

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-201518

(P2014-201518A)

(43) 公開日 平成26年10月27日(2014. 10. 27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 4 B 35/628 (2006.01)	C O 4 B 35/00	B 4 G O O 1
B 2 2 F 9/00 (2006.01)	B 2 2 F 9/00	B 4 G O 3 O
B 2 2 F 9/20 (2006.01)	B 2 2 F 9/20	H 4 K O 1 7
B 2 2 F 9/24 (2006.01)	B 2 2 F 9/24	G 4 K O 1 8
B 2 2 F 9/02 (2006.01)	B 2 2 F 9/02	A
審査請求 有 請求項の数 16 O L (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2013-157753 (P2013-157753)
 (22) 出願日 平成25年7月30日 (2013. 7. 30)
 (31) 優先権主張番号 10-2013-0036157
 (32) 優先日 平成25年4月3日 (2013. 4. 3)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 507286840
 コリア インスティテュート オブ エナ
 ジー リサーチ
 大韓民国, デジョン 305-343, ユ
 ソン-グ, ジャン-ドン 71-2
 (74) 代理人 100130111
 弁理士 新保 育
 (72) 発明者 キム、ソン ドン
 大韓民国 305-750 デジョン、ユ
 ソン-区、バンソク-洞 612、バンソ
 クマウル アパート、#703-2140
 (72) 発明者 ウ、サン グク
 大韓民国 305-772 デジョン、ユ
 ソン-区、ジゾク-洞、バンソクマウル
 アパート、#202-702
 最終頁に続く

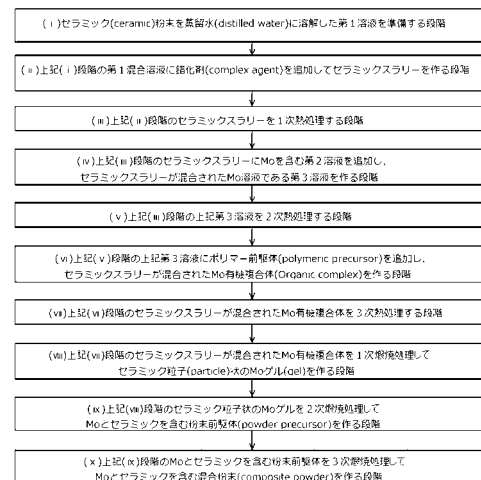
(54) 【発明の名称】 電極素材用粉末製造方法及びこれを用いた電極

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】金属電極素材であるMoとセラミック素材を用いて、電極として利用する際に高い電気伝導度を保持しながらも高温で金属電極粒子が粒成長することを抑制し、電極の性能及び耐久性が全て優れた電極を製造することができる素材を提供する。

【解決手段】セラミック粉末を蒸留水に分散し錯化剤を追加してセラミックスラリーを作り、それを1次熱処理し、そこにMoを含む第2溶液を追加して2次熱処理し、ポリマー前駆体を追加して3次熱処理する。これを1次か焼処理してセラミック粒子状のMoゲルを作り、これを2次か焼処理してMoとセラミックを含む粉末前駆体を作り、これをさらに3次焼処理してMoとセラミックを含む混合粉末を製造する。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電極素材用粉末を製造する方法において、

- (i) セラミック粉末を蒸留水に溶解した第 1 溶液を準備する段階と、
 - (ii) 前記 (i) 段階の第 1 混合溶液に錯化剤 (complex agent) を追加してセラミックスラリーを作る段階と、
 - (iii) 前記 (ii) 段階のセラミックスラリーを 1 次熱処理する段階と、
 - (iv) 前記 (iii) 段階のセラミックスラリーに Mo を含む第 2 溶液を追加して、セラミックスラリーが混合した Mo 溶液である第 3 溶液を作る段階と、
 - (v) 前記 (iii) 段階の前記第 3 溶液を 2 次熱処理する段階と、
 - (vi) 前記 (v) 段階の前記第 3 溶液にポリマー前駆体 (polymeric precursor) を追加してセラミックスラリーが混合した Mo 有機複合体 (organic complex) を作る段階と、
 - (vii) 前記 (vi) 段階のセラミックスラリーが混合した Mo 有機複合体を 3 次熱処理する段階と、
 - (viii) 前記 (vii) 段階のセラミックスラリーが混合した Mo 有機複合体を 1 次か焼処理してセラミック粒子 (particle) 状の Mo ゲル (gel) を作る段階と、
 - (ix) 前記 (viii) 段階のセラミック粒子状の Mo ゲルを 2 次か焼処理して Mo とセラミックを含む粉末前駆体 (polymeric precursor) を作る段階と、
 - (x) 前記 (ix) 段階の Mo とセラミックを含む粉末前駆体を 3 か焼処理して Mo とセラミックを含む混合粉末 (composite powder) を作る段階と、
- を含むことを特徴とする、電極素材用粉末を製造する方法。

10

20

【請求項 2】

前記 (i) 段階において、

前記セラミック粉末は、TiN、TiC、NbC、RuW、Ru₂O のうちの少なくとも何れか一つ以上を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の電極素材用粉末を製造する方法。

【請求項 3】

前記 (ii) 段階において、

前記錯化剤 (complex agent) は、EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid)、クエン酸 (citric acid)、酢酸 (acetic acid)、酪酸 (butyric acid)、パルミチン酸 (palmitic acid)、シュウ酸 (oxalic acid)、酒石酸 (tartaric acid) のうちの少なくとも何れか一つ以上を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の電極素材用粉末を製造する方法。

