



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년01월09일
(11) 등록번호 10-1219757
(24) 등록일자 2013년01월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/12 (2006.01) *H01M 8/02* (2006.01)
C04B 38/00 (2006.01) *C04B 35/64* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0105885
 (22) 출원일자 2011년10월17일
 심사청구일자 2011년10월17일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP09115542 A
 KR1020100104415 A
 KR1020100091842 A
 KR101092754 B1

(73) 특허권자
 한국과학기술연구원
 서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
 (72) 발명자
 김창삼
 서울특별시 서대문구 모래내로26길 7-4 (홍제동)
 임경란
 서울특별시 동대문구 고산자로 534, 108동 602호
 (제기동, 한신아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 정승두

(54) 발명의 명칭 **고체 산화물 연료전지의 연료극 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 고체 산화물 연료전지 Ni/YSZ 연료극 다공체를 제조하는 방법에 관한 것으로, 공기 중에서 가열하면 분해되어 가스를 발생하면서 부피가 수축하여 산화니켈이 되는 니켈 화합물이나 니켈 염을 기공 형성제로 소량 사용하여 기공 크기가 균일한 NiO/YSZ 다공체 및 이를 환원하여 만든 Ni/YSZ 다공체를 경제적으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

박상환

서울특별시 강남구 일원본동 삼호아파트 111-1101

전성운

부산광역시 연제구 봉수로 84-16 (연산동)

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 지르코니아 원료물질, 산화니켈, 고온 분해성 니켈 염, 및 바인더를 혼합하여 혼합물을 수득하는 단계,
- (b) 상기 혼합물을 성형하여 성형체를 수득하고 상기 성형체를 저온 열처리하여 분해성 물질을 제거함으로써 분해성 물질이 제거된 성형체를 수득하는 단계,
- (c) 상기 분해성 물질이 제거된 성형체를 고온에서 소결하여 소결체를 수득하는 단계, 및
- (d) 상기 소결체를 환원하는 단계를 포함하는 Ni/지르코니아 계열 다공체 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 지르코니아 원료물질은 이트리아(Y_2O_3) 또는 세리아(CeO_2)에 의해 안정화 또는 부분 안정화된 지르코니아이고;

상기 고온 분해성 니켈 염은 $Ni(OCOCH_3)_2$, $Ni(HCOO)_2$, $Ni(C_5H_7O_2)_2$, $NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2$, $2NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2$, $NiCl_2$, $Ni(OH)_2$, $Ni(NO_3)_2$, $[CH_3(CH_2)_6CO_2]_2Ni$, NiC_2O_4 , $Ni(ClO_4)_2$, $NiSO_4$, 이들의 수화물, 및 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택되며;

상기 Ni/지르코니아 계열 다공체는 Ni/YSZ 다공체인 것을 특징으로 하는 Ni/지르코니아 계열 다공체 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 저온 열처리는 200-700 °C에서 수행되고,

상기 고온 소결은 1,250-1,500 °C에서 수행되며,

상기 고온 분해성 니켈 염은 상기 산화니켈 사용량의 1-30 질량%로 사용하는 것을 특징으로 하는 Ni/지르코니아 계열 다공체 제조방법.

청구항 4

(a') 지르코니아 원료물질, 산화니켈, 고온 분해성 니켈 염, 및 바인더를 혼합하여 혼합물을 수득하는 단계,

(b') 상기 혼합물을 평판형, 평판튜브형, 튜브형 중에서 선택된 형태로 성형하여 연료극 성형체를 수득하고 상기 성형체를 저온에서 열처리하여 분해성 물질을 제거함으로써 분해성 물질이 제거된 연료극 성형체를 수득하는 단계,

(c') 상기 분해성 물질이 제거된 연료극 성형체를 고온에서 소결하여 연료극 소결체를 수득하는 단계, 및

(d') 상기 연료극 소결체를 환원하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 Ni/지르코니아 계열 고체 산화물 연료전지용 연료극 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 지르코니아 원료물질은 이트리아(Y_2O_3) 또는 세리아(CeO_2)에 의해 안정화 또는 부분 안정화된 지르코니아이고;

