

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5306726号  
(P5306726)

(45) 発行日 平成25年10月2日(2013.10.2)

(24) 登録日 平成25年7月5日(2013.7.5)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1M 4/88	(2006.01)	HO 1M 4/88	T
HO 1M 4/86	(2006.01)	HO 1M 4/86	U
HO 1M 8/12	(2006.01)	HO 1M 8/12	

請求項の数 15 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2008-173093 (P2008-173093)	(73) 特許権者	304039548
(22) 出願日	平成20年7月2日(2008.7.2)		コリア・インスティテュート・オブ・サイ エンス・アンド・テクノロジー
(65) 公開番号	特開2009-16350 (P2009-16350A)		大韓民国, ソウル 136-791, ソン ブクーク, ファランノ 14-ギル 5
(43) 公開日	平成21年1月22日(2009.1.22)	(74) 代理人	110000338
審査請求日	平成20年7月2日(2008.7.2)		特許業務法人原謙三国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	10-2007-0067286	(72) 発明者	イ ジョンホ
(32) 優先日	平成19年7月4日(2007.7.4)		大韓民国 143-754 ソウル, グァ ンジング, グァンジャンドン, #484, ヒョンデ アパート 301-1601
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(72) 発明者	イ ヘウォン
			大韓民国 ソウル 130-781, ドン デムング, チョンヤンリ-1-トン, ミジ ユ アパート 5-1503

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用電極-電解質複合体粉末及びその調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(1)(A) 電極物質の出発物質が溶解している電極溶液に、アミノ酸と前記電極溶液に溶解しない粉末状の電解質物質とを添加し、電極-電解質溶液を調製した後、

(2) 前記電極-電解質溶液を自発燃焼又は熱処理することを含み、

前記電極が硝酸-含有溶媒を含み、

前記電極溶液に、高分子分散剤を前記電解質物質の重量対比0.1~4重量%の量で添加することを特徴とする、電極-電解質複合体粉末の調製方法。

【請求項2】

前記電極溶液に過酸化水素を添加することを特徴とする、請求項1に記載の電極-電解質複合体粉末の調製方法。

【請求項3】

前記電極物質の出発物質が大気中で安定し、硝酸に溶解可能な酸化物、炭化物、金属物質、及びこれらの混合物から選択されたものであることを特徴とする、請求項1に記載の電極-電解質複合体粉末の調製方法。

【請求項4】

前記ステップ(1)(A)に使用される電解質物質が同種又は異種であることを特徴とする、請求項1に記載の電極-電解質複合体粉末の調製方法。

【請求項5】

前記アミノ酸はグリシンであり、

前記硝酸-含有溶媒から誘導された硝酸イオンとグリシンのモル比が1:0.5~4で、前記電極物質の出発物質の陽イオンとグリシンのモル比が1:0.1~3であることを特徴とする、請求項1に記載の電極-電解質複合体粉末の調製方法。

【請求項6】

前記電極溶液が1乃至5のpHを有することを特徴とする、請求項1に記載の電極-電解質複合体粉末の調製方法。

【請求項7】

前記電極-電解質溶液の自発燃焼又は熱処理が200乃至400で行われることを特徴とする、請求項1に記載の電極-電解質複合体粉末の調製方法。

【請求項8】

前記自発燃焼又は熱処理に続き、1000以下の温度での仮焼を行うことを特徴とする、請求項1に記載の電極-電解質複合体粉末の調製方法。

【請求項9】

請求項1に記載の方法により調製された、電解質物質の周囲に粒状の電極物質が分布している電極-電解質複合体粉末。

【請求項10】

前記電解質物質が互いに離れて均一に分散しており、前記電極物質が個々の電解質物質を囲んでいる構造を有することを特徴とする、請求項9に記載の電極-電解質複合体粉末。

【請求項11】

前記電解質物質が部分的に凝集しているグループ別に均一に分散しており、前記電極物質が凝集している電解質物質を部分的または全体的に囲んでいる構造を有することを特徴とする、請求項9に記載の電極-電解質複合体粉末。

【請求項12】

前記電解質物質が鎖状につながっており、前記電極物質が、鎖状につながっている電解質粉末を部分的または全体的に囲んでいる構造を有することを特徴とする、請求項9に記載の電極-電解質複合体粉末。

【請求項13】

前記電解質物質と前記電極物質が1:0.01~100の大きさの比を有することを特徴とする、請求項9に記載の電極-電解質複合体粉末。

【請求項14】

前記電解質物質が電極-電解質複合体粉末の10乃至80vol%を占めることを特徴とする、請求項9に記載の電極-電解質複合体粉末。

【請求項15】

請求項9に記載の電極-電解質複合体粉末を含む燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、優れた電極特性及び電極/電解質の結合力を持ち、電池の熱的、機械的及び電気化学的性能を大きく向上させることのできる燃料電池用電極-電解質複合体粉末、及びその調製方法に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池、特に固体酸化物型燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell;以下“SOFC”)という)の電極材料は大きく空気極と燃料極とに分けられる。空気極材料として、一般的に、電子伝導性酸化物であるペロブスカイト構造の酸化物、代表的に $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ( $x:0.05\sim0.85$ ,以下“LSM”)という)が、燃料極電極として、転移金属酸化物、代表的にニッケル酸化物(NiO)が使用されている。

【0003】

10

20

30

40

50

最近では、電解質材料との熱的、機械的接合性を考慮して、LSM又はNiOに、電解質として用いられる材料であるドーピングしたジルコニア(doped zirconia)(例:YSZ(yttria stabilized zirconia))又はドーピングしたセリア(doped ceria)(例:gadolinium doped ceria)等を添加し、二つの酸化物の複合体粉末を使用している。このような複合体粉末からなる電極は、YSZ又はGDCなどイオン伝導性の固体酸化物で調製された微細な電解質の一方の表面に接合されてSOFCを構成する。

#### 【0004】

上記複合体粉末を利用して複合体電極を構成する場合、電極における電気化学反応は、電解質と電極の界面においてのみならず、電極構造内においても起きるが、電極構造内での電気化学反応は、主に電解質と電極と気孔が出会う三相界面(Triple phase boundary)で起きる。この三相界面は、電解質と電極の接触形態によって大きな影響を受けるが、電気化学反応に必要なこの三相界面を電極構造内で十分に確保するためには、複合体電極の微細構造を効果的に制御することのできる技術が必要になる。このような複合体電極構造の制御は、各構成の相分布及び混合スケールを粉末レベルから制御できることが最も効果的であり、従って粉末合成の段階から電極特性と微細構造の制御を考慮した複合体粉末の調製技術が重要になってくる。

#### 【0005】

一方、既存のSOFCにおいては、その性能や成分間の整合性を向上するべく、電解質と電極の間に機能性層を取り入れている。機能性層は、前述した電極における酸化-還元反応のための電気化学的物性を満たさなければならないのは勿論、熱的及び機械的な物性も同時に備えていなければならない。即ち、単セルに適用される機能性層は電気化学的特性だけでなく、電解質層など、単セルの構成成分との熱膨張係数が可能な限り合致する範囲に構成されてこそ、単セルの調製過程や運転する際の熱サイクルの過程で欠陥が生じることを防止できる。このような物性を満たすために、電極機能性層を構成する成分の場合にも、その組成及び微細構造を粉末合成段階から調製できる複合体粉末の調製技術が必要になる。