30

【請求項 4】

前記 (iv) 段階において、

Mo を含む第 2 溶液は、モリブデンアンモニウム (ammonium molybdate)、モリブデンナトリウム (sodium molybdate)、窒化モリブデン (molybdenum nitride) のうちの少なくとも何れか一つ以上を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の電極素材用粉末を製造する方法。

40

【請求項 5】

前記 (vi) 段階において、

前記ポリマー前駆体 (polymeric precursor) は、蒸留水を溶剤 (solvent) とし、エチレングリコール (ethylene glycol)、グリセリン (glycerine)、プロピレングリコール (propylene glycol)、ブチレングリコール (butylene glycol) のうちの少なくとも何れか一つ以上を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の電極素材用粉末を製造する方法。

【請求項 6】

50

前記 (iii)、(v)、(vii) の熱処理段階は、

60 ないし 100 の温度で、10 分ないし 50 分熱処理することを特徴とする、請求項 1 に記載の電極素材用粉末を製造する方法。

【請求項 7】

前記 (viii) の 1 次か焼処理は、

空気中において、150 ないし 210 の温度で、1 時間ないし 3 時間の間か焼処理することを特徴とする、請求項 1 に記載の電極素材用粉末を製造する方法。

【請求項 8】

前記 (ix) の 2 次か焼処理は、

空気中において、400 ないし 600 の温度で、2 時間ないし 4 時間の間か焼処理 10
することを特徴とする、請求項 1 に記載の電極素材用粉末を製造する方法。

【請求項 9】

前記 (x) の 3 次か焼処理は、

水素 (H_2) 雰囲気、700 ないし 1100 の温度で、5 時間ないし 7 時間の間
か焼処理することを特徴とする、請求項 1 に記載の電極素材用粉末を製造する方法。

【請求項 10】

電極において、

前記請求項 1 ないし 9 の何れか一つの方法で製造された電極素材用粉末で製造され、
高温における電極内の粒子成長率が M o で製造された電極の初期粒子の大きさに比べて
50 % 以下であり、 20

電気伝導度が M o で製造された電極の 50 % ないし 90 % であることを特徴とする、電
極。

【請求項 11】

熱変換発電セルの製造方法において、

(A) 金属材料のチューブ状である金属支持体を製造する段階と、

(B) 前記金属支持体の表面に前記請求項 10 の電極素材用粉末で製造された内部電極
を形成する段階と、

(C) 前記内部電極の表面に固体電解質を形成する段階と、

(D) 前記固体電解質の表面に前記請求項 10 の電極素材用粉末で製造された外部電極
を形成する段階と、 30

を含むことを特徴とする、金属支持型熱変換発電セルの製造方法。

【請求項 12】

前記 (A) 段階において、

前記金属支持体は多孔性金属支持体であり、

M o、T i、W、C u、N i、F e、N i - F e、s t a i n l e s s、b r o n z e
のうちの少なくとも何れか一つ以上を含むことを特徴とする、請求項 11 に記載の金属支
持型熱変換発電セルの製造方法。

【請求項 13】

前記 (C) 段階において、

前記固体電解質は、ベータアルミナ系固体電解質、N A S I C O N 系固体電解質のうち
の少なくとも何れか一つ以上を含むことを特徴とする、請求項 11 に記載の金属支持型熱
変換発電セルの製造方法。 40

【請求項 14】

熱変換発電セルにおいて、

チューブ状である金属支持体と、

前記金属支持体の表面に形成された前記請求項 10 の電極素材用粉末で製造された内部
電極と、

前記内部電極の表面に形成された固体電解質と、

前記固体電解質の表面に形成された前記請求項 10 の電極素材用粉末で製造された外部
電極と、 50

を含むことを特徴とする金属支持型熱変換発電セル。

【請求項 15】

前記金属支持体は多孔性金属支持体であり、

Mo、Ti、W、Cu、Ni、Fe、Ni-Fe、stainless、bronze
のうちの少なくとも何れか一つ以上を含むことを特徴とする、請求項 14 に記載の金属支持型熱変換発電セル。

【請求項 16】

前記固体電解質は、ベータアルミナ系固体電解質、NASICON系固体電解質のうちの少なくとも何れか一つ以上を含むことを特徴とする、請求項 14 に記載の金属支持型熱変換発電セル。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願発明は、従来に使用される Mo 系金属電極素材及びセラミック系列の電極素材を代替できる電極素材に関する技術であって、Mo とセラミック素材を用いて複合素材 (composite materials) を合成した後に電極に用いる技術に関する。

【背景技術】

【0002】

AMTEC (Alkali Metal Thermal to Electric Converter) は、熱エネルギーから電気エネルギーを生産することが可能な熱変換電気発生装置である。

20

【0003】

イオン伝導性を有するベータアルミナ固体電解質 (Beta-Alumina Solid Electrolyte: BAE) の両端に温度差を与えればセル内部に充電されている Na の蒸気圧の差によって Na⁺ イオンになってから中性化される過程で電気が発生する。

この時、低電圧、大電流が発生するが、直列や並列に連結してモジュール化する場合、大容量発電が可能である。

AMTEC 技術は宇宙用の電力源として開発が始まった技術であって、単位面積当たり高い電力密度、高効率、安定性を保持する長所がある。

30

【0004】

また、熱源は、太陽エネルギー、化石燃料、廃熱、地熱、原子炉など多様な熱源を使用できる長所があり、既存の発電方式とは異なり、タービンやモーターのような駆動部なしに電気を生産できる発電セルから構成され、熱と接触する部位から直接電気を生産することができ、直列又は並列でモジュール化する場合、数 kW から数百 mW 規模の大容量発電が可能である。

