



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0136491
(43) 공개일자 2022년10월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 51/00 (2006.01) C01G 53/00 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01) H01M 8/12 (2016.01)
- (52) CPC특허분류
C01G 51/00 (2013.01)
C01G 53/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7033408
- (22) 출원일자(국제) 2022년08월07일
심사청구일자 2022년09월26일
- (85) 번역문제출일자 2022년09월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2020/030323
- (87) 국제공개번호 WO 2022/029992
국제공개일자 2022년02월10일

- (71) 출원인
도와 일렉트로닉스 가부시키키가이샤
일본, 도쿄, 치요다쿠, 소토칸다 4쵸메, 14-1
- (72) 발명자
이카리 가즈마사
일본 오카야마켄 오카야마시 미나미쿠 가이간도리 1쵸메 3반 1고 도와 일렉트로닉스 오카야마 가부시키키가이샤내
오가와 신타로
일본 오카야마켄 오카야마시 미나미쿠 가이간도리 1쵸메 3반 1고 도와 일렉트로닉스 오카야마 가부시키키가이샤내
우에야마 도시히코
일본, 도쿄, 치요다쿠, 소토칸다 4쵸메, 14-1 도와 일렉트로닉스 가부시키키가이샤
- (74) 대리인
유미특허법인

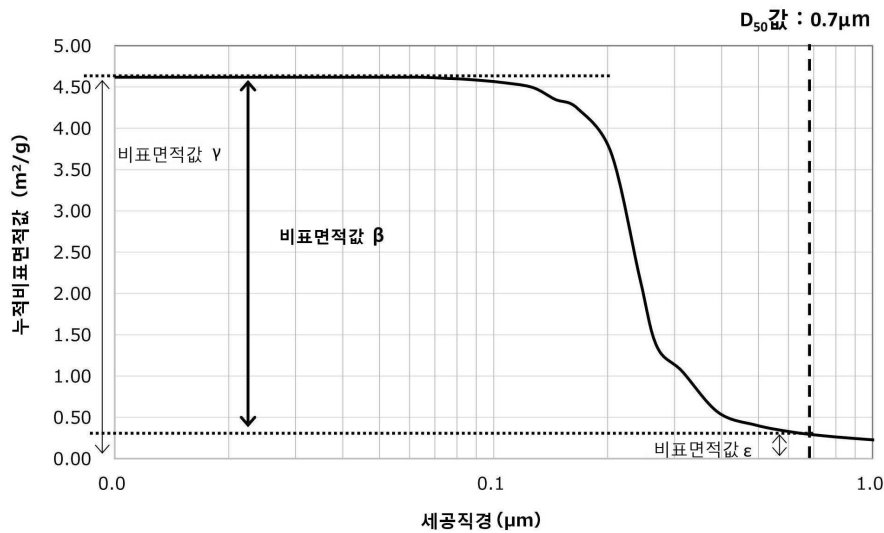
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **복합 산화물 분말**

(57) 요약

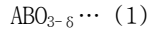
본 발명에 따른 복합 산화물 분말은, 하기 조성식(1)으로 표시되는 조성을 가지고, BET 1점법에 의해 산출되는 비표면적값 α (m^2/g)와, 하기 식(2)으로부터 산출되는 비표면적값 β (m^2/g)의 비 α/β 가, 1.0보다 크고 1.5 이하이며, 비표면적값 α 가 $20m^2/g$ 이하인 것을 특징으로 한다. 이로써, 연료전지의 공기극으로 한 경우에 양호한 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



$$\begin{aligned} \text{비표면적값 } \beta &= \text{비표면적값 } \gamma - \text{비표면적값 } \varepsilon \\ &= 4.62 (m^2/g) - 0.27 (m^2/g) = 4.35 (m^2/g) \end{aligned}$$

도전율이 확보된다.



(식중, A: La, Sr, Sm, Ca, Ba로부터 선택되는 1종류 이상의 원소, B: Fe, Co, Ni, Mn으로부터 선택되는 1종류 이상의 원소, $0 \leq \delta \leq 1$)

$$\text{비표면적값 } \beta (\text{m}^2/\text{g}) = \text{비표면적값 } \gamma - \text{비표면적값 } \varepsilon \cdots (2)$$

(식중, 비표면적값 $\gamma (\text{m}^2/\text{g})$: 수은압입법 측정에 의해 측정되는 전체 세공 직경 범위의 비표면적값의 누적값, 비표면적값 $\varepsilon (\text{m}^2/\text{g})$: 마이크로트랙 입도분포 측정장치에 의해 산출되는 입도 분포에서의 50% 누적 입자 직경(체적 환산 · D_{50})보다 큰 세공 직경 범위의 비표면적값의 누적값)

(52) CPC특허분류

H01M 4/86 (2013.01)

H01M 8/12 (2013.01)

C01P 2004/61 (2013.01)

C01P 2004/62 (2013.01)

C01P 2006/12 (2013.01)

Y02E 60/50 (2020.08)

명세서

청구범위

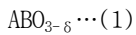
청구항 1

하기 조성식(1)으로 표시되는 조성을 가지고,

BET 1점법에 의해 산출되는 비표면적값 α (m^2/g)와, 하기 식(2)으로부터 산출되는 비표면적값 β (m^2/g)의 비 α/β 가, 1.0보다 크고 1.5 이하이며,

비표면적값 α 가 $20\text{m}^2/\text{g}$ 이하인,

복합 산화물 분말:



(상기 식(1) 중, A: La, Sr, Sm, Ca, Ba로부터 선택되는 1종류 이상의 원소, B: Fe, Co, Ni, Mn으로부터 선택되는 1종류 이상의 원소, $0 \leq \delta < 1$)

비표면적값 β (m^2/g) = 비표면적값 γ - 비표면적값 ε $\cdots (2)$

(상기 식(2) 중, 비표면적값 γ (m^2/g): 수은압입법 측정에 의해 측정되는 전체 세공(細孔) 직경 범위의 비표면적값의 누적값, 비표면적값 ε (m^2/g): 마이크로트랙 입도분포 측정장치에 의해 산출되는 입도 분포에서의 50% 누적 입자 직경(체적 환산 $\cdot D_{50}$)보다 큰 세공 직경 범위의 비표면적값의 누적값).