#### 【0006】

従来の最も代表的な複合体粉末の例を、SOFCの空気極物質として最も広く使われているLSM-YSZ複合体の粉末から見出すことができる。現在、SOFCの電極用として最も一般的に使用される複合体粉末は、電解質に適用されるイオン伝導体であるYSZ粉末と電極素材として使われるLSM粉末を単純な固相混合(Solid state mixing)法で混合して使用する技術が普遍的である。

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

このような粉末を利用した固相混合法は、大気中で安定した状態の粉末を使うため、初期に試みた組成の粉末を調製しやすく、また既存の常用粉末を利用するという長所があるが、以下のような問題がある。

#### 【0008】

第一、微細な状態の混合粉末を得ることが難しく、均一な溶液の状態から直接得られる粉末合成法とは違い、不均一な複合体粉末を得ることになる。

#### 【0009】

第二、機械的混合による、所望しない不純物の導入が引き起こされることがあるので、第2の仮焼プロセスが必要な場合が多く、この場合、過度の結晶成長が起こりやすい。

#### 【0010】

第三、このような固相混合プロセスで使用されるYSZ常用粉末の場合、粒子の大きさが、一般的に $0.2\mu\text{m}$ 以上と比較的大きいため、大体において混合粉末の焼結度が低い。従って、混合粉末を利用して電極と電解質との反応を防ぐことのできる低い温度で、電解質表面に対する電極の付着性(adhesion)を確保し、電極を形成するのは容易で

10

20

30

40

50

はない。即ち、単純に混合粉末を利用して電極を形成する場合、電極の付着力を確保するためには焼結温度をほとんど1200以上の高温に上げなければならないが、この場合、空気極として使われる物質と電解質との間で化学反応が生じ、電極-電解質の界面に抵抗の大きい化合物である $SrZrO_3$ 又は $La_2ZrO_7$ が形成されることになる。このような抵抗の大きい界面反応層により、電池の性能が落ちることになる。

#### 【0011】

このような、単純な固相混合法の限界のため、最近では異種混合体の粉末を調製する際の溶液を使って異種粉末をコーティングする方法が試されたことがある（韓国特許公開番号第2000-0013388号参照）。この方法は、空気極-電解質界面の特性向上のために、電解質のYSZゾルを使ってLSM粉末をコーティングしたり、LSMの粉末をYSZのゾルに入れてスラリーを作製した後、YSZの電解質の上に、スクリーン印刷法またはスプレー法などを用い、空気極の層を形成する方法である。しかし、この方法は、大気中で、ゾルの調製において原材料の安定性及びゾルの安定性などの問題を有している。

10

#### 【0012】

一方、一般的に他成分系であるSOFCの空気極用セラミックス粉末を容易に合成できるグリシン-ニトレート法（Glycine nitrate process, 以下、“GNP”という）が報告されている。この方法は、他の粉末合成法に比べ、直接的で単純であり、純度の高いセラミックス粉末を合成できるだけでなく、溶液の状態直接粉末を合成するので、粉末と粉末との化学的組成が一致するという長所がある。しかし、この方法は、出発物質に制限が多いという問題がある。

20

#### 【0013】

最近では、上記グリシン-ニトレート法を改善した方法として、固相反応の長所である、安定した出発物質とグリシン-ニトレート法の長所を併せ持つ、新しい粉末合成法である変形グリシン-ニトレート法（Modified-Glycine Nitrate Process, 以下“M-GNP”という）が開発されている（韓国特許公開番号第2000-0008664号参照）。

#### 【0014】

しかしながら、上記GNP法及びM-GNP法は、依然として粉末の調製において再現性が低く、また、出発物質の大気での安定性に劣るという問題を抱えており、これを改善できる新しい複合体粉末の調製プロセスが望まれている。特に、複合体粉末を調製するために、複合体粉末を構成する各粉末の出発物質をすべて溶液化してM-GNP法で調製する場合、複合体粉末の組成及び成分比を制御することが難しく、調製後の複合体粉末の微細構造もやはり制御することが難しいという短所がある。それだけではなく、複合体粉末の各成分が持つ固有の特性を失ってしまったり、複合体粉末の間に、所望しない二次相（second phase）等の生成を防ぐことができないという短所があり、このような問題点の改善が望まれている。

30

#### 【0015】

本発明は、このような従来の問題点を解決するべくなされたものであり、本発明の目的は、優れた電極特性、微細構造および電極/電解質の結合力を有し、電池の機械的及び電気化学的性能を大きく向上させることのできる、燃料電池用電極-電解質複合体粉末、及び、高価な出発物質及び高温プロセスを用いることなく、簡単に上記複合体粉末を調製する方法を提供することにある。

40

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0016】

上記の目的を達成するため、本発明は、(1)(A)電極物質の出発物質が溶解している電極溶液に、アミノ酸、クエン酸、及び高分子樹脂の内から選択された一種と前記電極溶液に溶解されない粉末状の電解質物質とを添加し、または(B)電解質物質の出発物質が溶解している電解質溶液に、アミノ酸、クエン酸、及び高分子樹脂の内から選択された一種と前記電解質溶液に溶解されない粉末状の電極物質とを添加し、電極-電解質溶液を

50

調製した後、(2)前記電極-電解質溶液を自発燃焼又は熱処理することを含む、電極-電解質複合体粉末の調製方法を提供する。

【0017】

また、本発明は、上記の方法により調製された、電解質物質の周囲に粒状の電極物質が分布し、または電極物質の周囲に粒状の電解質物質が分布している電極-電解質複合体粉末、及びこれを含む燃料電池を提供する。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、高価な出発物質又は高温のプロセスを用いない簡単なプロセスで、燃料電池の電極又は機能性層に用いられる電極-電解質複合体粉末を均一に高純度且つ再現性良く大量に調製することができる。このように調製された本発明の電極-電解質複合体粉末は、優れた電極特性、微細構造及び電極-電解質の結合力を有することにより、燃料電池に用いられて電池の熱的、機械的及び電気化学的性能を大きく向上させることができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

一般的に、セラミックス又は酸化物粉末は、粒子の大きさが小さいほど粉末の表面積が大きくなり、焼結性が増大する。従って、既存の粗い大きさを持つ電解質粉末を高分子の添加物と共に電極物質の出発物質-含有溶液に均等に分散し、表面に微細な大きさの粒子で成る酸化物層が形成された複合体粉末を調製すると、電極を調製する際の焼結性も増大し、電解質と電極との間の優れた界面接合性はもちろん、均一な電極構造を得ることができる。また、電極を構成する粉末の比表面積の拡大により、酸素、電解質及び電極が出会う三相界面の面積も拡大され、電極反応も活性化される。

20

【0020】

本発明では、このような複合体粉末の効果を具現することのできる電極-電解質複合体粉末を調製するため、粒子の大きさが数nm達する極めて微細な電極素材を含む電極溶液を使用し、この電極溶液に電解質の粒子を分散した後、自発燃焼又は熱処理を通して電解質の周辺に電極粒子を均一に形成した複合体形態の粉末を合成することによって、電気化学反応に対する活性度と活性点の拡大だけでなく、電解質と電極との間の接触抵抗の減少を通して電極性能を向上させることができた。