現在の廃熱を回収する技術は、熱交換器や廃熱ボイラーを使用して熱水や燃焼用空気などの形態で回収している。

AMTEC は、高品質の電気を直接生産して効率を上げることができ、既存の技術を代替できる有望な技術として台頭している。

40

AMTEC 発電技術の特徴のうちの一つは、他の熱電気変換素子に比べて簡単な構造を持ちながらも高いエネルギー変換効率を有することである。

【0005】

特に太陽電気変換システム (solar thermal power plant) と比較すると、タービンなどの機械的駆動部が必要なく、熱電素子 (thermoelectric device) と比較すると、高容量、高効率のシステムに適用することができるという長所がある。

【0006】

AMTEC で電気を生産する過程を具体的に見てみると、Na 蒸気が熱源によって高温高圧領域である蒸発器で蒸気状態に変わって、Na⁺ がベータアルミナ固体電解質 (Be

50

ta - Alumina Solid Electrolyte : BASE) で通過し、自由電子は陰極 (anode) から電気負荷で通過して陽極 (cathode) に戻ってきて低温低圧領域のベータアルミナ固体電解質 (Beta - Alumina Solid Electrolyte : BASE) の表面から出るイオンと再結合して中性化される過程で電気を発生する。

【0007】

電気を発生するエネルギー源又は原動力 (driving force) は、熱変換発電機内部に Na の蒸気圧が最も大きく作用し、また、作用流体の濃度差、温度差によって Na が固体電解質を通過する過程で発生する自由電子を、電極を通じて集電することで発電が可能となる。

10

固体電解質には、ベータアルミナと NASICON (Na super - ionic conductor) が使用される。

しかし、NASICON は長時間高温に露出した時、結晶構造の安定性が問題になっている実情である。

ベータアルミナには、beta' - alumina と beta'' - alumina の二種類がある。

beta'' - alumina が層状構造がさらに発展しており、Na⁺ イオンの伝導性ははるかに良いため、一般的に使用されている。

【0008】

中性の Na 蒸気は、低圧領域の凝縮器の内表面で冷却によって凝縮され、毛細管ウィックにより蒸発器に移動して蒸発器で再び蒸気状態に変わる過程を繰り返すことになる。蒸発器の温度は 900 ~ 1100 K の範囲にあり、凝縮器の温度は 500 ~ 600 K になるのが一般的である。

20

また、AMTEC の熱変換電気発生効率は 40 % まで可能であり、出力密度が高く、別途の駆動部位が必要ない簡単な構造という長所などを有している。

【0009】

このような AMTEC に使用される電極で現在まで研究されたものは Mo 系金属電極、TiN、TiC、NbC、RuW、Ru₂O などのセラミック系列の電極素材である。

【0010】

特許文献 1 は、熱電素子用電極及びその製造方法に関するものであって、より詳しくは、Ni_{1-x}Mo_x (ここで、0.5 < x < 1 であり、x は実数である) 組成をなすようにニッケル (Ni) 粉末とモリブデン (Mo) 粉末を秤量する段階と秤量されたニッケル (Ni) 粉末とモリブデン (Mo) 粉末を Ni_{1-x}Mo_x (ここで、0.5 < x < 1 であり、x は実数である) 組成をなすように混合する段階と、ニッケル (Ni) 粉末とモリブデン (Mo) 粉末の混合粉末をモールドに充填し、放電プラズマ焼結装置のチャンバーにセッティングする段階と、前記チャンバー内部を真空化させて減圧し、前記混合粉末を加圧しながら直流パルスを印可して前記混合粉末を放電プラズマ焼結する段階、及び前記チャンバーの温度を冷却して Ni_{1-x}Mo_x (ここで、0.5 < x < 1 であり、x は実数である) 焼結体を得る段階を含む熱電素子用電極の製造方法及びこれを用いて製造された熱電素子用電極に関するものである。

30

40

【0011】

本発明によれば、急速な昇温が可能のため、粒子の成長を抑制でき、短時間に緻密な焼結体を得ることができ、短時間内に焼結が可能であり、粒子間の間隔が非常にコンパクトで気孔がほとんど形成されない高密度の熱電素子用電極を得ることができ、熱電素子用電極は熱電半導体である CoSb₃ と熱膨張係数の差が異なる電極素材に比べて非常に小さく、高温でも熱電半導体との界面で浮き立ったりするなどの不整合が小さいので、高温における信頼性が高い。しかし、高い電気伝導度を保持しながらも高温で粒子成長を抑制して性能及び耐久性が全て優れた電極に必要性は依然として残っている。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 1 2 】

【特許文献1】大韓民国登録特許第10-1101704号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 3 】

A M T E C (A l k a l i M e t a l T h e m a l t o E l e t r i c C o n v e r t e r) 用電極素材として使用可能な素材は、従来に研究されたものはMo系金属電極素材、TiN、TiC、NbC、RuW、Ru₂Oなどのセラミック系列の電極素材、Ni、Alなどの金属電極などである。

【 0 0 1 4 】

Mo系金属電極の性能が最も優れていると知られているが、高温の運転条件で金属電極粒子が粒成長 (g r a i n g r o w t h) して劣化過程を通じて性能が低下する問題点がある。

【 0 0 1 5 】

このようなMo系金属電極の問題点を克服するために、金属性Mo系素材でないTiN、TiC、NbC、RuW、Ru₂Oなどのセラミック系列の電極素材を使用して金属電極粒子が粒成長する性能劣化を抑制しようとしたが、金属Mo電極に比べて性能が低いという問題点があることが明らかになった。

