(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 11 월 27 일 (27.11.2014)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2014/189174 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 8/02 (2006.01) *H01M 4/86* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2013/007653

(22) 국제출원일: 2013 년 8 월 27 일 (27.08.2013)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2013-0056529 2013 년 5 월 20 일 (20.05.2013) KR

(71) 출원인: **한국에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH)** [KR/KR]; 305-343 대전시 유성구 장동 71-2, Daejeon (KR).

(72) 발명자: **임탁형 (LIM, Tak-hyoung)**; 305-755 대전시 유성구 어은동 한빛아파트 105 동 901 호, Daejeon (KR). **송락현 (SONG, Rak-hyun)**; 135-280 서울시 강남구 대치동 쌍용아파트 6 동 803 호, Seoul (KR). **박석주 (PARK, Seok-joo)**; 302-150 대전시 서구 만년동 상록수아파트 102 동 304 호, Daejeon (KR). **이승복 (LEE, Seung-bok)**; 302-120 대전시 서구 둔산동 목련아파트 101 동 502 호, Daejeon (KR). **이종원 (LEE, Jong-won)**; 305-755 대전시 유성구 어은동 한빛아파트 129 동 406 호, Daejeon (KR). **윤의진 (YUN, Ui-jin)**; 301-757 대전시 중구 유천 2 동 현대아파트 114 동 1206 호, Daejeon (KR).

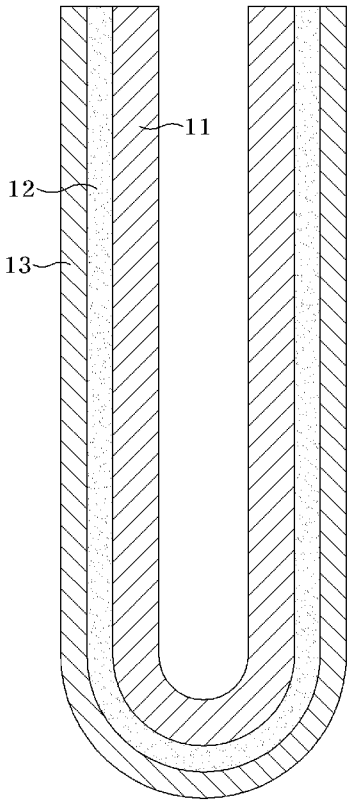
(74) 대리인: **노경규 (NOH, Kyong-kyu)**; 137-070 서울시 서초구 서초 3 동 1503-9 매강빌딩 4 층 (에이치앤에이치국제특허법률사무소), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: DIRECT CARBON FUEL CELL USING CYLINDRICAL FUEL ELECTRODE SUPPORT AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) **발명의 명칭** : 원통형 연료극 지지체를 사용한 직접탄소 연료전지 및 이의 제조방법



(57) **Abstract**: A method of preparing a unit cell of a direct carbon fuel cell using a cylindrical fuel electrode support according to an embodiment of the technical concept of the present invention comprises the steps of: preparing nickel oxide (NiO) and yttria-stabilized zirconia (Y_2O_3 stabilized ZrO_2) as main ingredients, quantifying carbon black as a pore-forming agent for preparing a porous support, mixing, drying and sieving a high-purity zirconia ball and a solvent to form powder, and kneading the powder to prepare a paste; after the paste is ripened at a low temperature, forming a cylindrical fuel electrode support, of which one end is opened and the other end is closed by pre-extruding and extrusion molding, and which uses carbon and molten carbonate as raw material; performing a rolling dry and pre-sintering to the fuel electrode support; after performing the pre-sintering, forming a fuel electrode through a dip coating method and a vacuum slurry coating method using NiO/YSZ particle slurry; forming an electrolyte layer using electrolyte slurry on the outer surface of the fuel electrode through a dip coating method and a vacuum slurry coating method; and forming an air electrode coated with a composite electrode in which an LSM-YSZ layer, an LSM layer and an LSCF layer are sequentially formed on the outer surface of the electrolyte layer through a dip coating method and a vacuum slurry coating method.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2014/189174 A1

(84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명의 기술적 사상의 일 실시예에 따른 원통형 연료극 지지체를 사용한 직접탄소 연료전지의 단위전지 제조방법은, 주원료로 산화니켈(NiO) 및 이트리아 안정화 지르코니아(Y_2O_3 stabilized ZrO_2)를 준비하고, 다공성 지지체를 제조하기 위한 기공형성제로 카본블랙을 각각 정량하여 고순도 지르코니아 볼과 용매를 혼합, 건조, 채질(Sieving)하여 분말을 형성하며, 상기 분말을 혼련(Knead)하여 페이스트를 제조하는 단계; 상기 페이스트를 저온에서 숙성시킨 후, 가압출 및 압출성형을 통해 일측이 개방되고 타측이 폐쇄되도록 구성하여, 탄소 및 용융탄산염을 원료로 사용하는 원통형 연료극 지지체를 형성하는 단계; 상기 원료극 지지체를 롤링(Rolling) 건조 및 가소결을 수행하는 단계; 상기 가소결을 수행한 후 NiO/YSZ 입자 슬러리를 이용하여 담금 코팅법과 진공 슬러리 코팅법(Vacuum slurry coating method)을 통해 연료극을 형성하는 단계; 상기 연료극 외측면에 전해질 슬러리(slurry)로 담금 코팅법과 진공 슬러리 코팅법을 통해 전해질층을 형성하는 단계; 및 상기 전해질층 외측면에 담금 코팅법과 진공 슬러리 코팅법을 통해 LSM-YSZ 층, LSM 층 및 LSCF 층이 순차적으로 형성된 복합 전극으로 코팅된 공기극을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 원통형 연료극 지지체를 사용한 직접탄소 연료전지 및 이의 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 직접탄소 연료전지 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전기화학반응을 통하여 탄소연료가 갖는 화학에너지로부터 고효율로 전기를 직접 생산할 수 있고, 전극의 대면적화를 이루어 DCFC의 높은 출력과 스택을 제작할 수 있는 원통형 연료극 지지체를 사용한 직접탄소 연료전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 기존 선진국들이 탄소배출량을 줄이기 위해 노력하는 동안 중국, 인도와 같은 신흥국가들의 에너지 요구량은 OECD 국가들을 넘어설 것으로 예상되고 있다. 한편, 석탄은 광범위한 양이 전 세계적으로 매장되어 있으며 앞으로 미국, 중국 등과 같은 세계 에너지 시장에서 중요한 에너지원이 될 것이다. 전 세계 이산화탄소 배출량은 지속적으로 증가하고 있으며 효율적인 탄소전환법의 개발이 필요한 실정이다.

[4] 최근 이산화탄소가 분리된 청정석탄을 얻어내는 기술과 석탄을 직접연료로 이용하는 기술적 접근이 시도되고 있다. 이산화탄소 분리기술은 일반적으로 매장지역에 따른 지역 토질이 서로 달라서 보편적으로 적용하기 어려운 단점이 있으며 효율성 측면과 비용적 문제가 따르기 때문에 실용화에 많은 어려움이 따르는 실정이다.

[5] 직접탄소 연료전지(Direct Carbon Fuel Cell; DCFC)는 석탄 시스템으로 기가와트 급의 대규모 발전과 폐열을 이용할 수 있는 장점들이 있어 분산발전의 개념에 있어 매우 중요한 기술로 떠오르고 있다.

[6] 직접탄소 연료전지는 수소기체를 연료 기체로 사용하지 않고, 경제적이며 방대한 매장량을 가진 탄소 및 석탄을 직접 연료로 사용하고, 환원 기체로는 다른 연료전지와 마찬가지로 공기를 사용하여 작동되는 신개념의 연료전지이다.

[7] 직접탄소 연료전지를 이용한 발전 시스템은 기존의 화력발전에 비해 높은 에너지변환효율을 가지며, 이론상으로 80% 이상의 높은 효율을 갖는데, 이는 현존하는 연료전지 중 수치상으로 가장 높다. 또한, 세계적으로 풍부한 매장량을 갖는 석탄을 이용하므로 경제적이며, 연소할 때 생기는 SOx, NOx, PM 등과 같은 환경오염물질의 방출을 근본적으로 저감시킬 수 있다는 장점이 있을 뿐만 아니라, 탄소를 직접 이용한 화학반응에 의한 전력생산이기 때문에 소음 및 공해가 없다는 장점이 있으며, 기존 화력발전 대비 CO_2의 방출량을 90% 이상

저감시킬 수 있다.

[8] 직접탄소 연료전지는 도 1에 도시된 바와 같이 공기극(cathode)에서는 산소의 환원 반응이 진행되고 이때 생성된 산소 이온은 전해질을 통해 연료극(anode)으로 이동하며, 연료극(anode)에서는 산소이온과 탄소가 반응하여 이산화탄소와 전자가 생기고, 전류집전체에 따라 전자가 이동함으로써 전력을 생산할 수 있다.

[9] 직접탄소 연료전지에 있어서 최대 에너지 밀도를 얻기 위한 가장 이상적인 연료극 반응은 탄소가 직접 전기화학적으로 산화되어 이산화탄소로 되는 것이나, 실제 연료극에서의 반응은 매우 복잡하고 부분적 산화로 인하여 탄소가 일산화탄소로 되는 반응도 일어날 수 있는 문제점이 있으므로, 연료극에서 탄소와 산소의 반응을 효율화하는 것은 직접탄소 연료전지의 에너지 밀도 향상을 위한 가장 중요한 요소 중의 하나이다.

[10]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[11] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 전극의 대면적화를 이루어 높은 출력과 스택을 제작할 수 있는 직접탄소 연료전지 및 이의 제조방법을 제공하는데 있다.

[12] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 원통형 연료극 지지체를 이용하여 구성된 단위전지를 사용하여 탄소를 이용하여 높은 에너지 밀도를 발생시킬 수 있는 직접탄소 연료전지 및 이의 제조방법을 제공하는데 있다.

[13] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 기술이 확보된 기존의 고체 산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell; SOFC) 원통형 연료극 지지체를 변형하여 제조된 직접탄소 연료전지 및 이의 제조방법을 제공하는데 있다.

