

(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2006-28009

(P2006-28009A)

(43) 公開日 平成18年2月2日(2006.2.2)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO4B 35/628 (2006.01)	CO4B 35/00	B 4G030
HO1M 4/86 (2006.01)	HO1M 4/86	U 5HO18
HO1M 4/88 (2006.01)	HO1M 4/88	T
CO4B 35/00 (2006.01)	CO4B 35/00	J

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2005-195589 (P2005-195589)	(71) 出願人	591251636
(22) 出願日	平成17年7月4日 (2005.7.4)		現代自動車株式会社
(31) 優先権主張番号	10-2004-0054412		大韓民国ソウル特別市瑞草区良才洞231
(32) 優先日	平成16年7月13日 (2004.7.13)	(71) 出願人	502336265
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		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
			大韓民国 ソウル 136-791, ソン ブクーク, ハウォルグクードン, 39-1
		(74) 代理人	110000051
			特許業務法人共生国際特許事務所
		(72) 発明者	李 海 源
			大韓民国ソウル市東大門區清凉里1洞ミジ ュアパート5棟1503號

最終頁に続く

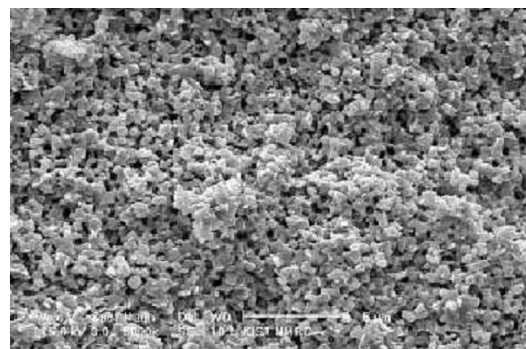
(54) 【発明の名称】 NiO-セラミック複合粉体、これから製造された固体酸化物燃料電池の燃料極、及びこれの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 固体酸化物燃料電池に適した酸化ニッケル (NiO) -セラミック複合粉体、それからなるニッケル (Ni) -セラミック燃料極、さらにこれらの製造方法を提供する。

【解決手段】 塩基性塩水溶液中にセラミック粉体を分散させたセラミック分散液に、ニッケル塩水溶液を加えてセラミック表面に不溶性ニッケル塩を析出させ、分別した後にか焼させてNiO-セラミック複合粉体が製造される。NiO-セラミック複合粉体を成形体とし、大気中1150～1350℃で焼結し、還元雰囲気下500～700℃で還元してNi-セラミックでなる固体酸化物燃料電池の燃料極が製造される。ここで、セラミックは、イットリア安定化ジルコニア、ガドリニウムがドーブされたセリア、サマリウムがドーブされたセリア、スカンジウムがドーブされたジルコニウム、ランタノーストロンチウム-ガリウム-マグネシウム酸化物などである。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

塩基性塩水溶液中にセラミック粉体を分散させたセラミック分散液に、ニッケル塩水溶液を加えて前記セラミック表面に不溶性ニッケル塩を析出させ、これを分別した後にか焼させてなることを特徴とするNiO-セラミック複合粉体。