청구항 2

제1항에 있어서,

BET 1점법에 의해 산출되는 분말의 비표면적값 α 가 $2.5\text{m}^2/\text{g}$ 이상인, 복합 산화물 분말.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 비표면적값 β 가 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 이상인, 복합 산화물 분말.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 50% 누적 입자 직경(체적 환산 $\cdot D_{50}$)이 $0.1\mu\text{m}$ 이상 $10\mu\text{m}$ 이하의 범위인, 복합 산화물 분말.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

일반식(1)에서의 A 사이트에 포함되는 원소가 La 혹은, La 및 Sr이며, B 사이트에 포함되는 원소가 Fe, Co, Ni로부터 선택되는 1종류 이상의 원소인, 복합 산화물 분말.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 복합 산화물 분말을 포함하여 형성되는 연료전지용의 공기극(空氣極).

청구항 7

연료극과, 고체전해질과, 공기극을 구비한 고체산화물형 연료전지로서,
상기 공기극으로서 제6항에 기재된 공기극을 사용한, 고체산화물형 연료전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 복합 산화물 분말에 관한 것이며, 더욱 상세하게는, 고체산화물형 연료전지(SOFC: Solid Oxide Fuel Cell, 이하, 간단하게 「SOFC」라고 하는 경우가 있음)의 공기극(空氣極) 재료로서 바람직하게 사용되는 복합 산화물 분말에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] SOFC는, 다양한 타입의 연료전지 중에서도 발전효율이 높고, 또한 다양한 연료가 사용 가능한 것 등의 이유로, 환경부하가 적은 차세대의 발전장치로서 개발이 진행되고 있다. SOFC의 단(單) 셀은, 다공질 구조의 공기극(캐소드(cathode))과, 산화물 이온 전도체를 포함하는 치밀한 고체전해질과, 다공질 구조의 연료극(애노드)이 이 순서로 적층된 구조를 가진다(도 2를 참조). SOFC의 작동 시에는, 공기극에 공기 등의 O₂(산소) 함유 가스가, 연료극에 H₂(수소) 등의 연료 가스가, 각각 공급된다. 이 상태에서, SOFC에 전류를 인가하면, 공기극에서 O₂가 환원되어 O₂⁻ 음이온(산소 이온)이 된다. 그리고, 이 O₂⁻ 음이온이 고체전해질을 통과하여 연료극에 도달하고, H₂를 산화해서 전자를 방출한다. 이로써, 전기 에너지의 생성(즉 발전)이 행해진다.

[0003] 이와 같은 SOFC의 동작온도는 종래 800℃~1000℃ 정도였지만, 최근, SOFC의 동작온도의 저온화가 도모되고 있다. 그렇다고는 해도, 실용화되어 있는 SOFC의 최저온도는 600℃ 이상으로 여전히 고온이다.

[0004] 이와 같은 셀 구조와 높은 동작온도때문에, SOFC의 공기극의 재료에는, 기본적으로, 산소 이온 도전성(導電性)이 높고, 전자전도성이 높고, 열팽창이 전해질과 동등 혹은 근사(近似)하고, 화학적인 안정성이 높고, 다른 구성 재료와의 적합성이 양호하며, 소결체가 다공질이며, 일정한 강도를 가지는 것 등의 특성이 요구된다.

[0005] 이와 같은 SOFC의 공기극의 재료로서, 란탄스트론튬 철 코발타이트(LSCF)나 란탄스트론튬코발타이트(LSC) 등의 페로브스마이트형 복합 산화물이 검토되고 있다.

[0006] 이와 같은 공기극의 구성으로서는, 고효성 재료의 이용이나 나노 입자로 이루어지는 촉매를 사용하여 전극의 반응저항을 저감하는 것이 많았다. 그러나, 고온영역(700℃ 이상)에서는 기체(연료 가스 혹은 공기)의 평균자유행정(입자가 산란원에 의한 산란(충돌)로 방해받지 않고 진행할 수 있는 거리)이 길어지기 때문에, 전극의 반응저항과 함께 큰 전극과전압(過電壓) 요인이 될 수 있는 것으로 알려져 있다. 이 때문에, 가스의 확산성을 향상시키면서, 전극의 반응성을 손상시키지 않는 전극의 실현에 의한 전기화학반응 셀의 더 한층의 고전압밀도화가 요망되고 있다.

[0007] 그 개선을 위해서는, 전극의 기공율(개구율)을 제어함으로써, 가스 확산성의 개선을 도모하는 기술이 검토되고 있다(특허문헌 1 및 특허문헌 2). 한편 전술한 바와 같이, 전극에서의 반응저항도 고전압밀도화를 달성하기 위해서는 필수적이며, 전극재료의 저저항화는 더욱 향상시킬 필요가 있다. 이러한 요청에 부응하는 분말로서 본 출원인은, 특정한 자기(磁氣) 특성을 가진 복합 산화물 분말을 앞서 제안했다(특허문헌 3).