상기 고온 분해성 니켈 염은 $Ni(OCOCH_3)_2$, $Ni(HCOO)_2$, $Ni(C_5H_7O_2)_2$, $NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2$, $2NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2$, $NiCl_2$, $Ni(OH)_2$, $Ni(NO_3)_2$, $[CH_3(CH_2)_6CO_2]_2Ni$, NiC_2O_4 , $Ni(ClO_4)_2$, $NiSO_4$, 이들의 수화물, 및 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택되며;

상기 Ni/지르코니아 계열 다공체는 Ni/YSZ 다공체인 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지용 연료극 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 저온 열처리는 200-700 °C에서 수행되고,

상기 고온 소결은 1,250-1,500 °C에서 수행되며,

상기 고온 분해성 니켈 염은 상기 산화니켈 사용량의 1-30 질량%로 사용하는 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지용 연료극 제조방법.

청구항 7

(a'') 지르코니아 원료물질, 산화니켈, 고온 분해성 니켈 염, 및 바인더를 혼합하여 혼합물을 수득하는 단계,

(b'') 상기 혼합물을 평판형, 평판튜브형, 튜브형 중에서 선택된 형태로 성형하여 성형체를 수득하고 상기 성형체를 저온에서 열처리하여 분해성 물질을 제거함으로써 분해성 물질이 제거된 성형체를 수득하는 단계,

(c'') 상기 성형체를 가소결하여 연료극 가소결체를 수득하는 단계,

(d'') 상기 연료극 가소결체에 상기 혼합물을 슬립캐스팅, 테입캐스팅, 혼합용액 분무 중에서 선택된 도포방법에 의해서 도포함으로써 기능층을 연료극 표면에 입히는 단계,

(e'') 상기 기능층이 입혀진 연료극을 고온에서 소결하는 단계, 및

(f'') 상기 소결된 기능층이 입혀진 연료극을 환원하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 Ni/지르코니아 계열 기능층을 가지는 고체 산화물 연료전지용 연료극 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 지르코니아 원료물질은 이트리아(Y_2O_3) 또는 세리아(CeO_2)에 의해 안정화 또는 부분 안정화된 지르코니아이고;

상기 고온 분해성 니켈 염은 $Ni(OCOCH_3)_2$, $Ni(HCOO)_2$, $Ni(C_5H_7O_2)_2$, $NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2$, $2NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2$, $NiCl_2$, $Ni(OH)_2$, $Ni(NO_3)_2$, $[CH_3(CH_2)_6CO_2]_2Ni$, NiC_2O_4 , $Ni(ClO_4)_2$, $NiSO_4$, 이들의 수화물, 및 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택되며;

상기 Ni/지르코니아 계열 다공체는 Ni/YSZ 다공체인 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지용 연료극 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 저온 열처리는 200-700 °C에서 수행되고,

상기 가소결은 900-1200 °C의 온도에서 수행되며,

상기 고온 소결은 1,250-1,500 °C에서 수행되고

상기 고온 분해성 니켈 염은 상기 산화니켈 사용량의 1-30 질량%로 사용하는 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지용 연료극 제조방법.

청구항 10

(A) 지르코니아 원료물질, 산화니켈, 고온 분해성 니켈 염, 및 바인더를 혼합하여 혼합물을 수득하는 단계,

(B) 상기 혼합물을 평판형, 평판튜브형, 튜브형 중에서 선택된 형태로 성형하여 성형체를 수득하고 상기 성형체를 1차 열처리하여 분해성 물질을 제거함으로써 분해성 물질이 제거된 성형체를 수득하는 단계,

(C) 상기 성형체를 1차 소결하여 연료극 소결체를 수득하는 단계,

(D) 상기 소결된 연료극에 전해질을 코팅하고 2차 소결하여 연료극-전해질층을 수득하는 단계,

(E) 상기 전해질에 공기층을 코팅하고 2차 열처리를 하여 연료극-전해질층-공기층을 수득하는 단계,

(F) 상기 연료극-전해질층-공기층을 환원하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지 셀의 제조방법.