30

【0021】

本発明の一実施形態における電極-電解質複合体粉末の電解質粒子と電極粒子が成す微細構造に関する概念図を図1(a)乃至図1(d)に示す。

【0022】

図1(a)は、SOFCの空気極材料として使用されるLSM溶液に、電解質に使用するYSZ粉末を添加して複合体粉末を調製する場合(以下、“LSM-YSZ”という)について、複合体粉末の微細構造を示している。図1(b)は、LSM溶液に、大きさが似ているYSZとGDC( $Gd$ がドーブされたセリア、 $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ )の粉末が同時に添加されて異種のコア物質を持つ複合体粉末の微細構造を示している。図1(c)は、LSM溶液に、YSZ粉末と、このYSZ粉末と粒子の大きさが異なる異種電解質粉末であるGDC粉末を分散し、YSZコア物質の外側を、電極粉末であるLSM粒子と電解質粉末であるGDC粒子が取り囲んでいる形態の複合体粉末の微細構造を示している。

40

【0023】

本発明は、電極物質と電解質物質の複合体である電極-電解質複合体粉末を得るため、大きく次のような二つの方法を提供する。一つは、燃料電池の電極又は機能性層に用いられる電極物質の出発物質が溶解している電極溶液に、アミノ酸、クエン酸、及び高分子樹脂の内から選択された一種と、この電極溶液に溶解しない電解質粉末とを添加して均一に分散させた後、これを自発燃焼または熱処理を行って電極-電解質複合体粉末を得る方法(第1方法)であり、他の一つは、電解質物質の出発物質が溶解している電解質溶液に、ア

50

ミノ酸、クエン酸、及び高分子樹脂の内から選択された一種と、この電解質溶液に溶解しない電極粉末とを添加して均一に分散させた後、これを自発燃焼または熱処理を行って、電極 - 電解質複合体粉末を得る方法(第2方法)である。本発明の一実施形態における電池用電極 - 電解質複合体粉末の調製過程を模式図として図3に示す。

【0024】

以下、上記第1方法及びこれによって調製された電極-電解質複合体粉末に関してもう少し具体的に述べた後、上記第2方法及びそれによって調製された電極-電解質複合体粉末に関して述べることにする。

【0025】

<第1方法>

本発明の電極溶液に使用される溶媒は、電極物質の出発物質を溶解することができ、溶媒から誘導されたイオンが自発燃焼反応で酸化剤として使用されることが望ましい。適した溶媒としては、硝酸-含有溶媒、例えば硝酸または硝酸と水の混合物を挙げることができるが、硝酸は硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )を有しており、適正量のアミノ酸を後続的に添加することによって、自発燃焼反応で酸化剤として使用することができる。したがって、本発明では、電極物質の出発物質を、硝酸を含有する溶媒に溶かし、電極溶液を調製することになる。

【0026】

本発明において、“電極物質の出発物質”は、例えば $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ のような原料物質であり、本発明で使用する溶媒である硝酸-含有溶媒に溶解し、前記溶媒に溶解しない“電極物質”(例えば、LSM粉末)とは違う意味に使われる。上記電極物質の出発物質の具体的な例として、酸化物、炭化物、金属物質、及びこれらの混合物を挙げることができ、大気中で安定であり硝酸に溶解可能なものならどれでも構わない。この時、上記電極溶液に、水によく溶ける金属塩を更に添加することができ、電極物質の出発物質が $\text{MnO}_2$ のように一部硝酸に溶解しない物質である場合には、電極溶液に過酸化水素を添加して前記出発物質の溶解を助けることができる。

【0027】

このような電極溶液に、アミノ酸、クエン酸、及び高分子樹脂の内から選択された一種と、上記電極溶液に溶解しない電解質粉末とを添加し、電極 - 電解質溶液を調製する。

【0028】

この時、上記電極溶液内で電解質粉末を均一に分散させるために、上記電極溶液に、電解質粉末と共に高分子分散剤を入れるのが望ましいが、この高分子分散剤の適正含有量は、上記電解質粉末の重量対比0.1~4重量%であり、上記電解質粉末の大きさと重量に比例して決めるのが良い。更には、この電極 - 電解質溶液を、ボールミル(Ball mill)を使って混合することにより完全に分散させるのが一層望ましい。

【0029】

また、上記電解質の粉末粒子の平均の大きさは10nm乃至5 $\mu\text{m}$ あることが望ましく、上記電解質粉末は、電解質が電極 - 電解質複合体粉末の10乃至80vol.%になる量で添加することができる。

【0030】

このような電解質粉末としては、イオン伝導性酸化物、又は電子伝導性とイオン伝導性を併せ持つ混合伝導性の酸化物が使用される場合がある。例えば、上記電解質粉末の代表的な例として、(Sc, Y) - ドープされたジルコニア、(Gd, Sm, Y, La) - ドープされたセリア、イオン伝導性又は混合伝導性を有するペロブスカイト系酸化物又は変形ペロブスカイト系酸化物、 $\text{BaCeO}_3$ 、 $\text{SrCeO}_3$ 、 $\text{BaZrO}_3$ 、 $\text{LaBaGaO}_4$ 、 $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1-x}\text{Nb}_{2-x}\text{O}_9$  (0 < x < 0.5)、及びこれらの混合物を挙げることができる。但し、本発明の内容が上記列挙した物質に限定されるものではない。使用する電解質粉末は、同種又は異種の粉末である場合もあり、大きさが同じ又は違う場合もある。

【0031】

10

20

30

40

50

アミノ酸としてはグリシンが適しており、グリシン以外の他のアミノ酸を利用して本発明の電極 - 電解質粉末を調製することもできる。この時、溶媒である硝酸から誘導された硝酸イオンとグリシンのモル比は1 : 0.5 ~ 4であることが望ましく、上記電極物質の出発物質の陽イオンとグリシンのモル比は1 : 0.1 ~ 3であることが望ましく、上記電極溶液のpHは1乃至5であることが望ましい。特に、上記硝酸イオンとグリシンのモル比が1 : 0.55 ~ 0.7付近であることが最も望ましく、この比率で燃焼反応が激しく発生する。

【0032】

高分子樹脂としては、エポキシ ( e p o x y ) , アクリル ( a c r y l ) , ビニル ( v i n y l ) 又はアミノ ( a m i n o ) 基を有するものが望ましい。

10

【0033】

次に、上記電極 - 電解質溶液を自発燃焼または熱処理を行い、電極 - 電解質複合体粉末を得る。

【0034】

具体的に、電解 - 質粉末が均一に分散された電極 - 電解質溶液を200乃至400の温度で加熱し、自発燃焼反応 ( 200乃至300 ) を発生させ、又は熱処理 ( 200乃至400 ) を行うことによって、結晶相の電極 - 電解質複合体粉末を合成する。熱処理温度によって、複合体粉末粒子の大きさを制御できる。

【0035】

このようにして得た電極 - 電解質複合体粉末を、更に1000以下の温度で仮焼処理を行うことができるが、600で仮焼して電極 - 電解質複合体粉末を合成する場合に極めて微細な粉末が得られる等、仮焼温度を調節して上記複合体粉末の微細構造を調節することができる。

20

【0036】

本発明の方法によって調製された電極 - 電解質複合体粉末は、電解質物質の周囲に粒状の電極物質が均一に分布された構造を有している。上記電解質粉末と上記電極物質の大きさの比は1 : 0.01 ~ 100であることが望ましい。