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본특허 제6664132호 공보
- (특허문헌 0002) 일본공개특허 제2010-251070호 공보
- (특허문헌 0003) 일본공개특허 제2020-055704호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 그런데, 페로브스마이트형 구조를 가지는 복합 산화물재료는, 결정구조로서, 복수의 상이한 금속 이온을 포함할 수 있는 복합 산화물재료이므로, SOFC의 공기극 재료로서 뿐만 아니라 다양한 기술분야에서의 사용이 검토되고 있다. 페로브스마이트형 구조를 가지는 복합 산화물재료는, 함유하는 금속 이온의 크기, 이온 가수(價數), 또한 결정 내에서의 전기적 중성을 유지하기 위한 산소 결함 구조에 의해, 전자기학적으로 다양한 기능 특성을 가지고, 최근, 유전체로서는, 공업적인 전자 디바이스에 있어서, 예를 들면, 메모리, 커패시터, 파장 변환 소자 등의 각종 이용이 기대되고 있다.
- [0010] 또한, 도전성 페로브스마이트형 복합 산화물재료는, 그 전자전도성을 이용하고, 다양한 전자 디바이스에서의 세라믹 전극으로서의 이용에도 큰 가능성이 있으며, 소형전자기기 등에서 이용되고 있는 리튬전지의 음극이나, 고속충전형의 슈퍼 커패시터의 축전전극으로서의 응용도 시도되고 있다.
- [0011] 나아가서는, 페로브스마이트형 복합 산화물재료는, 그 산소 결합에서의 반응을 이용하여, 예를 들면, 석탄연소 발전소나 화학플랜트에 있어서 산소 가스 분리 필터로서 사용하면, 배출 가스로부터 지구 온난화 가스의 하나인 NO_x 등의 불순물을 삭감하는데 공헌할 수 있는 것으로서 주목받고 있다.
- [0012] 이와 같이 페로브스마이트형 복합 산화물 분말에 요구되는 특성도 다양화하고 있으며, 용도에 따라서는 지금까지 없는 특성 평가가 가해지고 있다.
- [0013] 여기서, 특히 연료전지의 전극재료로서 이용할 때는, 될 수 있는 한 연료가 되는 기체와의 접촉 면적을 넓게 하기 위하여, 전극재료의 내부의 가는 길이 되는 기공(氣孔)이 될 수 있는 한 많은 것이 요망된다. 그러나, 기공이 많은 경우에는, 단위체적당의 전극재료 그 자체의 존재량이 적어지게 되므로, 도전성에 영향을 미치는 것이 우려된다. 한편, 특허문헌 3에서 제안한 기술에서는 일정한 도전성 개선 효과는 관찰되지만, 입자 그 자체에 대한 개선을 더욱 행할 수 있으면, 보다 고전압밀도의 달성을 기대할 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명자들은 다양한 검토에 의해 이하에 나타낸 바와 같은 분말이라면, 상기한 과제는 해결 가능한 것을 발견하여, 본 발명을 완성시켰다. 즉, 제1 발명에 따른 복합 산화물 분말은, 하기 조성식(1)으로 표시되는 조성을 가지고, BET 1점법에 의해 산출되는 비표면적값 α (m²/g)와, 하기 식(2)으로부터 산출되는 비표면적값 β (m²/g)의 비 α/β 가, 1.0보다 크고 1.5 이하이며, 비표면적값 α 가 20m²/g 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0015] $ABO_{3-\delta} \cdots$ (1)
- [0016] (식중, A: La, Sr, Sm, Ca, Ba로부터 선택되는 1종류 이상의 원소, B: Fe, Co, Ni, Mn으로부터 선택되는 1종류 이상의 원소, $0 \leq \delta < 1$)
- [0017] 비표면적값 β (m²/g)=비표면적값 γ -비표면적값 $\varepsilon \cdots$ (2)
- [0018] (식중, 비표면적값 γ (m²/g): 수은압입법 측정에 의해 측정되는 전체 세공(細孔) 직경 범위의 비표면적값의 누적값, 비표면적값 ε (m²/g): 마이크로트랙 입도분포 측정장치에 의해 산출되는 입도 분포에서의 50% 누적 입자 직경(체적 환산 · D₅₀)(이하, 「평균 입자 직경 D₅₀」이라고 하는 경우가 있음)보다 큰 세공 직경 범위의 비표면적값의 누적값)
- [0019] 제2 발명은 제1 또는 제2 발명에 있어서, BET 1점법에 의해 산출되는 분말의 비표면적값 α 가 2.5m²/g 이상인 것이 바람직하다.
- [0020] 제3 발명은 제1 발명에 있어서, 비표면적값 β 가 1.5m²/g 이상인 것이 바람직하다.
- [0021] 제4 발명은 제1 내지 제3 발명에 있어서, 상기 50% 누적 입자 직경(체적 환산 · D₅₀)이 0.1 μ m 이상 10 μ m 이하의 범위인 것이 바람직하다.
- [0022] 제5 발명은 제1 내지 제4 발명 중 어느 하나의 발명에 있어서, 상기 식(1)에서의 A 사이트에 포함되는 원소가 La 혹은, La 및 Sr이며, B 사이트에 포함되는 원소가 Fe, Co, Ni로부터 선택되는 1종류 이상의 원소인 것이 바

람직하다.

[0023] 제6 발명에 따른 연료전지용의 공기극은, 제1 내지 제5 발명에 의해 얻어진 복합 산화물 분말을 포함하여 형성되는 것을 특징으로 한다.

[0024] 제7 발명에 따른 고체산화물형 연료전지는, 연료극과, 고체전해질과, 공기극을 구비하고, 상기 공기극으로서 제6 발명에 따른 공기극을 사용한 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 의하면, 보다 도전성이 높은 페로브스마이트형 복합 산화물 분말이 실현 가능하게 된다. 이와 같은 페로브스마이트형 복합 산화물 분말을 사용함으로써, 도전성이 높은 연료전지의 공기극 및 연료전지를 실현하는 것이 가능하게 된다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 실시예 1의 복합 산화물 분말의 세공 분포 측정 결과이다.

도 2는 고체산화물형 연료전지의 일례를 모식적으로 나타내는 단면 구성도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명에 따른 페로브스마이트형 구조를 가지는 복합 산화물 분말의 큰 특징 중 하나는, BET 1점법에 의해 산출되는 비표면적값 α (m^2/g)와, 상기 식(2)으로부터 산출되는 비표면적값 β (m^2/g)의 비 α/β 가 1.0보다 크고, 1.5 이하의 범위인 것이다. BET 1점법에 의한 복합 산화물 분말의 비표면적 측정은, 마이크로포어~메소포어의 세공의 비표면적을 계측하는 데 비해, 수은압입법에 의한 복합 산화물 분말의 비표면적 측정은, 메소포어~마이크로포어의 세공의 비표면적을 계측하므로, 양쪽 측정 방법의 비표면적값의 비 α/β 는 마이크로포어의 비율을 나타내는 지표가 된다. α/β 가 작으면 기공율을 유지한 채 도전율을 향상시키는 것은 곤란하다. 반대로 α/β 가 크면 마이크로포어의 비율은 많아지지만, 입자 내의 저항이 높아지므로, 효율적으로 도전율을 향상시키는 것은 곤란하다. 이에 본 발명에서는 α/β 를 1.0보다 크게 1.5 이하의 범위로 정했다. 이로써, 도전율의 향상을 도모할 수 있다. 보다 바람직한 α/β 는 1.1 이상 1.35 이하의 범위이다. 그리고, 본 발명에서의 BET 1점법에 의해 산출되는 비표면적값 α (m^2/g)는, 흡착 가스로서 질소를 사용해서 계측되는 값이다.