청구항 11

- (A) 지르코니아 원료물질, 산화니켈, 고온 분해성 니켈 염, 및 바인더를 혼합하여 혼합물을 수득하는 단계,
- (B) 상기 혼합물을 평판형, 평판튜브형, 튜브형 중에서 선택된 형태로 성형하여 성형체를 수득하고 상기 성형체를 1차 열처리하여 분해성 물질을 제거함으로써 분해성 물질이 제거된 성형체를 수득하는 단계,
- (C) 상기 성형체를 가소결하여 연료극 가소결체를 수득하는 단계,
- (C') 상기 연료극 가소결체에 상기 혼합물을 슬립캐스팅, 테입캐스팅, 혼합용액 분무 중에서 선택된 도포방법에 의해서 도포함으로써 기능층을 상기 연료극 표면에 입히는 단계,
- (C'') 상기 기능층이 입혀진 연료극을 1차 소결하여 연료극-기능층을 수득하는 단계, 및
- (D') 상기 소결된 기능층이 입혀진 연료극에 전해질을 코팅하고 2차 소결하여 연료극-기능층-전해질층을 수득하는 단계,
- (E') 상기 전해질에 공기층을 코팅하고 2차 열처리를 하여 연료극-기능층-전해질층-공기층을 수득하는 단계,
- (F') 상기 연료극-기능층-전해질층-공기층을 환원하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지 셀의 제조방법.

청구항 12

- 제10항 또는 제11항에 있어서, 상기 1차 열처리는 200-700 °C에서 수행되고,
- 상기 가소결은 900-1,200 °C에서 수행되며,
- 상기 1차 소결은 800-1,000 °C에서 수행되고,
- 상기 2차 소결은 1,350-1,500 °C에서 수행되며,
- 상기 2차 열처리는 800-1,100 °C에서 수행되고,
- 상기 환원은 800-1,000 °C에서 수행되며,
- 상기 고온 분해성 니켈 염은 상기 산화니켈 사용량의 1-30 질량%로 사용하는 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료전지 셀의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 고체 산화물 연료전지의 연료극 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 고체 산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell)는 산소 이온 전도성을 가지는 고체 산화물을 전해질로 사용하여 700 °C 이상의 높은 온도에서 작동하여 연료전지 중에서 가장 높은 효율을 낼 수 있다. 또한 모든 구성요소가 고체이기 때문에 다른 연료전지에 비하여 구조가 간단하고, 전해질의 열화나 손실 및 부식 문제가 없으며, 귀금속 촉매 없이 직접 내부 개질을 통한 연료공급이 가능할 뿐만 아니라, 배출되는 가스가 고온이기 때문에 이를 이용하여 열복합 발전이 가능하다는 장점도 있다. 이러한 장점 때문에 고체 산화물 연료전지에 관한 연구는 21세기 초 상업화를 목표로 미국, 일본, 독일 등 선진국을 중심으로 활발히 이루어지고 있다.

[0003] 일반적인 고체 산화물 연료전지는 산소 이온전도성의 치밀한 전해질층과 그 양면에 위치한 다공성의 공기극(cathode)과 연료극(anode) 층으로 이루어져 있다. 일반적으로 전해질은 YSZ (8 몰% Y₂O₃ 안정화 ZrO₂), 공기극은 LSM(LaSrMnO₃), 연료극은 Ni/YSZ가 주로 사용되고 있다.

[0004] 작동원리는 다공성의 공기극에서는 산소가 전자를 받아 환원되어 생성된 산소 이온이 전해질 면에 이르러, 치밀한 전해질층을 이동하여 연료극으로 이동하여 다공성의 연료극에서 공급되는 수소와 반응하여 물을 생성하게 된다. 이때, 연료극에서는 전자가 생성되고 공기극에서는 전자가 소모되므로 두 전극을 서로 연결하면 전기가 흐

르게 되는 것이다.