【0037】

本発明では、上記電極溶液に添加する電解質粉末の大きさ、組成、含有量、及び分散度を調節して多様な電極 - 電解質複合体粉末の集合構造を得ることができ、これを図2 ( a ) 乃至2 ( c ) に示す。

30

【0038】

第一に、電解質粉末の含有量が電極物質に対し相対的に少ない嵩分率を持ち、分散度において電解質粉末を完全に分散させる場合 ( 図2 ( a ) ) 、上記電解質粉末は互いに離れて均一に分散されており、上記電極物質が個々の電解質粉末を囲んでいる構造を持つようになる。この場合、電極物質が全体的につながっていて電子伝導性に優れ、三相界面の面積が極大化される効果がある。

【0039】

第二に、電解質粉末の含有量が電極物質に対して相対的に中間の嵩分率を持ち、分散度において電解質粉末を部分的に分散させる場合 ( 図2 ( b ) ) 、上記電解質粉末は部分的に凝集したグループ別に分散されており、上記電極物質が凝集した電解質粉末グループを部分的または全体的に囲んでいる構造を持つようになる。この場合、電極物質は全体的につながっていないが、2 - 3つが凝集してコアを形成する電解質粉末グループ自体の中に気孔構造 ( p o r e s t r u c t u r e ) を持つようになり、多くの三相界面が確保される。

40

【0040】

第三に、電解質粉末の含有量が電極物質に対して相対的に多い嵩分率を持ち、分散度において電解質粉末を部分的に分散させる場合 ( 図2 ( c ) ) 、上記電解質粉末は鎖状につながっており、上記電極物質が、鎖状につながっている電解質粉末を部分的または全体的に囲んでいる構造を持つようになる。この場合にも、多くの三相界面が確保され、電解質

50

粉末の含有量が多くなるに従って電極と電解質との間の界面接合性が向上する。

【0041】

図2(a)乃至図2(c)では、電解質粉末が同種の粉末である場合についてのみ示したが、図1(b)に示すように、電解質粉末が異種の粉末である場合にも適用される。また、図2(a)乃至図2(c)では、電解質粉末の大きさが同じ場合についてのみ示したが、図1(d)に示すように、電解質粉末の大きさが違う場合にも、本発明を適用することができる。

【0042】

<第2の方法>

本発明の電解質溶液に用いられる溶媒は、上記第1の方法の電極溶液に使用される溶媒と同じである。したがって、本発明では、電解質物質の出発物質を硝酸を含む溶媒に溶かし、電解質溶液を調製することになる。

10

【0043】

本発明において、“電解質物質の出発物質”は、例えば $GdO_2$ 、 $CeO_2$ のような原料物質であり、本発明で使用される溶媒である硝酸-含有溶媒に溶解し、上記溶媒に溶解しない“電解質物質”(例えば、GDC粉末)とは違う意味に使われる。上記電解質物質の出発物質の具体的な例として、酸化物、炭化物、金属物質、及びこれらの混合物を挙げることができ、大気中で安定していて、硝酸に溶解可能なものならどれでも構わない。この時、上記電解質溶液に、水によく溶ける金属塩を更に添加することができる。

【0044】

このような電解質溶液に、アミノ酸、クエン酸、及び高分子樹脂の内から選択された一種と、上記電解質溶液に溶解しない電極粉末とを添加し、電極-電解質溶液を調製する。

20

【0045】

この時、上記電解質溶液内で電極粉末を均一に分散させるために、上記電解質溶液に電極粉末と共に高分子分散剤を入れるのが望ましいが、この高分子分散剤の適正含有量は、上記電極粉末の重量対比0.1~4重量%の場合も有り得る。

【0046】

このような電極粉末として、燃料電池の空気極又は燃料極に使用される通常物質を使うことができるが、空気極粉末として、酸素還元触媒性、イオン伝導性及び電子伝導性を持つ混合伝導性の酸化物を、燃料極粉末として、燃料ガス触媒性及び電子伝導性を持つ金属又は酸化物を使うことができる。

30

【0047】

使用されるアミノ酸の種類及び高分子樹脂の種類は第1の方法と同じであり、上記電解質溶液のpHは4乃至6であることが望ましい。

【0048】

以後、第1の方法と同じように、電極-電解質の溶液を自発燃焼又は熱処理を行って、必要に応じて仮焼処理することにより、電極-電解質の複合体粉末を得る。本発明の方法により調製された電極-電解質の複合体粉末は、電極粉末の周囲に粒状の電解質物質が均一に分布された構造を有している。上記電解質粉末と上記電極物質の大きさの比は1:0.01~100であることが望ましい。

40

【0049】

本発明の方法によれば、意図する物質の化学的組成を上手く合わせることができ、電解質粉末又は電極粉末が均一に分散された溶液から高純度の電極-電解質複合体粉末を直接調製することが可能である。特に、電極溶液又は電解質溶液に、電解質粉末又は電極粉末を均一に分散することによって複合体粉末を合成した後も、分散度を保持できるようになる。また、連続的なプロセスを構築すれば、目的とする複合体粉末の大量調製が可能であると期待される。

【0050】

本発明による電極-電解質複合体粉末は、燃料電池、特にSOFCの機能性層又は電極に使用されて、電池の熱的、機械的、及び電気化学的性能を大きく向上させることができる。

50



## 【 0 0 5 1 】

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明の範囲がこれら実施例に限られるものではない。

## 【 0 0 5 2 】

## 実施例 1

電極溶液の濃度を 1 M 濃度にして調製し、電極物質の出発物質として高純度の  $\text{La}_2\text{O}_3$  を 108.34 g,  $\text{SrCO}_3$  を 42.08 g,  $\text{MnO}_2$  を 81.82 g 使用し、溶媒として硝酸 500 ml と  $\text{MnO}_2$  を溶解するための過酸化水素 200 ml を使用した。グリシン/陽イオンのモル比を 2.5 とし、グリシンを 370 g 添加して電極溶液を調製した。この時の pH は 1.5 である。

10

## 【 0 0 5 3 】

電極 - 電解質複合体粉末の組成が LSM : YSZ = 50 : 50 vol % になるように、電極溶液 309.25 g (電極物質の出発物質の粉末が 30 g になる溶液の重量) を容器に入れ、そこに粉末粒子の平均の大きさが 0.2  $\mu\text{m}$  の YSZ 粉末を 32.42 g 入れた。この時、分散剤として、高分子である PEG (ポリエチレングリコール) は、平均分子量が  $20000 \pm 5000 \text{ g/mol}$  のものを使用した。YSZ 粉末の重量を基準に、2 重量% である PEG 0.65 g を YSZ 粉末と一緒に入れた後、ボールミルを使って約 12 時間混合して分散させ、反応装置に投入した。

## 【 0 0 5 4 】

反応装置を 250 のホットプレートに置き、反応装置を予熱した。水の蒸発と自発燃焼反応を経て結晶相の LSM - YSZ 複合体粉末を調製した。調製した粉末を 900 以下で仮焼した。