[14] 본 발명이 해결하고자 하는 다양한 과제들은 이상에서 언급한 과제들에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

[15] 본 발명의 기술적 사상의 일 실시예에 따른 원통형 연료극 지지체를 사용한 직접탄소 연료전지의 단위전지 제조방법은, 주원료로 산화니켈(NiO) 및 이트리아 안정화 지르코니아(Y_2O_3 stabilized ZrO_2)를 준비하고, 다공성 지지체를 제조하기 위한 기공형성제로 카본블랙을 각각 정량하여 고순도 지르코니아 볼과 용매를 혼합, 건조, 채질(Sieving)하여 분말을 형성하며, 상기 분말을 혼련(Knead)하여 페이스트를 제조하는 단계; 상기 페이스트를 저온에서 숙성시킨 후, 가압출 및 압출성형을 통해 일측이 개방되고 타측이 폐쇄되도록 구성하여, 탄소 및 용융탄산염을 원료로 사용하는 원통형 연료극 지지체를 형성하는 단계; 상기 원료극 지지체를 롤링(Rolling) 건조 및 가소결을 수행하는 단계; 상기 가소결을 수행한 후 NiO/YSZ 입자 슬러리를 이용하여 담금 코팅법과

진공 슬러리 코팅법(Vacuum slurry coating method)을 통해 연료극을 형성하는 단계; 상기 연료극 외측면에 전해질 슬러리(slurry)로 담금 코팅법과 진공 슬러리 코팅법을 통해 전해질층을 형성하는 단계; 및 상기 전해질층 외측면에 담금 코팅법과 진공 슬러리 코팅법을 통해 LSM-YSZ층, LSM층 및 LSCF층이 순차적으로 형성된 복합 전극으로 코팅된 공기극을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[16] 상기 공기극을 형성하는 단계는, LSM-YSZ층, LSM층 및 LSCF층이 순차적으로 형성된 복합 전극으로 코팅된 공기극을 형성한 후에 상기 원통형 연료극 지지체를 환원시켜주는 단계를 더 포함할 수 있다.

[17] 상기 원통형 연료극 지지체를 환원시켜주는 단계는, 공기극을 열처리 후 일정 온도에서 환원시켜주는 단계일 수 있다.

[18] 상기 공기극을 열처리 후 일정 온도에서 환원시켜주는 단계는, 상기 공기극을 열처리 후 수소 분위기에서 환원시켜주는 단계일 수 있다.

[19] 상기 공기극을 열처리 후 일정 온도에서 환원시켜주는 단계는, 상기 공기극을 열처리 후 600~800℃에서 7~9 시간 동안 환원시켜주는 단계일 수 있다.

[20] 상기 연료는, 카본블랙 및 용융탄산염이 1:1의 무게비로 혼합될 수 있다.

[21] 상기 공기극을 열처리 후 일정 온도에서 환원시켜주는 단계 후 Ni-wire와 Ni-felt를 사용하여 연료극을 집전하고, Ag-mesh와 Ag-wire를 사용하여 공기극을 집전하는 것일 수 있다.

[22] 상기 제조방법에 의해 제조된 직접탄소 연료전지의 단위전지 및 연료전지일 수 있다.

[23]

[24] 또한, 본 발명의 기술적 사상의 일 실시예에 따른 원통형 연료극 지지체를 사용한 직접탄소 연료전지의 단위전지는, 일측이 개방되고, 타측이 폐쇄되며, 카본블랙 및 용융탄산염을 원료로 사용하는 원통형 연료극 지지체; 상기 연료극 지지체의 외측면에 형성된 연료극; 상기 연료극의 외측면에 형성된 전해질층; 및 상기 전해질층의 외측면에 형성된 공기극을 포함하되, 상기 연료극, 전해질층 및 공기극은 담금 코팅법과 진공 슬러리 코팅법을 통해 코팅되어 전극을 형성할 수 있다.

[25] 상기 연료극은 Ni-wire와 Ni-felt를 사용하여 집전하고, 상기 공기극은 Ag-mesh와 Ag-wire를 사용하여 집전할 수 있다.

[26] 기타 실시 예들의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.

[27]

발명의 효과

[28] 본 발명의 기술적 사상의 실시예들에 의한 원통형 연료극 지지체를 사용한 직접탄소 연료전지 및 이의 제조방법에 따르면, 전극의 대면적화를 이루어 높은 출력과 스택을 제작할 수 있다.

[29] 또한, 본 발명의 기술적 사상의 실시예들에 의한 원통형 연료극 지지체를 사용한 직접탄소 연료전지 및 이의 제조방법에 따르면, 원통형 연료극 지지체를 이용하여 구성된 단위전지를 사용하여 탄소를 이용하여 높은 에너지 밀도를 발생시킬 수 있다.

[30] 본 발명의 기술적 사상의 실시예들에 의한 원통형 연료극 지지체를 사용한 직접탄소 연료전지 및 이의 제조방법에 따르면, 일단면은 폐쇄되고 타단면은 개방된 구조의 원통형 연료극 지지체 상에 전극을 형성한 단위전지를 사용하여 직접탄소를 이용한 전기화학적 반응을 유도하여 DCFC 단위전지의 성능 최적화를 도모할 수 있다.

[31] 본 발명의 기술적 사상의 다양한 실시예들은, 구체적으로 언급되지 않은 다양한 효과를 제공할 수 있다는 것이 충분히 이해될 수 있을 것이다.

[32]

도면의 간단한 설명

[33] 도 1은 본 발명의 기술적 사상의 일 실시예에서 연료전지의 구동원리를 개략적으로 나타낸 도면이다.

[34] 도 2는 본 발명의 기술적 사상의 일 실시예에서 DCFC 연료극 지지체를 제작하는 공정을 나타낸 순서도이다.

[35] 도 3은 본 발명의 기술적 사상의 일 실시예에서 DCFC에 사용되는 단위전지의 측단면도이다.

[36] 도 4는 본 발명의 기술적 사상의 일 실시예에서 가소결을 위한 승온 단계를 나타내는 도면이다.

[37] 도 5는 본 발명의 기술적 사상의 일 실시예에서 DCFC 단위전지(좌측)와 Ag와 Ni을 사용하여 집전된 것(우측)을 보여주는 도면이다.

[38] 도 6은 본 발명의 기술적 사상의 일 실시예에서 DCFC 단위전지 성능 평가 장치를 나타내는 모식도이다.

[39] 도 7은 본 발명의 기술적 사상의 일 실시예에서 DCFC 단위전지 성능 평가 장치의 형상을 나타내는 도면이다.

[40] 도 8은 본 발명의 기술적 사상의 일 실시예에서 단위전지 측정용 퍼니스에 장착된 DCFC 단위전지를 보여주는 도면이다.

[41] 도 9는 본 발명의 기술적 사상의 일 실시예에서 전극 면적이 30cm^2인 DCFC 단위전지의 성능 곡선이다.

[42] 도 10은 본 발명의 기술적 사상의 일 실시예에서 전극 면적이 30cm^2인 DCFC 단위전지의 성능 측정 후 파손된 DCFC 단위전지 셀을 보여주기 위한 도면이다.

[43] 도 11은 본 발명의 기술적 사상의 일 실시예에서 SOFC 연료극 지지체를 사용한 전극 면적이 30cm^2인 DCFC 단위전지 성능 곡선이다.

[44] 도 12는 본 발명의 기술적 사상의 일 실시예에서 성능 테스트 후 DCFC 단위전지 셀을 보여주는 도면이다.

[45] 도 13은 본 발명의 기술적 사상의 일 실시예에서 Fe 촉매가 첨가된 탄소를 연료로 사용한 전극 면적이 30cm^{2}인 DCFC 단위전지 성능 곡선이다.

[46] 도 14는 본 발명의 기술적 사상의 일 실시예에서 Fe 촉매가 첨가된 탄소를 연료로 사용한 전극 면적이 30cm^{2}인 DCFC 단위전지 성능 곡선이다.

[47] 도 15는 본 발명의 기술적 사상의 일 실시예에서 직경이 25mm인 대형셀(좌측)과 집전된 대형셀(우측)을 보여주기 위한 도면이다.

[48] 도 16은 본 발명의 기술적 사상의 일 실시예에서 성능 측정 후 파손된 대형셀을 보여주기 위한 도면이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[49] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예를 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 도면들에 있어서, 층 및 영역들의 두께는 명확성을 기하기 위하여 과장된 것이다.

[50] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[51] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미가 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미가 있는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[52] 명세서 전문에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다. 따라서, 동일한 참조 부호 또는 유사한 참조 부호들은 해당 도면에서 언급 또는 설명되지 않았더라도, 다른 도면을 참조하여 설명될 수 있다. 또한, 참조 부호가 표시되지 않았더라도, 다른 도면들을 참조하여 설명될 수 있다.

[53]

[54] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 기술적 사상에 따른 원통형 연료극 지지체를 사용한 직접탄소 연료전지 및 이의 제조방법에 대하여 더욱 자세히 설명하지만 이들 실시예로 본 발명의 기술적 범위가 제한되는 것은 아니다.

[55]

[56] 도 1은 본 발명의 기술적 사상의 일 실시예에서 연료전지의 구동원리를 개략적으로 나타낸 도면이고, 도 2는 본 발명의 기술적 사상의 일 실시예에서 DCFC 연료극 지지체를 제작하는 공정을 나타낸 순서도이며, 도 3은 본 발명의 기술적 사상의 일 실시예에서 DCFC에 사용되는 단위전지의 측단면도이며, 도 4는 본 발명의 기술적 사상의 일 실시예에서 가소결을 위한 승온 단계를 나타내는 도면이고, 도 5는 본 발명의 기술적 사상의 일 실시예에서 DCFC 단위전지(좌측)와 Ag와 Ni을 사용하여 집전된 것(우측)을 보여주는 도면이며, 도 6은 본 발명의 기술적 사상의 일 실시예에서 DCFC 단위전지 성능 평가 장치를 나타내는 모식도이고, 도 7은 본 발명의 기술적 사상의 일 실시예에서 DCFC 단위전지 성능 평가 장치의 형상을 나타내는 도면이다.

[57]

[58] 도 3을 참조하면, 본 발명의 기술적 사상의 일 실시예에 따른 직접탄소 연료전지에 사용되는 단위전지는, 일측이 개방되고, 타측이 폐쇄되며, 카본블랙 및 용융탄산염을 원료로 사용하는 원통형 연료극 지지체(11); 상기 연료극 지지체의 외측면에 형성된 연료극; 상기 연료극의 외측면에 형성된 전해질층(12); 및 상기 전해질층의 외측면에 형성된 공기극(13)을 포함할 수 있다.

[59]

[60] 상기 원통형 연료극 지지체(11)는 니켈(NiO)/이트리아 안정화 지르코니아(Y_2O_3 stabilized ZrO_2) 서멧(cermet), 다공성 지지체를 제조하기 위한 기공형성제(pore former)로 카본블랙(carbon black)을 각각 정량하여 고순도 지르코니아 볼과 용매인 에탄올에 혼합 건조하고, 유기바인더, 증류수, 가소제 및 윤활제 등을 혼련(Knead)하여 제조된 페이스트를 압출, 건조 및 가소결 등의 과정을 거쳐 제조될 수 있다.

[61] 본 발명의 기술적 사상에 따른 직접탄소 연료전지에서 원통형 연료극 지지체는 단위전지의 프레임을 형성하면서 반응면적 확대로 사용되는 탄소(고체)의 유로로서의 역할을 한다. 따라서, 본 발명의 직접탄소 연료전지에서 상기 연료극 지지체는 고체(탄소)인 연료의 침투를 용이하게 하기 위하여 연료극 지지체의 기공도가 극대화되어야 하며, 또한, 연료의 유출을 방지하기 위하여 일측은 개방되고, 타측은 폐쇄된 구조로 구성된다. 상기한 구성에 의해, 니켈/이트리아 안정화 지르코니아 서멧을 포함한 페이스트를 사용하여 높은 기공률을 나타내는 다공성 구조로 제조됨으로써 공기극과 전해질층을 통과한 산소 이온이 전달되어 원통형 연료극 지지체의 내면으로 이동할 수 있다.

