

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2019년 6월 13일 (13.06.2019)



(10) 국제공개번호

WO 2019/112115 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 8/0228 (2016.01) C25B 9/20 (2006.01)
H01M 8/0217 (2016.01) C04B 35/50 (2006.01)
H01M 8/1213 (2016.01) C04B 35/622 (2006.01)
H01M 8/2425 (2016.01) H01M 8/124 (2016.01)
C25B 9/06 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/000557

(22) 국제출원일: 2018년 1월 11일 (11.01.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2017-0164913 2017년 12월 4일 (04.12.2017) KR

(71) 출원인: 한국전력공사 (KOREA ELECTRIC POWER CORPORATION) [KR/KR]; 58322 전라남도 나주시 전력로 55, Jeollanam-do (KR).

(72) 발명자: 전상윤 (JEON, Sang Yun); 34056 대전시 유성구 문지로 105, 한전전력연구원, Daejeon (KR). 유영성 (YOO, Young Sung); 34056 대전시 유성구 문지로 105, 한전전력연구원, Daejeon (KR). 이영희 (LEE, Young Hee); 34056 대전시 유성구 문지로 105, 한전전력연구

원, Daejeon (KR). 이정민 (LEE, Jung Min); 34056 대전시 유성구 문지로 105, 한전전력연구원, Daejeon (KR).

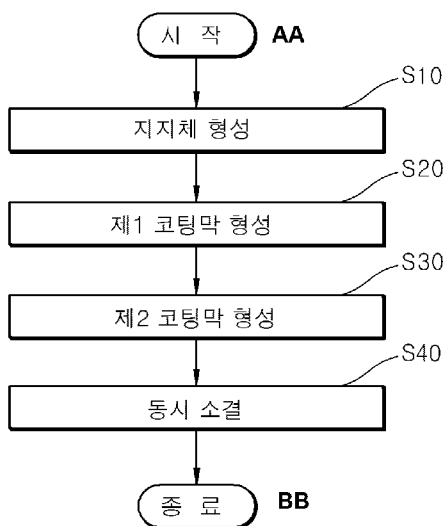
(74) 대리인: 특허법인 아주 (AJU INTERNATIONAL LAW & PATENT GROUP); 06627 서울시 서초구 사임당로 174, 강남미래타워 12-13층, Seoul (KR).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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,

(54) Title: METHOD OF MANUFACTURING SUPPORT-TYPE CERAMIC CONNECTING MATERIAL AND SUPPORT-TYPE CERAMIC CONNECTING MATERIAL MANUFACTURED THEREBY

(54) 발명의 명칭: 지지체식 세라믹 연결재 제조방법 및 이에 의해 제조된 지지체식 세라믹 연결재



S10 ... Form support
S20 ... Form first coating film
S30 ... Form second coating film
S40 ... Co-sinter
AA ... Start
BB ... End

(57) Abstract: The present invention relates to a method of manufacturing a support-type ceramic connecting material and a support-type ceramic connecting material manufactured thereby. In one specific embodiment, the method of manufacturing a support-type ceramic connecting material comprises a step of forming a support; a step of coating a first conductive ceramic composition on at least one surface of the support to form a first coating film; a step of coating a second conductive ceramic composition on the surface of the first coating film to form a second coating film, after primary pre-sintering of the support; and a step of co-sintering the support, after secondary pre-sintering of the support.

(57) 요약서: 본 발명은 지지체식 세라믹 연결재 제조방법 및 이에 의해 제조된 지지체식 세라믹 연결재에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 지지체식 세라믹 연결재 제조방법은 지지체를 형성하는 단계; 제1 전도성 세라믹 조성물을 상기 지지체의 적어도 일면에 코팅하여 제1 코팅막을 형성하는 단계; 상기 지지체를 1차 가소결 후, 상기 제1 코팅막의 표면에 제2 전도성 세라믹 조성물을 코팅하여 제2 코팅막을 형성하는 단계; 및 상기 지지체를 2차 가소결 후, 동시 소결(co-sintering)하는 단계를 포함한다.

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 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 지지체식 세라믹 연결재 제조방법 및 이에 의해 제조된 지지체식 세라믹 연결재

기술분야

- [1] 본 발명은 지지체식 세라믹 연결재 제조방법 및 이에 의해 제조된 지지체식 세라믹 연결재에 관한 것이다. 보다 상세하게는 세라믹-금속 지지체 상에 전도성 세라믹스 막을 형성하여 수백 또는 수십 μm 이하의 두께를 가지면서, 고체산화물 전해셀 및 연료전지 셀을 적층하여 스택으로 제조시 사용되는 금속분리판 기능을 하는 지지체식 세라믹 연결재의 제조방법 및 이에 의해 제조된 지지체식 세라믹 연결재에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 고체산화물 전해셀(Solid Oxide Electrolysis Cells, SOEC)과 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs)는 셀을 구성하는 기본 요소인 전해질(산소이온 전도체)과 전극(전자 전도체 또는 이온 전도체 또는 혼합 전도체)은 모두 내열성이 우수한 세라믹으로 구성되어 있다.
- [4] 이와 마찬가지로, 고체산화물 연료전지는 다른 연료전지에 비해 상대적으로 넓은 온도 범위에서 구동이 가능한 연료전지로 알려져 있으며, 사용 목적에 따라 대규모 분산발전용뿐 아니라, 가정용 혹은 소규모 주거단지와 수송용을 위한 발전장치로 개발되고 있다.
- [5] 이 중에서 고체산화물 전해셀은 연료전지의 역반응 공정을 활용하는 기술로써, 전기로부터 수소를 생산하는 고온전기분해 장치로 활용이 가능하며, 미국에서는 초고온가스로(Very High Temperature Reactor, VHTR)와 연계한 원자력 이용 고온전기분해 수소생산기술을 개발 중에 있고, 국내에서는 스택 규모의 고온전기분해 수소생산시스템을 개발하여 수소생산을 실증한 바 있다.
- [6] 최근에는 환경적인 요인에 따라 고체산화물 전해셀을 이용한 지구온난화의 주범인 온실가스, 이산화탄소를 증기와 함께 전기분해하여 합성가스(Syngas)를 생산하고, 후단 공정을 통해 이를 메탄올, 가솔린 등의 다양한 액체연료로 전환하는 에너지 저장 및 온실가스 재활용의 수단으로 주목을 받고 있다.
- [7] 이러한 흐름에 맞춰 최근 고체산화물 전해셀로 구성된 고온전기분해기술을 이용하여, 신재생에너지와 연계한 수소생산 및 이산화탄소 전환에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 장치 및 운영 방법 등 많은 부분에서 연료전지와 기술공유가 가능하므로, 연료전지의 기술을 수소생산 및 이산화탄소 전환에 활용할 수가 있어, 연료전지기술과의 동반 발전을 기대할 수 있다.
- [8] 고체산화물 전해셀 및 연료전지는 셀의 형태에 따라 평판형, 튜브형, 평판형의 3가지로 분류가 되며, 전해질을 중심으로 그 양면에 연료극과 공기극으로

구성되어 있는 구조를 단위 셀이라 한다. 이때 지지체 역할을 담당하는 구성요소에 따라 연료극 지지체식(또는 금속 지지체식), 전해질 지지체식, 공기극 지지체식으로 구분한다. 이중 연료극 지지체식 구조를 가지는 평판형 고체산화물 전해셀 및 연료전지는 매우 얇은 두께의 전해질($10\sim 30\mu\text{m}$) 막을 연료극 지지체 위에 입힌 형태로서, 전해질 지지체식 구조보다 낮은 온도($600\sim 800^{\circ}\text{C}$)에서 작동이 가능할 뿐만 아니라, 값싼 금속 연결재(분리판)의 사용이 가능하다는 장점이 있다.

- [9] 고체산화물 전해셀과 연료전지는 원하는 전기출력 및 전기분해능력을 얻기 위하여 단위셀을 여러 장 적층하여 스택으로 구성하며, 셀을 적층하여 스택으로 구성할 경우 필연적으로, 단위 셀의 연료극과 이웃하는 단위 셀의 공기극을 전기적으로 연결하기 위한 연결재(Interconnector)인 분리판(Separator)이 필요하다.
- [10] 또한 이러한 분리판은 크게 4가지 기능을 하며, 이는 전기적인 연결 기능 뿐 아니라 연료극과 공기극에 각각 공급되는 연료가스 및 공기가스를 각 전극에 고르게 분산시키는 기능과, 연료극과 공기극의 각 가스들이 서로 섞이지 않는 기능을 제공하며, 각 기체들이 외부로 유출되는 것을 막는 밀봉부위를 제공하는 기능을 한다. 일반적으로 이러한 기능의 분리판으로서, 금속계 분리판과 세라믹계 분리판이 사용되나, 고온 내구성을 가는 금속 분리판이 세라믹 분리판에 비해 우수한 특성을 지닌다. 하지만 필연적으로 금속 분리판의 경우 공기(산소)와 접촉되는 표면은 전해모드나 연료전지 모드로 작동되는 고온에서 산화부식 반응이 진행되면서, 부도체인 산화막을 형성하여 급격한 저항 증가에 따른 전해 및 출력이 감소하여 장기적인 관점에서 수명저하를 야기한다.
- [11] 따라서 이를 극복하고자 세라믹스를 이용한 분리판(연결재)의 개발이 절실히 요구되나, 그 두께가 1mm 이상인 경우 상대적으로 단위셀의 전압강하가 발생하여 연결재나 분리판에 의한 손실로 전체 효율이 작아진다. 따라서 효율의 향상과 내화학성을 위한 고전도성 박막형 세라믹 전도체 개발이 매우 중요한 핵심 기술이다. 현재까지는 동시(공) 소결을 이용한 박막형 치밀질 세라믹 전도체 개발이 어려워 주로 벌크(Bulk) 형태인 소결체로만 제조되어 활용되어 왔다. 벌크형으로 제조 할 경우 그 두께가 0.5mm 이상이기 때문에 단위셀에 적용할 경우 전체적인 전압강하(성능저하)의 요인으로 작용하여 사용화에 어려움이 따른다.
- [12] 이에 따라 세라믹 연결재를 박막화 함으로써 금속 분리판의 기능을 갖는 치밀질 전도성 세라믹스 연결재 또는 분리판으로 활용 할 수 있다.
- [13] 이러한 박막 제조 방법으로써, 금속 또는 세라믹 지지체를 이용하여 그 표면에 직접 치밀한 코팅막(수 내지 수십 μm)을 제조하는 방법으로는 기상법과 액상법이 있다. 기상법으로는 전기화학증착법(EVD, Electrochemical Vapor Deposition)을 포함하여 화학증착법(CVD, Chemical Vapor Deposition), 스퍼터링(Sputtering)법, 이온빔(Ion Beam)법, 전자빔(Electron Beam)법 등 다양한 방법이 있으나, 고가의

제조장비와 출발원료의 선택성, 느린 박막증착 속도에 따른 두께 조절의 어려움, 치밀막 증착에 따른 기판의 선택성, 잔류 응력에 따른 박리, 시편크기의 제한성 등에 의해 최소 한가지 이상의 단점을 갖고 있다. 따라서 상대적으로 증착이 용이한 액상법의 경우 특별히 고안된 고가의 기계장치가 필요하지 않아서, 실제로 다양한 분야에서 활용되고 있는 방법으로 제안되고 있다. 특히 액상법에서는 졸-겔(Sol-Gel)법, 슬립 캐스팅(Slip Casting)법, 테이프 캐스팅(Tape Casting 또는 Doctor Blade)법, 슬러리(Slurry Coating)법, 스핀 코팅(Spin Coating)법, 디핑(Dipping)법, 전기화학(Electrochemical)법, 전기영동(Electrophoresis)법 등의 다수의 방법이 이용되고 있다.