[0028] 그리고, 본 발명에서는, 수은압입법 측정에 의한 비표면적값 β (m^2/g)를 산출할 때 수은압입법 측정에 의해 측정되는 전체 세공 직경 범위의 비표면적값의 누적값인 비표면적값 γ (m^2/g)와, 마이크로트랙 입도분포 측정장치에 의해 산출되는 입도 분포에서의 50% 누적 입자 직경(체적 환산 · D_{50})보다 큰 세공 직경 범위의 비표면적값의 누적값인 비표면적값 ε (m^2/g)를 산출하고, 「비표면적값 β =비표면적값 γ -비표면적값 ε 」에 의해 산출한 것은, 수은압입법 측정에 의해 측정되는 전체 세공 직경 범위의 비표면적값의 누적값인 비표면적값 γ 는, 입자의 세공 뿐만 아니라, 입자 사이의 간극도 누적한 비표면적값이 되어버리므로, 평균 입자 직경 D_{50} 보다 큰 세공 직경 범위의 비표면적값의 누적값인 비표면적값 ε 을 빼는 것에 의해 상기 입자 사이의 간극을 배제한 비표면적값으로 하기 위해서이다.

[0029] 본 발명에 따른 페로브스마이트형 구조를 가지는 복합 산화물 분말의 또 하나의 큰 특징은, BET 1점법에 의해 산출되는 비표면적값 α 가 $20m^2/g$ 이하인 것이다. BET 1점법에 의해 산출되는 비표면적값 α 가 $20m^2/g$ 보다 크면, 복합 산화물 분말을 공기극으로서 형성하는 경우에 복합 산화물 분말을 슬러리화 혹은 도료화했을 때의 점도가 높아져 도포성에 악영향이 미칠 우려가 있다. 비표면적값 α 의 바람직한 상한값은 $8.0m^2/g$ 이다. 한편, 입자표면에 세공이 적절한 양으로 존재하지 않으면, 복합 산화물 분말을 공기극으로 한 경우에 산소 함유 가스와의 접촉 면적을 증가시킬 수 없어, 연료전지에서의 교환 효율이 저하되므로 비표면적값 α 는 $2.5m^2/g$ 이상인 것이 바람직하다.

[0030] 본 발명에 따른 페로브스마이트형 복합 산화물 분말의 평균 입자 직경 D_{50} 은 $0.1\mu m$ 이상 $10.0\mu m$ 이하의 범위가 바람직하고, 보다 바람직한 평균 입자 직경 D_{50} 의 하한값은 $0.5\mu m$ 이다. 본 발명에 따른 페로브스마이트형 복합

산화물 분말의 입도 분포는, 단봉분포의 입도(粒度) 분포를 가지는 것이 바람직하다.