【請求項 2】

前記セラミックは、イットリア安定化ジルコニアであることを特徴とする請求項 1 に記載のNiO-セラミック複合粉体。

【請求項 3】

前記セラミックは、ガドリニウムがドーブされたセリアであることを特徴とする請求項 1 に記載のNiO-セラミック複合粉体。 10

【請求項 4】

前記セラミックは、サマリウムがドーブされたセリアであることを特徴とする請求項 1 に記載のNiO-セラミック複合粉体。

【請求項 5】

前記セラミックは、スカンジウムがドーブされたジルコニウムであることを特徴とする請求項 1 に記載のNiO-セラミック複合粉体。

【請求項 6】

前記セラミックは、ランタン-ストロンチウム-ガリウム-マグネシウム酸化物であることを特徴とする請求項 1 に記載のNiO-セラミック複合粉体。 20

【請求項 7】

NiOとセラミックは、重量比が(25:75)~(70:30)で構成されていることを特徴とする請求項 1 に記載のNiO-セラミック複合粉体。

【請求項 8】

塩基性塩水溶液中にセラミック粉体を分散させてセラミック分散液とする分散工程；
前記セラミック分散液中に、ニッケル塩水溶液を加えてセラミック表面に不溶性ニッケル塩を析出させ不溶性ニッケル塩-セラミック複合体とする析出工程；
前記不溶性ニッケル塩-セラミック複合体を、分別する分別工程；
前記分別された不溶性ニッケル塩-セラミック複合体を、空气中、150~250℃で
か焼するか焼工程； 30
を含むことを特徴とするNiO-セラミック複合粉体の製造方法。

【請求項 9】

前記セラミックは、イットリア安定化ジルコニアであることを特徴とする請求項 8 に記載のNiO-セラミック複合粉体の製造方法。

【請求項 10】

前記セラミックは、ガドリニウムがドーブされたセリアであることを特徴とする請求項 8 に記載のNiO-セラミック複合粉体の製造方法。

【請求項 11】

前記セラミックは、サマリウムがドーブされたセリアであることを特徴とする請求項 8 に記載のNiO-セラミック複合粉体の製造方法。 40

【請求項 12】

前記セラミックは、スカンジウムがドーブされたジルコニウムであることを特徴とする請求項 8 に記載のNiO-セラミック複合粉体の製造方法。

【請求項 13】

前記セラミックは、ランタン-ストロンチウム-ガリウム-マグネシウム酸化物であることを特徴とする請求項 8 に記載のNiO-セラミック複合粉体の製造方法。

【請求項 14】

請求項 1 乃至 7 いずれか 1 項に記載のNiO-セラミック複合粉体を用いて製造されたことを特徴とする固体酸化物燃料電池の燃料極。

【請求項 15】

請求項 1 乃至 7 いずれか 1 項に記載の N i O - セラミック複合粉体を成形体とする成形工程；

前記 N i O - セラミック複合成形体を、大気中、1 1 5 0 ～ 1 3 5 0 ℃で焼結し、焼結体とする焼結工程；

前記 N i O - セラミック複合焼結体を還元雰囲気下、5 0 0 ～ 7 0 0 ℃で還元する還元工程；

を含むことを特徴とする固体酸化物燃料電池の燃料極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

10

本発明は、N i O - セラミック複合粉体、これから製造された固体酸化物燃料電池（S O F C）の燃料極、及びこれの製造方法に関するものであって、さらに詳細には、セラミック粉体粒子の表面に N i O が配置されたコア-シェル構造からなる N i O - セラミック複合粉体、これから製造された S O F C の燃料極、及びこれの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0 0 0 2】

燃料電池の基本的な構成は、燃料極（アノード）、固体電解質、空気極（カソード）であり、これらが順に積層された接合体が単セルとなり、この単セルが複数用いられて集合体とされている。燃料極に燃料ガス（水素、一酸化炭素、メタン等）、空気極に酸化剤ガス（空気、酸素等）が供給されると、空気極で酸素の還元反応により生成された酸素イオンが電解質を介して燃料極に移動して、さらに燃料極に供給された燃料ガスと反応し水を生成するようになる。この際、燃料極では電子が生成されて、空気極では電子が消耗されるため、両極を連結すると電気が流れるようになるのである。すなわち、燃料電池は、燃料の酸化により生じた化学的エネルギーを電気エネルギーに変換させる電池を意味する。