[14] 본 발명에서는 미리 가소결 형태로 제작된 연료극 지지체 또는 일반 세라믹스 지지체를 기판으로 이용하여, 전도체 세라믹스를 단층 또는 다층으로 적층하여 동시(공) 열처리를 또한 굴곡(undulation)이나 박리(delamination) 없는 치밀한 박막형 연결재(분리판)을 제조하는 기술과 관련한다. 특히 세라믹스 분말을 별도 스크린프린팅 또는 테이프캐스팅하여 제작된 그린시트를 지지체의 한쪽면에 부착함으로써 이를 건조하여 최종 공소결하여 치밀막을 제조함으로써 세라믹스 연결재(또는 분리판)을 제작하고자 한다.

[15] 특히 일반적으로 세라믹 지지체와 코팅층간의 동시 소결시 수축율의 차이에 의해 균일한 코팅층을 이룰 수 없는데 이러한 경우 박막형 코팅층으로서의 연결재 성능을 구현할 수 없다. 그러나 본 발명의 기술을 활용하여 제작된 동시 소결형 치밀질 세라믹 연결재를 활용할 경우 단위셀과 연결재(분리판)를 일체형으로 제조하여, 중간에 금속 분리판을 완전히 배제하고, 단위 셀 및 스택을 구성 할 수 있으며, 스택 전체가 세라믹스로 구성되면서 열팽창 계수 차이에 의한 가스밀봉의 문제가 해결된 단전지 또는 스택모듈을 제작 할 수 있다. 따라서 이러한 기술은 단전지 및 스택모듈의 제작비용과 성능(효율) 그리고 내구성을 모두 향상시킴으로써, 고체산화물 전해셀 및 연료전지를 개발 수 있기에 상업적으로 큰 의미를 갖는다.

[16] 본 발명과 관련한 선행기술로는 대한민국 등록특허공보 제10-1245626호(2013.03.20 공고, 발명의 명칭: 연료극 지지체식 평판형 고체산화물 연료전지 및 그 제조방법)가 있다.

[17]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[18] 본 발명의 하나의 목적은 박형화가 가능하며, 전자전도성, 내화학적 및 내구성이 우수한 지지체식 세라믹 연결재 제조방법을 제공하는 것이다.

[19] 본 발명의 다른 목적은 균질성이 우수하며, 코팅층 형성을 위한 동시 소결시 열팽창 계수 차에 의한 휨 현상을 방지할 수 있는 지지체식 세라믹 연결재 제조방법을 제공하는 것이다.

- [20] 본 발명의 또 다른 목적은 경제성 및 가스기밀성이 우수한 지지체식 세라믹 연결재 제조방법을 제공하는 것이다.
- [21] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 지지체식 세라믹 연결재 제조방법에 의해 제조된 지지체식 세라믹 연결재를 제공하는 것이다.
- [22] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 지지체식 세라믹 연결재를 포함하는 단전지를 제공하는 것이다.
- [23] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 지지체식 세라믹 연결재를 포함하는 전해셀을 제공하는 것이다.
- [24] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 지지체식 세라믹 연결재를 포함하는 스택장치를 제공하는 것이다.
- [25]

과제 해결 수단

- [26] 본 발명의 하나의 관점은 지지체식 세라믹 연결재 제조방법에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 지지체식 세라믹 연결재 제조방법은 지지체를 형성하는 단계; 제1 전도성 세라믹 조성물을 상기 지지체의 적어도 일면에 코팅하여 제1 코팅막을 형성하는 단계; 상기 지지체를 1차 가소결 후, 상기 제1 코팅막의 표면에 제2 전도성 세라믹 조성물을 코팅하여 제2 코팅막을 형성하는 단계; 및 상기 지지체를 2차 가소결 후, 동시 소결(co-sintering)하는 단계;를 포함하며, 상기 제1 코팅막에 포함되는 제1 전도성 세라믹 조성물은 LSTA 화합물($(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Ti}_y\text{A}_{1-y})\text{O}_3$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ 이며, $\text{A} = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Nb}, \text{Y}, \text{Mn}, \text{Fe}$ 중 하나 이상임) 및 LSFA 화합물($(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Fe}_y\text{A}_{1-y})\text{O}_3$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $\text{A} = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Nb}, \text{Y}, \text{Mn}$ 중 하나 이상임) 중 하나 이상 포함하며, 상기 제2 코팅막에 포함되는 제2 전도성 세라믹 조성물은 산화성분위기에서 고전도성 세라믹스인 LCCC 화합물($(\text{La}_x\text{Ca}_{1-x})(\text{Co}_y\text{Cr}_{1-y})\text{O}_3$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$)) 97 중량% 내지 99 중량% 및 LSF 화합물($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$) 1 중량% 내지 3 중량%를 포함하는 제1 혼합물, 및 LSFA 화합물($(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Fe}_y\text{A}_{1-y})\text{O}_3$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $\text{A} = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Nb}, \text{Y}, \text{Mn}$ 중 하나 이상임)) 중 하나 이상을 포함한다.
- [27] 한 구체예에서 상기 지지체를 형성하는 단계는, 유기 바인더를 포함하는 지지체용 조성물을 성형한 후 열처리하는 단계를 포함하며, 상기 지지체용 조성물은 니켈 금속 및 니켈 산화물(NiO) 중 하나 이상과, 이트리아 안정화 지르코니아계 산화물(YSZ), 유기 바인더, 용매 및 기공형성제를 포함할 수 있다.
- [28] 한 구체예에서 상기 열처리는 $1,000^\circ\text{C}$ 내지 $1,450^\circ\text{C}$ 에서 실시할 수 있다.
- [29] 한 구체예에서 상기 지지체용 조성물은 평판형 및 튜브형 중 하나 이상의 형태로 성형될 수 있다.
- [30] 한 구체예에서 상기 제1 코팅막을 형성하는 단계 및 제2 코팅막을 형성하는 단계는, 상기 제1 전도성 세라믹 조성물 및 제2 전도성 세라믹 조성물을 각각 테이프 캐스팅, 슬러리 코팅, 디핑, 스프레이코팅, 스펀코팅 및 스크린 프린팅 중

하나 이상의 방법으로 코팅할 수 있다.

- [31] 한 구체예에서 상기 제1 전도성 세라믹 조성물 및 제2 전도성 세라믹 조성물을 각각 테이프 캐스팅하여, 그린시트(green sheet) 형태로 제조하여 코팅할 수 있다.
- [32] 한 구체예에서 상기 제1 전도성 세라믹 조성물은 LSTA 화합물 및 LSFA 화합물 중 하나 이상 100 중량부와, 용매 50 중량부 내지 200 중량부, 분산제 1 중량부 내지 20 중량부, 유기결합제 10 중량부 내지 100 중량부 및 가소제 10 중량부 내지 100 중량부를 포함할 수 있다.
- [33] 한 구체예에서 상기 제2 전도성 세라믹 조성물은 제1 혼합물, 및 LSFA 화합물 중 하나 이상 100 중량부와, 용매 50 중량부 내지 200 중량부, 분산제 1 중량부 내지 20 중량부, 유기결합제 10 중량부 내지 100 중량부 및 가소제 10 중량부 내지 100 중량부를 포함할 수 있다.
- [34] 한 구체예에서 상기 1차 가소결 및 2차 가소결은 각각 600°C 내지 1300°C에서 이루어질 수 있다.
- [35] 한 구체예에서 상기 동시 소결(co-sintering)은 1400°C 내지 1650°C에서 이루어질 수 있다.
- [36] 한 구체예에서 상기 제1 코팅막 및 제2 코팅막의 두께는 각각 0.1 μ m 내지 100 μ m일 수 있다.
- [37] 한 구체예에서 상기 제1 코팅막 및 제2 코팅막의 소결밀도는 90% 이상일 수 있다.
- [38] 한 구체예에서 상기 제1 코팅막을 형성하기 전, 상기 지지체의 적어도 일면에 기능성 코팅층을 형성하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [39] 본 발명의 다른 관점은 상기 지지체식 세라믹 연결재 제조방법에 의해 제조된 지지체식 세라믹 연결재에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 지지체식 세라믹 연결재는 지지체; 상기 지지체의 적어도 일면에 형성되는 제1 코팅막; 및 상기 제1 코팅막의 표면에 형성되는 제2 코팅막;을 포함하며, 상기 제1 코팅막에 포함되는 제1 전도성 세라믹 조성물은 환원성분위기에서 고전도성 세라믹스인 란탄늄계 페로브스카이트(perovskite)로서, LSTA 화합물((La_xSr_{1-x})(Ti_yAl_{1-y})O₃(단, 0≤x≤1, 0≤y≤1 이며, A = Co, Cr, Ni, Nb, Y, Mn, Fe 중 하나 이상임) 및 LSFA 화합물((La_xSr_{1-x})(Fe_yAl_{1-y})O₃(단, 0≤x≤1, 0≤y≤1, A = Co, Cr, Ni, Nb, Y, Mn 중 하나 이상임)중 하나 이상 포함하며, 상기 제2 코팅막에 포함되는 제2 전도성 세라믹 조성물은 산화성분위기에서 고전도성 세라믹스인 LCCC 화합물((La_xCa_{1-x})(Co_yCr_{1-y})O₃(단, 0≤x≤1, 0≤y≤1)) 97 중량% 내지 99 중량% 및 LSF 화합물(La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃) 1 중량% 내지 3 중량%를 포함하는 제1 혼합물, 및 LSFA 화합물((La_xSr_{1-x})(Fe_yAl_{1-y})O₃(단, 0≤x≤1, 0≤y≤1, A = Co, Cr, Ni, Nb, Y, Mn 중 하나 이상임)) 중 하나 이상을 포함한다.
- [40] 한 구체예에서 상기 제1 코팅막 및 제2 코팅막의 두께는 각각 0.1 μ m 내지 100 μ m일 수 있다.
- [41] 한 구체예에서 상기 제1 코팅막과 지지체 사이에 기능성 코팅층이 더 형성될 수

있다.