- [0031] 본 발명에 따른 페로브스마이트형 복합 산화물 분말에서는, 비표면적값 β 는 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 이상이다. 또한 비표면적값 β 의 바람직한 상한값은 $20\text{m}^2/\text{g}$ 이며, 보다 바람직하게는 $15\text{m}^2/\text{g}$, 더 한층 바람직하게는 $10\text{m}^2/\text{g}$ 이다.
- [0032] 본 발명에 따른 복합 산화물 분말의 조성은 상기 식(1)으로 표시되는 조성이다. 즉, 일반식 $\text{ABO}_{3-\delta}$ 로 표시되고, A는 La(란탄), Sr(스트론튬), Sm(사마륨), Ca(칼슘), Ba(바륨)로부터 선택되는 1종 이상의 원소이며, B는 Fe(철), Co(코발트), Ni(니켈), Mn(망간)으로부터 선택되는 1종 이상의 원소이다. 보다 구체적으로는, La, Sr, Co, Fe를 포함하는 $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$ 계 복합 산화물(이하, 「LSCF」라고 하는 경우가 있음), La, Sr, Co를 포함하는 $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$ 계 복합 산화물(이하, 「LSC」라고 함 경우가 있음), La, Sr, Mn을 포함하는 $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_{3-\delta}$ 계 복합 산화물(이하, 「LSM」이라고 하는 경우가 있음), La, Ni, Co를 포함하는 $(\text{La}, \text{Ni})\text{CoO}_{3-\delta}$ 계 복합 산화물(이하, 「LNC」라고 하는 경우가 있음), La, Ni, Fe를 포함하는 $(\text{La}, \text{Ni})\text{FeO}_{3-\delta}$ 계 복합 산화물(이하, 「LNF」라고 하는 경우가 있음), Sr, Sm, Co를 포함하는 $(\text{Sr}, \text{Sm})\text{CoO}_{3-\delta}$ 계 복합 산화물(이하, 「SSC」라고 하는 경우가 있음)을 예로 들 수 있다. 이들은, 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 이들 페로브스마이트형 복합 산화물은, 전자도전성을 가지며, 예를 들면, 흡착제, 촉매담체, 분리막, 연료전지 등의 산소극, 커패시터 등의 전극, 기능성 필터의 부재, 나아가서는 가스 센서, 리튬 축전 디바이스, 색소증감형 태양전지 등으로서의 이용도 가능하다.
- [0033] 이들 중에서도 하기 식으로 표시되는 LSCF, LCN이, 고체산화형 연료전지의 공기극의 재료로서 사용하는 경우에는 바람직하다. 일반식으로서 LSCF는 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_a\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ (식중, $0.2 \leq x \leq 0.5$, $0.1 \leq y \leq 0.6$, $0.9 \leq a \leq 1.1$)이다. 또한, LCN은 $\text{LaCo}_3\text{Ni}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ 식중, $0.1 \leq y \leq 0.6$)이다. 그리고, A 사이트의 La, 및 B 사이트의 Co, Fe, Ni는 특성 조정을 위해 또 다른 원소에 의해 치환되는 경우도 있다.
- [0034] 그리고, 산소의 조성은 화학량론적으로는 3이지만, 경우에 따라서는 일부 결손하고 있어도 되고, 혹은 과잉으로 존재하고 있어도 된다. δ 는 0를 포함하는 산소결손량을 나타내고, δ 의 값의 범위는 $0 \leq \delta < 1$ 이다. 또한 본 발명에 따른 복합 산화물은 주성분으로서 페로브스마이트형 구조를 가지고 있으면 되고, 그 외에 원료 등에 기인하는 불가피한 불순물상(相)이 존재하고 있어도 된다.
- [0035] 다음으로, 본 발명에 따른 복합 산화물 분말의 제조 방법에 대하여 구체적으로 설명한다. 본 발명에 따른 복합 산화물 분말은 건식제조법과 습식제조법 중 어느 방법에 의해서도 제조할 수 있다.
- [0036] <건식제조법>
- [0037] 건식제조법에서는 하기 공정을 거쳐 복합 산화물 분말이 제작된다. 그리고, 건식제조법공정(b)의 「원료를 건조시키는 공정」에 대해서는 생략할 수 있다(후술하는 실시예 4를 참조).
- [0038] 건식제조법공정(a): 원료를 혼합하고 분쇄하는 공정
- [0039] 건식제조법공정(b): 원료를 건조시키는 공정
- [0040] 건식제조법공정(c): 소성(燒成)하는 공정
- [0041] 건식제조법공정(d): 소성물을 분쇄하는 공정
- [0042] 건식제조법공정(e): 건식분쇄물을 습식분쇄하는 공정
- [0043] 건식제조법공정(f): 분쇄 슬러리를 분산하는 공정
- [0044] 건식제조법공정(g): 건조공정
- [0045] 이하, 건식제조법의 각 공정에 대하여 순서대로 설명한다.
- [0046] 건식제조법공정(a): 원료를 혼합하고 분쇄하는 공정
- [0047] (칭량(秤量))
- [0048] 원하는 조성의 페로브스마이트형 구조를 가지는 복합 산화물이 생성되도록 소정의 각 성분원료를 측량한다. 성

분원료는, 통상 사용되는 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 예를 들면, La, Sr, Co, Fe나 La, Ni, Co를 포함하는 산화물, 수산화물, 질산염, 탄산염, 질산염, 유기산염 등이 있다. 이들 중에서도 환경적인 측면 및 입수 용이성의 이유로, 탄산염, 수산화물 또는 산화물이 특히 바람직하다. 또한, 성분원료는 1개의 원소에 대하여 탄산염, 산화물, 수산화물, 질산염 등으로부터 선택되는 임의의 2종류 이상의 화합물을 원소원료로서 선택할 수도 있다.

[0049] (분쇄)

[0050] 소정량을 측량한 각 성분원료를 건식으로 분쇄해도 되고, 각 성분원료를 순수와 혼합하여 분쇄해도 된다.

[0051] 습식분쇄는 비즈 밀로 행하는 것이 바람직하다. 분쇄 미디어의 소재는, 기계적 강도가 높은 것이라면 한정하지 않고 사용할 수 있다. 구체적으로는, 강도가 높은 ZrO₂ 비즈가 바람직하다. 또한, ZrO₂는 Fe 등의 원소에 비해, 비록 콘터미네이션(contamination)이 발생해도 허용되는 범위가 크다. 따라서, 상기 콘터미네이션의 관점에서도 ZrO₂ 비즈가 바람직하다. 비즈 직경이 직경 2.0mm 이하이면 분쇄 효율을 담보할 수 있으므로, 바람직하다.

[0052] 건식제조법공정(b): 원료 슬러리를 건조시키는 공정

[0053] (건조)

[0054] 상기 습식처리 후의 원료 슬러리를 건조한다. 증발 건조(乾固)로 건조시키는 방법을 채용할 수도 있고, 건조하고 조립(造粒)시키는 방법(예를 들면, 스프레이 드라이어 등)을 채용할 수도 있다. 건조시킬 때의 건조온도는 60℃ 이상 350℃ 이하, 바람직하게는 100℃ 이상 250℃ 이하로 하는 것이 좋다. 이 범위를 극단적으로 벗어난 상태로 건조시키면, 일부가 페로브스마이트화할 우려, 혹은 끝까지 건조하지 않고 분말 중에 수분이 남는 경우가 있으므로, 바람직하지 않다.

[0055] 건조한 분말은 분쇄를 행함으로써, 미세화 처리할 수 있다. 분쇄는, 후술하는 소성 공정을 거친 후에 행해도 상관없다. 전술한 건조 공정에 있어서 스프레이 드라이어에 의해 건조시킨 경우에는, 분쇄를 요하지 않는 경우도 있다. 분쇄에 사용하는 해쇄(解碎)장치로서는, 예를 들면, 유발, 샘플 밀, 헨켈믹서, 햄머 밀, 제트밀, 미분쇄기(pulverizer), 임펠러(impeller) 밀이 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0056] 건식제조법공정(c): 소성하는 공정

[0057] (소성)

[0058] 제작한 건조분은 소성로(燒成爐)에서 소성된다. 소성로는, 열원으로서 전기식 또는 가스식의 서틀킬른, 롤러하스킬른, 로터리킬른 등 종래 공지의 것을 사용할 수 있다. 소성온도는, 복합 산화물 분말을 구성하는 입자의 입자 내부의 충전율을 높이고, 상기 입자의 도전율을 높이는 관점에서 850℃ 이상 1600℃ 이하의 범위가 바람직하다. 또한, 특히 도전율을 높이는 관점에서 소성온도는 900℃ 이상이 보다 바람직하다. 또한, 소성온도가 1500℃ 이하이면 소성 후의 조립물(造粒物)의 해립(解粒)이 용이하게 되므로 바람직하다. 더욱 바람직하게는 1300℃ 이하이다. 실온으로부터 소성온도가 될 때까지의 시간을 포함하여 소성시간은 30분 이상 24시간 이하가 바람직하다.