20

## 【 0 0 5 5 】

目的とする組成である LSM と LSM - YSZ の組成比が調製されているかについて確認するため、自発燃焼反応によって調製された複合体粉末そのまま (as-received) の組成を ICP (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer) によって ppm 単位で分析し、その値から陽イオンの濃度と組成比の計算を行った。その結果を下記の表 1 に示す。若干の差異は、測定の実誤差範囲に含まれる。

## 【 0 0 5 6 】

30

## 【表 1】

LSM-YSZ複合体粉末の組成及び組成比

	目的とする組成		実際の組成	
La	0.665	50.0 vol. %	0.67	50.5 vol. %
Sr	0.285		0.28	
Mn	1		1	
Y	0.16	50.0 vol. %	0.16	49.5 vol. %
Zr	0.84		0.84	

40

## 【 0 0 5 7 】

表 1 の結果からわかるように、目的とする組成と、調製が行われた複合体粉末との実際の組成が極めて似ていることがわかった。また、LSM - YSZ の組成比もやはり、目的とする組成比とほとんど一致することを確認することができた。

## 【 0 0 5 8 】

調製された LSM - YSZ 複合体粉末の形態を観察するため、走査型電子顕微鏡 (Sc

50

anning electron microscope, SEM) を使って複合体粉末の微細構造を観察した。図4(a)及び図4(b)は、LSM-YSZが58:42(TY42)及び50:50(TYY50)の組成比を持つ複合体粉末の微細構造の写真である。図4(a)及び図4(b)を見てわかるように、数十nmの多くのLSM粉末がYSZ粒子粉末の周囲に形成されていることがわかる。

#### 【0059】

また、調製したLSM-YSZ複合体粉末の結晶性を確認し、 $SrZrO_3$ と $La_2Zr_2O_7$ のような抵抗の大きい生成物が形成されているかどうかを調べるためにXRDで分析を行い、図5に、自発燃焼反応で調製されたそのままの複合体粉末と、800で仮焼を行ったLSM-YSZ複合体粉末の結晶性を示す。調製されたままの状態の複合体粉末もやはり結晶性を現しており、仮焼後の結晶性がはっきりしており、付随する生成物が発見されなかったことがわかった。上記のように、LSM-YSZ複合体粉末が完全に形成された。

10

#### 【0060】

##### 実施例2

実施例1で調製した電極溶液を用い、YSZ粉末の大きさを変化させてLSM-YSZ複合体粉末の調製を行った。YSZの粉末は、粒子の平均の大きさが20nmと2 $\mu$ mの粉末を用意し、実施例1で使った電極溶液を309.25gずつ二つの容器に投入した後、上記各々の大きさのYSZ粉末を32.42gずつ量って、PEGをYSZ粉末の重量を基準にして3重量%と1重量%を二つの容器に入れてボールミルで混合し、分散させた。分散したYSZを有する溶液を反応容器に投入し、自発燃焼反応によってLSM-YSZ複合体粉末を形成した。この時、LSM-YSZ複合体粉末の組成比は50:50vol.%になるように調製した。調製された粉末を900以下で仮焼し、結晶性を持つLSM-YSZ複合体粉末を調製した。

20

#### 【0061】

##### 実施例3

実施例1で調製した電極溶液を用い、LSM-YSZ複合体粉末の含有量を変化させて組成比の違う他のLSM-YSZ複合体粉末を調製し、実施例2で言及した方法によって、YSZ粉末の大きさと組成比が違う他の複合体粉末の調製を行った。LSM-YSZ複合体粉末の組成比が90:10、80:20、65:35、58:42、50:50、20:80になるように調製した。

30

#### 【0062】

まず、実施例1で使用した電極溶液を上記LSM-YSZ組成比に該当する重量で計算して容器に入れ、同様に10、20、35、42、50、80vol.%のYSZ粉末を計算し、各組成比に該当する量で電極溶液に入れてPEGを0.5~4.0重量%の間で投入して分散させた後、自発燃焼反応によって、組成比の違うLSM-YSZ複合体粉末を調製した。

#### 【0063】

一方、LSM-YSZ複合体粉末の調製に使用されたYSZ粉末の大きさを、実施例2で言及した方法のように、粒子の平均の大きさが0.02 $\mu$ m、0.2 $\mu$ m、2 $\mu$ mの粉末を使って、組成比の違うLSM-YSZ複合体粉末を調製した。調製した粉末を900以下で仮焼し、結晶性を持つLSM-YSZ複合体粉末を調製した。

40

#### 【0064】

図6は、YSZ粉末の大きさ及び添加量を変化させて調製したLSM-YSZ複合体粉末の比表面積のグラフである。粉末の大きさが0.02 $\mu$ m極めて微細な粉末を使用した場合、YSZの添加量が増えるほど比表面積が高くなり、YSZ粉末の大きさが2 $\mu$ mの比較的大きな粉末を使用した場合、YSZの添加量が増えるほど反対に比表面積が低くなっているのがわかる。粒子の大きさに対する影響は、LSM-YSZが50:50の組成比を持つ複合体粉末においてYSZ粉末の粒子の大きさが小さいほど比表面積が大きくなったが、80:20の組成比を持つ場合、それとは反対の傾向が見られた。

50

## 【 0 0 6 5 】

## 実施例 4

実施例 1 で調製した電極溶液を用い、Y S Z 粉末の添加量を固定し、大きさの違う同種の粉末を使って L S M - Y S Z 複合体粉末の調製を行った。Y S Z の添加量を 4 2 v o l % に固定し、0 . 0 2 μ m と 2 μ m 大きさの Y S Z 粉末を 2 5 : 7 5 , 5 0 : 5 0 , 7 5 : 2 5 % の嵩比率になるように混合して、5 8 v o l % に該当する量を電極溶液に投入し、Y S Z 粉末の重量を基準にして P E G を各々 1、2、3 重量% 添加して分散させた後、自発燃焼反応によって L S M - Y S Z 複合体粉末を調製した。仮焼温度は 8 0 0 以下で調節されており、結晶性を持つ L S M - Y S Z 複合体の粉末を調製した。

## 【 0 0 6 6 】

5 8 . 4 2 v o l % の組成比を持つ L S M - Y S Z 複合体粉末に対し、大きさの違う Y S Z 粉末の混合比に従って調製された複合体粉末のバルク ( b u l k ) に対する物理的特性を下記の表 2 に示す。

## 【 0 0 6 7 】

## 【表 2】

YSZの 大きさ	嵩収縮 (%)	重量損失 (%)	焼結性 (sinterability)	開気孔度 (open porosity) (%)	焼結密度 (sintered density) (%)
2.0:0.02μm					
75:25	51.50	4.47	77.42	10.09	87.93
50:50	52.93	4.84	80.58	8.00	89.36
25:75	54.85	4.80	86.04	3.88	92.44

## 【 0 0 6 8 】

図 7 は、大きさの違う Y S Z 粉末の混合比で調製を行った L S M - Y S Z 複合体粉末の電気伝導度を表すグラフである。結果からわかるように、同種 ( Y S Z ) の粉末の、違う大きさで混合された 2 . 0 μ m : 0 . 0 2 μ m = 2 5 : 7 5 の混合比を持つ L S M - Y S Z 複合体粉末の伝導度が、単一な大きさを持つ場合及び違う混合比を持つ場合より優れた値を示していることがわかる。