[42] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 지지체식 세라믹 연결재를 포함하는 단전지에 관한 것이다.

[43] 한 구체예에서 상기 단전지는 상기 지지체식 세라믹 연결재를 연료극 또는 공기극 상에 형성하는 것일 수 있다.

[44] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 지지체식 세라믹 연결재를 포함하는 전해셀에 관한 것이다.

[45] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 지지체식 세라믹 연결재를 포함하는 스택장치에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 스택장치는 지지체식 세라믹 연결재를 연료극 또는 공기극 상에 형성한 전해셀 또는 연료전지의 단전지와 결합한 것일 수 있다.

[46]

발명의 효과

[47] 본 발명의 지지체식 세라믹 연결재는, 박형화가 가능하며, 내화학적 및 내구성이 우수하고, 균질성이 우수하며, 코팅층 형성을 위한 동시 소결시 열팽창 계수 차에 의한 휨 현상을 방지할 수 있으며, 스택으로 연결시 셀과의 접촉저항을 감소시킬 수 있고, 전자전도성, 경제성 및 가스기밀성이 우수할 수 있어, 전기화학 장치, 전해셀 및 연료전지 등의 연결재 및 분리막 용도로 사용하기 적합할 수 있다.

[48]

도면의 간단한 설명

[49] 도 1은 본 발명의 한 구체예에 따른 지지체식 세라믹 연결재 제조방법을 나타낸 것이다.

[50] 도 2는 본 발명의 한 구체예에 따른 지지체식 세라믹 연결재 제조방법을 도식적으로 나타낸 것이다.

[51] 도 3(a)는 본 발명에 따른 실시예 지지체 상에 LSF 화합물을 포함하는 코팅막을 형성한 세라믹 연결재에 대하여, 산화조건에서 전기전도도 변화를 나타낸 그래프이며, 도 3(b)는 본 발명에 따른 실시예 지지체 상에 LCCC 화합물을 포함하는 코팅막을 형성한 세라믹 연결재에 대하여, 산화조건에서 전기전도도 변화를 나타낸 그래프이다.

[52] 도 4는 본 발명에 따른 실시예 연결재를 이용한 단위전지를 500 시간 동안 운전하는 동안 면저항(ASR, Area Specific Resistance) 변화를 나타낸 그래프이다.

[53]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[54] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지기술 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다.

[55] 그리고 후술되는 용어들은 본 발명에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로써 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있으므로 그 정의는 본 발명을 설명하는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

[56]

[57] 지지체식 세라믹 연결재 제조방법

[58] 본 발명의 하나의 관점은 지지체식 세라믹 연결재 제조방법에 관한 것이다. 도 1은 본 발명의 한 구체예에 따른 지지체식 세라믹 연결재 제조방법을 나타낸 것이며, 도 2는 본 발명의 한 구체예에 따른 지지체식 세라믹 연결재 제조방법을 도식적으로 나타낸 것이다. 상기 도 1 및 도 2를 참조하면, 상기 지지체식 세라믹 연결재 제조방법은 (S10) 지지체 형성단계; (S20) 제1 코팅막 형성단계; (S30) 제2 코팅막 형성단계; 및 (S40) 동시 소결단계;를 포함한다.

[59] 좀 더 구체적으로 상기 지지체식 세라믹 연결재 제조방법은 (S10) 지지체(10)를 형성하는 단계; (S20) 제1 전도성 세라믹 조성물을 상기 지지체의 적어도 일면에 코팅하여 제1 코팅막(30)을 형성하는 단계; (S30) 지지체(10)를 1차 가소결 후, 제1 코팅막(30)의 표면에 제2 전도성 세라믹 조성물을 코팅하여 제2 코팅막(40)을 형성하는 단계; 및 (S40) 지지체(10)를 2차 가소결 후, 동시 소결(co-sintering)하는 단계;를 포함하며, 상기 제1 코팅막에 포함되는 제1 전도성 세라믹 조성물은 환원성분위기에서 고전도성 세라믹스인 란탄늄계 페로브스카이트(perovskite)로서, LSTA 화합물($(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Ti}_y\text{Al}_{1-y})\text{O}_3$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ 이며, A = Co, Cr, Ni, Nb, Y, Mn, Fe 중 하나 이상임) 및 LSFA 화합물($(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Fe}_y\text{Al}_{1-y})\text{O}_3$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, A = Co, Cr, Ni, Nb, Y, Mn 중 하나 이상임) 중 하나 이상 포함하며, 상기 제2 코팅막에 포함되는 제2 전도성 세라믹 조성물은 산화성분위기에서 고전도성 세라믹스인 LCCC 화합물($(\text{La}_x\text{Ca}_{1-x})(\text{Co}_y\text{Cr}_{1-y})\text{O}_3$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$)) 97 중량% 내지 99 중량% 및 LSF 화합물($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$) 1 중량% 내지 3 중량%를 포함하는 제1 혼합물, 및 LSFA 화합물($(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Fe}_y\text{Al}_{1-y})\text{O}_3$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, A = Co, Cr, Ni, Nb, Y, Mn 중 하나 이상임)) 중 하나 이상을 포함한다.

[60] 이하, 본 발명에 따른 지지체식 세라믹 연결재 제조방법을 단계별로 상세히 설명하도록 한다.

[61]

[62] **(S10) 지지체 형성단계**

[63] 상기 단계는 지지체를 형성하는 단계이다. 한 구체예에서 상기 지지체를 형성하는 단계는, 유기 바인더를 포함하는 지지체용 조성물을 성형한 후 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

[64] 한 구체예에서 상기 지지체용 조성물은 니켈 금속 및 니켈 산화물(NiO) 중 하나 이상과, 이트리아 안정화 지르코니아계 산화물(YSZ), 유기 바인더, 용매 및 기공형성제를 포함할 수 있다.

[65] 한 구체예에서 상기 용매는 에틸알콜(ethyl alcohol)을 포함하며,

기공형성제로는 그라파이트(graphite)를 포함할 수 있다. 한 구체예에서 상기 니켈 금속 및 니켈 산화물 중 하나 이상과 상기 이트리아 안정화 지르코니아계 산화물(YSZ)을 1:0.8 중량비 내지 1:3의 중량비로 포함할 수 있다. 상기 중량비로 포함시, 상기 지지체의 기계적 강도가 우수하며, 다공성 구조가 용이하게 형성되어 제1 코팅막과의 부착성이 우수하고, 소결 시 수축률 차이에 따른 휨 또는 균열이 발생하지 않을 수 있다.

- [66] 상기 기공형성을 위해 첨가하는 그라파이트의 경우 입자크기와 혼합 비율을 조절하여 투입할 수 있다. 한 구체예에서 상기 지지체는 상기 지지체용 조성물을 이용하여 평판형 및 튜브형 중 하나 이상의 형태로 성형한 후 소결할 수 있다.
- [67] 한 구체예에서 상기 열처리는 1,000°C 내지 1,450°C에서 실시할 수 있다. 상기 조건으로 열처리시 상기 형성되는 지지체의 기계적 강도가 우수하고, 제1 코팅막과의 부착성이 우수하며, 소결 시 균열이 발생하지 않을 수 있다. 예를 들면 상기 지지체용 조성물을 이용하여 소정 형상을 갖는 예비성형체를 제조하고, 상온에서 건조 후 1,000°C 내지 1,450°C에서 열처리하여 가소결체를 제조할 수 있다.
- [68] 한 구체예에서 상기 제1 코팅막을 형성하기 전, 상기 지지체의 적어도 일면에 기능성 코팅층을 형성하는 단계;를 더 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 지지체의 적어도 일면에 기능성 코팅층용 조성물을 코팅하고 900°C 내지 1300°C에서 열처리하여 제조할 수 있다. 예를 들면 1,250°C에서 열처리할 수 있다. 한 구체예에서 상기 코팅은 스크린프린팅, 슬러리 코팅 및 테이프 캐스팅 등의 방법을 사용할 수 있다.
- [69]
- [70] **(S20) 제1 코팅막 형성단계**
- [71] 상기 단계는 제1 전도성 세라믹 조성물을 상기 지지체의 적어도 일면에 코팅하여 제1 코팅막을 형성하는 단계이다.
- [72] 한 구체예에서 상기 제1 전도성 세라믹 조성물을 각각 테이프 캐스팅, 슬러리카oting, 디핑, 스프레이코팅, 스펀코팅 및 스크린 프린팅 중 하나 이상의 방법으로 코팅하여 제1 코팅막을 형성할 수 있다.
- [73] 예를 들면 상기 제1 전도성 세라믹 조성물을 슬러리 형태로 제조하고, 스크린 프린팅 또는 테이프 캐스팅하여, 시트로 제조 후 건조하여 지지체에 직접 부착할 수 있다. 예를 들면, 상기 제1 전도성 세라믹 조성물을 테이프 캐스팅(tape casting)하여, 그린시트(green sheet) 형태로 제조하여 코팅하여 제1 코팅막을 형성할 수 있다.
- [74] 본 발명의 전해셀 또는 연료전지 등에 사용되는 연결재(분리판)은 연결재 기준 양단에 서로 다른 가스 즉, 연료가스(CH_4 , H_2 , CO_2 , H_2O 등)와 산화가스(Air, O_2 등)가 공급되기 때문에 각각의 분위기에 안정한 전도성 산화물을 코팅함으로써 연결재(분리판)으로서의 우수한 성능을 나타낼 수 있다.
- [75] 따라서, 금속-세라믹 지지체식의 박막형 연결재(분리판)을 제조하기 위해서는

본 발명에서 제시하는 연료극과 공기극의 양쪽 분위기에 안정한 물질을 박막형 연결재로 적용해야 한다.