20

【0 0 0 3】

燃料電池は、1 9 5 0 年代の水素-酸素燃料電池の開発を始めとして、現在も発展しつつしており、特に、第 2 世代燃料電池の高温型溶融炭酸塩燃料電池（M C F C）と第 3 世代燃料電池の S O F C が脚光を浴びている。S O F C は、固体酸化物を電解質として使用する燃料電池であって、高い温度（7 0 0 ～ 1 0 0 0 ℃）で作動し、かつ構成要素が固体からなっているため構造が簡単で、電解質の損失及び補充、腐食の問題がないという利点がある。

30

【0 0 0 4】

S O F C を構成する燃料極は、燃料ガスの電気化学的酸化の場であり、電子を発生する場でもある。高温、低酸素分圧下において長期にわたり作動する必要があるため、燃料極には、一般に、（1）還元雰囲気において化学的に、熱的に安定であること、（2）電極触媒活性が高いこと、（3）電子導電性が高いこと、（4）焼結し難く、多孔質が維持できること、などの性質が要求される。

【0 0 0 5】

燃料極の材料は、還元性雰囲気中で化学的に安定な触媒金属としてニッケル（N i）が用いられたが、ニッケルのみではニッケル同士が凝集して多孔組織が維持し難いことから、ニッケルとセラミックとを材料とするようになった。近年では、ニッケルとイットリア安定化ジルコニア（Y S Z）との混合物（焼結体をサーメットと呼ぶ）が多用されている。

40

【0 0 0 6】

N i - Y S Z サーメットは、酸化ニッケル（N i O）の粉体と Y S Z 粉体とを混合し、成形、焼結を経て焼結体を得た後、これを還元雰囲気下で熱処理して製造される〔例えば、特許文献 1 参照〕。この従来の方法は、工程が簡単であるが、Y S Z 粉体と Y S Z 粉体、N i O 粉体と N i O 粉体、Y S Z 粉体と N i O 粉体間それぞれの引力が異なるため、同じ分散条件においても、二種の粉体が同時に分散されず粉体が凝集される可能性が高かつ

50

た。特に、粉体の大きさに差がある場合は、相対的に大きい粉体の同種凝集が起って燃料極の微細構造の不均一を招く原因となった。

【0007】

そこで、ニッケルないし酸化ニッケルと、これにYSZの微粉体とYSZの粗粉体のそれぞれを特定割合で混合して焼結させて、ニッケルの凝集を抑制し、SOFCの定常運転時の発電性能を長時間安定化させる方法〔特許文献2、特許文献3参照〕が提案されている。その他、ニッケル系／ジルコニア系複合粉体において、カルシウム、ストロンチウム、マグネシウムの1種類以上を添加して、複合粉体の焼結性を向上させ、導電性を向上させる方法〔特許文献4参照〕などの提案もある。

【0008】

【特許文献1】大韓民国登録特許第344936号公報

【特許文献2】特開平8-306361号公報

【特許文献3】特開2005-019261号公報

【特許文献4】特開2000-001701号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

上記したように、SOFCの燃料極は、ニッケル相が、微細に、かつ均一に分布され、燃料極全体で多孔質が維持されていることが特に要求される。かかる観点から、本発明の目的は、SOFCの使用に適したNiO-セラミック複合粉体、それからなるNi-セラミック燃料極、さらにこれらの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明のNiO-セラミック複合粉体は、塩基性塩水溶液中にセラミック粉体を分散させたセラミック分散液に、ニッケル塩水溶液を加えて前記セラミック表面に不溶性ニッケル塩を析出させ、これを分別した後にか焼させてなる。ここで、セラミックは、好ましくはイットリア安定化ジルコニア、ガドリニウムがドーブされたセリア、サマリウムがドーブされたセリア、スカンジウムがドーブされたジルコニウム、ランタン-ストロンチウム-ガリウム-マグネシウム酸化物である。また、NiOとセラミックの重量比は好ましくは(25:75)～(70:30)である。