[0059] 건식제조법공정(d): 소성물을 분쇄하는 공정

[0060] (분쇄)

[0061] 다음으로, 제작한 소성물을 분쇄한다. 보다 상세하게는 소성물을 건식분쇄한다. 소성물을 분쇄하는 장치로서는 임팩트 밀, 샘플 밀, 헨켈믹서 등을 사용할 수 있고, 이들 중에서도 샘플 밀이 바람직하게 사용된다. 샘플 밀의 회전수로서는 9000rpm 이상 18000rpm 이하의 범위가 바람직하다. 그리고, 샘플 밀의 회전수와 분쇄 시간은, 소성공정에서의 소성온도와 소성시간과 관계가 있으며, 소성온도가 높고 또한 소성시간이 길수록, 샘플 밀의 회전수는 크고 분쇄 시간은 길게 하는 것이 바람직하다.

[0062] 공정(e): 건식분쇄물을 습식분쇄하는 공정

[0063] 다음으로, 건식분쇄물을, 습식분쇄에 의해 더욱 미세화한다. 습식분쇄법으로서, 습식 볼 밀, 샌드 그라인더, 마쇄 밀(attritor mill), 펄 밀(pearl mill) 등으로 습식분쇄를 행할 수 있다. 특히, 샌드 그라인더와 펄 밀을 사용하는 것이 바람직하다.

[0064] 건식제조법공정(f): 분쇄 슬러리를 분산하는 공정

- [0065] 얻어진 습식분쇄 후의 슬러리는, BET 1점법에 의해 산출되는 소성물의 비표면적값을 크게 하기 위해서 습식분산을 행한다. 습식분산법으로서, 호모 믹서, 초음파 호모지나이저, 압력 호모지나이저, 알티마이저 등으로, 동시에 공정(e)와는 상이한 장치를 사용해서 습식분산을 행함으로써, 전술한 조건에 따른 페로브스마이트형 복합산화물을 구성할 수 있다.
- [0066] 특히, 강한 전단력(剪斷力)을 가진 분산기를 사용해서 처리를 실시하는 것이 입자표면을 적절하게 조정할 수 있으므로 적합하다. 전단력의 강약은, 교반 날개를 가지는 장치이면, 교반 날개의 주속도(周速度)로 평가할 수 있고, 본 발명에 있어서, 「강한 전단력」이란, 주속도가 5.0(m/s) 이상, 바람직하게는 7.5(m/s) 이상, 더 한층 바람직하게는 10.0(m/s) 이상인 것을 지칭한다. 터빈·스테이터형 교반기로서 알려진 플라이믹스가부시키기야사의 T.K.호모 믹서(등록상표), IKA사의 Ultra-Turrax(등록상표) 등을 예시할 수 있고, 콜로이드 밀로서는, 플라이믹스가부시키기야사의 T.K.마이콜로이더(등록상표), T.K.호모믹라인밀(등록상표), T.K.하이라인밀(등록상표)이나, 가부시키기야사노리타케리미티드의 스테틱 믹서(등록상표), 고압 마이크로 리액터(등록상표), 고압 호모지나이저(등록상표) 등을 예시할 수 있다. 입자의 크기가 작아지면, 슬러리 점도의 상승이 나타나므로, 원하는 슬러리 조건을 조정하여, 나중의 공정의 처리 효율 향상을 도모할 수 있게 된다. 예를 들면, 호모 믹서를 사용하는 경우에 있어서는 교반 회전수를 높게 함으로써 입자의 크기를 작게 할 수 있다. 이와 같은 공정의 부가에 의해 습식분산분쇄에 의한 강한 전단력을 가진 분산기를 사용하여 처리를 실시하는 것이 응집 입자를 적절하게 저장할 수 있으므로, 적절하다. 미세화를 행함으로써, BET/세공표면적을 조정할 수 있다. 건식분쇄에서는, 미세한 분쇄를 할 수 없기 때문에 바람직하지 않다.
- [0067] 건식제조법공정(g): 건조공정
- [0068] 얻어진 분쇄물은 필요에 따라 슬러리로 부터 분리하고, 세정을 행한 후, 분쇄물 건조체를 얻는다. 슬러리로 부터 분리하는 방법으로서, 예를 들면, 여과 분리, 필터프레스에 의한 분리 회수나 스프레이드라이 등에 의해 직접 건조시키는 방법을 모두 채용할 수 있다. 건조온도는 100℃ 이상 350℃ 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 100℃ 이상 300℃ 이하이다. 이 건조온도범위를 극단적으로 벗어난 온도로 건조시키면, 일부가 소결할 우려, 혹은 끝까지 건조하지 않고 페로브스마이트 분말 중에 수분이 남을 우려가 있으므로, 바람직하지 않다.
- [0069] <습식제조법>
- [0070] 습식제조법에서는 하기 공정을 거쳐 복합 산화물 분말이 제작된다.
- [0071] 습식제조법공정(a): 전구체를 형성하는 공정
- [0072] 습식제조법공정(b): 원료 슬러리를 분산하는 공정
- [0073] 습식제조법공정(c): 원료를 건조시키는 공정
- [0074] 습식제조법공정(d): 소성하는 공정
- [0075] 습식제조법공정(e): 분쇄하는 공정
- [0076] 이하, 습식제조법의 각 공정에 대하여 순서대로 설명한다.
- [0077] 습식제조법공정(a): 전구체를 형성하는 공정
- [0078] 제조 방법으로서, 일반식 $ABO_{3-\delta}$ 으로 표시되고, A는 La(란탄), Sr(스트론튬), Sm(사마륨), Ca(칼슘), Ba(바륨)로부터 선택되는 1종 이상의 원소이며, B는 Fe(철), Co(코발트), Ni(니켈), Mn(망간)으로부터 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는, 질산염 혹은 탄산염 등의 원료를 물 또는 산에 용해한 원료용액을, 미리 준비해 둔 암모니아수, 탄산 암모늄 등의 알칼리 용액에 첨가하고, 중화반응을 행하여, 페로브스마이트형 복합산화물의 중화생성물을 함유하는 슬러리를 생성하는 방법을 채용할 수 있다.
- [0079] 생성시키는 중화생성물로서는, 탄산을 포함시켜 두는 것이 바람직하다. 이와 같이 함으로써, 중화생성물(본 명세서에서는 「전구체」라고 하는 경우도 있음)을 분리 회수할 때 공기 중의 이산화탄소와 반응하여 국부적(局部的)으로 탄산염화하여 결정화하는 것이 억제된다. 그 결과, 나중의 공정에서 페로브스마이트화했을 때의 불순물상의 석출이 억제 되게 되므로, 바람직하다. 이 계내로의 탄산의 첨가는 탄산염으로서의 첨가로 된다. 이와 같이 하여 얻어진 중화생성물은, 각 원소가 균일하게 혼합된 비정질의 나노 입자이므로, 소성 시에 원소의 확산이 용이하게 되어 단상화(單相化) 및 결정자(結晶子)의 성장을 촉진하는 효과가 얻어진다.
- [0080] 중화생성물을 형성시킬 때의 온도는 60℃ 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50℃ 이하, 더 한층 바람직하