- [76] 본 발명에서 상기 제1 코팅막은, 후술할 제2 코팅막보다 고치밀성으로 형성된다.
- [77] 한 구체예에서 상기 제1 코팅막에 포함되는 제1 전도성 세라믹 조성물은 환원성분위기에서 고전도성 세라믹스인 란탄늄계 페로브스카이트(perovskite)로서, LSTA 화합물($(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Ti}_y\text{A}_{1-y})\text{O}_3$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ 이며, $A = \text{Co, Cr, Ni, Nb, Y, Mn, Fe}$ 중 하나 이상임) 및 LSFA 화합물($(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Fe}_y\text{A}_{1-y})\text{O}_3$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $A = \text{Co, Cr, Ni, Nb, Y, Mn}$ 중 하나 이상임) 중 하나 이상 포함한다.
- [78] 상기 LSTA 화합물 및 LSFA 화합물을 포함하는 제1 전도성 세라믹 조성물을 적용시, 산소분위기(O_2 rich) 또는 수소분위기(H_2 rich)에서 상안정성 및 전기전도도 등이 우수할 수 있다.
- [79] 한 구체예에서 상기 제1 전도성 세라믹 조성물은 LSTA 화합물 및 LSFA 화합물 중 하나 이상 100 중량부와, 용매 50 중량부 내지 200 중량부, 분산제 1 중량부 내지 20 중량부, 유기결합제 10 중량부 내지 100 중량부 및 가소제 10 중량부 내지 100 중량부를 포함할 수 있다.
- [80] 한 구체예에서 상기 용매는 에틸알콜(ethyl alcohol)을 포함할 수 있다. 상기 용매는 상기 LSTA 화합물 및 LSFA 화합물 중 하나 이상 100 중량부에 대하여 50 중량부 내지 200 중량부 포함될 수 있다. 상기 범위로 포함시, 혼합성 및 분산성이 우수할 수 있다.
- [81] 상기 분산제는 피쉬 오일(fish oil)을 포함할 수 있다. 상기 분산제는 상기 LSTA 화합물 및 LSFA 화합물 중 하나 이상 100 중량부에 대하여 1 중량부 내지 20 중량부 포함될 수 있다. 상기 범위로 포함시 상기 제1 전도성 세라믹 조성물의 성형성 및 혼합성이 우수할 수 있다.
- [82] 상기 유기결합제는 폴리비닐부티랄(polyvinyl butyral, PVB)을 포함할 수 있다. 상기 유기결합제는 상기 LSTA 화합물 및 LSFA 화합물 중 하나 이상 100 중량부에 대하여 10 중량부 내지 100 중량부 포함될 수 있다. 상기 범위로 포함시 상기 제1 코팅막의 기계적 강도가 우수할 수 있다.
- [83] 상기 가소제는 디부틸프탈레이트(Dibutyl phthalate, DBP)를 포함할 수 있다. 상기 가소제는 상기 LSTA 화합물 및 LSFA 화합물 중 하나 이상 100 중량부에 대하여 10 중량부 내지 100 중량부 포함될 수 있다. 상기 범위로 포함시 상기 제1 코팅막의 기계적 강도가 우수할 수 있다.
- [84] 한 구체예에서 상기 제1 전도성 세라믹 조성물은, 상기 LSTA 화합물 및 LSFA 화합물 중 하나 이상을 분쇄한 다음, 분산제, 용매, 유기결합제 및 가소제를 혼합하여 제조할 수 있다. 상기 제1 전도성 세라믹 조성물은, 건조 후 테이프 캐스팅을 이용하여 그린 시트 형태로 제조할 수 있다. 그 다음에, 이형 필름(마일락 필름)을 사용하여 상기 지지체의 표면에 부착 또는 코팅하고 마일락

필름을 제거하는 과정을 통해 제1 코팅막을 형성할 수 있다. 이때, 상기 제1 전도성 세라믹 조성물을 이용한 그린 시트 필름을 지지체의 표면에 코팅하는 과정을 복수 회 반복할 수 있다. 예를 들면, 2회 내지 3회 반복할 수 있다. 상기 조건으로 코팅시, 제1 코팅막의 기계적 강도가 우수할 수 있다.

[85] 한 구체예에서 상기 제1 코팅막은 후술할 1차 가소결 전에, 에이징처리를 실시할 수 있다. 상기 에이징 처리는, 상기 제1 코팅막이 형성된 지지체를 65°C 내지 80°C에서 30분~3시간 처리하여 이루어질 수 있다. 예를 들면 70°C에서 1시간 동안 처리할 수 있다. 상기 조건에서 상기 제1 코팅막의 균질화 효과가 우수할 수 있다.

[86] 상기 제1 코팅막 두께는 0.1 μ m 내지 100 μ m일 수 있다. 상기 범위에서 본 발명의 코팅막 형성시 열수축 조절이 용이하며, 기계적 강도가 우수할 수 있다. 예를 들면 5 μ m 내지 50 μ m일 수 있다.

[87]

[88] **(S30) 제2 코팅막 형성단계**

[89] 상기 단계는 상기 지지체를 1차 가소결 후, 상기 제1 코팅막의 표면에 제2 전도성 세라믹 조성물을 코팅하여 제2 코팅막을 형성하는 단계이다.

[90] 한 구체예에서 상기 1차 가소결은 600°C 내지 1300°C에서 이루어질 수 있다. 상기 조건으로 1차 가소결시 기계적 강도 및 치밀성이 우수한 제1 코팅막이 형성될 수 있다.

[91] 한 구체예에서, 상기 1차 가소결 이후, 제1 코팅막의 표면에 기능성 코팅층을 부착하는 단계;를 더 포함할 수 있다. 상기 기능성 코팅층을 포함시, 열처리 수축율을 용이하게 조절할 수 있어 본 발명의 기계적 강도 및 안정성이 우수할 수 있다.

[92] 한 구체예에서 상기 제2 전도성 세라믹 조성물을 각각 테이프 캐스팅, 슬러리코팅, 디핑, 스프레이코팅, 스펀코팅 및 스크린 프린팅 중 하나 이상의 방법으로 코팅하여 제2 코팅막을 형성할 수 있다.

[93] 예를 들면 상기 제2 전도성 세라믹 조성물을 슬러리 형태로 제조하고, 스크린 프린팅 또는 테이프 캐스팅하여, 시트로 제조 후 건조하여 지지체에 직접 부착할 수 있다. 예를 들면, 상기 제2 전도성 세라믹 조성물을 테이프 캐스팅(tape casting)하여, 그린시트(green sheet) 형태로 제조하여 코팅하여 제2 코팅막을 형성할 수 있다.

[94] 본 발명에서 상기 제2 코팅막은, 상기 제1 코팅막보다 치밀성이 낮을 수 있다.

[95] 한 구체예에서 상기 제2 코팅막에 포함되는 제2 전도성 세라믹 조성물은 산화성분위기에서 고전도성 세라믹스인 LCCC 화합물((La_xCa_{1-x})(Co_yCr_{1-y})O₃ (단, 0≤x≤1, 0≤y≤1)) 97 중량% 내지 99 중량% 및 LSF 화합물(La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃) 1 중량% 내지 3 중량%를 포함하는 제1 혼합물, 및 LSFA 화합물((La_xSr_{1-x})(Fe_yA_{1-y})O₃ (단, 0≤x≤1, 0≤y≤1, A = Co, Cr, Ni, Nb, Y, Mn 중 하나 이상임)) 중 하나 이상을 포함한다. 상기 화합물을 포함시, 산화분위기에서 우수한 전기전도도를 나타낼

수 있으며, 상기 제1 코팅막과 제2 코팅막의 동시 소결시, 열팽창 계수 차이에 따른 휨 현상을 방지할 수 있다.

- [96] 상기 제1 혼합물은 LCCC 화합물($(\text{La}_x\text{Ca}_{1-x})(\text{Co}_y\text{Cr}_{1-y})\text{O}_3$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$)) 97 중량% 내지 99 중량% 및 LSF 화합물($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$) 1 중량% 내지 3 중량%를 포함한다. 상기 LSF 화합물을 1 중량% 미만으로 포함시, 소결 특성의 향상효과가 미미하며, 3 중량%를 초과하여 포함시 상기 제1 코팅막 및 제2 코팅막 사이의 부착성이 저하되어, 박리현상이 발생할 수 있다. 예를 들면 LCCC 화합물($(\text{La}_x\text{Ca}_{1-x})(\text{Co}_y\text{Cr}_{1-y})\text{O}_3$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$)) 97.5 중량% 및 LSF 화합물($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$) 2.5 중량%를 포함할 수 있다. 상기 LSF 화합물을 상기 함량으로 포함시, 제2 코팅막의 치밀성 및 전자전도성이 우수할 수 있다. 예를 들면, 상기 LCCC 화합물은 상기 제1 혼합물 전체중량에 대하여 97, 97.1, 97.2, 97.3, 97.4, 97.5, 97.6, 97.7, 97.8, 97.9, 98, 98.1, 98.2, 98.3, 98.4, 98.5, 98.6, 98.7, 98.8, 98.9 또는 99 중량% 포함될 수 있다. 예를 들면 상기 LSF 화합물은 상기 제1 혼합물 전체중량에 대하여 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2, 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9 또는 3 중량% 포함될 수 있다.
- [97] 한 구체예에서 상기 제2 전도성 세라믹 조성물은 제1 혼합물 및 LSFA 화합물 중 하나 이상 100 중량부, 용매 50 중량부 내지 200 중량부, 분산제 1 중량부 내지 20 중량부, 유기결합제 10 중량부 내지 100 중량부 및 가소제 10 중량부 내지 100 중량부를 포함할 수 있다.
- [98] 한 구체예에서 상기 용매는 에틸알콜(ethyl alcohol)을 포함할 수 있다. 상기 용매는 상기 제1 혼합물 및 LSFA 화합물 중 하나 이상 100 중량부에 대하여 50 중량부 내지 200 중량부 포함될 수 있다. 상기 범위로 포함시, 혼합성 및 분산성이 우수할 수 있다.
- [99] 상기 분산제는 피쉬 오일(fish oil)을 포함할 수 있다. 상기 분산제는 상기 제1 혼합물 및 LSFA 화합물 중 하나 이상 100 중량부에 대하여 1 중량부 내지 20 중량부 포함될 수 있다. 상기 범위로 포함시 상기 제1 전도성 세라믹 조성물의 성형성 및 혼합성이 우수할 수 있다.
- [100] 상기 유기결합제는 폴리비닐부티랄(polyvinyl butyral, PVB)을 포함할 수 있다. 상기 유기결합제는 상기 제1 혼합물 및 LSFA 화합물 중 하나 이상 100 중량부에 대하여 10 중량부 내지 100 중량부 포함될 수 있다. 상기 범위로 포함시 상기 제1 코팅막의 기계적 강도가 우수할 수 있다.
- [101] 상기 가소제는 디부틸프탈레이트(Dibutyl phthalate, DBP)를 포함할 수 있다. 상기 가소제는 상기 제1 혼합물 및 LSFA 화합물 중 하나 이상 100 중량부에 대하여 10 중량부 내지 100 중량부 포함될 수 있다. 상기 범위로 포함시 상기 제1 코팅막의 기계적 강도가 우수할 수 있다.
- [102] 한 구체예에서 상기 제2 전도성 세라믹 조성물은, 상기 제1 혼합물 및 LSFA 화합물 중 하나 이상을 분쇄한 다음, 분산제, 용매, 유기결합제 및 가소제를 혼합하여 제조할 수 있다. 상기 제2 전도성 세라믹 조성물은, 건조 후 테이프