【 0 0 1 6 】

このように、A M T E C 電極は、金属Mo粒子を用いて高い性能を保持する方法とTiN、TiC、NbC、RuW、Ru₂Oのようなセラミック系列の電極素材を使用することで長期安定性を確保する研究が同時になされてきたが、セラミック電極の低い電気伝導度等の理由で性能及び耐久性を同時に満足する素材はまだ開発されなかった。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 7 】

前記の課題を解決するために、金属電極素材であるMoとセラミック素材を用いて複合素材 (c o m p o s i t e m a t e r i a l s) を合成した後、電極で利用して高い電気伝導度を保持しながらも高温で金属電極粒子が粒成長するのを抑制し、電極の性能及び耐久性が全て優れた電極を製造することができる素材を製造する。

【 0 0 1 8 】

このために、複数の熱処理段階を通じてセラミックスラリーが混合したMo有機複合体 (o r g a n i c c o m p l e x) を作る段階、か焼処理段階を通じてMoとセラミックを含む混合粉末 (c o m p o s i t e p o w d e r) を作る段階を含む。

【発明の効果】

【 0 0 1 9 】

本願発明によって製造された複合素材であるMoとセラミックを含む混合粉末を用いて製造された電極は、セラミック及び金属の二重的な、複合電極の性質を示す。

【 0 0 2 0 】

したがって、Mo系金属電極の長所である高温における優れた電気伝導度を示しながら、同時にセラミック系列の電極の長所である高温で粒子成長を抑制して高温で性能劣化が発生しない。

また、Moとセラミックのふたつの異なる組成からなった電極だが、合成を通じて均一な微細構造が確保される。

【 0 0 2 1 】

それ以外にも、Moとセラミックの異種焼結 (h e t e r o g e n e o u s s i n t e r i n g) 特性によって自然に気孔が形成され、高温でも高い気孔率が保持されて、電極反応が起きる三相界面 (T h r e e p h a s e b o u n d a r y : T P B) が最大化となる。

【 0 0 2 2 】

本願発明によって製造されたMoとセラミックを含む混合粉末を用いて製造された電極

10

20

30

40

50

は、純粋金属であるMo電極をBASE (Beta-Alumina Solid Electrolyte) に成形した後に焼結する時の問題点であるセラミック (電解質) - 金属 (電極) 異種焼結の難しさで界面剥離 (delamination) が発生した問題点が改善され、金属 - セラミックの中間的性質を示すため、界面接合も向上する。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】本願発明による電極素材用粉末を製造する方法を示す。

【図2】本願発明による電極素材用粉末を製造する方法によって製造されたMoとセラミックを含む混合粉末 (composite powder) の製造段階別SEM (scanning electron microscope) イメージを示す。

10

【図3】本願発明による電極素材用粉末で製造された電極のMo粒子 (grains) の熱循環段階別の大きさ、従来のMoで製造された電極のMo粒子 (grains) の熱循環段階別の大きさのSEM (scanning electron microscope) イメージを示す。

【図4】本願発明による電極素材用粉末で製造された電極の粒子 (grains) の熱循環段階別の大きさ、従来のMoで製造された電極のMo粒子 (grains) の熱循環段階別の大きさのグラフを示す。

【図5】本願発明による電極素材用粉末で製造された電極と従来のMoとBeta-Alumina Solid Electrolyte (BASE) を混合して製造された電極の電気伝導度を示す。

20

【図6】本願発明による電極素材用粉末で製造された電極と従来のMoとBeta-Alumina Solid Electrolyte (BASE) を混合して製造された電極とアルミナ絶縁層の接合部のSEM (scanning electron microscope) イメージを示す。

【図7】本願発明による金属支持型熱変換発電セルの断面図を示す。

【図8】本願発明による金属支持型熱変換発電セルと絶縁層の接合を示す。

【発明を実施するための形態】

【0024】

図1は、本願発明による電極素材用粉末を製造する方法を示す。

【0025】

30

(i) セラミック (ceramic) 粉末を蒸留水 (distilled water) に溶解した第1溶液を準備する段階、(ii) 前記(i)段階の第1混合溶液に錯化剤 (complex agent) を追加してセラミックスラリーを作る段階、(iii) 前記(ii)段階のセラミックスラリーを1次熱処理する段階、(iv) 前記(iii)段階のセラミックスラリーにMoを含む第2溶液を追加してセラミックスラリーが混合したMo溶液である第3溶液を作る段階、(v) 前記(iii)段階の前記第3溶液を2次熱処理する段階、(vi) 前記(v)段階の前記第3溶液にポリマー前駆体 (Polymeric precursor) を追加してセラミックスラリーが混合したMo有機複合体 (organic complex) を作る段階、(vii) 前記(vi)段階のセラミックスラリーが混合したMo有機複合体を3次熱処理する段階、(viii) 前記(vii)段階のセラミックスラリーが混合したMo有機複合体を1次か焼処理してセラミック粒子 (particle) 上のMoゲル (gel) を作る段階、(ix) 前記(viii)段階のセラミック粒子上のMoゲルを2次か焼処理してMoとセラミックを含む粉末前駆体 (powder precursor) を作る段階、(x) 前記(ix)段階のMoとセラミックを含む粉末前駆体を3次か焼処理してMoとセラミックを含む混合粉末 (composite powder) を作る段階を含む。