[62]

[63] 상기 연료극 지지체(11)의 외측면에는 연료극이 위치할 수 있다. 상기 연료극은 가소결 과정을 마친 후, 가소결된 연료극 지지체보다 더 치밀한 NiO/YSZ 입자 형상을 가지고 있는 슬러리로 형성되고, 담금 코팅법과 진공 슬러리 코팅법을

통해 형성될 수 있다.

[64]

[65] 상기 원통형 연료극 지지체 및 연료극의 외측면에는 전해질층(12)이 위치한다.

[66] 상기 전해질층(12)은 이트리아 안정화 지르코니아, 분산제, 용매, 바인더 등을 첨가한 후 습식 볼 밀링법을 통해 제조되고, 담금 코팅법과 진공 슬러리 코팅법을 통해 형성될 수 있다.

[67]

[68] 상기 전해질층(12)의 외측면에는 공기극(13)이 형성된다. 상기 공기극(13)은 LSM-YSZ층, LSM층 및 LSCF층이 순차적으로 형성된 다층 구조로 형성되고, 담금 코팅법과 진공 슬러리 코팅법을 통해 형성될 수 있다.

[69]

[70] 본 발명의 기술적 사상의 일 실시예에 있어서, 상기 직접탄소 연료전지에 사용되는 연료로는 석탄(초청정 석탄 포함), 코크, 타르 및 바이오매스로 이루어지는 군에서 선택된 탄소가 사용될 수 있으며, 바람직하게는 카본블랙(Carbon black)으로 구성되는 탄소재와 용융탄산염이 함께 사용될 수 있다. 상기 탄소와 용융탄산염을 함께 사용하면 작동온도에서 고체상태의 유동성이 없는 탄소재와 반응면적에서 용융상태인 용융탄산염과 혼합됨으로 인해 전류 집전체와의 반응면적을 증가시키며, 이때, 질소나 아르곤(Ar)과 같은 유입가스를 통해 버블링(Bubbling)을 통해 용융상태인 용융탄산염에 유동성을 준다. 이에 전류집전체와의 면적이 극대화되며, 성능을 높일 수 있는 공정 조건이 만들어진다.

[71] 상기 용융탄산염(Molten Carbonate)으로는 포타슘 카보네이트(Potassium carbonate)(K_2CO_3), 리튬 카보네이트(Lithum carbonate)(Li_2CO_3) 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 용융탄산염은 작동 온도에서 용융되어 액상으로 존재하기 때문에, 카본의 유동성을 증진시켜 줄 뿐만 아니라, 2차 전해질로서 탄소의 반응을 도울 수 있다.

[72]

[73] 이하, 본 발명의 기술적 사상의 일 실시예에 따른 직접탄소 연료전지의 제조방법을 구체적으로 설명한다.

[74] 먼저, 원통형 연료극 지지체를 제조한다.

[75] 상기 원통형 연료극 지지체(11)를 제조하기 위한 주원료로서 산화니켈(NiO) 및 8 mol% 이트리아 안정화 지르코니아(8 mol% Y_2O_3 stabilized ZrO_2)를 사용하며, 다공성 지지체를 제조하기 위한 기공형성제로 카본블랙을 각각 정량하여 고순도 지르코니아 볼과 용매인 에탄올을 혼합하여 습식 볼 밀(Wet Ball mill method)법을 이용하여 혼합할 수 있다. 다음, 첨가된 유기 용매를 제거하기 위해 120℃에서 건조한 후 100㎛의 체를 이용하여 체질(Sieving)할 수 있다.

[76] 상기 산화니켈, 이트리아 안정화 지르코니아 및 기공형성제의 혼합물은 볼 밀링에 의해 균일화하기 위하여 에탄올을 용매로 사용하는데, 에탄올은 건조가

빠르기 때문에 볼 밀링 후 건조기에서 건조될 때 작업을 빨리 진행할 수 있게 된다. 볼 밀링은 고순도 지르코니아 볼을 이용함으로써, 상기 혼합물을 최대한 균일하게 할 수 있게 된다.

[77] 이어서, 체질(Sieving)이 완료된 분말을 유기바인더, 증류수, 가소제 및 윤활제 등을 첨가하여 혼련(Knead)하여 페이스트를 제조한다.

[78] 상기 유기바인더로는 종합바인더인 YB-131D을 사용할 수 있으며, 상기 유기바인더는 분말화된 혼합물을 결합시키는 역할을 함과 아울러 기공형성제와 함께 기공을 형성하는 역할을 한다.

[79] 상기 가소제(glycerol)로는 글리세롤 등을 사용할 수 있으며, 상기 가소제는 혼합물을 유연하게 만들어 페이스트의 점도를 조절할 수 있는 역할을 한다. 또한, 상기 윤활제로는 셀로솔(cellosol)을 사용할 수 있으며, 압출시, 페이스트의 원하는 성형을 얻어낼 수 있도록 돕는 역할을 한다.

[80] 상기 증류수는 사용량을 조절하여 페이스트의 점도를 적절히 조절할 수 있다. 페이스트의 점도가 적절하지 않을 경우 압출 및 소성 과정에서 원하는 성형을 얻을 수 없을 뿐만 아니라 원통형 연료극 지지체에 균열이 생길 수 있다.

[81] 다음, 상기한 바와 같이, 혼련을 통해 제조된 페이스트는 수분의 고른 분포를 위해 1~2일간 저온에서 숙성시킨다. 그리고, 가압출(Pre-extrusion) 및 압출성형(Extrusion)을 통해 원통형 연료극 지지체를 제작한다. 상기 압출은 2단 스크류를 통해 이루어지며, 성형체가 나오는 부분에 성형체의 일측면이 폐쇄되도록 구성한다.

[82] 그 다음, 상기 성형체를 건조 및 가소결한다.

[83] 상기 압출을 통해 제작된 성형체는 직진도 향상을 위해 롤링(Rolling) 건조를 실시할 수 있는데, 롤러 사이에 원통형 성형체를 10rpm 이하로, 24 시간 롤링해서 상온 건조한다. 또한, 가소결 공정을 진행하여 혼련 및 압출과정에서 첨가한 기공형성제, 유기바인더, 증류수, 가소제, 윤활제 및 경화제 등을 제거한다. 이때, 빠른 승온 때문에 유기바인더가 지지체의 형상파괴를 야기할 수 있기 때문에 도 4에 도시된 바와 같이, 350℃, 750℃, 1100℃로 총 3 단계의 승온 단계를 거쳐 가소결을 진행한다.

[84]

[85] 이어서, 전극을 코팅할 수 있다.

[86] 상기 가소결 공정을 마친 후, 상기 가소결된 지지체보다 치밀한 NiO/YSZ 입자 형상을 가지고 있는 슬러리를 통해 연료극을 담금 코팅법과 진공 슬러리 코팅법을 통해 코팅하였다. 상기와 같이 코팅된 연료극은 1000℃에서 열처리한다. 상기 연료극은 활성 부족현상을 해결하기 위한 비표면적을 증가시키는 방안으로 연료극의 대부분을 차지하는 연료극 지지체와 전해질층 사이에 입자크기가 미세한 기능성 층을 얇게 코팅함으로써 활성도를 향상시킬 수 있다.

[87] 다음, 전해질 슬러리(Slurry)를 제조하여 상기 원통형 연료극 지지체의

외측면에 담금 코팅법과 진공 슬러리 코팅법(Vacuum slurry coating method)을 이용하여 전해질층을 형성한다. 상기 전해질 슬러리는 8mol% Y_2O_3 -stabilized-ZrO_2 분말을 3wt.% 함량으로 분산제와 용매, 바인더 등을 첨가한 후, 20일간 습식 볼 밀링법을 통해 제조한다. 그 다음, 1400℃에서 5시간 동안 소결을 진행한다.

[88]

[89] 이어서, 상기와 같이 소결을 마친 전해질층 상에 담금 코팅법과 진공 슬러리 코팅법을 이용하여 공기극을 형성한다.

[90] 상기 공기극은 전해질층의 상면에 형성되며, 상기 공기극으로는 LSM-YSZ층, LSM층 및 LSCF층이 순차적으로 형성된 복합 전극으로 코팅한 공기극을 사용할 수 있다. 이와 같은 다층 구조 공기극을 통해 전극이 활성화되고 분극 저항이 줄어드는 이점이 있다.

[91] 본 발명에서 전해질층 및 공기극을 형성하기 위한 슬러리의 제조시 사용되는 바인더는 BM1, BM2, PVB 등을 사용할 수 있고, 균일제는 Triton X-100을 사용할 수 있으며, 분산제는 SN-분산제를 사용할 수 있고, 가소제는 디부틸 프탈레이트를 사용할 수 있으며, 그리고 용매는 톨루엔과 이소프로필 알코올의 혼합용매를 사용할 수 있다. 이후, 상기 복합 전극으로 코팅한 공기극을 상온에서 건조한 후, 1150℃에서 3시간 열처리하여 전극을 형성한다.

[92]

[93] 다음, 상기와 같이 전극 코팅을 마친 지지체를 650℃에서 8 시간 동안 수소 분위기에서 환원한다. 본 발명의 기술적 사상의 일 실시예에 따른 DCFC 단위전지의 경우 연료인 탄소를 채우고 운전을 하기 때문에 단위전지 측정 퍼니스에서의 환원이 불가능하다. 따라서, 상기 환원 과정은 600~800℃에서 7~9 시간 동안 수소 분위기에서 수행하고, 바람직하게는 상기 환원 과정은 650℃에서 8 시간 동안 수행될 수 있다.

[94] 그 다음, DCFC 단위전지의 성능평가를 하기 위해 지지체의 전류집전을 한다. 도 5를 참조하면, 연료극 집전은 Ni wire와 Ni felt를 스팟 용접(Spot welding)을 통해 접착하여 연료극 내부에 삽입하며, 외부집전은 Ag wire와 Ag mesh를 이용하여 집전한다.

[95]

[96] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[97]

[98] **실 시 예**

[99] 1. DCFC 단위전지 설계 및 제작

[100] (1) 관형 DCFC 지지체 원료의 혼합 및 성형 제작

[101] 직접탄소연료전지(Direct Carbon fuel cell : DCFC)의 단위 전지(Unit cell) 제작을 위해 연료극 지지형 고체산화물 연료전지(Solid Oxide fuel cell : SOFC)의 단위전지를 개량하여 제작하였다. 단위 전지의 형태는 원통형이며, Ni-YSZ cermet의 형태로 제작하였다. 연료극 지지형 고체산화물 연료전지는 물리 및 열적 충격에 우수하며, 전극 제작 공정이 간편한 장점을 가지고 있다. 또한 직접탄소연료전지의 연료인 탄소 충진이 용이하다.