- [0005] 연료극의 반응이 일어나는 곳은 연료(예: H₂), Ni 촉매 그리고 YSZ가 만나는 3상 경계(three-phase boundary, TPB)로서, 연료극 내에서의 기체 확산을 증가시키는 것과 TPB 영역을 기공으로 대체함으로써 성능이 떨어지는 것 사이의 관계를 조율함으로써 연료전지의 성능을 최대화할 수 있다. 기공 형성제를 사용하지 않고 제조된 Ni/YSZ 연료극의 기공율은 혼합되는 NiO의 양이 56-70 중량%로 변화함에 따라서 23-27%가 된다. 이러한 정도의 기공율은 기체확산에 충분하지 않아 연료전지의 성능이 떨어지므로 기공율을 더욱 높이는 것이 필요하다.
- [0006] 성능을 최대화하기 위해서는 기체확산에 유리하도록 균일한 미세구조와 균일한 기공구조가 요구된다. 균일한 미세구조를 얻기 위하여, 미세한 분말을 혼합하여 균일한 혼합분말을 만드는데, 미세분말(< 1 μm)을 사용하여 제조하는 경우에는 소결 시 미세기공이 생성되어 충분한 개기공이 형성되지 않아 기체 확산이 어렵게 되므로, 기공 형성제를 첨가하여 충분한 개기공을 만들어 주는 것이 필요하다.
- [0007] 기공 형성제로 탄소분말이 주로 사용되고 있으며, 미세한 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 비드 또는 전분 등 유기물도 사용되고 있다. 탄소분말 양을 20-50 부피%로 변화시킨 결과 30 부피%를 사용하였을 때 기공율이 35%로 바람직하다고 보고된 바가 있으며, 쌀이나 옥수수 전분을 사용한 연구에서도 탄소와 마찬가지로 많은 양을 넣어 30-40%의 기공율을 얻었다고 보고되고 있다.
- [0008] 이와 같이, 종래에는 위에서 언급한 바와 같이 카본블랙 또는 고분자와 같은 탄소계 기공 형성제를 모재료(matrix material, 예: NiO/YSZ), 바인더, 첨가제와 함께 혼합하여 연료전지 연료극 지지체(anode support)를 제조하였다.
- [0009] 그러나, 이러한 방법은 지지체의 기공 형성제로 카본계를 사용하고 있으므로 환경적으로 유해하며, 성형공정에서 성형압력과 같은 외부의 조건에 크게 영향을 받아 기공의 제어가 어렵다는 단점이 있다. 특히 카본계 기공 형성제는 물에 잘 분산되지 않고 모재료와의 밀도 차이가 크기 때문에 모재료와의 균일 혼합이 어렵고 응집체가 잔존하기 쉬우며, 또한 산화하면서 발열하기 때문에 국부적인 온도 상승으로 인하여 큰 결함이 생성되기 쉬운 단점도 있으며, 수축율이 커지는 것도 문제이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 따라서, 본 발명에서는 수계에서도 잘 분산시킬 수 있는 니켈 염을 기공 형성제로 사용하여 카본 응집에 의해서 생성되는 불균일한 거대 기공이나 결함이 생성되지 않는 다공체를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.
- [0011] 본 발명에서는 또한 모재료인 니켈 화합물과 지르코니아 원료만을 출발 원료로 사용하고 유기물 기공 형성제를 사용하지 않아 원료비가 저렴하며 CO₂ 발생까지 저감시킬 수 있는 다공체 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 일 측면에 따르면, (a) 지르코니아 원료물질, 산화니켈, 고온 분해성 니켈 염, 및 바인더를 혼합하여 혼합물을 수득하는 단계, (b) 상기 혼합물을 성형하여 성형체를 수득하고 상기 성형체를 저온에서 열처리하여 분해성 물질을 제거함으로써 분해성 물질이 제거된 성형체를 수득하는 단계, (c) 상기 분해성 물질이 제거된 성형체를 고온에서 소결하여 소결체를 수득하는 단계, 및 (d) 상기 소결체를 환원하는 단계를 포함하는 Ni/지르코니아 계열 다공체 제조방법이 제공된다.
- [0013] 본 발명의 다른 측면에 따르면, (a') 지르코니아 원료물질, 산화니켈, 고온 분해성 니켈 염, 및 바인더를 혼합하여 혼합물을 수득하는 단계, (b') 상기 혼합물을 평판형, 평판튜브형, 튜브형 중에서 선택된 형태로 성형하여 성형체를 수득하고 상기 성형체를 저온에서 열처리하여 분해성 물질을 제거함으로써 분해성 물질이 제거된 성형체를 수득하는 단계, (c') 상기 분해성 물질이 제거된 성형체를 고온에서 소결하여 소결체를 수득하는 단계, 및 (d') 상기 소결체를 환원하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 Ni/지르코니아 계열 고체 산화물 연료전지용 연료극 제조방법이 제공된다.
- [0014] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, (a'') 지르코니아 원료물질, 산화니켈, 고온 분해성 니켈 염, 및 바인더를 혼합하여 혼합물을 수득하는 단계, (b'') 상기 혼합물을 평판형, 평판튜브형, 튜브형 중에서 선택된 형태로 성형하여 성형체를 수득하고 상기 성형체를 저온에서 열처리하여 분해성 물질을 제거함으로써 분해성 물질이 제거된 성형체를 수득하는 단계, (c'') 상기 성형체를 900-1200 °C의 온도에서 가소결하여 연료극 가소결체를 수득