40

前記(i)段階で、前記セラミック粉末は、TiN、TiC、NbC、RuW、Ru₂Oのうち少なくとも何れか一つ以上を含むことが望ましい。

最も望ましいのはTiNを選択することである。

【0026】

50

前記(ii)段階で、前記錯化剤は、EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid)、クエン酸(citric acid)、酢酸(acetic acid)、酪酸(butyric acid)、パルミチン酸(palmitic acid)、シュウ酸(oxalic acid)、酒石酸(tartaric acid)のうちの少なくとも何れか一つ以上を含むことが可能であり、最も望ましいのは、EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid)を選択することである。

【0027】

前記(iv)段階で、Moを含む第2溶液は、モリブデンアンモニウム(ammonium molybdate)、モリブデナトリウム(sodium molybdate)、窒化モリブデン(molybdenum nitride)のうちの少なくとも何れか一つ以上を含むことが可能であり、最も望ましいのはAmmonium molybdate($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)を選択することである。

10

【0028】

前記(vi)段階で、前記ポリマー前駆体は、蒸留水を溶剤(solvent)としてエチレングリコール(ethylene glycol)、グリセリン(glycerine)、プロピレングリコール(propylene glycol)、ブチレングリコール(butylene glycol)のうちの少なくとも何れか一つ以上を含むことが可能であり、最も望ましいのは、エチレングリコール(ethylene glycol)を選択することである。

20

前記(iii)、(v)、(vii)の熱処理段階は、60 ないし100の温度で、10分ないし50分熱処理することが望ましいだろう。

最も望ましいのは、75 ないし85 の温度で、25分ないし35分熱処理することである。

前記(viii)の1次か焼処理は、空気(Air)中で、150 ないし210 の温度で、1時間ないし3時間の間か焼処理することができる。

最も望ましいのは、170

ないし190 の温度で、2時間の間か焼処理することである。

30

前記(ix)の2次か焼処理は、空気中で、400 ないし600 の温度で、2時間ないし4時間の間か焼処理することができる。

最も望ましいのは、450 ないし550 の温度で、3時間の間か焼処理することである。

前記(x)の3次か焼処理は、水素(H_2)雰囲気中で、700 ないし1100 の温度で、5時間ないし7時間の間か焼処理することが望ましいだろう。

最も望ましいのは、850 ないし950 の温度で、6時間の間か焼処理することである。

【0029】

前記記載された電極素材用粉末を製造する方法は、本願発明の一実施例に該当するものであって、ここに限定されず、条件と状態の変化により多様に適用されるはずである。

40

【0030】

本願発明の電極素材用粉末を製造する方法で製造された電極素材用粉末で製造された電極は、高温での電極内の粒子成長率がMoで製造された電極の初期粒子の大きさに比べて50%以下であり、電気伝導度がMoで製造された電極の50%ないし90%である。

【0031】

熱変換発電セル100の製造方法は、金属材料のチューブ状である金属支持体110を製造する段階、前記金属支持体の表面110に本願発明の電極素材用粉末で製造された内部電極120を形成する段階、前記内部電極120の表面に固体電解質130を形成する段階、前記固体電解質130の表面に本願発明の電極素材用粉末で製造された外部電極1

50

40を形成する段階を含む。

【0032】

前記金属支持体110は多孔性金属支持体であり、Mo、Ti、W、Cu、Ni、Fe、Ni-Fe、stainless、bronzeのうちの少なくとも何れか一つ以上を含む。

前記固体電解質120は、ベータアルミナ系固体電解質、NASICON系固体電解質のうちの少なくとも何れか一つ以上を含む。

図7は、本願発明による金属支持型熱変換発電セルの断面図を示す。

【0033】

前記方法によって製造された熱変換発電セル100は、チューブ状である金属支持体110、前記金属支持体110の表面に形成された本願発明の電極素材用粉末で製造された内部電極120、前記内部電極の表面に形成された固体電解質130、前記固体電解質130の表面に形成された本願発明の電極素材用粉末で製造された外部電極140を含む。

図8は、本願発明による金属支持型熱変換発電セルと絶縁層150の接合を示す。

[実施例1]

【0034】

図2は、本願発明による電極素材用粉末を製造する方法によって製造されたMoとセラミックを含む混合粉末(composite powder)の製造段階別SEM(scanning electron microscop)イメージを示す。

本実施例1では、MoとTiNを使用して混合粉末を製造した。

図2の(a)は、500、空気上で焼された(calcined)イメージ($\times 10k$)である。

図2の(b)は、(a)段階後、600、水素(H_2)雰囲気で焼結された(reduced)イメージ($\times 10k$)である。

図2の(c)は、(a)段階後、900、水素(H_2)雰囲気で焼結された(reduced)イメージ($\times 10k$)である。

図2の(d)は、(a)を拡大したイメージ($\times 50k$)である。

図2の(e)は、(b)を拡大したイメージ($\times 50k$)である。

図2の(f)は、(c)を拡大したイメージ($\times 50k$)である。

これは、本願発明による電極素材用粉末で製造された電極が、均一な微細構造が確保されることを示している。

[実施例2]

【0035】

図3は、本願発明による電極素材用粉末で製造された電極のMo粒子(grains)の熱循環段階別の大きさ、従来のMoで製造された電極のMo粒子(grains)の熱循環段階別の大きさのSEM(scanning electron microscop)イメージを示す。