[102] 직접탄소연료전지(Direct Carbon fuel cell : DCFC)의 단위전지 제작을 위해서 기존 연료극 지지체식 관형 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell : SOFC) 단위전지를 이용하였다.

[103] NiO(J.T. Baker Co.)와 8mol.% $Y2O_3$ stabilized ZrO_2(TZ-8YSZ, Tosoh Co.)와 다공성 지지체를 제조하기 위한 기공형성제(pore former)로 카본블랙(carbon black)을 각각 정량하여 고순도 지르코니아 볼과 용매인 에탄올을 혼합하여 습식 볼 밀(Wet Ball mill method)법을 이용하여 혼합하였다. 이 후 첨가된 유기 용매를 제거하기 위해 120℃에서 건조한 후 100㎛의 체를 이용하여 체질하였다.

[104] 체질이 완료된 분말을 유기 바인더, 증류수, 가소제, 윤활제 등을 첨가하여 혼련(Knead) 하였다. 분말과 유기바인더를 분말과 함께 혼합하고, 가소제와 윤활제 등을 첨가한 후, 일정한 점도를 갖는 페이스트를 제조하였다. 혼합과정에서 발열이 일어나므로 페이스트의 점도를 맞추기 위해 기기 내부에 냉각수를 공급하여 점도 조절이 잘 되도록 하였다.

[105] 혼련을 통해 얻어진 페이스트는 수분의 고른 분포를 위해 1~2일간 저온에서 숙성시킨다. 그리고, 가압출(Pre-extrusion)과 압출성형(Extrusion)을 통해 관형 연료극 지지체를 제작하였다. 압출은 2단 스크류를 통해 이뤄졌으며, 성형체가 나오는 부분에 성형체의 한쪽 끝부분이 막히도록 설계된 약식 몰드(Mold)를 설치하였다. 약식몰드의 경우, 몰드 내부 압력과 외부 압력이 균형을 이룰 수 있도록 해야 할 필요성이 있다. 외부 압력이 크면, 성형체가 내부 방향으로 수축되며, 내부압력이 크면, 성형체가 부풀어서 터지는 현상이 발생하기 때문에, 이를 위해 몰드 내 외부에 통로를 구성하였다. 또한, 압출 과정에서 페이스트와 스크류의 마찰열로 페이스트의 점도가 높아지는 것을 막기 위해 기기 전체에 냉각수를 공급해주어서 원활한 점도가 유지될 수 있도록 했다.

[106]

[107] (2) 성형체 건조 및 가소결

[108] 압출을 통해 제작된 성형체는 직진도 향상을 위해 롤링(Rolling) 건조를 실시하였다. 롤러 사이에 관형 성형체를 10rpm 이하로 24시간 롤링해서 상온 건조하였다. 또한 가소결 공정을 진행하여 혼련 및 압출과정에서 첨가한 기공형성제, 유기바인더, 증류수, 가소제, 윤활제, 경화제 등을 제거하였다. 이 때, 빠른 승온 때문에 유기바인더가 지지체의 형상파괴를 야기할 수 있기 때문에 도 4에 도시된 바와 같이 350℃, 750℃, 1100℃로 총 3단계의 승온 단계를 거쳐 가소결을 진행하였다.

[109]

[110] (3) 전극 코팅

[111] 가소결 과정을 마친 후, 가소결된 지지체보다 치밀한 NiO/YSZ 입자 형상을 가지고 있는 슬러리를 통해 연료극을 담금 코팅법과 진공 슬러리 코팅법을 통해 코팅하였다. 이렇게 코팅된 연료극은 1000℃에서 열처리하였다. 연료극은 활성 부족현상을 해결하기 위한 비표면적을 증가시키는 방안으로 연료극의 대부분을 차지하는 연료극 지지체와 전해질층 사이에 입자크기가 미세한 기능성 층을 얇게 코팅함으로써 활성도를 향상시킬 수 있다.

[112] 다음으로, 전해질 슬러리(Slurry)를 제조하여 담금 코팅법과 진공 슬러리 코팅법(Vacuum slurry coating method)으로 전해질층을 형성하였다. 슬러리는 8mol.% Y_2O_3-stabilized-ZrO_2분말을 3 wt.%함량으로 분산제와 용매, 바인더 등을 첨가한 후, 20일 간 습식 볼 밀링법을 통해 제조하였다. 소결은 1400℃에서 5 시간 진행하였다.

[113] 소결을 마친 지지체에 담금 코팅법과 진공 슬러리 코팅법을 이용하여 공기극을 형성하였다.

[114]

[115] (4) 지지체 환원 및 전류집전

[116] 전극 코팅을 마친 지지체를 650℃에서 8 시간 동안 수소 분위기에서 환원하였다. 환원과정에서 급격한 승온으로 인한 지지체 및 코팅된 전극의 균열이나 형상파괴를 막기 위해서 일정 간격의 온도로 승온 하였다.

[117] 도 5를 참조하면, DCFC 단위전지 성능평가를 위해 지지체의 전류집전을 행하였다. 연료극 집전은 Ni wire와 felt를 스팟 용접(Spot welding)을 통해 접착하여 연료극 내부에 삽입하였으며, 외부집전은 Ag wire와 Ag mesh를 이용하여 집전한 후, 작동온도에서 내구성이 강한 Ni wire를 이용하여 고정하였다.

[118]

[119] (5) 단위전지 성능 평가 장치의 설계

[120] DCFC 단위전지의 성능평가를 위해서 고온 전기로를 이용하여 성능 평가 장치를 구성하였다. 고온보다 상온이 비교적 밀봉(Sealing)에 용이하기 때문에 외부 밀봉 방식을 채택하였다. 즉, 밀봉이 되는 부분은 상온 상태인 퍼니스 외부로, 반응이 일어나는 전극부분은 고온의 내부로 들어갈 수 있도록 설계하였으며, DCFC 단위전지 성능 평가 장치 모식도는 도 9에 도시된 바와 같다. 또한, 이를 바탕으로 제작한 실제 DCFC 단위전지 성능 측정을 위한 장치의 형상은 도 10에 도시된 바와 같다.

[121]

[122] (6) 연료의 제조

[123] 단위전지의 성능평가를 위해 연료로 사용되는 탄소는 카본블랙(Carbon black)의 상용 제품인 Super P-Li(Timcal)를 사용하였다. 이는 회분함량이 비교적

적고, 반응성이 좋으며, 입자의 크기가 작기 때문에 사용하였고, 상기 탄소에 대한 정보는 아래와 같다.

[124]

Super P-Li (Timcal)	
Cas Number	1333-86-4(Carbon black)
Formula	Carbon
B.E.T	62m^2/g
Adsorption stiffness value	32ml/5g
Moisture	Under 0.1%
Density	160kg/m^3

[125] 용융탄산염은 작동 온도에서 용융되어 액상으로 존재하기 때문에, 카본의 유동성을 증진해 줄 뿐만 아니라, 2차 전해질로서 반응면적을 늘려주는데, 용융탄산염으로 포타슘 카보네이트(Potassium carbonate)와 리튬 카보네이트(Lithum carbonate)를 혼합하여 사용하였다. 이들의 혼합비율은 용융탄산염연료전지(Molten carbonate fuel cell : MCFC)에서 전해질로 쓰이는 비율(Li_2CO_3:K_2CO_3=62:38 몰비)을 그대로 적용하였으며, 혼합 상평형도에서 가장 낮은 온도에서 용융이 되는 비율이기 때문에 혼합 효과를 증대시킬 수 있다. 용융탄산염과 탄소의 혼합은 1:1 무게비를 기준으로 하여 혼합하였고, 내부에 알루미나 튜브를 삽입하였다. 알루미나 튜브를 통해 아르곤(Ar)과 CO_2 가스를 불어넣어 연료인 셀 내부에 남아있는 공기를 빼내어, 연료의 산화를 방지하였다. 도 8에 단위전지 측정 퍼니스에 장착된 DCFC 단위전지를 나타내었다.

[126]

[127] 2. 직접탄소연료전지 단위전지 성능평가

[128] DCFC 단위전지 실험 초기에는 OCV가 제대로 형성되지 않는 문제와 운전도중 셀이 파손되는 문제가 발생하였다. 도 9는 본 발명의 기술적 사상의 일 실시예에서 전극 면적이 30cm^2인 DCFC 단위전지 성능 곡선을 나타내는

도면이다. 도 9를 참조하면, 800℃ 온도 부근에서도 0.6V의 낮은 OCV를 보이고 있다. 또한, DCFC 단위전지의 가스 vent tube의 한쪽 끝을 수조 속에 넣어 가스가 원활히 흐르고 있음을 확인한 결과 800℃의 운전 온도에서는 저온에서와 같은 버블이 생기지 않는 것을 확인하였다. 이는 DCFC 단위전지 셀의 파손에 의한 가스 누수 때문이다. 이러한 셀의 파손은 내부 연료의 연소로 이어지고, 연료의 연소로 인해 갑자기 많은 양의 가스가 발생되어 셀이 작은 조각으로 파손되는 것을 확인하였다. 도 10에 성능 측정 후 파손된 DCFC 단위전지 셀의 모습을 볼 수 있다.

[129] 도 11은 본 발명의 기술적 사상에 의한 일 실시예에서 전극 면적이 30cm^2인 DCFC 단위전지의 성능(I-V) 곡선이다. 도 9의 조건과 동일하게 진행하였으며, SOFC 연료극 지지체를 이용했다는 점이 다른 점이다. OCV는 앞의 결과와 비슷하게 0.7V이상을 나타내었으며, 850℃에서 단위면적당 35mW의 성능을 나타내었다. 이전의 실험에서는 800℃ 부근에서 셀 파손 문제가 발생해 850℃ 이상의 운전온도에서 더 낮은 성능을 나타내었지만, SOFC 연료극 지지체의 경우 850℃에서 가장 높은 성능을 나타내었다. 여전히 온도가 높아질수록 낮아지는 OCV의 문제점은 그대로였으나, 도 9를 참조하면, 성능 평가 후 셀은 파손이 없는 모습을 확인하였다.

[130] 안정적인 OCV와 성능 향상을 모색하기 위해 button 셀에서 진행된 Fe 촉매가 첨가된 탄소를 연료로 하여, I-V 성능 특성을 평가하였다. 지지체는 SOFC 연료극 지지체를 사용하였으며, 가스 튜브를 삽입하지 않고, DCFC 셀의 위쪽 입구 부분에 CO_2 가스를 20cc/min의 유량으로 흘려주었다. 도 13을 참조하면, 800℃의 운전온도에서 0.8V 이상의 OCV를 나타내었으며, 단위 면적당 50mW의 성능을 나타내었다.