게는 40℃ 이하이다. 이와 같은 온도 설정으로 함으로써, 액중에 포함되는 탄산이나 암모니아 등의 가스가 되기 쉬운 것이 액중에서 기산하므로, 중화생성물을 바람직하게 얻을 수 있다. 본 실시형태에 의해 얻어진 페로브스마이트형 복합 산화물의 중화생성물은, 각 원소가 균일하게 혼합된 비정질(非晶質)의 나노 입자이므로, 소성 시에 원소의 확산이 용이하게 되어 단상화 및 결정자의 성장을 촉진하는 효과가 얻어진다.

- [0081] 습식제조법공정(b): 원료 슬러리를 분산하는 공정
- [0082] 얻어진 슬러리는, BET 1점법에 의해 산출되는 소성물의 비표면적을 크게 하기 위하여, 습식분산하는 것이 바람직하다. 습식분산법의 예로서는, 건식제조법공정(f)에서 예시한 장치를 사용할 수 있다. 원료인 비정질의 나노 입자를 강한 전단력으로 분산함으로써 제품의 α/β 비를 조정하는 것이 가능하게 된다.
- [0083] 특히, 터빈·스테이터형 교반기로서 알려진 플라임믹스가부시키가이샤의 T.K. 호모믹서(등록상표), IKA사의 Ultra-Turrax(등록상표) 등을 예시할 수 있고, 콜로이드 밀로서는, 플라임믹스가부시키가이샤의 T.K. 마이콜로이더(등록상표), T.K. 호모믹라인밀(등록상표), T.K. 하이라인밀(등록상표)이나, 가부시키가이샤노리타케리미티드의 스테틱 믹서(등록상표), 고압 마이크로 리액터(등록상표), 고압 호모지나이저(등록상표) 등을 예시할 수 있다. 예를 들면, 호모믹서를 사용하는 경우에 있어서는 교반 회전수를 높게 함으로써 응집 입자를 효과적으로 저감할 수 있다.
- [0084] 습식제조법공정(c): 원료를 건조시키는 공정
- [0085] 얻어진 중화생성물은 필요에 따라 슬러리로부터 분리하고, 세정을 행한 후, 건조를 행하여 중화생성물을 건조시킨 전구체를 얻는다. 슬러리로부터 분리하는 방법으로서, 예를 들면, 여과 분리, 필터프레스에 의한 분리 회수나 스프레이드라이나 냉동건조 등에 의해 직접 건조시키는 방법을 모두 채용할 수 있다. 여과 분리나 필터프레스에 대해서는, 공지의 방법을 모두 채용할 수 있다. 또한, 직접 건조시킬 때, 얻어지는 전구체를 원하는 크기 등으로 조정하기 위하여, pH 조정을 행해도 된다. pH 조정 시에는, 건조응집체에 알칼리 금속, 알칼리토류 금속 등 불순물의 잔존을 회피하기 위하여, 수산화 나트륨이나 수산화 칼륨 등의 알칼리 금속을 포함하는 조정제를 사용하는 것보다, 건조 시에 휘산하여 잔존할 우려가 적은 암모니아 등으로 조정하는 것이 바람직하다. 중화생성물을 건조시킬 때의 건조온도는 150℃ 이상 350℃ 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 200℃ 이상 300℃ 이하이다. 이 건조온도범위를 극단적으로 벗어난 온도로 건조시키면, 일부가 페로브스마이트화할 우려, 혹은 끝까지 건조하지 않고 전구체분말 중에 수분이 남을 우려가 있으므로, 바람직하지 않다.
- [0086] 습식제조법공정(d): 소성하는 공정
- [0087] 다음으로, 건조된 전구체를 열처리(소성)함으로써, 페로브스마이트형의 결정구조를 가지는 복합 산화물을 얻는다. 이 소성온도는, 페로브스마이트형의 결정구조를 얻을 수 있는 한 특별히 한정되지 않지만, 복합 산화물 분말을 구성하는 입자의 입자 내부의 충전율을 높이고, 상기 입자의 도전율을 높이는 관점에서 850℃ 이상 1600℃ 이하의 범위가 바람직하다. 또한, 특히 도전율을 높이는 관점에서 소성온도는 900℃ 이상이 보다 바람직하다. 또한, 소성온도가 1500℃ 이하이면 소성 후의 조립물의 해립이 용이하게 되므로 바람직하다. 더욱 바람직하게는 1300℃ 이하이다. 실온으로부터 소성온도가 될 때까지의 시간을 포함하여 소성시간은 30분 이상 24시간 이하가 바람직하다.
- [0088] 습식제조법공정(e): 분쇄하는 공정
- [0089] 다음으로, 소성 후의 조립물(소성물)을 분쇄한다. 분쇄는, 습식분쇄, 건식분쇄 중 어느 방법이라고 되며, 습식분쇄, 건식분쇄 중 한쪽만이라도 되고, 양쪽을 실시해도 된다. 그리고, 습식분쇄를 행하는 경우, 다단계로 습식분쇄를 실시해도 된다.
- [0090] 소성물을 건식분쇄하는 장치로서는 임팩트 밀, 샘플 밀, 헨켈믹서 등을 사용할 수 있고, 이들 중에서도 샘플 밀이 바람직하게 사용된다. 샘플 밀의 회전수로서는 9000rpm 이상 18000rpm 이하의 범위가 바람직하다. 그리고, 샘플 밀의 회전수와 분쇄 시간은, 소성공정에서의 소성온도와 소성시간과 관계가 없고, 소성온도가 높고 또한 소성시간이 길수록, 샘플 밀의 회전수는 크게 분쇄 시간은 길게 하는 것이 바람직하다.
- [0091] 또한, 습식분쇄법으로서, 습식 볼 밀, 샌드 그라인더, 마쇄 밀, 펄 밀, 초음파 호모지나이저, 압력 호모지나이저, 알티마이저 등으로 습식분쇄 또는 습식파쇄를 행함으로써, 전술한 조건에 따른 페로브스마이트형 복합 산화물을 구성할 수 있다. 특히, 펄 밀을 사용하는 것이 바람직하다. 습식에서의 분쇄를 행함에 있어서 펄 밀을 선택할 때는, 알려져 있는 세로형 유통관식 비즈 밀, 가로형 유통관식 비즈 밀, 강분쇄형 돌류식(突流式) 비즈코 밀 등의 기존의 습식분쇄기 중 어느 하나에 의해서도 분쇄 가능하지만, 바람직하게는 가로형 유통관식 비즈