하는 단계, (d'') 상기 연료극 가소결체에 상기 혼합물을 슬립캐스팅, 테입캐스팅, 혼합용액 분무 중에서 선택된 도포방법에 의해서 도포함으로써 기능층을 연료극 표면에 입히는 단계, (e'') 상기 기능층이 입혀진 연료극을 고온에서 소결하는 단계, 및 (f'') 상기 소결된 기능층이 입혀진 연료극을 환원하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 Ni/지르코니아 계열 기능층을 가지는 고체 산화물 연료전지용 연료극 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명에 따른 고체 산화물 연료전지는 균일한 미세구조를 가지는 연료극 용 지지체와 기능층을 가짐으로써 가스의 이동 및 확산을 향상시키고 연료이용 및 이온전도 효율을 높여 연료전지의 성능을 크게 향상시킬 수 있다.
- [0016] 또한, 모재료와 같은 재료를 기공 형성제로 사용함으로써 카본이나 고분자와 같은 환경에 유해한 물질을 대체하고 공정을 친환경적으로 개선할 수 있다.
- [0017] 또한 카본계 기공 형성제를 태워 기공을 형성하기 위한 느린 승온 과정이 필요 없으므로 열처리 공정을 단순화할 수 있다.
- [0018] 또한, 상기 방법으로 얻어지는 소결체의 균일한 미세구조로 인하여 산화니켈이 쉽게 환원되는 장점도 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 본 발명의 특징 및 이점들은 첨부된 도면에 의거한 다음의 상세한 설명으로 더욱 명백해질 것이다.
- [0020] 본 발명의 일 측면에 따르면, (a) 지르코니아 원료물질, 산화니켈, 고온 분해성 니켈 염, 및 바인더를 혼합하여 혼합물을 수득하는 단계, (b) 상기 혼합물을 성형하여 성형체를 수득하고 상기 성형체를 저온에서 열처리하여 분해성 물질을 제거함으로써 분해성 물질이 제거된 성형체를 수득하는 단계, (c) 상기 분해성 물질이 제거된 성형체를 고온에서 소결하여 소결체를 수득하는 단계, 및 (d) 상기 소결체를 환원하는 단계를 포함하는 Ni/지르코니아 계열 다공체 제조방법이 제공된다.
- [0021] 일 구현예에 따르면, 상기 혼합 공정은 건식 또는 습식 방식 모두 사용될 수 있으나, 특히 습식 혼합 방식을 사용하는 경우 혼합 균일성이 증가하고, 최종적인 다공체 내 불균일한 거대 기공 발생이 차단되어 바람직하다.
- [0022] 본 발명의 다른 측면에 따르면, (a') 지르코니아 원료물질, 산화니켈, 고온 분해성 니켈 염, 및 바인더를 혼합하여 혼합물을 수득하는 단계, (b') 상기 혼합물을 평판형, 평판튜브형, 튜브형 중에서 선택된 형태로 성형하여 성형체를 수득하고 상기 성형체를 저온에서 열처리하여 분해성 물질을 제거함으로써 분해성 물질이 제거된 성형체를 수득하는 단계, (c') 상기 분해성 물질이 제거된 성형체를 고온에서 소결하여 소결체를 수득하는 단계, 및 (d') 상기 소결체를 환원하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 Ni/지르코니아 계열 고체 산화물 연료전지용 연료극 제조방법이 제공된다.
- [0023] 일 구현예에 따르면, 위 성형 공정은 프레스성형, 압출성형, 사출성형, 테입캐스팅, 슬립캐스팅 등의 방식을 통해서 수행할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명의 여러 구현예에 따라 제조된 다공체가 연료극 지지체 위에 형성된 기능층인 고체 산화물 연료전지용 연료극의 제조방법에 관한 것이다. 이에 따르면, (a'') 지르코니아 원료물질, 산화니켈, 고온 분해성 니켈 염, 및 바인더를 혼합하여 혼합물을 수득하는 단계, (b'') 상기 혼합물을 평판형, 평판튜브형, 튜브형 중에서 선택된 형태로 성형하여 성형체를 수득하고 상기 성형체를 저온에서 열처리하여 분해성 물질을 제거함으로써 분해성 물질이 제거된 성형체를 수득하는 단계, (c'') 상기 성형체를 900-1200 °C의 온도에서 가소결하여 연료극 가소결체를 수득하는 단계, (d'') 상기 연료극 가소결체에 상기 혼합물을 슬립캐스팅, 테입캐스팅, 혼합용액 분무 중에서 선택된 도포방법에 의해서 도포함으로써 기능층을 연료극 표면에 입히는 단계, (e'') 상기 기능층이 입혀진 연료극을 고온에서 소결하는 단계, 및 (f'') 상기 소결된 기능층이 입혀진 연료극을 환원하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 Ni/지르코니아 계열 기능층을 가지는 고체 산화물 연료전지용 연료극 제조방법이 제공된다.
- [0025] 위 측면들에 있어서, 일 구현예에 따르면 상기 지르코니아 원료물질은 이트리아(Y₂O₃) 또는 세리아(CeO₂)에 의해 안정화 또는 부분 안정화된 지르코니아이며, Ni/지르코니아 계열 다공체는 Ni/YSZ 다공체일 수 있다.
- [0026] 다른 구현예에 따르면, 상기 고온 분해성 니켈 염은 공기 중에서 가열하는 경우 분해되어 산화니켈이 되는 니켈 염을 포함하며, 이러한 예에는 Ni(OCOCH₃)₂, Ni(HCOO)₂ · 2H₂O, Ni(C₅H₇O₂)₂, NiCO₃ · 2Ni(OH)₂, 2NiCO₃ · 3Ni(OH)₂,

NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2]_2\text{Ni}$, NiC_2O_4 , $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, NiSO_4 , 이들의 수화물, 및 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0027] 그 중에서도 특히, 초산니켈($\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 개미산니켈($\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 니켈아세틸아세토네이트($\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$), 염기성 탄산니켈($\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 또는 $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 염화니켈(NiCl_2), 수산화니켈($\text{Ni}(\text{OH})_2$), 질산니켈($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 옥탄산니켈($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2]_2\text{Ni} \cdot x\text{H}_2\text{O}$), 옥살산니켈($\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 과염소산니켈($\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 황산니켈($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 또는 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 등이 포함될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0028] 특히, 개미산 니켈을 사용하는 경우에 기공율과 수축률 측면에서 최종적 물성을 가장 극대화할 수 있고, 유해한 기체가 발생하지 않으며, 모재료와의 혼합 균일성이 향상될 뿐 아니라, 응집체 생성을 차단할 수 있어, 바람직하다.

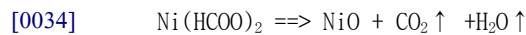
[0029] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 고온 분해성 니켈 염의 열처리 온도는 200-700 °C, 바람직하게는 300-500°C이고, 상기 고온 소결 온도는 1,250-1,500 °C, 바람직하게는 1,300-1,450 °C이다.

[0030] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 고온 분해성 니켈 염은 상기 산화니켈 사용량의 1-30 질량%, 바람직하게는 5-30 중량%로 사용한다.