前記熱循環は、一度の熱循環段階が常温で800に達する温度変化を含む。

本実施例2では、MoとTiNを使用して混合粉末(composite powder)を製造した。

図3の(a)は、MoとTiNを使用して製造された混合粉末で製造された電極粒子の初期イメージを示す。

図3の(b)は、3次熱処理段階後のMoとTiNを使用して製造された混合粉末で製造された電極粒子のイメージを示す。

図3の(c)は、5次熱処理段階後のMoとTiNを使用して製造された混合粉末で製造された電極粒子のイメージを示す。

図3の(d)は、Mo金属電極粒子の初期イメージを示す。

図3の(e)は、3次熱処理段階後のMo金属電極粒子のイメージを示す。

図3の(f)は、5次熱処理段階後のMo金属電極粒子のイメージを示す。

【0036】

10

20

30

40

50

これは、本願発明による電極素材用粉末で製造された電極が、Mo金属電極の高温で粒子成長に比較して、粒子成長を抑制して高温で性能劣化が発生しないという点を示す。

[実施例 3]

【 0 0 3 7 】

図 4 は、本願発明による電極素材用粉末で製造された電極の粒子 (g r a i n s) の熱循環段階別の大きさ、従来の Mo で製造された電極の Mo 粒子 (g r a i n s) の熱循環段階別の大きさのグラフを示す。

前記熱循環は、一度の熱循環段階が常温で 8 0 0 に達する温度変化を含む。

本実施例 3 では、Mo と Ti N を使用して混合粉末 (c o m p o s i t e p o w d e r) を製造した。

10

【 0 0 3 8 】

Mo で製造された電極の Mo 粒子 (g r a i n s) は、5 次熱循環段階以後、その粒子の大きさが 4 μ m まで成長するのに反して、本願発明による Mo と Ti N を使用して混合粉末で製造された電極の粒子は、5 次熱循環段階以後、その粒子の大きさが初期のように 1 μ m に保持されることが分かる。

【 0 0 3 9 】

これは、本願発明による電極素材用粉末で製造された電極が、Mo金属電極の高温で粒子成長に比較して、粒子成長を抑制して高温で性能劣化が発生しないという点を示す。

[実施例 4]

【 0 0 4 0 】

図 5 は、本願発明による電極素材用粉末で製造された電極と従来の Mo と B e t a - A l u m i n a S o l i d E l e c t r o l y t e (B A S E) を混合して製造された電極の電気伝導度を示す。

20

本実施例 4 では、Mo と Ti N を使用して混合粉末 (c o m p o s i t e p o w d e r) を製造した。

【 0 0 4 1 】

Mo 電極のみ使用する場合、B A S E に成形後、焼結の際に界面剥離が起きて、B A S E 粉末と混合して 9 : 1、4 : 1、2 : 1 造成で金属粉末混合比を減らして測定の結果、9 : 1 造成が最も高い電気伝導度を示したが、測定後に剥離現象が表われ、9 : 1 及び 4 : 1 では剥離現象は減ったが電気伝導度が低い問題が発生した。

30

反面、本願発明による Mo と Ti N を使用して混合粉末 (c o m p o s i t e p o w d e r) による電極は、剥離現象なしに高い電気伝導度を保持した。

【 0 0 4 2 】

これは、本願発明による電極素材用粉末で製造された電極が、Mo系金属電極の長所である高温における優れた電気伝導度より同等以上の性能を有することを示している。

[実施例 5]

【 0 0 4 3 】

図 6 は、本願発明による電極素材用粉末で製造された電極と従来の Mo と B e t a - A l u m i n a S o l i d E l e c t r o l y t e (B A S E) を混合して製造された電極とアルミナ絶縁層 1 5 0 の接合部の S E M (s c a n n i n g e l e c t r o n m i c r o s c o p) イメージを示す。

40

本実施例 5 では、Mo と Ti N を使用して混合粉末 (c o m p o s i t e p o w d e r) を製造した。

図 6 の (a) は、Mo 金属電極 (Mo : B A S E = 4 : 1 w t %) の接合部を示す。

図 6 の (b) は、Mo 金属電極 (Mo : B A S E = 2 : 1 w t %) の接合部を示す。

図 6 の (c) は、本願発明による Mo と Ti N を使用して混合粉末 (c o m p o s i t e p o w d e r) で製造された電極の接合部を示す。

【 0 0 4 4 】

これは、本願発明により製造された Mo とセラミックを含む混合粉末を用いて製造された電極は、純粋金属である Mo 電極を B A S E (B e t a - A l u m i n a S o l i d

50

Electrolyte) に成形した後、焼結する時の問題点であるセラミック(電解質) - 金属(電極) 異種焼結の難しさで界面剥離(delamination)が発生した問題点が改善され、金属 - セラミックの中間的性質を表わすので、界面接合も向上することを示す。

【0045】

本発明を添付された図面と共に説明したが、これは本発明の要旨を含む多様な実施形態の中の一つの実施例に過ぎず、当業界で通常の知識を有する者が容易に実施することができるようになるところにその目的があるので、本発明は、前記説明された実施例にのみ限定されるのではないことは明確である。したがって、本発明の保護範囲は、下記の請求の範囲によって解釈されるべきであり、本発明の要旨を外れない範囲内での変更、置換、代替などによりそれと同等な範囲内にある全ての技術思想は本発明の権利範囲に含まれるだろう。また、図面の一部の構成は、構成をより明確に説明するためのもので、実際よりも誇張されたり縮小されて提供されたものであることを明確にする。