[131]

[132] 도 13의 실험과 동일하게 SOFC 연료극 지지체와 Fe 촉매가 첨가된 탄소 연료를 사용하여 DCFC 단위전지 성능 평가를 수행하였다. 셀 내부에서 가스를 흘려줄 수 있게 알루미나 튜브를 삽입하였으며, CO_2 가스를 20cc/min의 유량으로 흘려주었다. 성능 특성 평가는 900℃의 작동 온도에서 온도를 내리며 측정하였으며, 800℃ 이하에서는 OCV가 저하되어 측정하지 못하였다. 도 14에 DCFC 단위전지의 I-V 성능특성 평가 결과를 나타내었다. 850℃, 900℃에서 각각 0.92, 0.89V의 OCV를 나타내었으며, 900℃에서 단위면적당 56mW의 성능을 나타내었다. 단위전지 셀의 입구에서 불활성 분위기만 유지하는 것보다는 단위전지의 내부로 이산화탄소를 주입하는 것이 좀 더 높은 성능이 얻어짐을 확인하였다.

[133]

[134] 도 15를 참조하면, DCFC 단위전지에 충분한 연료를 공급하기 위해 직경이 25mm인 대형셀을 이용하여 DCFC 단위전지를 제작하였다. 앞의 DCFC 단위전지들과 동일한 조건으로 코팅을 하였으며, 동일한 조건을 연료극,

공기극을 집전하였다. 셀의 길이가 50cm 이상으로 DCFC 단위전지 측정용 퍼니스 보다 길었기 때문에 셀의 한쪽 끝에 허니콤 모양의 지그를 장착하여 셀의 파손을 방지하였다. 운전온도 700℃에서 0.2V의 낮은 OCV를 나타내었으며, 성능 측정은 진행하지 못하였다. 단위전지 측정 퍼니스의 온도를 내린 후 DCFC 단위전지 셀을 확인한 결과, 도 16과 같이 셀이 파손되어 있는 것을 확인하였다. 이와 같은 결과는 셀의 한쪽 끝에 셀의 무게가 쏠리면서 무게를 감당하지 못하고, 셀이 파손된 것으로 사료된다. 대형셀은 연료극 지지체형 DCFC 단위전지의 장기성능과 열 사이클 측면에서 장점은 있으나, 대형셀의 제작과 두꺼운 셀의 두께, 운전중 셀의 파손 부분에서 앞으로 실험이 더 진행되어야 한다.

[135]

[136] 이상, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 일 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 일 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

청구범위

[청구항 1] 주원료로 산화니켈(NiO) 및 이트리아 안정화 지르코니아(Y_2O_3 stabilized ZrO_2)를 준비하고, 다공성 지지체를 제조하기 위한 기공형성제로 카본블랙을 각각 정량하여 고순도 지르코니아 볼과 용매를 혼합, 건조, 채질(Sieving)하여 분말을 형성하며, 상기 분말을 혼련(Knead)하여 페이스트를 제조하는 단계;
상기 페이스트를 저온에서 숙성시킨 후, 가압출 및 압출성형을 통해 일측이 개방되고 타측이 폐쇄되도록 구성하여, 탄소 및 용융탄산염을 원료로 사용하는 원통형 연료극 지지체를 형성하는 단계;
상기 원료극 지지체를 롤링(Rolling) 건조 및 가소결을 수행하는 단계;
상기 가소결을 수행한 후 NiO/YSZ 입자 슬러리를 이용하여 담금 코팅법과 진공 슬러리 코팅법(Vacuum slurry coating method)을 통해 연료극을 형성하는 단계;
상기 연료극 외측면에 전해질 슬러리(slurry)로 담금 코팅법과 진공 슬러리 코팅법을 통해 전해질층을 형성하는 단계; 및
상기 전해질층 외측면에 담금 코팅법과 진공 슬러리 코팅법을 통해 LSM-YSZ층, LSM층 및 LSCF층이 순차적으로 형성된 복합 전극으로 코팅된 공기극을 형성하는 단계를 포함하는 직접탄소 연료전지의 단위전지 제조방법.

[청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 공기극을 형성하는 단계는,
LSM-YSZ층, LSM층 및 LSCF층이 순차적으로 형성된 복합 전극으로 코팅된 공기극을 형성한 후에 상기 원통형 연료극 지지체를 환원시켜주는 단계를 더 포함하는 직접탄소 연료전지의 단위전지 제조방법.

[청구항 3] 제 2항에 있어서,
상기 원통형 연료극 지지체를 환원시켜주는 단계는,
공기극을 열처리 후 일정 온도에서 환원시켜주는 단계인 직접탄소 연료전지의 단위전지 제조방법.

[청구항 4] 제 3항에 있어서,
상기 공기극을 열처리 후 일정 온도에서 환원시켜주는 단계는,
상기 공기극을 열처리 후 수소 분위기에서 환원시켜주는 단계인 직접탄소 연료전지의 단위전지 제조방법.

[청구항 5] 제 3항에 있어서,
상기 공기극을 열처리 후 일정 온도에서 환원시켜주는 단계는,

상기 공기극을 열처리 후 600~800℃에서 7~9 시간 동안 환원시켜주는 단계인 직접탄소 연료전지의 단위전지 제조방법.

[청구항 6] 제 1항에 있어서,
상기 연료는,
카본블랙 및 용융탄산염이 1:1의 무게비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 직접탄소 연료전지의 단위전지 제조방법.

[청구항 7] 제 3항에 있어서,
상기 공기극을 열처리 후 일정 온도에서 환원시켜주는 단계 후 Ni-wire와 Ni-felt를 사용하여 연료극을 집전하고, Ag-mesh와 Ag-wire를 사용하여 공기극을 집전하는 것을 특징으로 하는 직접탄소 연료전지의 단위전지 제조방법.

[청구항 8] 제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 직접탄소 연료전지의 단위전지.

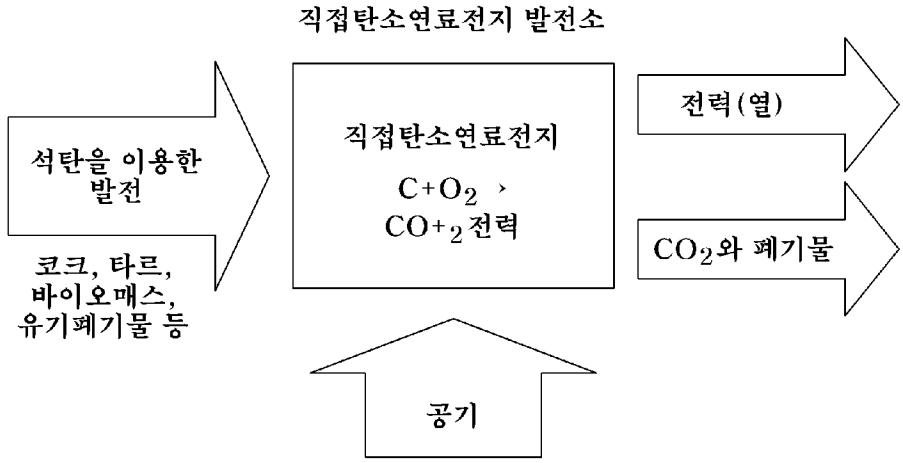
[청구항 9] 제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 의해 제조된 단위전지를 포함하는 직접탄소 연료전지.

[청구항 10] 일측이 개방되고, 타측이 폐쇄되며, 카본블랙 및 용융탄산염을 원료로 사용하는 원통형 연료극 지지체;
상기 연료극 지지체의 외측면에 형성된 연료극;
상기 연료극의 외측면에 형성된 전해질층; 및
상기 전해질층의 외측면에 형성된 공기극을 포함하되,
상기 연료극, 전해질층 및 공기극은 담금 코팅법과 진공 슬러리 코팅법을 통해 코팅되어 전극을 형성하는 것을 특징으로 하는 직접탄소 연료전지의 단위전지.

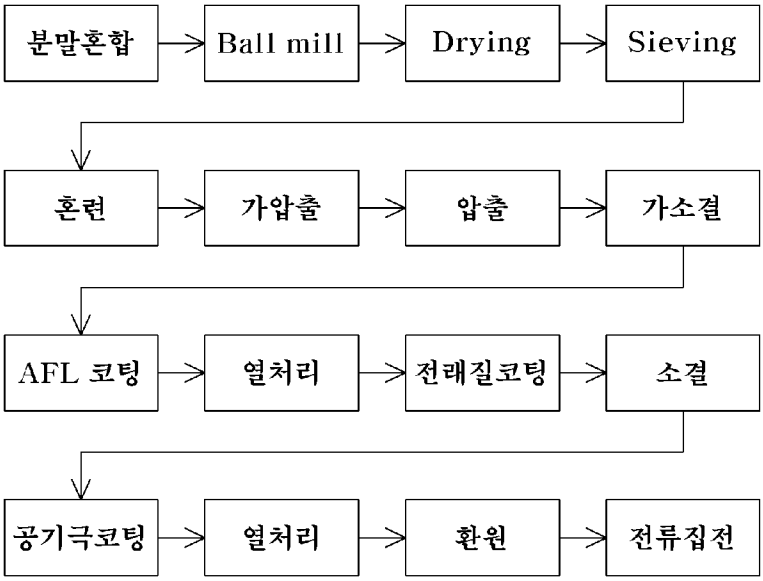
[청구항 11] 제 10항에 있어서,
상기 연료극은 Ni-wire와 Ni-felt를 사용하여 집전하고, 상기 공기극은 Ag-mesh와 Ag-wire를 사용하여 집전하는 것을 특징으로 하는 직접탄소 연료전지의 단위전지.

[청구항 12] 제 10항 또는 제 11항 중 어느 한 항의 단위전지를 포함하는 직접탄소 연료전지.