[0031] 일 구현예에 따르면, 안정화 지르코니아와 산화니켈의 질량비는 20-40 : 80-60이며, 바람직하게는 25-35 : 75-65이고, 가장 바람직하게는 30:70이다.

[0032] 이와 같이, 본 발명에서는 NiO의 일부를 이의 전구체, 즉 니켈 화합물이나 니켈 염으로 대체하여, 열처리 과정에서 분해되어 NiO가 형성되며 동시에 기공이 생성될 수 있음을 활용하여 효과적으로 기공율을 높일 수 있음을 보여준다.

[0033] 특히, 개미산 니켈을 사용할 경우 300 °C에서 분해되어 CO_2 와 H_2O 가 발생하여 휘발하면서 생긴 기공은 1,400 °C 소결에서도 기공으로 남게 되어 기공율을 높이게 되는 효과를 보인다.



[0035] 또한, 연료전지는 여러 층이 붙어 있는 것이므로 수축율이 중요하며, 전해질인 YSZ는 치밀한 구조를 가져야 하며, 1,400 °C 소결시 약 22%의 수축율을 나타내므로 연료극의 수축율도 이와 비슷한 것이 바람직하다.

[0036] 기공 형성제로 니켈 화합물이나 염을 사용하는 경우 이 기공 형성제가 분해하면서 NiO가 생성되어 단순히 NiO의 양을 보충할 수 있으며, Ni의 특성에 영향을 미치지 않게 된다. 반면, Zr 화합물이나 염을 기공 형성제로 사용할 경우, 분해되어 모노클리닉(monoclinic) ZrO_2 을 형성하므로 이온 전도성을 보이는 YSZ(8 몰% Y_2O_3 안정화 ZrO_2 , cubic 상)의 이온전도도에 영향을 미칠 수 있다.

[0037] 유기물 기공 형성제와는 달리 소량을 사용하여도 기공율을 높일 수 있으며, 이는 사용하는 니켈 화합물이나 염의 종류에 따른다. 소량을 사용하므로 수축율에 거의 영향을 미치지 않게 되는 이점도 있다.

[0038] 또한 니켈 산성염과 염기성 염을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0039] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따르면, 모재료인 산화니켈과 지르코니아 분말 외에 공기 중에서 열분해하면 산화니켈(NiO)이 되는 니켈 화합물이나 염을 출발원료에 포함하는 것을 특징으로 하는 Ni/YSZ 다공체 제조방법이 제공된다.

[0040] 상기 니켈 염은 한 가지 또는 두 가지 이상의 니켈 염을 혼합하여 구성될 수 있다.

[0041] 일 실시형태에 따르면, 상기 니켈 화합물은 분말의 형태로 첨가될 수 있다.

[0042] 일 실시형태에 따르면, 상기 니켈 화합물은 액체의 형태로 첨가될 수 있다.

[0043] 하기 실시예는 본 발명의 여러 측면 및 구현예의 이해를 돕기 위하여 구체적으로 제시하는 것일 뿐, 이에 의해서 본 발명의 범위 및 내용이 결코 제한되어 해석될 수 없다.