【0011】

本発明のNiO-セラミック複合粉体は、好ましくは塩基性塩水溶液中にセラミック粉体を分散させてセラミック分散液とする分散工程、このセラミック分散液中に、ニッケル塩水溶液を加えてセラミック表面に不溶性ニッケル塩を析出させ不溶性ニッケル塩-セラミック複合体とする析出工程、この不溶性ニッケル塩-セラミック複合体を、分別する分別工程；分別された不溶性ニッケル塩-セラミック複合体を、空气中、150～250℃で焼するか焼工程；を経て製造される。

【0012】

本発明のSOFCの燃料極は、上記NiO-セラミック複合粉体を用いて製造されたことを特徴とし、上記NiO-セラミック複合粉体を成形体とする成形工程、このNiO-セラミック複合成形体を、大気中、1150～1350℃で焼結し、焼結体とする焼結工程、NiO-セラミック複合焼結体を還元雰囲気下、500～700℃で還元する還元工程、を経て製造される。

【発明の効果】

【0013】

本発明のNiO-セラミック複合粉体は、ニッケルの結晶粒、セラミック結晶粒、及び気孔が均一な大きさを有して、前記構成相の相互間の連続的なネットワーク形態で構成された構造を有することにより、長期安定性、熱サイクル安定性、酸化還元安定性及び機械的物性が著しく向上されたSOFCの燃料極となる。

【発明を実施するための最良の形態】

10

20

30

40

50

【0014】

本発明のNiO-セラミック複合粉体は、セラミック粉体を塩基性塩水溶液中に分散させ、この分散液中に、ニッケル塩水溶液を加えてセラミック粉体表面にNi(OH)₂など不溶性ニッケル塩を析出させ、次いで固液分離して分別した固体分をか焼して製造され、セラミックをコアにして、その周囲にNiOが配置されたコア-シェル構造からなっている。ここで、セラミックは、本発明の目的とするSOFCのNi-セラミック燃料極として使用できるものであればよく、代表的にはイットリア安定化ジルコニア(YSZ)、ガドリニウムがドーブされたセリア(GDC)、サマリウムがドーブされたセリア(SDC)、スカンジウムがドーブされたジルコニウム(ScZ)、ランタニウム-ストロンチウム-バリウム-マグネシウム酸化物[(LaSr)GaMgO₃](LSGM)があり、これらの一種から選ばれるのが特に好ましい。NiO-セラミック複合粉体におけるNiOとセラミックは、好ましくは重量比で(25:75)~(70:30)、より好ましくは(60:40)~(70:30)で混合される。

【0015】

本発明のNiO-セラミック複合粉体は、塩基性塩の水溶液にセラミック粉体を分散させる工程、この分散液中に、ニッケル塩水溶液を加えてセラミック粉体表面に不溶性ニッケル塩を析出させる工程、固液分離する工程、分別した固体分をか焼する工程、を経て製造される。ここで、塩基性塩は、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、水酸化アンモニウムなどであり、ニッケル塩は、硝酸ニッケル、炭酸ニッケル、塩化ニッケル、硫酸ニッケルなどである。これら塩基性塩、ニッケル塩は水溶液として使用され、その濃度は使用し易い任意の濃度が選ばれるが、ニッケル塩は最終的にNiOとセラミックが上記比率範囲が保たれる量が必要であり、塩基性塩は、セラミック分散液中にニッケル塩水溶液が加えられたとき最終的にpH7~8となる量が必要である。か焼条件は、不溶性ニッケル塩がNiOになる条件であればよく、代表的には空气中150~250℃で、90~150分間である。

【0016】

また、上記のように製造された複合粉体を利用してSOFCの燃料極とするには、NiO-セラミック複合粉体を成形する工程、成形体を焼結する工程、焼結体を還元雰囲気下で還元する工程を経て行われる。

【0017】

NiO-セラミック複合粉体は、一軸加圧成形などの乾式成形法や、テープキャスティングまたはスクリーン印刷法のような湿式成形法が使用されて、所望の形態、大きさ及び0.2~1.5mm程度の厚さに成形され、さらにこの成形体は、大気中、好ましくは1100~1400℃、さらに好ましくは1150~1350℃の条件で、1~3時間焼結される。