【符号の説明】

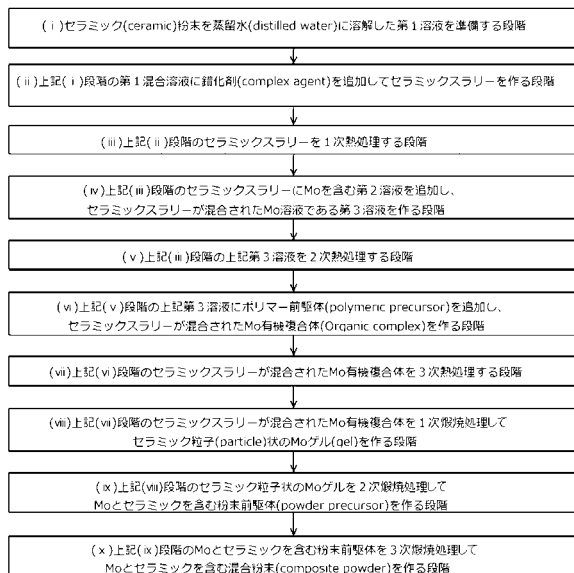
【0046】

100	熱変換発電セル
110	金属支持体
120	内部電極
130	固体電解質
140	外部電極
150	絶縁層

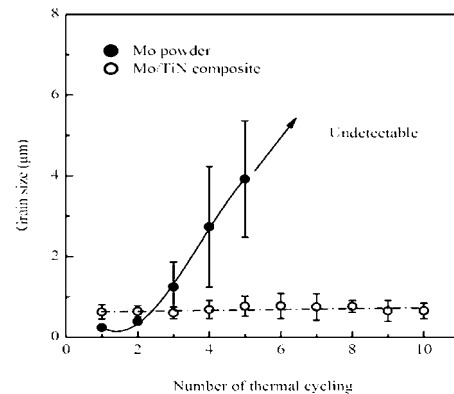
10

20

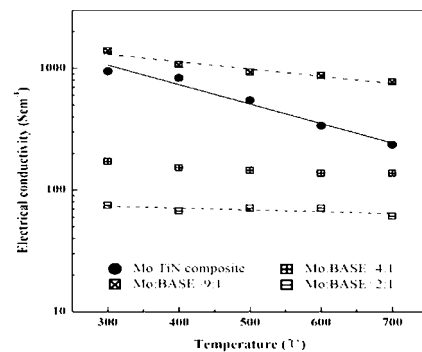
【図1】



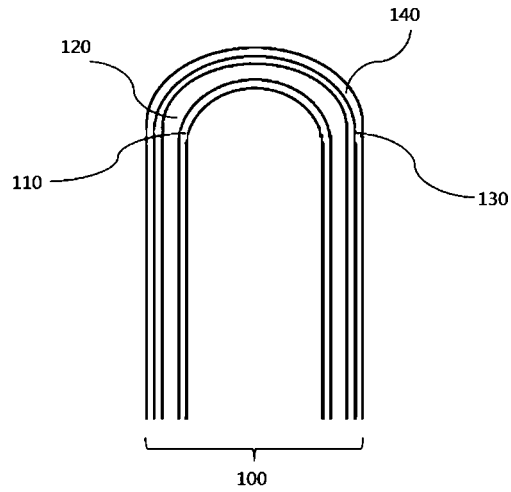
【図4】



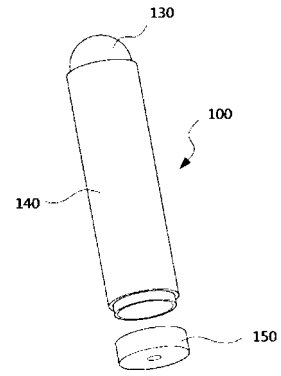
【図5】



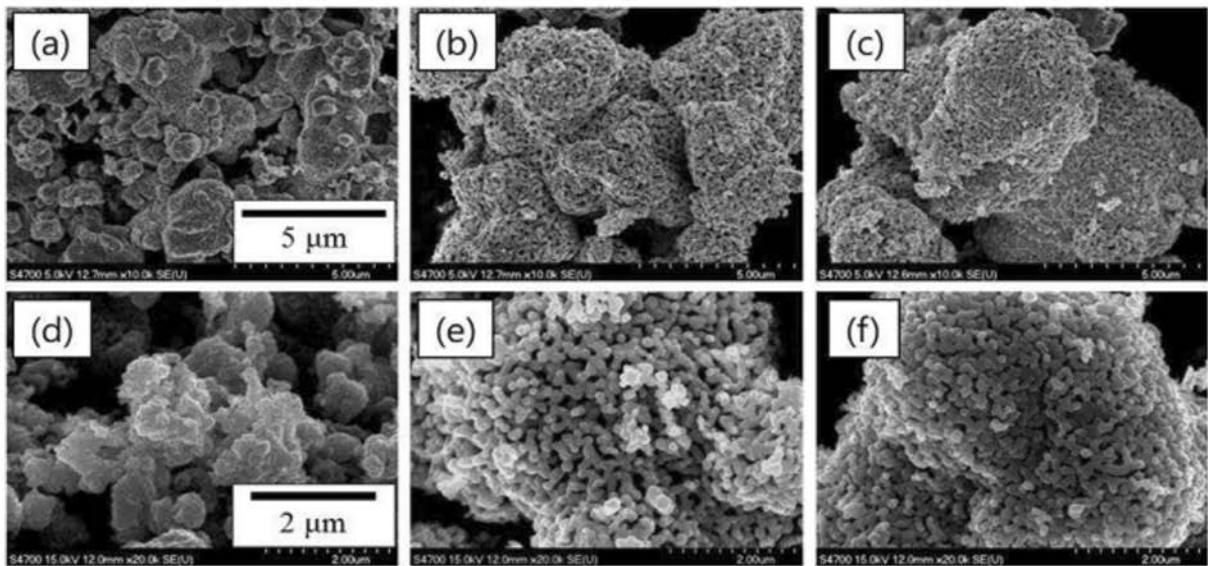
【 図 7 】



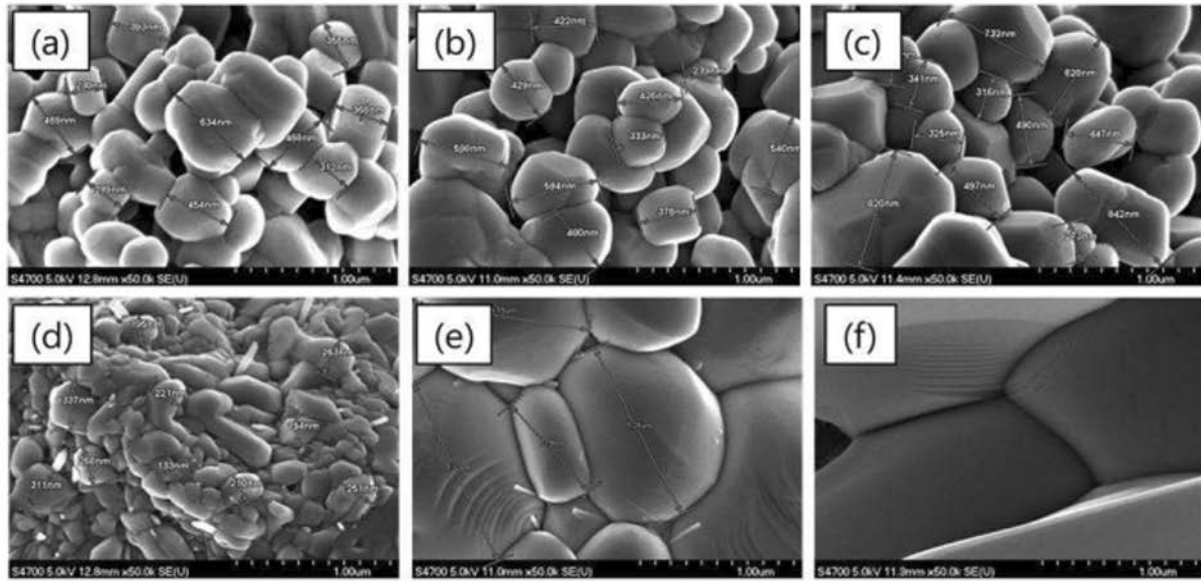
【 図 8 】



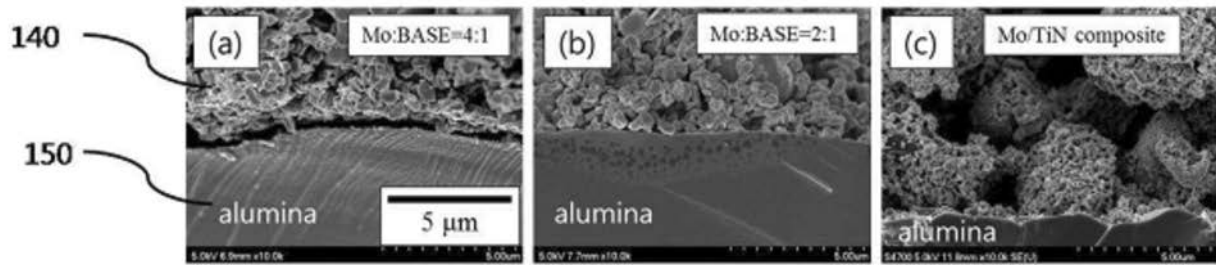
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)
<i>C 2 2 C 1/05 (2006.01)</i>	C 2 2 C	1/05	A	
<i>C 0 4 B 35/58 (2006.01)</i>	C 0 4 B	35/58	1 0 1 G	
<i>C 0 4 B 35/56 (2006.01)</i>	C 0 4 B	35/56	S	
<i>C 0 4 B 35/113 (2006.01)</i>	C 0 4 B	35/56	F	