캐스팅을 이용하여 그린 시트 형태로 제조할 수 있다. 그 다음에, 이형 필름(마일락 필름)을 사용하여 상기 지지체의 표면에 부착 또는 코팅하고 마일락 필름을 제거하는 과정을 통해 제2 코팅막을 형성할 수 있다. 이때, 상기 제2 전도성 세라믹 조성물을 이용한 그린 시트 필름을 지지체의 표면에 코팅하는 과정을 복수 회 반복할 수 있다. 예를 들면, 2회 내지 3회 반복할 수 있다. 상기 조건으로 코팅시, 제2 코팅막의 기계적 강도가 우수할 수 있다.

[103] 한 구체예에서 상기 제2 코팅막은 후술할 2차 가소결 전에, 에이징처리를 실시할 수 있다. 상기 에이징 처리는, 상기 제2 코팅막이 형성된 지지체를 65°C 내지 80°C에서 30분 내지 3시간 동안 처리하여 이루어질 수 있다. 예를 들면 70°C에서 1시간 동안 처리할 수 있다. 상기 조건에서 상기 제2 코팅막의 균질화 효과가 우수할 수 있다.

[104] 상기 제2 코팅막 두께는 0.1 μ m 내지 100 μ m일 수 있다. 상기 범위에서 본 발명의 코팅막 형성시 열수축 조절이 용이하며, 기계적 강도가 우수할 수 있다. 예를 들면 5 μ m 내지 50 μ m일 수 있다.

[105]

[106] **(S40) 동시 소결단계**

[107] 상기 단계는 상기 지지체를 2차 가소결 후, 동시 소결(co-sintering)하는 단계이다. 한 구체예에서 상기 2차 가소결은 600°C 내지 1300°C에서 이루어질 수 있다. 상기 조건으로 2차 가소결시 기계적 강도 및 치밀성이 우수한 제2 코팅막이 형성될 수 있다.

[108] 본 발명은 전술한 바와 같이 제1 코팅막의 치밀화를 우선으로 촉진후 제2 코팅막을 형성하여, 열팽창계수 차이에 따른 치밀질 코팅층의 휨 현상을 해결할 수 있어, 가스 기밀성이 우수할 수 있다.

[109] 한 구체예에서 상기 동시 소결(co-sintering)은 1400°C 내지 1650°C에서 이루어질 수 있다. 상기 조건에서 상기 제1 및 제2 코팅층의 부착성, 전자전도성 및 기계적 강도가 우수할 수 있다.

[110] 한 구체예에서 상기 제1 코팅막 및 제2 코팅막의 소결밀도는 90% 이상일 수 있다. 상기 조건에서 상기 제1 및 제2 코팅층의 부착성, 전자전도성 및 기계적 강도가 우수할 수 있다.

[111]

[112] 지지체식 세라믹 연결재 제조방법에 의해 제조된 지지체식 세라믹 연결재

[113] 본 발명의 다른 관점은 상기 지지체식 세라믹 연결재 제조방법에 의해 제조된 지지체식 세라믹 연결재에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 지지체식 세라믹 연결재는 지지체; 상기 지지체의 적어도 일면에 형성되는 제1 코팅막; 및 상기 제1 코팅막의 표면에 형성되는 제2 코팅막;을 포함하며, 상기 제1 코팅막에 포함되는 제1 전도성 세라믹 조성물은 환원성분위기에서 고전도성 세라믹스인 란탄늄계 페로브스카이트(perovskite)로서, LSTA 화합물((La_xSr_{1-x})(Ti_yAl_{1-y})O₃(단, 0≤x≤1, 0≤y≤1 이며, A = Co, Cr, Ni, Nb, Y, Mn, Fe 중 하나 이상임) 및 LSFA

화합물 $((\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Fe}_y\text{A}_{1-y})\text{O}_3$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $A = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Nb}, \text{Y}, \text{Mn}$ 중 하나 이상임))중 하나 이상 포함하며, 상기 제2 코팅막에 포함되는 제2 전도성 세라믹 조성물은 산화성분위기에서 고전도성 세라믹스인 LCCC 화합물 $((\text{La}_x\text{Ca}_{1-x})(\text{Co}_y\text{Cr}_{1-y})\text{O}_3$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$)) 97 중량% 내지 99 중량% 및 LSF 화합물 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3)$ 1 중량% 내지 3 중량%를 포함하는 제1 혼합물, 및 LSFA 화합물 $((\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Fe}_y\text{A}_{1-y})\text{O}_3$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $A = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Nb}, \text{Y}, \text{Mn}$ 중 하나 이상임)) 중 하나 이상을 포함한다.

- [114] 한 구체예에서 상기 제1 코팅막 및 제2 코팅막의 두께는 각각 0.1~100 μm 일 수 있다. 한 구체예에서 상기 제1 코팅막과 지지체 사이에는, 각각 기능성 코팅층이 더 형성될 수 있다.
- [115] 한 구체예에서 상기 기능성 코팅층은, 상기 제1 코팅막과 지지체 사이에 형성되어, 소결특성 향상을 통해, 박리되지 않고 부착될 수 있게 하며, 세라믹 연결재로서 전자가 용이하게 통과할 수 있도록, 낮은 전기 저항을 유도하는 금속 소재를 포함할 수 있다. 예를 들면, 니켈(Ni), 구리(Cu), 백금(Pt) 및 팔라듐(Pd) 중 하나 이상을 포함하여 형성될 수 있다.
- [116] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 지지체식 세라믹 연결재를 연결재 또는 분리판으로 사용한 단전지에 관한 것이다.
- [117] 한 구체예에서 상기 단전지는 상기 지지체식 세라믹 연결재를 연료극 또는 공기극 상에 형성하는 것일 수 있다.
- [118] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 지지체식 세라믹 연결재를 연결재 또는 분리판으로 사용한 전해셀에 관한 것이다.
- [119] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 지지체식 세라믹 연결재를 연결재 또는 분리판으로 사용한 스택장치에 관한 것이다.
- [120] 한 구체예에서 상기 스택장치는 지지체식 세라믹 연결재를 연료극 또는 공기극 상에 형성한 전해셀 또는 연료전지의 단전지와 결합한 것일 수 있다.
- [121] 본 발명은 미리 가소결 형태로 제작된 연료극 지지체 또는 일반 세라믹스 지지체를 기판으로 이용하여, 접합층 및 전도층 역할의 기능성 코팅층과, LSTA 화합물 $((\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Ti}_y\text{A}_{1-y})\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $A = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Nb}, \text{Y}, \text{Mn}, \text{Fe}$ 등의 천이금속) 및 LSFA 화합물 $((\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Fe}_y\text{A}_{1-y})\text{O}_3$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $A = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Nb}, \text{Y}, \text{Mn}$ 중 하나 이상임))중 하나 이상을 포함하여 제1코팅막(치밀막)으로 사용하고 산화성 분위기에서의 고전도성 세라믹스인 LSFA의 화합물 $(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Fe}_y\text{A}_{1-y})\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $A = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Nb}, \text{Y}, \text{Mn}$ 등의 천이금속)) 또는 LCCC + 2.5wt% LSF $((\text{La}_x\text{Ca}_{1-x})(\text{Co}_y\text{Cr}_{1-y})\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$))을 제2코팅막으로 적층하여 동시(공) 열처리를 또한 굴곡(undulation)이나 박리(delamination)없는 치밀한 박막형 연결재(분리판)을 제조하는 기술과 관련한다. 특히 세라믹스 분말을 별도 스크린프리티팅 또는 테일캐스팅하여 제작된 그린시트를 지지체의 한쪽면에 부착함으로써 이를 건조하여 최종 공소결하여 치밀막을 제조함으로써 세라믹스 연결재(또는 분리판) 제작이 가능하다.

- [122] 고체산화물 전해셀(Solid Oxide Electrolysis Cells, SOEC)과 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs)는 셀을 구성하는 기본 요소인 전해질(산소이온 전도체)과 전극(전자 전도체 또는 이온 전도체 또는 혼합 전도체)이 모두 내열성이 우수한 세라믹으로 구성되어 있다.
- [123] 고체산화물 전해셀 및 연료전지는 셀의 형태에 따라 평판형, 튜브형, 평판형의 3가지로 분류가 되며, 전해질을 중심으로 그 양면에 연료극과 공기극으로 구성되어 있는 구조를 단위 셀이라 한다. 이때 지지체 역할을 담당하는 구성요소에 따라 연료극 지지체식(또는 금속 지지체식), 전해질 지지체식, 공기극 지지체식으로 구분한다. 이중 연료극 지지체식 구조를 가지는 평판형 고체산화물 전해셀 및 연료전지는 매우 얇은 두께의 전해질($10\sim 30\mu\text{m}$) 막을 연료극 지지체 위에 입힌 형태로서, 전해질 지지체식 구조보다 낮은 온도($600\sim 800^{\circ}\text{C}$)에서 작동이 가능할 뿐만 아니라, 값싼 금속 연결재(분리판)의 사용이 가능하다는 장점이 있다.
- [124] 고체산화물 전해셀과 연료전지는 원하는 전기출력 및 전기분해능력을 얻기 위하여 단위셀을 여러 장 적층하여 스택으로 구성하며, 셀을 적층하여 스택으로 구성할 경우 필연적으로, 단위 셀의 연료극과 이웃하는 단위 셀의 공기극을 전기적으로 연결하기 위한 연결재(Interconnector)인 분리판(Separator)이 필요하다.
- [125] 특히 일반적으로 세라믹 지지체와 코팅층간의 동시 소결시 수축율의 차이에 의해 균일한 코팅층을 이룰 수 없는데 이러한 경우 박막형 코팅층으로서의 연결재 성능을 구현할 수 없다. 그러나 본 발명의 기술을 활용하여 제작된 동시 소결형 치밀질 세라믹 연결재를 활용할 경우 단위셀과 연결재(분리판)를 일체형으로 제조하여, 중간에 금속 분리판을 완전히 배제하고, 단위 셀 및 스택을 구성 할 수 있으며, 스택 전체가 세라믹으로 구성되면서 열팽창 계수 차이에 의한 가스밀봉의 문제가 해결된 단전지 또는 스택모듈을 제작 할 수 있다. 따라서 이러한 기술은 단전지 및 스택모듈의 제작비용과 성능(효율) 그리고 내구성을 모두 향상시킴으로써, 고체산화물 전해셀 및 연료전지를 개발 수 있기에 상업적으로 큰 의미를 갖는다.