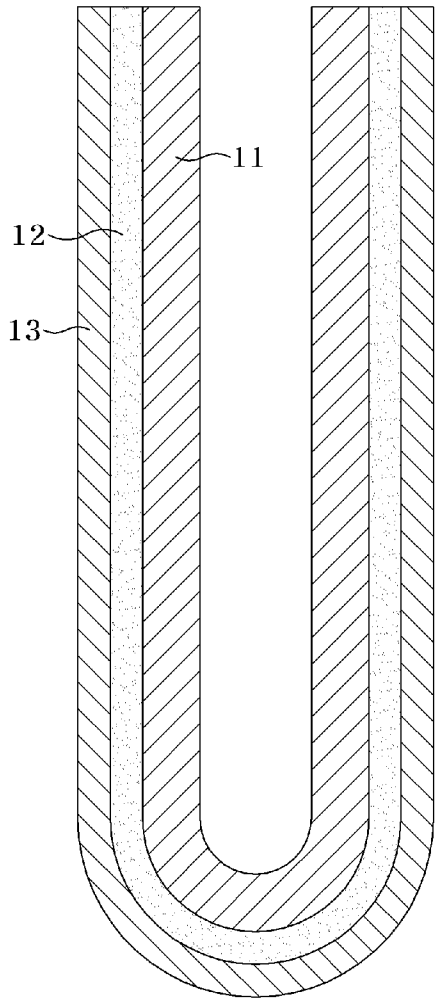
[Fig. 1]


직접탄소연료전지 발전소
석탄을 이용한 발전
코크, 타르, 바이오매스, 유기폐기물 등
직접탄소연료전지
C+O2 › CO+2 전력
전력(열)
CO2와 폐기물
공기

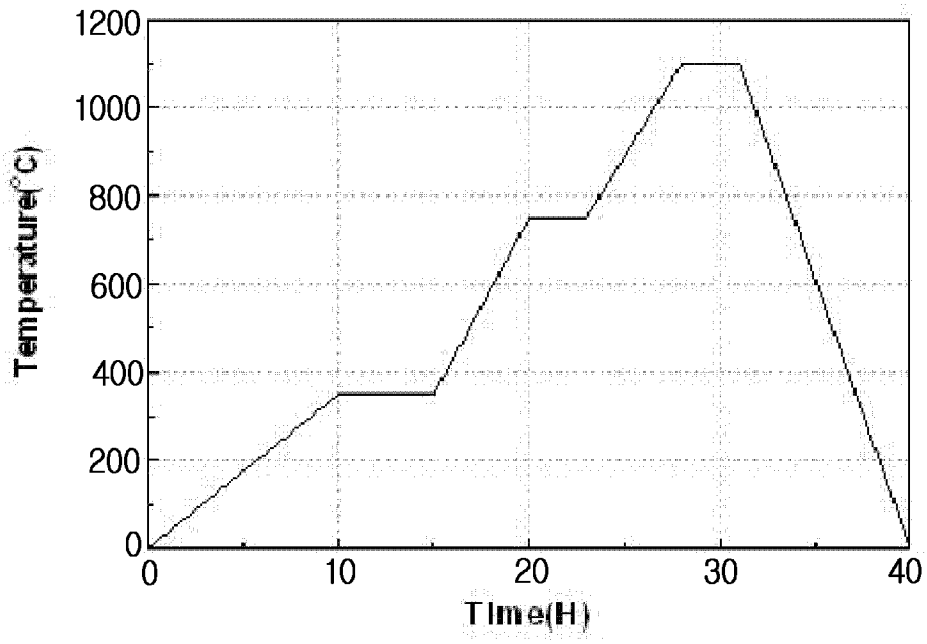
[Fig. 2]


분말혼합
Ball mill
Drying
Sieving
혼련
가압출
압출
가소결
AFL 코팅
열처리
전래질코팅
소결
공기극코팅
열처리
환원
전류집전

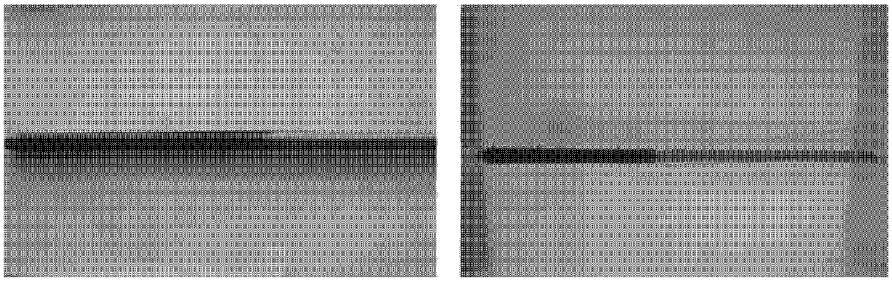
[Fig. 3]


11
12
13

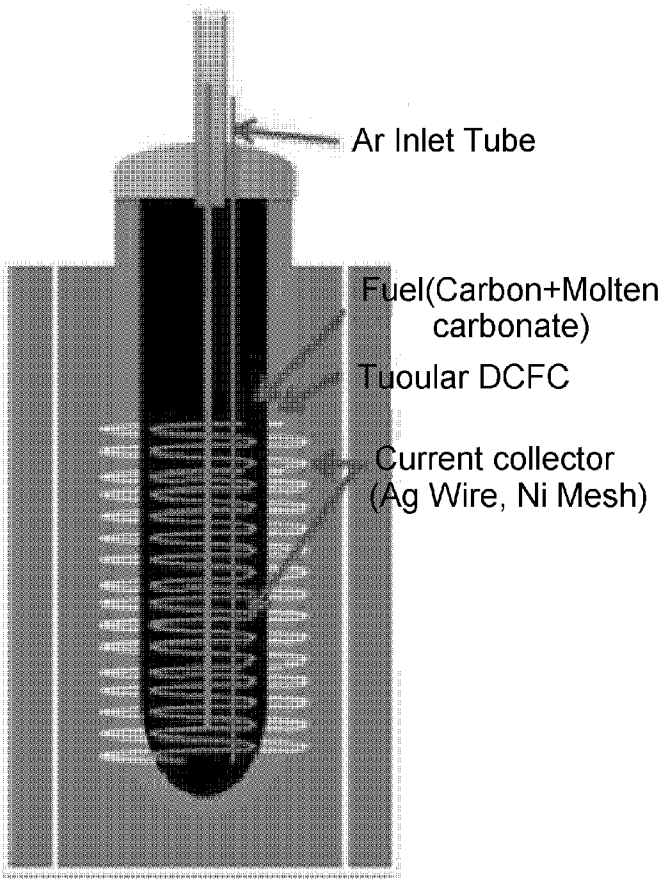
[Fig. 4]


1200
1000
800
600
400
200
0
Temperature(°C)
0
10
20
30
40
Time(H)

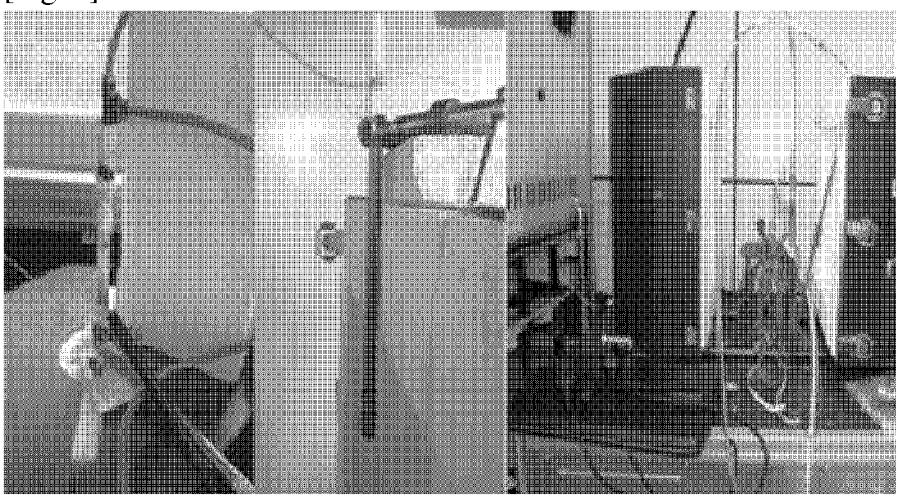
[Fig. 5]



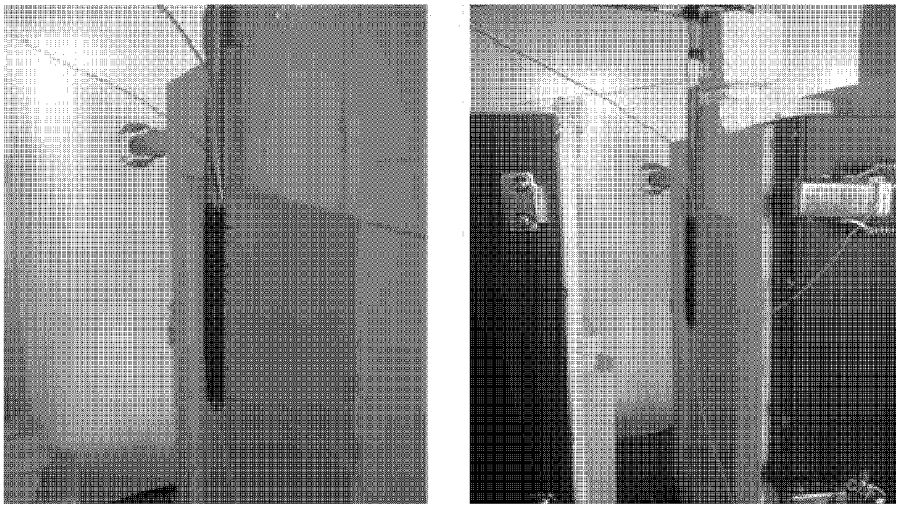
[Fig. 6]



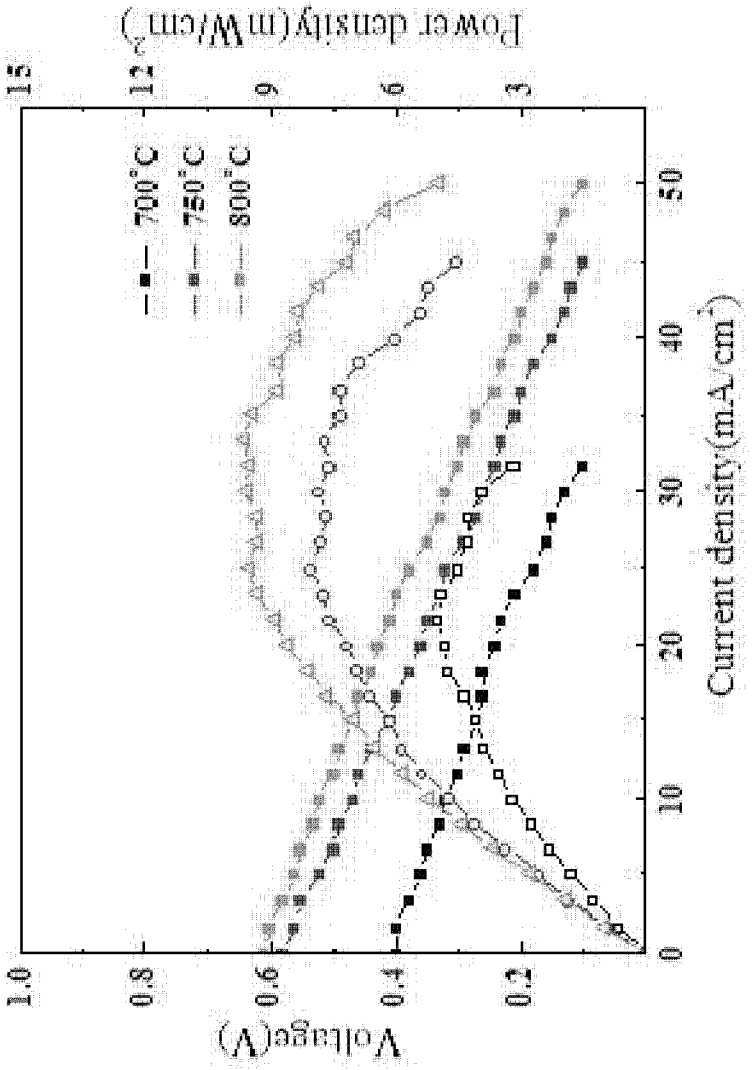
[Fig. 7]