【0018】

次いで、このNiO-セラミック複合焼結体を水素など還元雰囲気下で、好ましくは500℃以上、さらに好ましくは500~700℃で、3~6時間処理される。これにより、NiOがNiに還元された多孔性Ni-YSZ複合燃料極となる。

【0019】

以上の工程で、成形体が燃料極に適した電気伝導度、気体透過度、電気化学的活性及び機械的強度などの諸物性をもつように制御される。特に、コア成分であるセラミックについて、気孔の大きさなどの性状を変化させることができ、最終的に得られる多孔性Ni-セラミック燃料極の気孔構造を容易に制御することができる。

【0020】

上記Ni-セラミック燃料極において、セラミックとして、YSZ、GDC、SDC、ScZ、LSGMなどを用いることで、それぞれの特性を有する電極が製造できる。

【0021】

本発明によるSOFCの燃料極は、Niとセラミック粒子の大きさが微細で、かつ均一であるだけでなく、気孔径の分布が非常に狭いため、従来の燃料極に比べ、表面欠陥が

10

20

30

40

50

ほとんどないという長所を有している。また、粗大なNi結晶粒がほとんどなく、気孔径が非常に均一であるため、機械的強度も高い。そして、Ni-セラミックス気孔の三相界面の長さを大きくすることができ、燃料極の電気化学的活性を向上させて、低温でも作動する燃料極となる。

【0022】

特に、脆性破壊をする燃料極の特性上、粗大気孔の存在は、燃料極の機械的強度を悪くする大きな因子である。したがって、理想的な燃料極は、微細な気孔で、気孔率が小さいながらも適正の気体透過度を得られると同時に、機械的強度が高くて、Niの分率が低く、必要な電気伝導度を維持することができるものである。

【実施例】

10

【0023】

以下、実施例を通じて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明がこれら実施例に限定されるものではない。

【0024】

実施例1：コア-シェル構造NiO-YSZ複合粉体の製造；

NH₄HCO₃ (400 g)を含む水溶液にYSZ粉体(100 g)を加えミリングにより粉碎、分散させてYSZスラリーを製造した。この分散液のミリングを続けながらNi(NO₃)₂ (454 g)を含む水溶液を、徐々に(約15 ml/分)加えてYSZ粉体の表面にNi(OH)₂を沈澱させた。この際、最終スラリーのpHは8になるようにした。これにより、コアがYSZで、シェルがNi(OH)₂であるNi(OH)₂-YSZ複合粉体を製造した。複合粉体は、水とエタノールで遠心分離、水とエタノールに分散させてフィルターで4回ろ過を繰り返し後、乾燥した。乾燥されたNi(OH)₂-YSZ複合粉体を200℃の温度で2時間程度焼して、コア-シェル構造のNiO-YSZ (NiO:YSZ=65:35 (重量比))複合粉体を製造した。

20

【0025】

実施例2：コア-シェル構造NiO-GDC複合粉体の合成

実施例1と同様にして、YSZに代えてGDCを用いてコア-シェル構造のNiO-GDC (NiO:GDC=65:35 (重量比))複合粉体を製造した。

【0026】

実施例3：Ni-YSZ複合燃料極の製造

30

実施例1で製造されたNiO-YSZ複合粉体を、50 MPaの成形圧で一軸加圧成形方法により成形した後、この成形体を1300℃の空气中で2時間焼結し、NiO-YSZ複合焼結体を得た。この焼結体を水素還元雰囲気下で、600℃の温度で3時間熱処理し、気孔率25%のNi-YSZ複合燃料極を製造した。