[126]

발명의 실시를 위한 형태

- [127] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.
- [128]
- [129] 실시예: 지지체식 세라믹 연결재의 제조
- [130] (1) 지지체 형성
- [131] 전해셀 또는 연료전지에 사용할 연결재(분리판)의 제조에 연료극 지지체

방식을 택하였으며, 이를 위해 먼저 지지체를 제조하였다. 연료극 지지체를 제조하기 위해서는 산화니켈(NiO) 분말(Alfa사, 99.9%)과 8mol% YSZ(8YSZ, Tosho사 제조, 이트리아 안정화 지르코늄 산화물)를 사용하였다. 먼저, NiO 분말을 미리 유성밀(Planetary mill)에서 2시간 볼밀한 다음 오븐에서 건조시켰으며, 8YSZ 분말은 1,400°C에서 미리 하소한 후 막자사발로 미리 분쇄하고 사용하였다. 이러한 NiO와 YSZ를 5:5의 무게비로 혼합한 후 24시간 동안 습식 볼밀을 이용하여 혼합하였다. 상기 니켈산화물 및 이트리아 안정화 지르코니아계 산화물과 함께 기공형성을 위한 그라파이트(graphite), 유기 바인더(binder)와 에틸알콜(ethyl alcohol)을 첨가하여 지지체용 조성물을 제조하여, 오븐에서 건조시켰다. 한편 기공형성을 위해 첨가하는 그라파이트의 경우 입자크기와 혼합 비율을 적절히 조절해야 한다. 이들을 평판형, 튜브형 또는 혼합형으로 성형한 후 소결하였는데, 제조된 분말로 단전지를 제조하기 위해 원하는 크기의 사각 금형으로 일축 성형하여 평판형 지지체를 성형하였으며, 튜브형의 지지체를 제조하기 위해서는 압출기를 이용하여 길이 1m의 튜브형 또는 평판형 지지체를 성형하였다. 이들을 상온에서 건조 후 1,000~1,450°C에서 열처리하여 연료극 성분의 지지체를 형성하였다. 또한, 상기 지지체 일면에 연료극 기능성 코팅층을 코팅하고 약 1,250°C에서 열처리 하였다.

[132]

[133] (2) 제1 코팅막 형성

[134] 환원성분위기에서 고전도성 세라믹스인 란탄늄계 페로브스카이트(perovskite)로서, LSTA 화합물($(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Ti}_y\text{A}_{1-y})\text{O}_3$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ 이며, A = Co, Cr, Ni, Nb, Y, Mn, Fe 중 하나 이상임) 100 중량부와, 용매 50~200 중량부, 분산제 1~20 중량부, 유기결합제 10~100 중량부 및 가소제 10~100 중량부를 포함하는 제1 전도성 세라믹 조성물을 준비하였다. 제조된 제1 전도성 세라믹 조성물의 점도는 $10^2 \sim 10^5$ cps 사이가 되도록 조작한 후에 테이프 캐스팅공정을 수행하였다.

[135] 상기 제1 전도성 세라믹 조성물을 24시간 동안 볼밀하여 기계적인 분쇄와 혼합을 실시하였다. 이를 건조후 테이프 캐스팅 그린시트를 제작한 후, 두께 $60\mu\text{m}$ 의 그린시트형태의 필름(film)으로 제작하였다. 이때 사용한 마일락 필름을 두께 $80\mu\text{m}$ 얇은 것을 사용하여, 상기 기능성 코팅층이 형성된 연료극 지지체의 표면에 동시에 부착하고 마일락필름을 제거한 후 다시 반복하여 건조된 테이프 캐스팅 그린시트를 부착하여 제1 코팅막의 두께를 조절하였으며 통상 2회 부착하여 코팅하고 이후 이를 에이징처리(Aging: 70°C의 오븐에서 1시간정도의 균질화 처리)후에 600~1300°C에서 열처리하여 1차 가소결 처리하여 제1 코팅막을 형성하였다.

[136]

[137] (3) 제2 코팅막 형성

[138] 제1 혼합물(산화성분위기에서 고전도성 세라믹스인 LCCC 화합물($(\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}$

$(\text{Co}_y\text{Cr}_{1-y})\text{O}_3$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$)) 97.5 중량% 및 LSF 화합물($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$) 2.5 중량% 포함) 100 중량부와, 용매 50~200 중량부, 분산제 1~20 중량부, 유기결합제 10~100 중량부 및 가소제 10~100 중량부를 포함하는, 슬러리 형태의 제2 전도성 세라믹 조성물을 준비하였다. 제조된 제2 전도성 세라믹 조성물의 점도는 $10^2 \sim 10^5$ cps 사이가 되도록 조작한 후에 테이프 캐스팅공정을 수행하였다.

- [139] 상기 제2 전도성 세라믹 조성물을 24시간 동안 볼밀하여 기계적인 분쇄와 혼합을 실시하였다. 이를 건조 후 테이프 캐스팅 그린시트를 제작한 후 두께 $60\mu\text{m}$ 의 그린시트형태의 필름(film)으로 제작하였다. 이때 사용한 마일락 필름을 두께 $80\mu\text{m}$ 의 얇은 것을 사용하여, 예비 소결 된 연료극 지지체의 표면에 동시에 부착하고 마일락 필름을 제거한 후 다시 반복하여 건조된 테이프 캐스팅 그린시트를 부착하여 최종 복합 혼합전도체막의 두께를 조절하였다. 캐스팅용 필름(film)은 한쪽 면에 실리콘이 코팅된 마일라(Mylar, 전기절연재, 미국 뒤퐁사) 필름($40 \sim 400\mu\text{m}$)을 사용하여 1 내지 50 cm/min 의 이송속도(feeding rate)로 날높이를 20 내지 $2,000\mu\text{m}$ 의 범위에서 원하는 두께의 테이프 캐스팅 그린시트를 제조하였다. 상기 그린 시트를 2회 부착하여 코팅하고 이후 이를 에이징처리(Aging: 70°C 의 오븐에서 1시간정도의 균질화 처리)후에 $600 \sim 1300^\circ\text{C}$ 열처리하여 2차 가소결 처리하여 제2 코팅막을 형성하였다.

[140]

[141] **(4) 동시 소결**

- [142] 상기 지지체를 2차 가소결 후, $1400 \sim 1650^\circ\text{C}$ 의 온도에서 최종 동시 소결 열처리하여 금속-세라믹 연료극 지지체식 고전도성 다중막을 갖는 연결재(분리판)를 제조하였다. 상기 연결재의 제1 코팅막 및 제2 코팅막의 총 두께는 $5\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$ 이며, 소결밀도는 각각 90% 이상으로 형성하였다.

[143]

[144] **비교예 1**

- [145] 제2 코팅막을 형성하기 위한 제2 전도성 세라믹 조성물의 제1 혼합물로 (LCCC 화합물($(\text{La}_x\text{Ca}_{1-x})(\text{Co}_y\text{Cr}_{1-y})\text{O}_3$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$)) 99.5 중량% 및 LSF 화합물($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$) 0.5 중량% 포함)을 100 중량부 적용한 것을 제외하고 상기 실시예와 동일한 방법으로 지지체식 세라믹 연결재를 제조하였다.

[146]

[147] **비교예 2**

- [148] 제2 코팅막을 형성하기 위한 제2 전도성 세라믹 조성물의 제1 혼합물로 (LCCC 화합물($(\text{La}_x\text{Ca}_{1-x})(\text{Co}_y\text{Cr}_{1-y})\text{O}_3$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$)) 95 중량% 및 LSF 화합물($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$) 5 중량% 포함)을 100 중량부 적용한 것을 제외하고 상기 실시예와 동일한 방법으로 지지체식 세라믹 연결재를 제조하였다.

- [149] 도 3(a)는 본 발명에 따른 실시예 지지체 상에 LSF 화합물을 포함하는 코팅막을 형성한 세라믹 연결재에 대하여, 산화조건에서 전기전도도 변화를 나타낸 그래프이며, 도 3(b)는 본 발명에 따른 실시예 지지체 상에 LCCC 화합물을

포함하는 코팅막을 형성한 세라믹 연결재에 대하여, 산화조건에서 전기전도도 변화를 나타낸 그래프이다. 상기 도 3을 참조하면, 본 발명에 따른 LSF 화합물을 포함하여 코팅막을 형성시, 산화조건(산소 분위기)에서 LCCC 화합물을 포함하는 코팅막보다 전기전도도가 월등히 우수함을 알 수 있었다.

- [150] 도 4는 상기 실시예의 연결재를 이용한 단위전지를 500 시간 동안 운전하는 동안의 세라믹 연결재의 면저항(ASR, Area Specific Resistance) 변화를 나타낸 그래프이다. 이때, 상기 실시예 제1 코팅막에 포함되는 LSTA 화합물 $((\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Ti}_y\text{Al}_{1-y})\text{O}_3$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ 이며, $A = \text{Co, Cr, Ni, Nb, Y, Mn, Fe}$ 중 하나 이상임) 중 A 를 Nb, Co, Cr, Fe 및 Ni로 대체하여 측정하였다. 상기 도 4의 결과를 참조하면, 상기 연결재는 전기적 성질이 우수하여, 단위전지의 연결재(분리판) 용도로 적합함을 알 수 있었다.