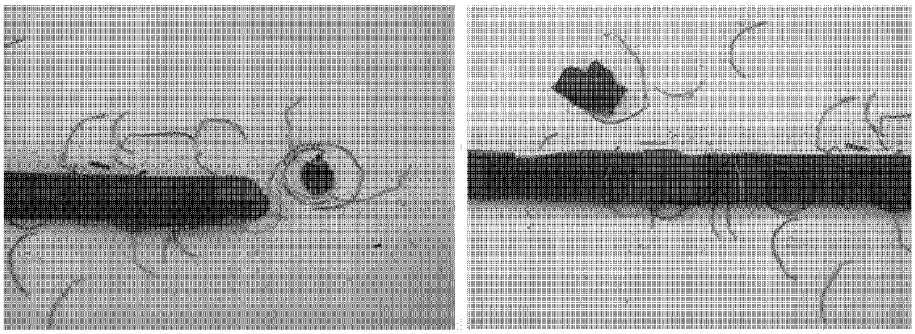
[Fig. 8]



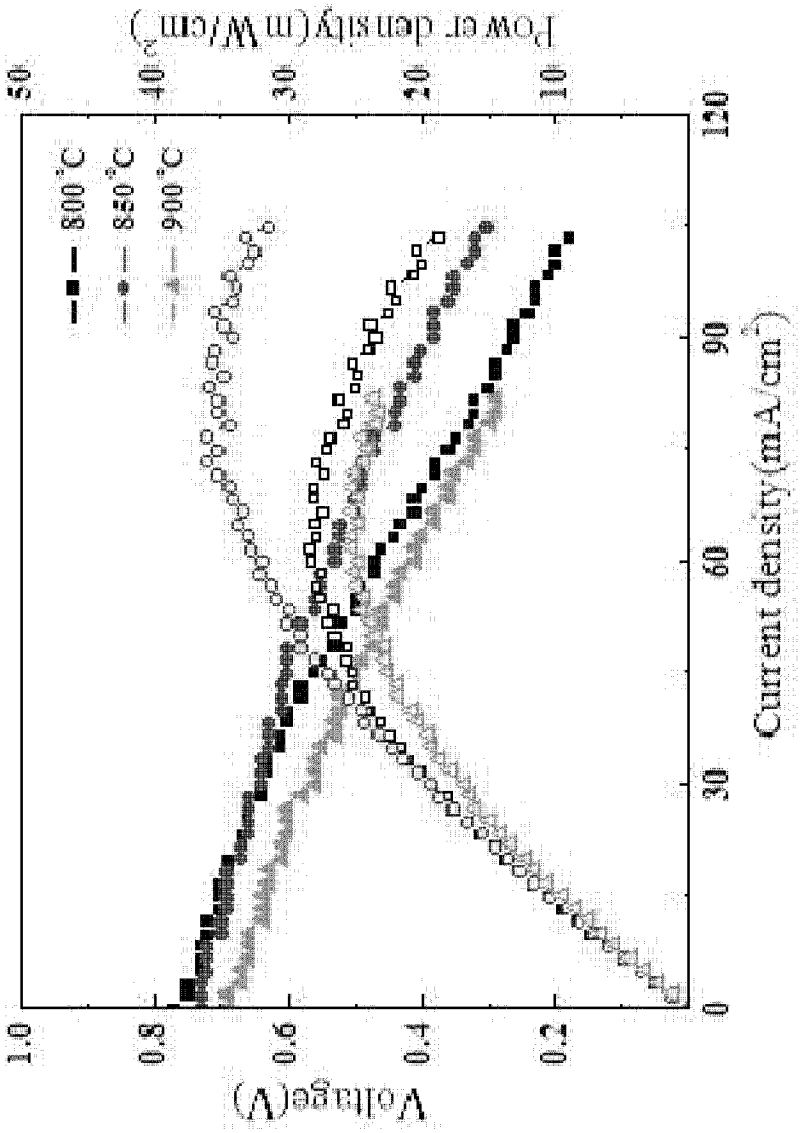
[Fig. 9]


Power density(mW/cm²)
15
12
9
6
3
700°C
750°C
800°C
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
Voltage(V)
0
10
20
30
40
50
Current density(mA/cm²)

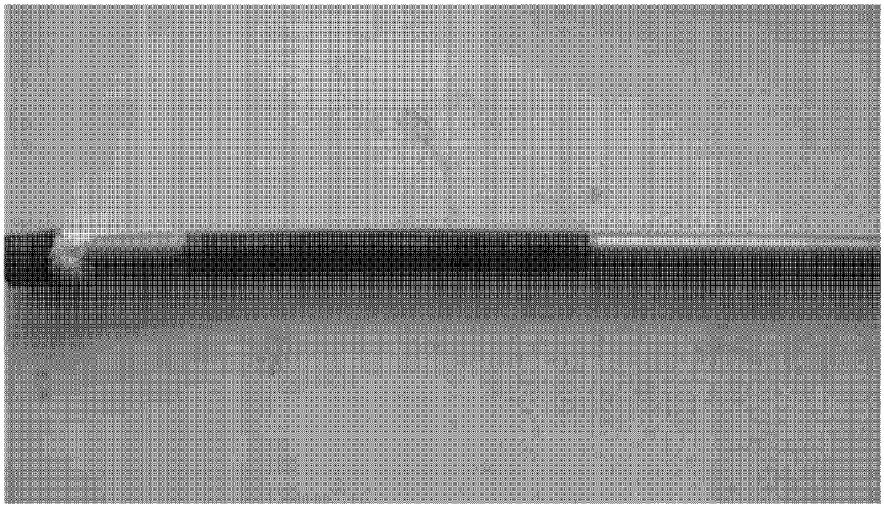
[Fig. 10]



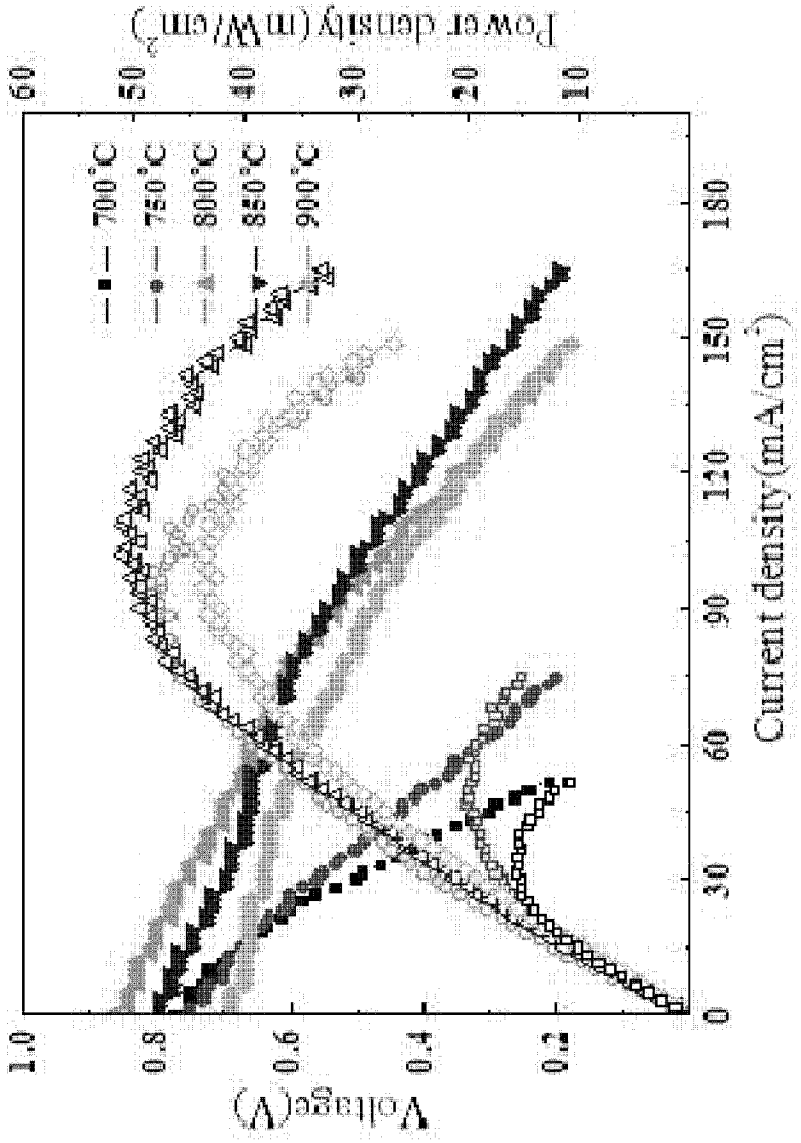
[Fig. 11]


Power density(mW/cm²)
50
40
30
20
10
800 °C
850 °C
900 °C
120
90
60
30
0
Current density(mA/cm²)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
Voltage(V)

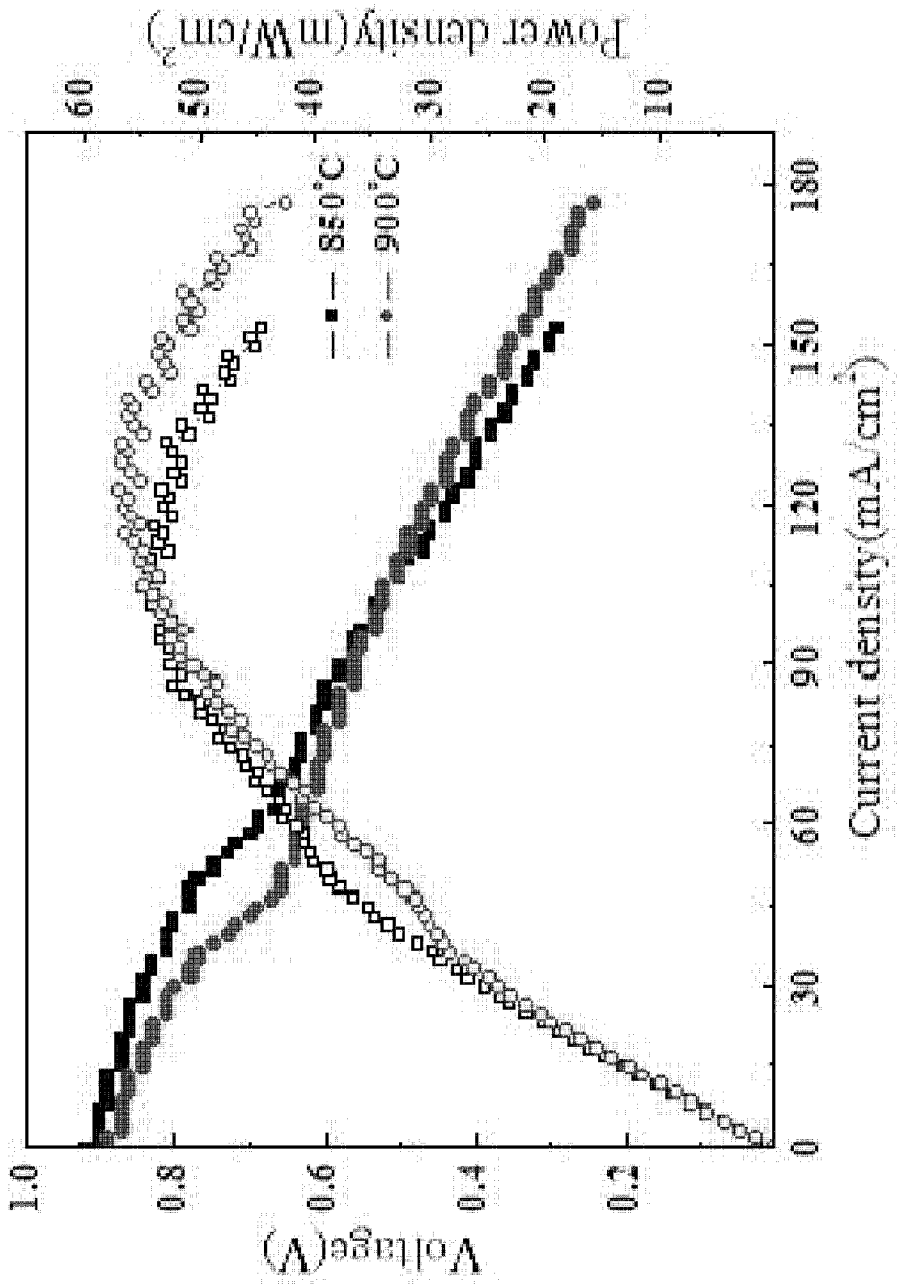
[Fig. 12]



