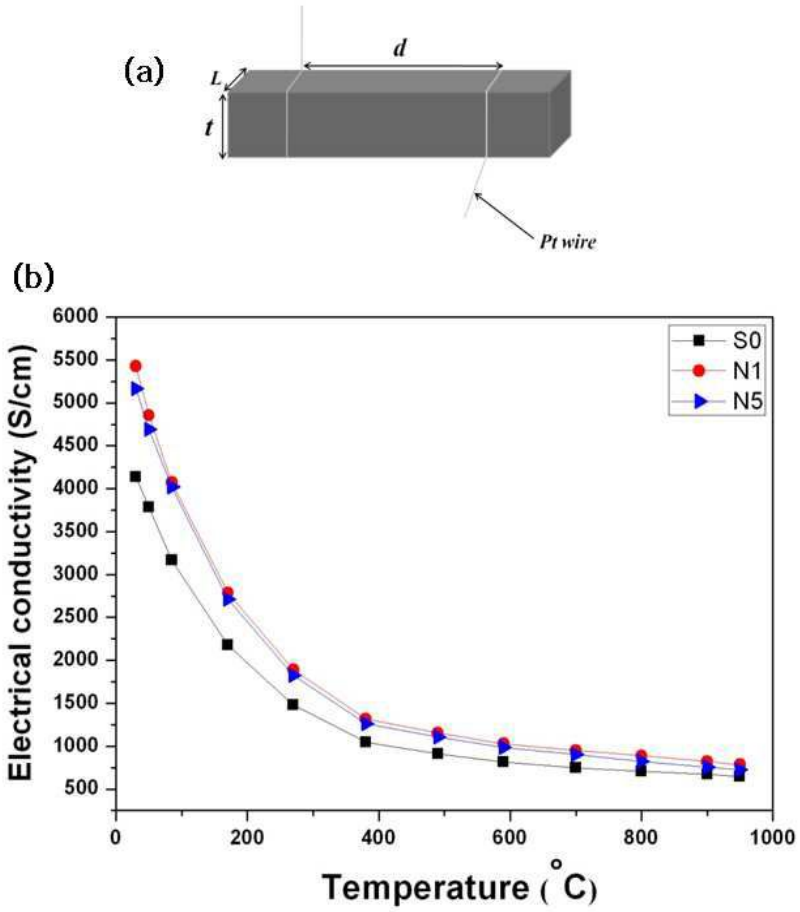
도면15


SO
15.0kV 12.2mm x10.0k
5.00um
N1
15.0kV 12.1mm x10.0k
5.00um
N2
15.0kV 12.8mm x10.0k
5.00um
N3
15.0kV 12.6mm x10.0k
5.00um
N4
15.0kV 12.0mm x10.0k
5.00um
N5
15.0kV 12.8mm x10.0k
5.00um

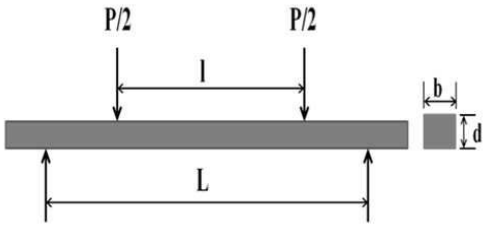
도면16



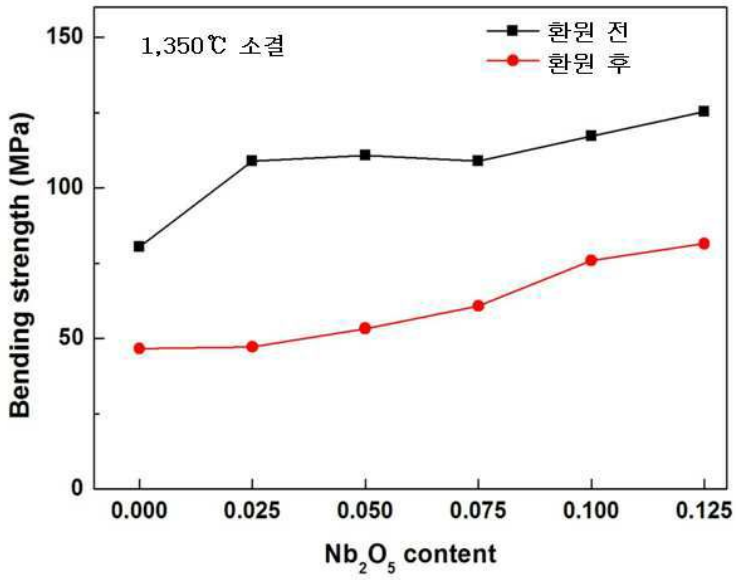
도면17


(a)
d
L
t
Pt wire
(b)
Electrical conductivity (S/cm)
Temperature (°C)
S0
N1
N5
6000
5500
5000
4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
200
400
600
800
1000

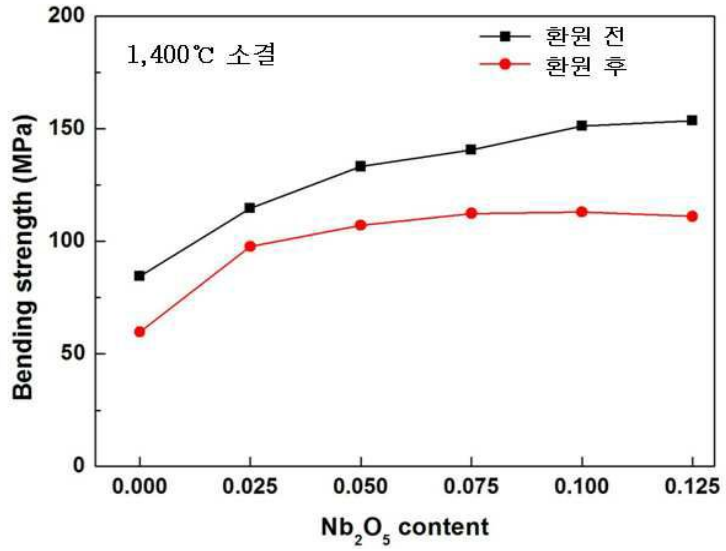
도면18


P/2
P/2
l
b
d
L

도면19


1,350℃ 소결
환원 전
환원 후
Bending strength (MPa)
150
100
50
0
0.000
0.025
0.050
0.075
0.100
0.125
Nb2O5 content

도면20


1,400℃ 소결
환원 전
환원 후
Bending strength (MPa)
200
150
100
50
0
0.000
0.025
0.050
0.075
0.100
0.125
Nb2O5 content