【0027】

図1は、本発明方法によるNi-YSZ複合燃料極の走査顕微鏡写真である。従来技術により製造された図3及び図4と比較してみると、気孔の大きさが一定で、粗大気孔の方向性が観察されない。表1には、NiO/YSZ重量比、成形圧、焼結温度などの条件を異にして製造した焼結体の特性を比較した。

【0028】

40

【表 1】

NiO/YSZ (重量比)	成形圧 (MPa)	焼結温度 (℃)	気孔率 (%)
70/30	50	1350	58
	100	1350	56
	150	1350	53
	200	1350	51
60/40	200	1250	45
	200	1250	32
	200	1300	25
	200	1350	30

10

【0029】

実施例 4：Ni-GDC 複合燃料極の製造

実施例 2 のコア-シェル構造 NiO-GDC 複合粉体を使用して、実施例 3 と同様にして Ni-GDC 複合燃料極を製造した。図 2 は、その走査電子顕微鏡写真である。従来技術により製造された図 3 及び図 4 と比較してみると、気孔の大きさが相対的に一定で、粗大気孔の方向性が観察されない。

20

【0030】

実施例 5：燃料極の物性評価

本発明による実施例 3 の Ni-YSZ 複合燃料極、実施例 4 の及び Ni-GDC 複合燃料極について機械的物性及び電気伝導度を測定した。表 2 のその結果を示す。

【0031】

【表 2】

区分		従来の燃料極	Ni-YSZ	Ni-GDC
強度 (MPa)	焼結体	131.3	241.7	146.2
	還元体	74.5	164.1	144.9
弾性係数 (GPa)	焼結体	83.4	193.1	183.5
	還元体	34.9	94.2	56.3
電気伝導度 (S/cm)	900℃	508	2716	2557
	800℃	539	2890	2712

30

40

【0032】

本発明の Ni-YSZ 複合燃料極は、従来の方法による燃料極より微細な気孔構造を有しており、気体透過度、機械的強度で優れており、電解質層の厚さを薄くすると共に工程欠陥も減らすことができる。

【産業上の利用可能性】

【0033】

上述のように、本発明の SOFC の燃料極は、セラミック粉体の周囲にニッケル粉体が沈着されたコア-シェル構造であり、その構成相のセラミック結晶粒、ニッケルの結晶粒及び気孔が均一な大きさを有して、前記構成相の相互間の連続的なネットワーク形態で構

50

成された相互浸透型複合構造を有している。これにより、長期安定性、熱サイクル安定性、酸化還元安定性及び機械的物性が著しく向上される。

【0034】

また、本発明のSOFCの燃料極は、Niの連結度が高いため、電気伝導度も著しく高く、破壊の主原因とされる粗大Ni相が少ないため、破壊強度も高い。脆性破壊挙動を示す単電池の特性上、スタックの製造、運送、取り扱いはもちろん、高温作動中に加えられる外力に対しても、機械的耐久性を保持することができる。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】本発明によるNi-YSZ複合燃料極の走査顕微鏡（SEM）写真である。