- [0044] 실시예 1
- [0045] 필요한 NiO 양의 10%를 니켈 질산염으로 대체하여, 열처리 과정에서 질산염이 분해하여 NiO로 변하며 생기는 기공이 기공율을 높이는 데 기여하게 하고자 하였다. 이트리아가 8 몰% 치환된 안정화 지르코니아 분말 15 g (8YSZ, 평균입도 30 nm, 30 중량%), 산화니켈 분말(평균입도 0.3 μm , 31.5 g (63 중량%), 옥수화 질산니켈 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 14.19 g (3.5 g NiO에 해당)을 직경 5 mm의 지르코니아 볼과 같이 폴리프로필렌 통에 에탄올과 같이 넣고, 약 6 시간 밀링으로 혼합한 후 PVB 바인더 1 중량% 첨가한 다음 약 1 시간 더 밀링하였다. 이 슬러리를 유리 그릇에 부어 100 $^{\circ}\text{C}$ 오븐에서 건조하여 혼합 분말을 만들었다. 이 혼합 분말을 40 x 5 mm 금속 몰드에 넣어 75 MPa/cm²의 압력을 일축 가압하여 40 x 5 x 4 mm의 막대 성형체를 만들었다. 성형체의 열처리는 공기 중에서 승온 속도를 변화하며 가열하여 1,400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3 시간 열처리하였다. NiO/YSZ 소결체를 6% H₂/N₂혼합가스를 흘려주면서 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2 시간 동안 환원하여 Ni/YSZ 다공체를 만들었다.
- [0046] 얻어진 다공체의 수축율과 기공률은 길이와 무게를 측정하여 계산하여, 각각 21%, 34%이었다. 전기전도도는 4점 프로브를 사용하여 막대 시편을 6% H₂/N₂혼합가스의 흐름에서 분당 5 $^{\circ}\text{C}$ 로 승온하며 전압을 측정하여 계산으로 얻었다. 강도는 내부 스캔 20 mm에서 3점 굽힘 강도로 얻었다. 이하 모든 물리적 특성을 표 1에 나타내었다.
- [0047] 실시예 2
- [0048] 옥수화 질산니켈 대신 염기성 탄산니켈($\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 6.48 g(NiO 3.5 g에 해당)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에 기술한 같은 방법으로 Ni/YSZ 다공체를 제조하였다.
- [0049] 실시예 3
- [0050] 실시예 2에서는 필요한 NiO의 10 질량%를 염기성 탄산니켈($\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 6.48 g(3.5 g NiO에 해당)을 사용하였는데, 실시예 3에서는 그것을 20 질량%로 변화한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 Ni/YSZ 다공체를 제조하였다.
- [0051] 실시예 4
- [0052] 실시예 2에서는 필요한 NiO의 10 질량%를 염기성 탄산니켈을 사용하였는데, 실시예 4에서는 그것을 30 질량%로 변화한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 Ni/YSZ 다공체를 제조하였다.
- [0053] 실시예 5
- [0054] 이트리아가 8 몰% 치환된 안정화 지르코니아 분말 15 g(8YSZ, 평균입도 30 nm, 30 질량%), 산화니켈 분말 31.5 g(평균입도 0.3 μm , (63 질량%), 옥수화 질산니켈($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 4.25 g(1.05 g NiO에 해당)과 염기성 탄산니켈 4.54 g(2.45 g NiO에 해당)을 사용하여 실시예 1에 기술한 방법으로 Ni/YSZ 다공체를 제조하였다.
- [0055] 실시예 6
- [0056] 이트리아가 8 몰% 치환된 안정화 지르코니아 분말 15 g(8YSZ, 평균입도 30 nm, 30 질량%), 산화니켈 분말 31.5 g(평균입도 0.3 μm , (63 질량%)에 개미산 니켈 8.66 g(3.5 g의 NiO에 해당)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에 기술한 방법으로 Ni/YSZ 다공체를 제조하였다.
- [0057] 실시예 7
- [0058] 실시예 1에서의 질산니켈 대신 수산화니켈 4.34 g(3.5 g의 NiO에 해당)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에 기술한 방법으로 Ni/YSZ복합체를 제조하였다.
- [0059] 실시예 8
- [0060] 실시예 1에서 질산니켈 대신 개미산 니켈과 수산화니켈을 3:7의 몰비로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에 기술한 방법으로 Ni/YSZ 복합체를 제조하였다.
- [0061] 비교예 1
- [0062] 8YSZ 분말 15 g과, 산화니켈 분말 35 g만을 사용하여 실시예 1에 기술한 방법으로 Ni/YSZ 다공체를 제조하였다.

표 1

	수축율 (%)	기공율 (%)	전기전도도 (S/cm at 800 °C)	3점굽힘강도 (MPa)
실시예 1	21	34	3060	52
실시예 2	22	34	3380	67
실시예 3	24	38	3100	59
실시예 4	26	41	2880	45
실시예 5	22	33	3100	75
실시예 6	21.5	39	3100	60
실시예 7	21	30	4600	106
실시예 8	21.3	33	3800	87
비교예 1	20	27	4149	113

[0063]