- [151] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

[152]

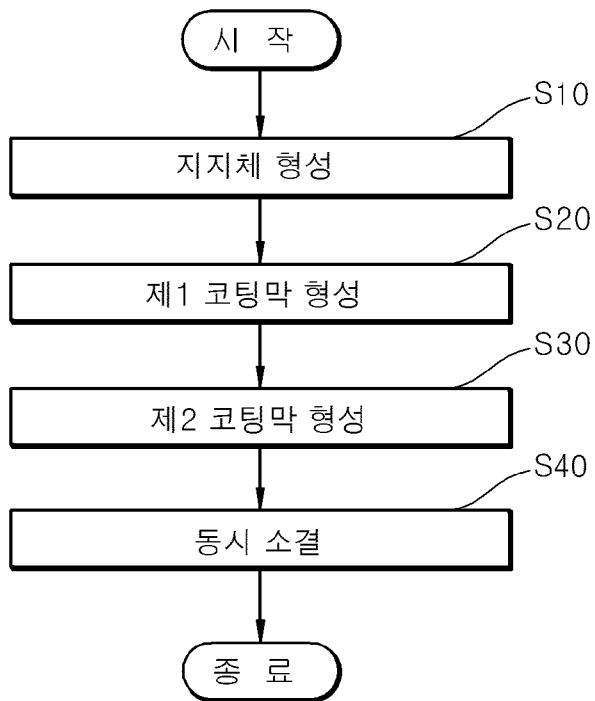
청구범위

- [청구항 1] 지지체를 형성하는 단계;
제1 전도성 세라믹 조성물을 상기 지지체의 적어도 일면에 코팅하여 제1 코팅막을 형성하는 단계;
상기 지지체를 1차 가소결 후, 상기 제1 코팅막의 표면에 제2 전도성 세라믹 조성물을 코팅하여 제2 코팅막을 형성하는 단계; 및
상기 지지체를 2차 가소결 후, 동시 소결(co-sintering)하는 단계;를 포함하며,
상기 제1 코팅막에 포함되는 제1 전도성 세라믹 조성물은 LSTA 화합물($(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Ti}_y\text{Al}_{1-y})\text{O}_3$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ 이며, $A = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Nb}, \text{Y}, \text{Mn}, \text{Fe}$ 중 하나 이상임) 및 LSFA 화합물($(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Fe}_y\text{Al}_{1-y})\text{O}_3$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $A = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Nb}, \text{Y}, \text{Mn}$ 중 하나 이상임) 중 하나 이상 포함하며, 상기 제2 코팅막에 포함되는 제2 전도성 세라믹 조성물은 LCCC 화합물($(\text{La}_x\text{Ca}_{1-x})(\text{Co}_y\text{Cr}_{1-y})\text{O}_3$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$)) 97 중량% 내지 99 중량% 및 LSF 화합물($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$) 1 중량% 내지 3 중량%를 포함하는 제1 혼합물, 및 LSFA 화합물($(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Fe}_y\text{Al}_{1-y})\text{O}_3$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $A = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Nb}, \text{Y}, \text{Mn}$ 중 하나 이상임)) 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 지지체식 세라믹 연결재 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 지지체를 형성하는 단계는, 유기 바인더를 포함하는 지지체용 조성물을 성형한 후 열처리하는 단계를 포함하며, 상기 지지체용 조성물은 니켈 금속 및 니켈 산화물 중 하나 이상과, 이트리아 안정화 지르코니아계 산화물(YSZ), 유기 바인더, 용매 및 기공형성제를 포함하는 것을 특징으로 하는 지지체식 세라믹 연결재 제조방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 열처리는 1,000°C 내지 1,450°C에서 실시하는 것을 특징으로 하는 지지체식 세라믹 연결재 제조방법.
- [청구항 4] 제2항에 있어서, 상기 지지체용 조성물은 평판형 및 튜브형 중 하나 이상의 형태로 성형되는 것을 특징으로 하는 지지체식 세라믹 연결재 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 제1 코팅막을 형성하는 단계 및 제2 코팅막을 형성하는 단계는,
상기 제1 전도성 세라믹 조성물 및 제2 전도성 세라믹 조성물을 각각 테이프 캐스팅, 슬러리코팅, 디핑, 스프레이코팅, 스펀코팅 및 스크린 프린팅 중 하나 이상의 방법으로 코팅하는 것을 특징으로 하는 지지체식 세라믹 연결재 제조방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 제1 전도성 세라믹 조성물 및 제2 전도성 세라믹 조성물을 각각 테이프 캐스팅하여, 그린시트(green sheet) 형태로

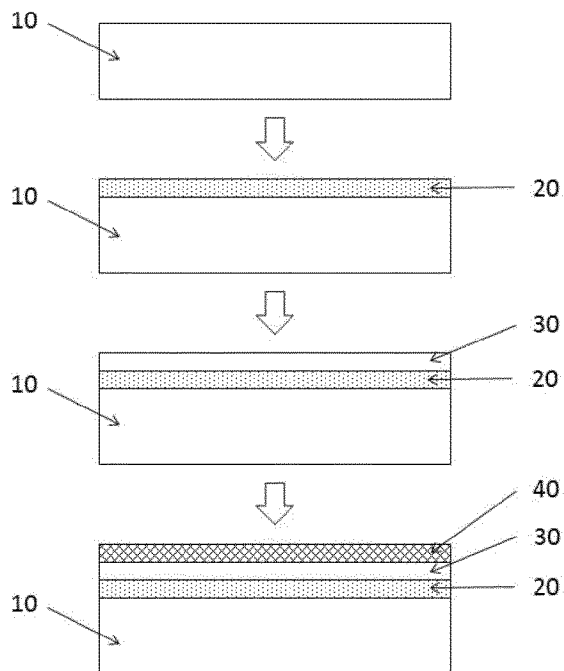
- 제조하여 코팅하는 것을 특징으로 하는 지지체식 세라믹 연결재 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 제1 전도성 세라믹 조성물은 LSTA 화합물 및 LSFA 화합물 중 하나 이상 100 중량부와, 용매 50 중량부 내지 200 중량부, 분산제 1 중량부 내지 20 중량부, 유기결합제 10 중량부 내지 100 중량부 및 가소제 10 중량부 내지 100 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 지지체식 세라믹 연결재 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 제2 전도성 세라믹 조성물은 상기 제1 혼합물, 및 LSFA 화합물 중 하나 이상 100 중량부와, 용매 50 중량부 내지 200 중량부, 분산제 1 중량부 내지 20 중량부, 유기결합제 10 중량부 내지 100 중량부 및 가소제 10 중량부 내지 100 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 지지체식 세라믹 연결재 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 1차 가소결 및 2차 가소결은 각각 600°C 내지 1300°C에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 지지체식 세라믹 연결재 제조방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 동시 소결(co-sintering)은 1400°C 내지 1650°C에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 지지체식 세라믹 연결재 제조방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서, 상기 제1 코팅막 및 제2 코팅막의 두께는 각각 0.1 μ m 내지 100 μ m인 것을 특징으로 하는 지지체식 세라믹 연결재 제조방법.
- [청구항 12] 제1항에 있어서, 상기 제1 코팅막 및 제2 코팅막의 소결밀도는 90% 이상인 것을 특징으로 하는 지지체식 세라믹 연결재 제조방법.
- [청구항 13] 제1항에 있어서, 상기 제1 코팅막을 형성하기 전, 상기 지지체의 적어도 일면에 기능성 코팅층을 형성하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 지지체식 세라믹 연결재 제조방법.
- [청구항 14] 지지체;
상기 지지체의 적어도 일면에 형성되는 제1 코팅막; 및
상기 제1 코팅막의 표면에 형성되는 제2 코팅막;을 포함하며,
상기 제1 코팅막에 포함되는 제1 전도성 세라믹 조성물은 LSTA 화합물 $((La_xSr_{1-x})(Ti_yAl_{1-y})O_3$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ 이며, A = Co, Cr, Ni, Nb, Y, Mn, Fe 중 하나 이상임) 및 LSFA 화합물 $((La_xSr_{1-x})(Fe_yAl_{1-y})O_3$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, A = Co, Cr, Ni, Nb, Y, Mn 중 하나 이상임)중 하나 이상 포함하며,
상기 제2 코팅막에 포함되는 제2 전도성 세라믹 조성물은 LCCC 화합물 $((La_xCa_{1-x})(Co_yCr_{1-y})O_3$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$)) 97 중량% 내지 99 중량% 및 LSF 화합물 $(La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3)$ 1 중량% 내지 3 중량%를 포함하는 제1 혼합물, 및 LSFA 화합물 $((La_xSr_{1-x})(Fe_yAl_{1-y})O_3$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, A = Co, Cr, Ni, Nb, Y, Mn 중 하나 이상임)) 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 지지체식 세라믹 연결재.
- [청구항 15] 제14항에 있어서, 상기 제1 코팅막 및 제2 코팅막의 두께는 각각 0.1 μ m

- 내지 100 μm 인 것을 특징으로 하는 지지체식 세라믹 연결재.
- [청구항 16] 제14항에 있어서, 상기 제1 코팅막과 지지체 사이에 기능성 코팅층이 더 형성되는 것을 특징으로 하는 지지체식 세라믹 연결재.
- [청구항 17] 제14항의 지지체식 세라믹 연결재를 연결재 또는 분리판으로 사용한 단전지.
- [청구항 18] 제17항에 있어서, 상기 단전지는 상기 지지체식 세라믹 연결재를 연료극 또는 공기극 상에 형성하는 것인 단전지.
- [청구항 19] 제14항의 지지체식 세라믹 연결재를 연결재 또는 분리판으로 사용한 전해셀.
- [청구항 20] 제14항의 지지체식 세라믹 연결재를 연결재 또는 분리판으로 사용한 스택장치.
- [청구항 21] 제19항에 있어서, 상기 스택장치는 지지체식 세라믹 연결재를 연료극 또는 공기극 상에 형성한 전해셀 또는 연료전지의 단전지와 결합한 것인 스택장치.