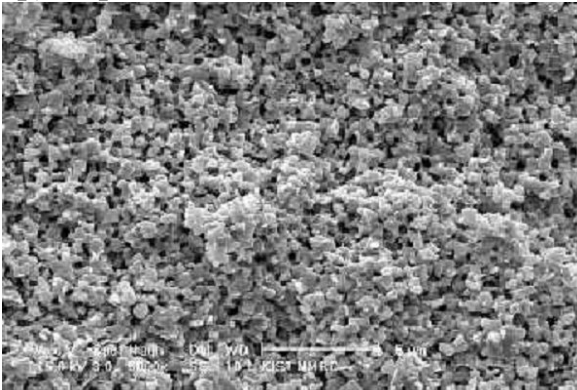
10

【図2】本発明によるNi-GDC複合燃料極の走査顕微鏡（SEM）写真である。

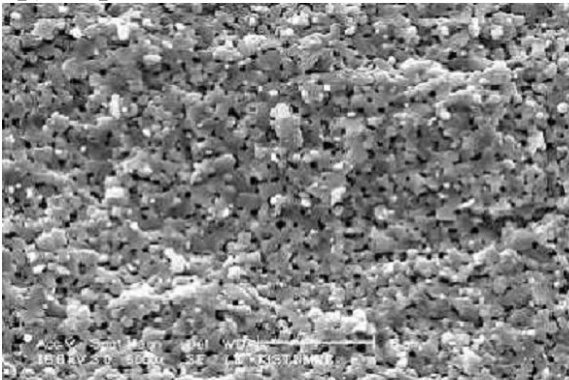
【図3】従来の方法により製造された燃料極の気孔構造を示す走査電子顕微鏡（SEM）写真であって、気孔成形剤として黒鉛を使用した場合である。

【図4】従来の方法により製造された燃料極の気孔構造を示す走査電子顕微鏡（SEM）写真であって、気孔成形剤として高分子系物質を使用した場合である。

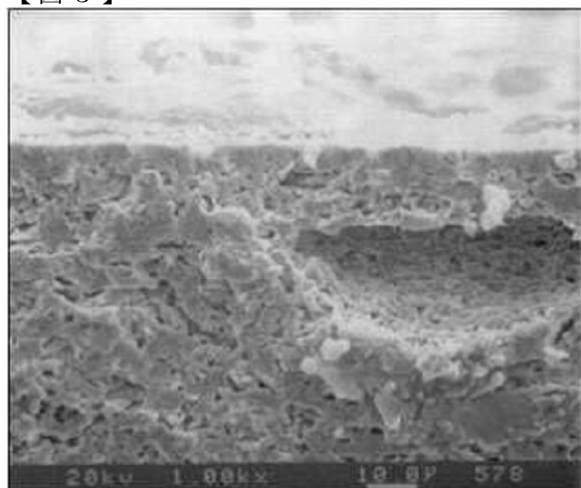
【図1】



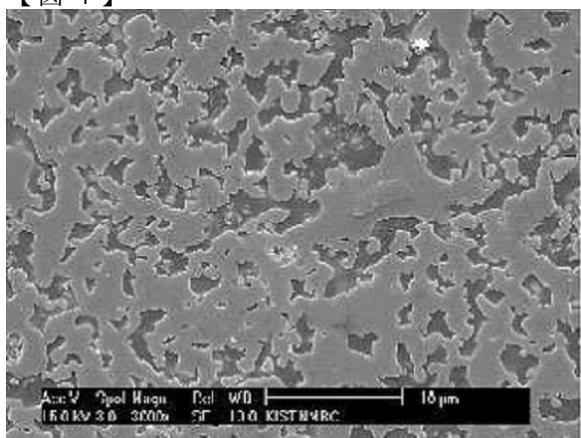
【図2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 李 鐘 鎬

大韓民国ソウル市廣津區廣壯洞現代アパート 3 0 4 棟 4 0 4 號

(72)発明者 金 柱 善

大韓民国京畿道高陽市一山區一山 3 洞フゴクマウル 2 團地アパート 2 0 8 棟 1 7 0 4 號

(72)発明者 宋 休 燮

大韓民国ソウル市江南區論ヒョン洞 1 5 8 - 1 6

(72)発明者 高 幸 進

大韓民国京畿道華城市南陽洞アイリスオピステル 1 0 0 7 號

(72)発明者 李 起 春

大韓民国京畿道城南市盆唐區二梅洞進興アパート 8 0 9 棟 1 9 0 4 號

Fターム(参考) 4G030 AA07 AA09 AA11 AA12 AA13 AA17 AA29 AA34 BA01 BA02

BA18 BA20 CA03 CA04 GA01 GA08 GA09 GA19 GA23 GA24

GA25 GA26 GA27 GA28

5H018 AA06 AS02 BB01 BB12 BB16 DD10 EE12 HH05 HH08