## 【 0 0 6 9 】

## 実施例 5

S O F C の電極のうち燃料極材料として広く用いられる N i 溶液に、電解質材料である G D C 又は Y S Z 粉末を分散させて、電解質材料をコアに持つ N i O - G D C または N i O - Y S Z 複合体粉末の調製を行った。

## 【 0 0 7 0 】

実施例 1 で言及した方法によって N i 溶液を調製し、G D C 又は Y S Z 粉末を N i 溶液に分散剤と共にに入れて分散させた後、自発燃焼反応によって N i O - G D C または N i O - Y S Z 複合体粉末を調製した。この時、調製した N i O - G D C 複合体粉末は 5 6 . 4 4 重量 % の組成比で調製されている。調製した粉末を 8 5 0 以下で仮焼しており、図 8 は、N i O - G D C 複合体粉末を仮焼後、X R D 分析した結果である。結果を通して、結晶性を持つ N i O - Y S Z 複合体粉末が得られたことがわかる。

## 【 0 0 7 1 】

## 実施例 6

S O F C の電解質のうち伝導性材料として広く使われる G D C を溶液として調製し、電極材料である N i O 又は L S M 粉末を分散させて、電極材料をコアに持つ N i O - G D C または L S M - Y S Z 複合体粉末の調製を行った。

## 【 0 0 7 2 】

実施例 1 で言及した方法と同様に、電解質溶液の濃度は 1 M の濃度に調製されており、電解質物質の出発物質として高純度の  $GdO_2$  と  $CeO_2$  を使い、GDC が、10 mol % の  $GdO_2$  と、90 mol % の  $CeO_2$  の化学量論比を有するようにし、溶媒として硝酸と水を使用した。グリシン/陽イオンのモル比は、実施例 1 の方法と同様に添加し、GDC 溶液を調製した。この時、pH は、水の添加量を調節して 4 ~ 5 に調節を行った。GDC 溶液を調製し、NiO 又は LSM 粉末を GDC 溶液に分散剤と共にに入れて分散させた後、自発燃焼反応によって NiO - GDC または LSM - GDC 複合体粉末を調製した。NiO 又は LSM 粉末粒子の平均の大きさが 0.8  $\mu m$  である粉末を使用した。この時、調製が行われた NiO - GDC 複合体の粉末は 56 : 44 重量%、LSM - GDC 粉末は 50 : 50 重量% の組成比で調製されている。調製した複合体粉末を 850 以下で仮焼し、NiO - GDC 複合体の粉末を仮焼後、XRD 分析した結果は、図 8 の XRD の分析結果と同じ結果を得ることができた。結果を通して、結晶性を持つ NiO - GDC 複合体粉末が得られたことがわかる。

10

### 【0073】

本発明は、図面に示された実施例を参考に説明してきたが、これは例示に過ぎず、当該技術分野で通常の知識を持つ者であれば、ここから多様な変形及び均等な実施例が可能であるということを理解するであろう。したがって、本発明の真の保護範囲は、添付された特許範囲によって定められなければならない。

### 【図面の簡単な説明】

#### 【0074】

20

【図 1 (a)】本発明によって調製された燃料電池用電極 - 電解質複合体粉末の微細構造を示す概念図である。

【図 1 (b)】本発明によって調製された燃料電池用電極 - 電解質複合体粉末の微細構造を示す概念図である。

【図 1 (c)】本発明によって調製された燃料電池用電極 - 電解質複合体粉末の微細構造を示す概念図である。

【図 1 (d)】本発明によって調製された燃料電池用電極 - 電解質複合体粉末の微細構造を示す概念図である。

【図 2 (a)】電極溶液内の電極 - 電解質複合体粉末の集合構造を示す概念図である。

【図 2 (b)】電極溶液内の電極 - 電解質複合体粉末の集合構造を示す概念図である。

30

【図 2 (c)】電極溶液内の電極 - 電解質複合体粉末の集合構造を示す概念図である。

【図 3】本発明の一実施形態に係る燃料電池用電極 - 電解質複合体粉末の調製過程を示すフローチャートである。

【図 4 (a)】本発明によって調製された電極 - 電解質複合体粉末の走査型電子顕微鏡によるイメージ図である。

【図 4 (b)】本発明によって調製された電極 - 電解質複合体粉末の走査型電子顕微鏡によるイメージ図である。

【図 5】本発明の実施例 1 で調製した LSM - YSZ 複合体粉末の X 線回折分析図である。

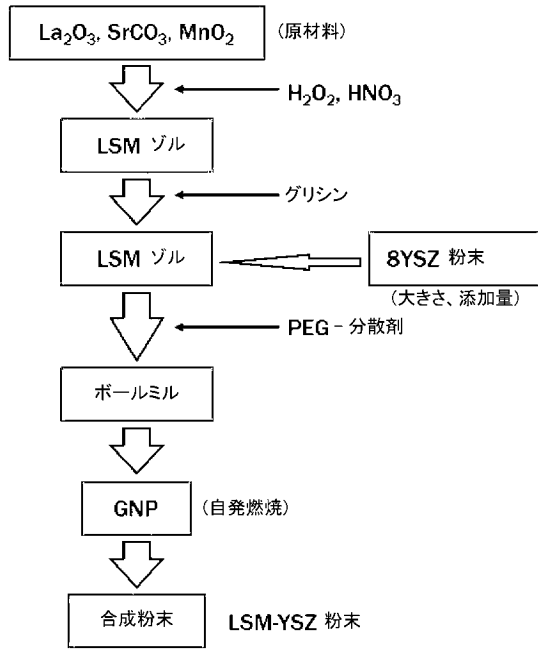
【図 6】本発明の実施例 3 で調製した LSM - YSZ 複合体粉末の YSZ 粉末の、大きさ及び添加量による比表面積を分析したグラフ図である。

40

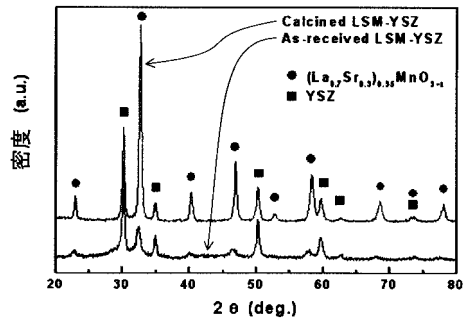
【図 7】本発明の実施例 4 で調製した LSM - YSZ 複合体粉末の YSZ 粉末の、大きさの違う YSZ 粉末の混合比による電気伝導度を分析したグラフ図である。