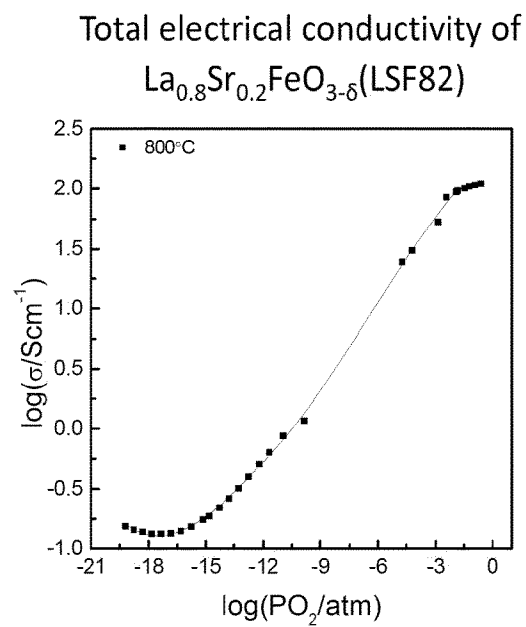
[도1]



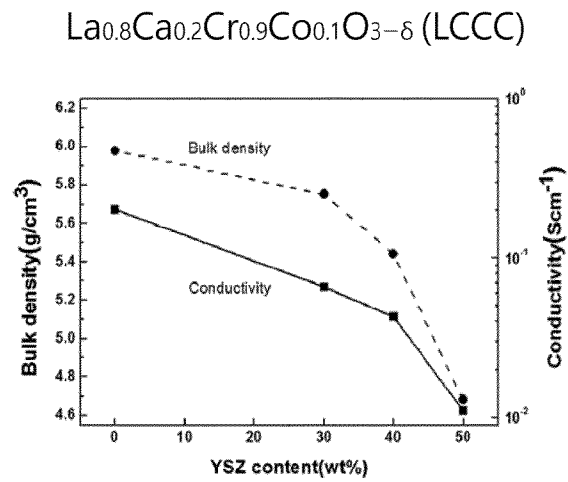
[도2]



[도3]

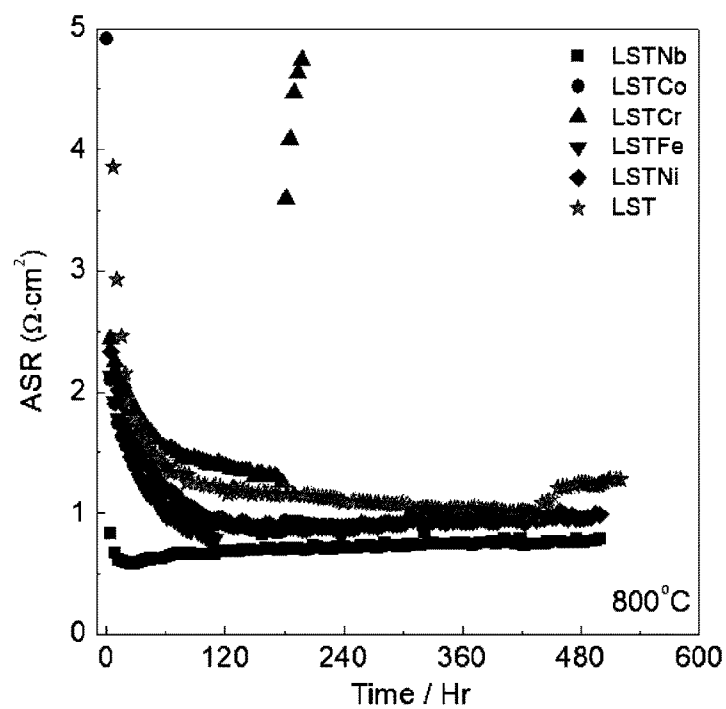


(a)



(b)

[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/000557

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 8/0228(2016.01)i, H01M 8/0217(2016.01)i, H01M 8/1213(2016.01)i, H01M 8/2425(2016.01)i, C25B 9/06(2006.01)i, C25B 9/20(2006.01)i, C04B 35/50(2006.01)i, C04B 35/622(2006.01)i, H01M 8/124(2016.01)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 8/0228; H01M 8/12; C04B 35/64; H01M 8/02; H01B 1/22; B32B 18/00; H01M 8/24; H01M 8/00; H01B 5/14; H01M 8/0217; H01M 8/1213; H01M 8/2425; C25B 9/06; C25B 9/20; C04B 35/50; C04B 35/622; H01M 8/124

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: supported ceramic interconnector, SOFC, support, conductive ceramic powder, first coating, second coating, electrical conductivity, co-sintering, LST, LSF, LCCC, tape casting

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1796502 B1 (KOREA ELECTRIC POWER CORPORATION et al.) 13 November 2017 See claims 1-4, 7, 13, 17-24; paragraphs [0037]-[0038], [0057], [0071], [0091], [0100], [0115]-[0121], [0131], [0141]-[0142]; and table 1.	1-21
A	KR 10-2013-0097962 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 04 September 2013 See claim 1; and paragraphs [0004]-[0006], [0039]-[0041].	1-21
A	KR 10-2014-0038795 A (KOREA ELECTRIC POWER CORPORATION) 31 March 2014 See claims 1-3, 9-11, 13, 15, 19-21.	1-21
A	KR 10-2013-0031466 A (KOREA ELECTRIC POWER CORPORATION) 29 March 2013 See the entire document.	1-21
A	KR 10-2017-0014639 A (LG CHEM, LTD.) 08 February 2017 See the entire document.	1-21



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

22 AUGUST 2018 (22.08.2018)

Date of mailing of the international search report

22 AUGUST 2018 (22.08.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/000557

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1796502 B1	13/11/2017	KR 10-2017-0038553 A	07/04/2017
KR 10-2013-0097962 A	04/09/2013	JP 2015-510232 A	02/04/2015
		JP 5969632 B2	17/08/2016
		US 2015-0001442 A1	01/01/2015
		WO 2013-129749 A1	06/09/2013
KR 10-2014-0038795 A	31/03/2014	NONE	
KR 10-2013-0031466 A	29/03/2013	CN 103826847 A	28/05/2014
		CN 103826847 B	13/07/2016
		KR 10-1351221 B1	14/01/2014
		US 2014-0227613 A1	14/08/2014
		WO 2013-042958 A2	28/03/2013
		WO 2013-042958 A3	23/05/2013
KR 10-2017-0014639 A	08/02/2017	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 8/0228(2016.01)i, H01M 8/0217(2016.01)i, H01M 8/1213(2016.01)i, H01M 8/2425(2016.01)i, C25B 9/06(2006.01)i, C25B 9/20(2006.01)i, C04B 35/50(2006.01)i, C04B 35/622(2006.01)i, H01M 8/124(2016.01)i																				
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 8/0228; H01M 8/12; C04B 35/64; H01M 8/02; H01B 1/22; B32B 18/00; H01M 8/24; H01M 8/00; H01B 5/14; H01M 8/0217; H01M 8/1213; H01M 8/2425; C25B 9/06; C25B 9/20; C04B 35/50; C04B 35/622; H01M 8/124 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: 지지체식 세라믹 연결재, SOFC, 지지체, 전도성 세라믹 분말, 제1 코팅, 제2 코팅, 전기전도성, 동시 소결, LST, LSF, LCCC, 테이프 캐스팅																				
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>KR 10-1796502 B1 (한국전력공사 등) 2017.11.13 청구항 1-4, 7, 13, 17-24; 단락 [0037]-[0038], [0057], [0071], [0091], [0100], [0115]-[0121], [0131], [0141]-[0142]; 및 표 1 참조.</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2013-0097962 A (한국생산기술연구원) 2013.09.04 청구항 1; 및 단락 [0004]-[0006], [0039]-[0041] 참조.</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2014-0038795 A (한국전력공사) 2014.03.31 청구항 1-3, 9-11, 13, 15, 19-21 참조.</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2013-0031466 A (한국전력공사) 2013.03.29 문헌 전체 참조.</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2017-0014639 A (주식회사 엘지화학) 2017.02.08 문헌 전체 참조.</td> <td>1-21</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	X	KR 10-1796502 B1 (한국전력공사 등) 2017.11.13 청구항 1-4, 7, 13, 17-24; 단락 [0037]-[0038], [0057], [0071], [0091], [0100], [0115]-[0121], [0131], [0141]-[0142]; 및 표 1 참조.	1-21	A	KR 10-2013-0097962 A (한국생산기술연구원) 2013.09.04 청구항 1; 및 단락 [0004]-[0006], [0039]-[0041] 참조.	1-21	A	KR 10-2014-0038795 A (한국전력공사) 2014.03.31 청구항 1-3, 9-11, 13, 15, 19-21 참조.	1-21	A	KR 10-2013-0031466 A (한국전력공사) 2013.03.29 문헌 전체 참조.	1-21	A	KR 10-2017-0014639 A (주식회사 엘지화학) 2017.02.08 문헌 전체 참조.	1-21
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																		
X	KR 10-1796502 B1 (한국전력공사 등) 2017.11.13 청구항 1-4, 7, 13, 17-24; 단락 [0037]-[0038], [0057], [0071], [0091], [0100], [0115]-[0121], [0131], [0141]-[0142]; 및 표 1 참조.	1-21																		
A	KR 10-2013-0097962 A (한국생산기술연구원) 2013.09.04 청구항 1; 및 단락 [0004]-[0006], [0039]-[0041] 참조.	1-21																		
A	KR 10-2014-0038795 A (한국전력공사) 2014.03.31 청구항 1-3, 9-11, 13, 15, 19-21 참조.	1-21																		
A	KR 10-2013-0031466 A (한국전력공사) 2013.03.29 문헌 전체 참조.	1-21																		
A	KR 10-2017-0014639 A (주식회사 엘지화학) 2017.02.08 문헌 전체 참조.	1-21																		
☐ 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 신구성 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 2018년 08월 22일 (22.08.2018)		국제조사보고서 발송일 2018년 08월 22일 (22.08.2018)																		
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 남의호 전화번호 +82-42-481-5580 																		

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2018/000557

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1796502 B1	2017/11/13	KR 10-2017-0038553 A	2017/04/07
KR 10-2013-0097962 A	2013/09/04	JP 2015-510232 A	2015/04/02
		JP 5969632 B2	2016/08/17
		US 2015-0001442 A1	2015/01/01
		WO 2013-129749 A1	2013/09/06
KR 10-2014-0038795 A	2014/03/31	없음	
KR 10-2013-0031466 A	2013/03/29	CN 103826847 A	2014/05/28
		CN 103826847 B	2016/07/13
		KR 10-1351221 B1	2014/01/14
		US 2014-0227613 A1	2014/08/14
		WO 2013-042958 A2	2013/03/28
		WO 2013-042958 A3	2013/05/23
KR 10-2017-0014639 A	2017/02/08	없음	