	C 0 4 B	35/10	A	

(72)発明者 キム、セ ヨン
大韓民国 4 6 3 - 9 4 7 キョンギ - 道、ソンナム - 市、ブンダン - 区、ヤタブ - 洞、モンヨン
マウル アパート、# 6 0 1 - 8 0 4

(72)発明者 ジュ、ジョン フン
大韓民国 3 6 3 - 7 0 1 チュンチョンブク - 道、チョンウォン - グン、カンウェ - ミョン、オ
ソン - リ、ヒュマンシア アパート、# 2 0 1 - 1 0 0 5

(72)発明者 ハン、イン ソブ
大韓民国 3 0 5 - 7 2 8 デジョン、ユソン - 区、チョンミン - 洞、セジョン アパート、# 1
0 2 - 1 0 6

(72)発明者 ソ、ドゥ ウォン
大韓民国 3 0 5 - 7 2 0 デジョン、ユソン - 区、シンソン - 洞、デリム ドゥレ アパート、
1 0 2 - 1 0 4

(72)発明者 ソ、ミン ス
大韓民国 3 0 0 - 7 1 7 デジョン、ドン - 区、サムソン - 洞、ハンパツ ザイ アパート、#
1 0 5 - 1 1 0 3

F ターム(参考) 4G001 BA24 BA25 BA38 BA61 BB24 BB25 BB38 BB61 BC03 BD22
4G030 AA26 AA36 AA45 AA49 AA61 BA02 BA03 GA08 GA10
4K017 AA06 AA08 BA04 BB13 BB17 DA01 DA09 EH03 EJ01
4K018 AA21 AB01 AB02 AB03 BA11 BD10 KA37