【図 8】本発明の実施例 5 で調製した NiO - GDC 複合体粉末の X 線回折分析図である。

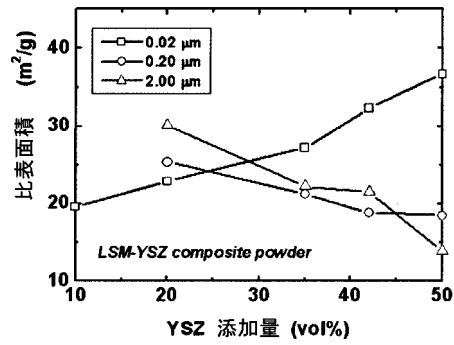
【 図 3 】



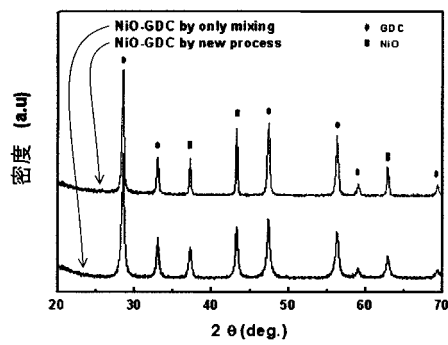
【 図 5 】



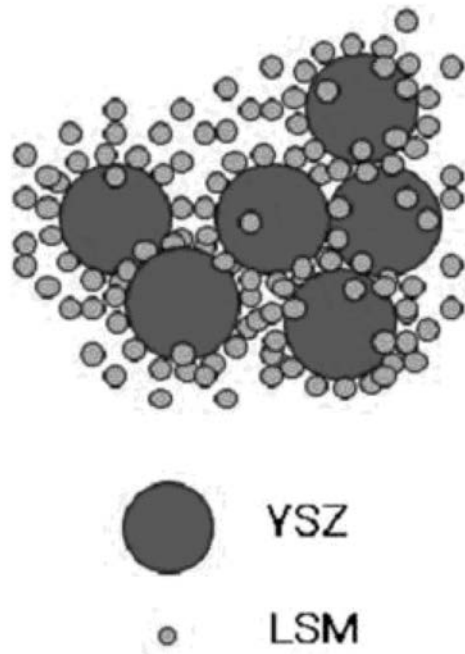
【 図 6 】



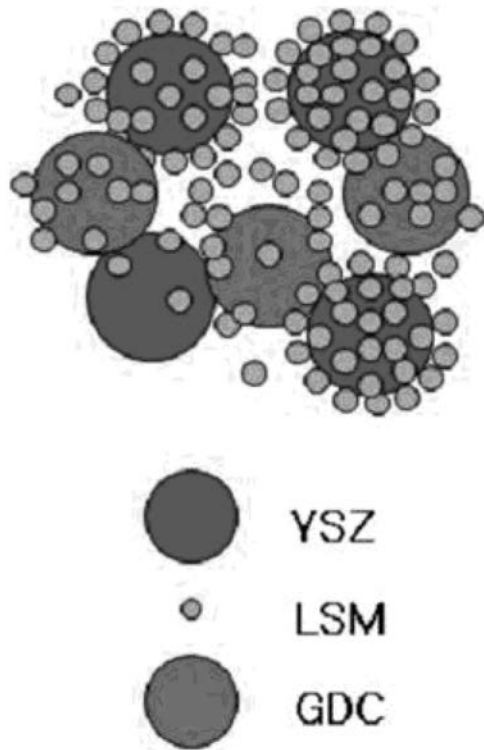
【 図 8 】



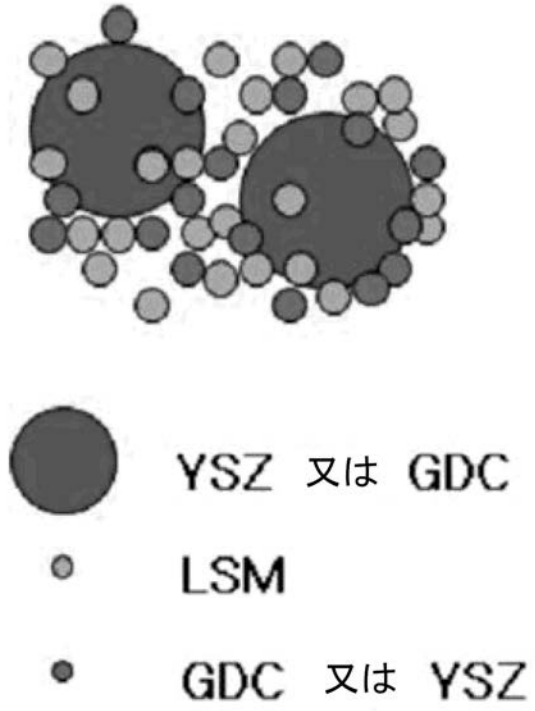
【図1(a)】



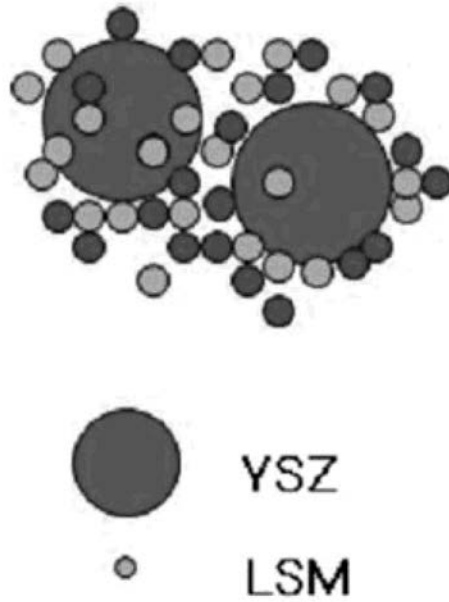
【図1(b)】



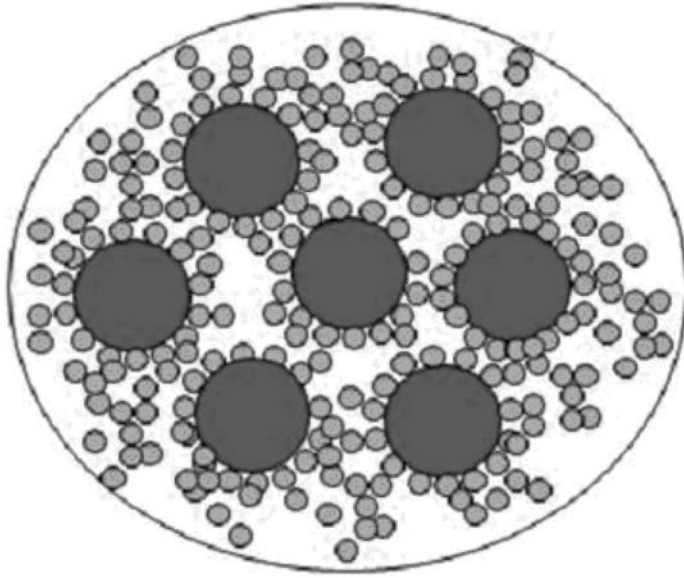
【図1(c)】



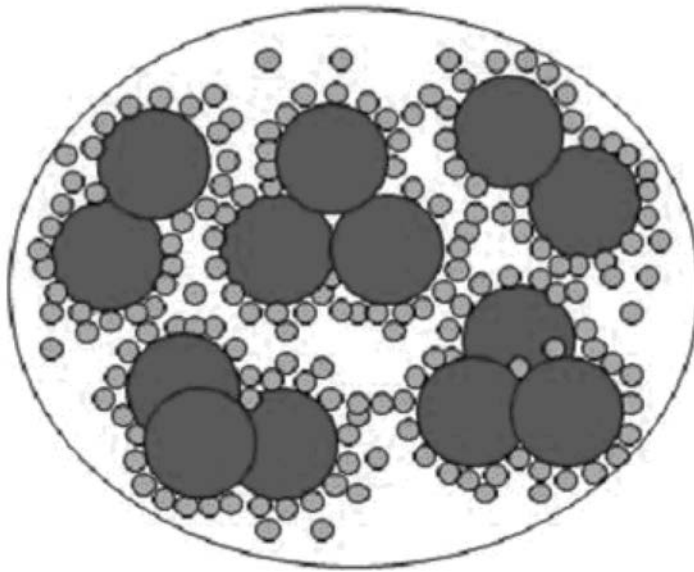
【図1(d)】



【図 2 ( a )】

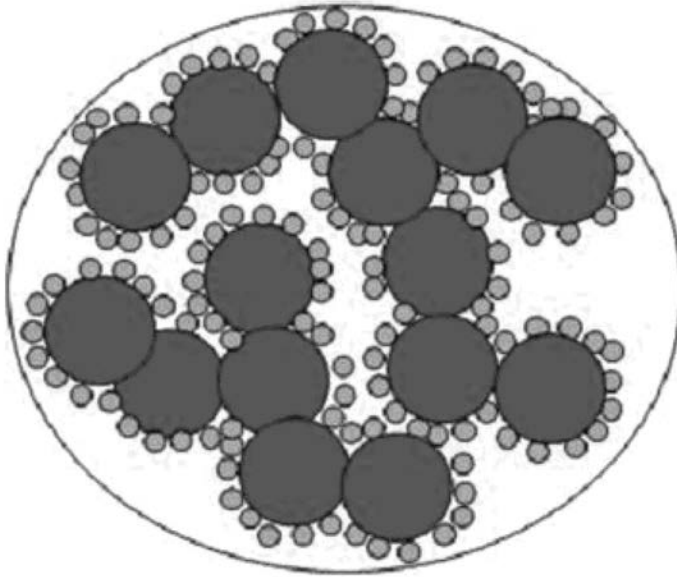


【図 2 ( b )】

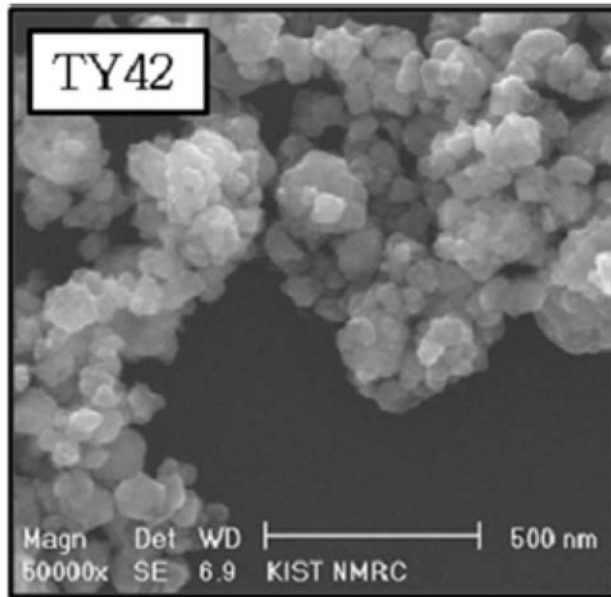




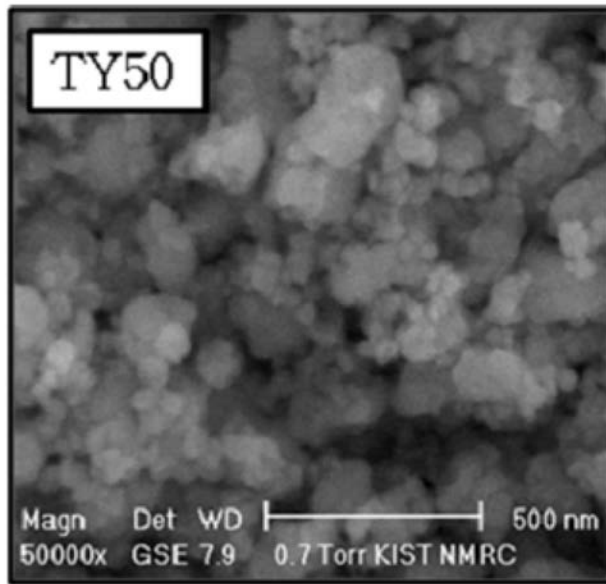
【 図 2 ( c ) 】



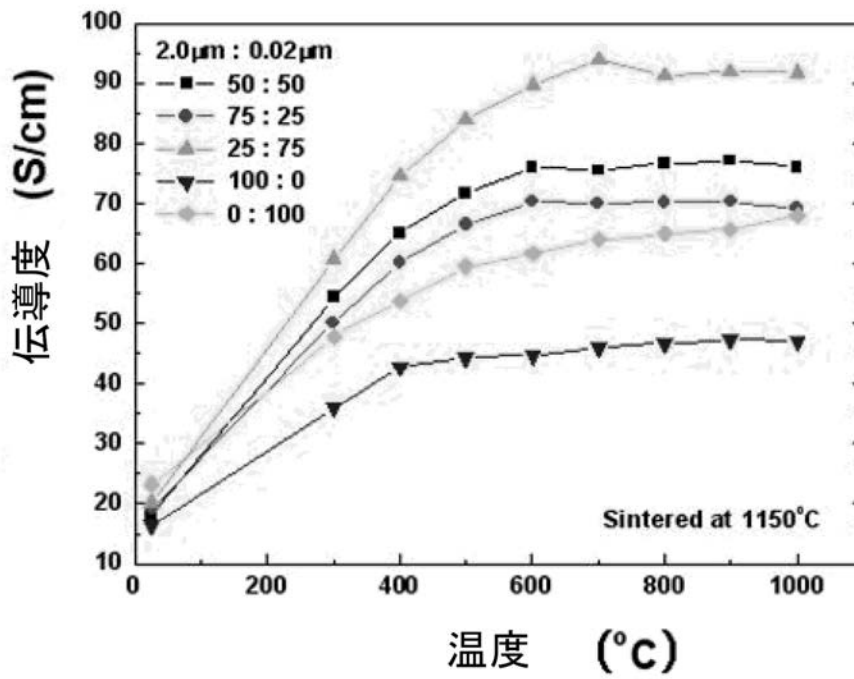
【 図 4 ( a ) 】



【 図 4 ( b ) 】



【 図 7 】



## フロントページの続き

- (72)発明者 ソン ヒソップ  
大韓民国 140-060 ソウル, ヨンサング, シンチャンドン, #77-70
- (72)発明者 キム ジュソン  
大韓民国 411-310 キョンギド, イルサング, イルサンドン, #1046, フゴックマウル 208-1704
- (72)発明者 ソン ジウオン  
大韓民国 136-130 ソウル, ソンブック ハウォルゴック-2-ドン, #39-1, コリア インスティテュート オブ サイエンス アンド テクノロジー, クアハックジャ アパート C-305
- (72)発明者 キム ヘリョン  
大韓民国 135-100 ソウル, ガンナムグ, チョンドムドン, #134-18, 26/1, サミック アパート 3-301
- (72)発明者 ジョン ファヨン  
大韓民国 402-041 インチョン, ナムグ, ハギック-1-トン, #679-4, チョンマウル ビラ B-203

審査官 守安 太郎

- (56)参考文献 特開2006-040612(JP, A)  
特開2006-004874(JP, A)  
特開2006-032132(JP, A)  
特開2006-040822(JP, A)  
特開2005-166640(JP, A)  
特開平08-306361(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/86  
H01M 4/88  
H01M 8/02