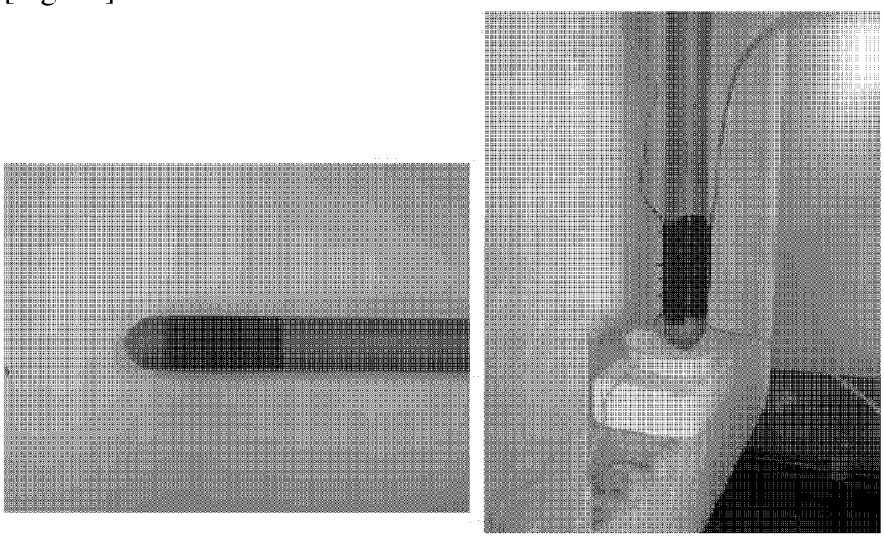
[Fig. 13]


Power density (mW/cm²)
60
50
40
30
20
10
700°C
750°C
800°C
850°C
900°C
Voltage(V)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0
30
60
90
120
150
180
Current density(mA/cm²)

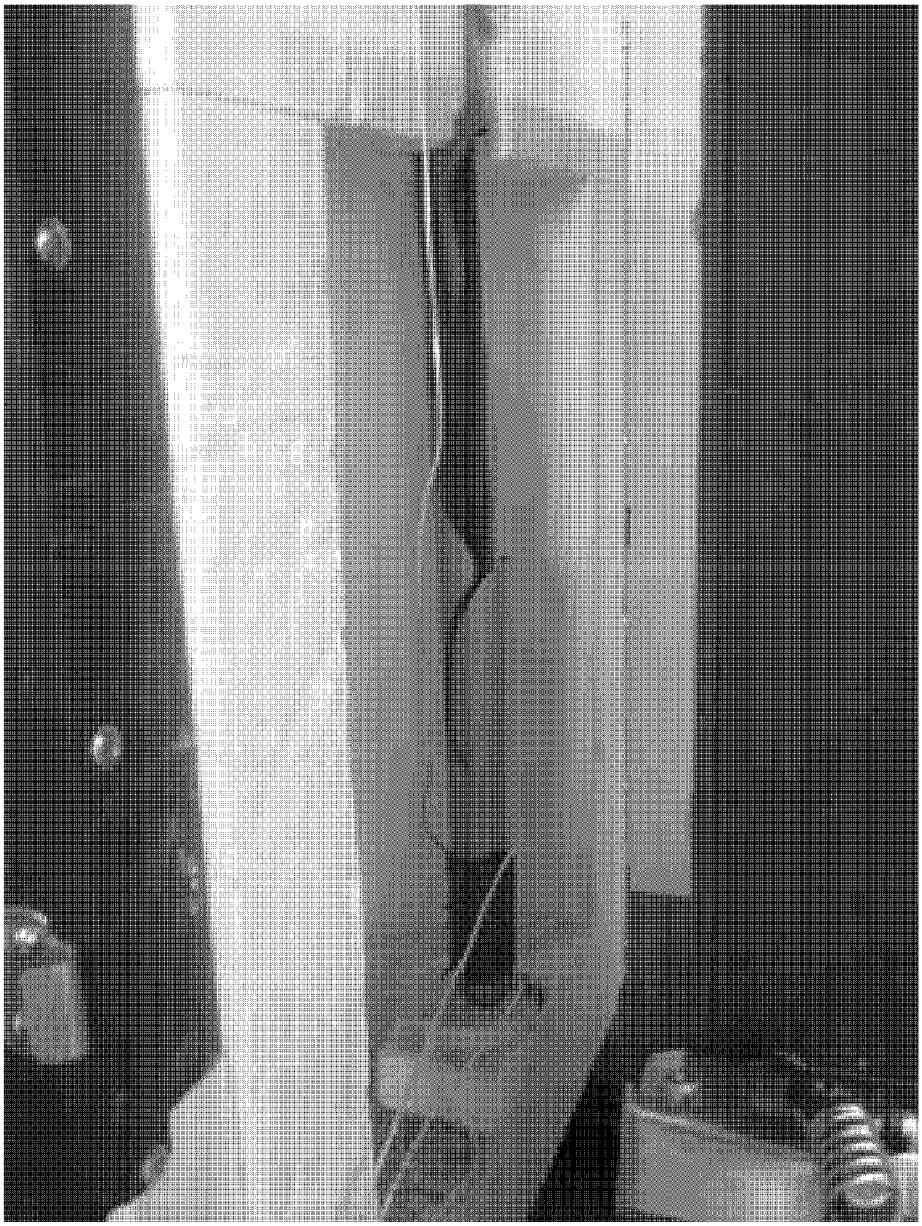
[Fig. 14]


Power density(mW/cm²)
60
50
40
30
20
10
85.0°C
90.0°C
Current density(mA/cm²)
0
30
60
90
120
150
180
Voltage(V)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2

[Fig. 15]



[Fig. 16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2013/007653

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 8/02(2006.01)i, H01M 4/86(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 8/02; H01M 8/04; H01M 8/12; H01M 8/10; H01M 4/86

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: direct carbon fuel cell, DCFC, cylindrical, functional layer, pre-sintered, vacuum slurry coating method, dip coating method, Molten Carbonate, carbon

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHO, Min Je, "Fabrication and characteristics of tubular Direct Carbon Fuel Cell ", Graduate School of Hanyang University master's thesis, February 2013 See abstract, figures 3, 10, pages 11-20, 22, 27.	1-12
A	KR 10-2012-0139433 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 27 December 2012 See abstract, paragraphs [0012]-[0015], [0031]-[0040], [0060], claims 1-12 and figures 1-4.	1-12
A	PI, Seuk Hoon et al., "Fabrication of Electrolyte for Direct Carbon Fuel Cell and Evaluation of Properties of Direct Carbon Fuel Cell", Korean Chem. Eng. Res., 2011, vol. 49, no. 6, pp. 786-789 See abstract, page 787 and conclusion.	1-12
A	US 2010-0159295 A1 (WOLK, R. et al.) 24 June 2010 See abstract, paragraph [0016], claims 1, 10 and figure 1.	1-12
A	US 2006-0234098 A1 (GUR, T. M.) 19 October 2006 See abstract and claim 1.	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 FEBRUARY 2014 (18.02.2014)	**19 FEBRUARY 2014 (19.02.2014)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2013/007653

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0139433 A	27/12/2012	NONE	
US 2010-0159295 A1	24/06/2010	NONE	
US 2006-0234098 A1	19/10/2006	WO 2006-113076 A2	26/10/2006
		WO 2006-113076 A3	25/10/2007

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2013/007653

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 8/02(2006.01)i, H01M 4/86(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 8/02; H01M 8/04; H01M 8/12; H01M 8/10; H01M 4/86

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: direct carbon fuel cell, DCFC, 원통형, 기능성층, 가소결, 진공 슬러리코팅법, 침지 코팅법, 용융탄산염, 탄소

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	조민제, `관형 직접탄소연료전지 구성 및 운전특성`, 한양대학교 대학원 석사 학위 논문, 2013.02 요약, 그림 3, 10, 페이지 11-20, 22, 27 참조.	1-12
A	KR 10-2012-0139433 A (한국에너지기술연구원) 2012.12.27 요약, 단락 [0012]-[0015], [0031]-[0040], [0060], 청구항 1-12 및 도면 1-4 참조.	1-12
A	피석훈 외, `직접탄소 연료전지용 전해질 제조 및 직접탄소 연료전지 특성 평가`, Korean Chem. Eng. Res., 2011, 49권, 6호, 페이지 786-789 요약, 페이지 787 및 결론 참조.	1-12
A	US 2010-0159295 A1 (WOLK, R. 외) 2010.06.24 요약, 단락 [0016], 청구항 1, 10 및 도면 1 참조.	1-12
A	US 2006-0234098 A1 (GUR, T. M.) 2006.10.19 요약 및 청구항 1 참조.	1-12

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2014년 02월 18일 (18.02.2014)	2014년 02월 19일 (19.02.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
이동욱
전화번호 +82-42-481-8163

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2013/007653

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0139433 A	2012/12/27	없음	
US 2010-0159295 A1	2010/06/24	없음	
US 2006-0234098 A1	2006/10/19	WO 2006-113076 A2 WO 2006-113076 A3	2006/10/26 2007/10/25