밀을 사용한다. 가로형 유통관식 비즈 밀은 세로형 유통관식 비즈 밀과 비교하여 베셀 내에 체류하고 있는 동안에는 균일하게 분쇄가 행해지고, 동일 유량(流量)에 있어서 보다 균일한 분쇄가 가능하게 되므로 바람직하다. 또한, 가로형 유통관식 비즈 밀은 강분쇄형 돌류식 비즈 밀보다 처리 유량이 크기 때문에 경제적으로 바람직하다. 분쇄 미디어로서는 유리, 세라믹, 알루미늄, 지르코니아 등의 경질(硬質) 원료로 제조된 볼을 사용하면 된다. 또한, 용매로서 물 또는 에탄올 등을 사용하고, 소성물을 투입하고 비즈 밀 등을 사용할 수 있다. 또한, 습식분쇄에 의해 얻어진 분쇄물은 필요에 따라 슬러리로부터 분리하고, 세정을 행한 후, 분쇄물 건조체를 얻는다. 슬러리로부터 분리하는 방법으로서, 예를 들면, 여과 분리, 필터프레스에 의한 분리 회수나 스프레이드라이나 냉동건조 등에 의해 직접 건조시키는 방법을 모두 채용할 수 있다. 건조온도는 100℃ 이상 350℃ 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 100℃ 이상 300℃ 이하이다.

[0092] (고체산화물형 연료전지용 공기극)

[0093] 이상 설명한 복합 산화물 분말은, 고체산화물형 연료전지의 공기극으로서 바람직하게 사용된다. 즉, 본 발명의 복합 산화물 분말을 성형체로서 소결함으로써, 그 성형 소결체는, 고체산화물형 연료전지용 공기극으로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0094] 소결체를 형성하는 수단으로서 그 자체 공지의 수단이 적용된다. 예를 들면, 먼저, 본 발명의 복합 산화물 분말을 바인더와 혼합하고, 일정한 체적을 가지는 금형에 충전하고, 위로부터 압력을 가함으로써, 상기 분말의 성형체를 작성한다. 압력을 가하는 방법은, 기계적 1축 프레스, 냉간(冷間) 등방압(等方壓)(CIP) 프레스 등 특별히 한정되지 않는다. 다음으로, 이 성형체를 열처리하여 소결체를 얻는다. 열처리 온도는, 1000℃ 이상 1450℃ 이하의 범위가 바람직하다. 열처리 온도가 1000℃ 이상에서는 성형체의 기계적 강도가 충분히 유지되고, 또한 1450℃ 이하이면, 생성한 복합 산화물 분말의 일부가 분해하여, 불순물을 형성하고, 조성이 불균일하게 될 우려가 없으므로, 바람직하다. 열처리 시간은 2시간 이상 24시간 이하가 바람직하다.

[0095] (기공율)

[0096] 본 발명에 따른 페로브스카이트형 복합 산화물 분말이 공기극 재료로서 사용되면, 소결에 의해 공기극이 되었을 때 미소한 기공이 많이 형성되어 높은 개기공율(開氣孔率)이 얻어지고 또한 높은 도전율이 얻어진다. 페로브스카이트형 복합 산화물 분말을 단락(0078)에 기재된 방법으로 제작한 소결체의 기공율이 25% 이상이면 연료전지의 공기극으로서 이용할 수 있다.

[0097] (고체산화물형 연료전지, SOFC)

[0098] 고체산화물형 연료전지에 대하여 설명한다. 도 2는, 고체산화물형 연료전지의 일례를 모식적으로 나타낸 단면 구성도이다. 지지체가 되는 박판형 혹은 시트형의 연료극(1)과, 연료극(1)의 표면에 형성된 고체전해질(2)과, 고체전해질(2)의 표면에 형성된 박판형 혹은 시트형의 공기극(3)이 적층된 구조를 가진다.

[0099] 그리고, 연료극(1)에 연료 가스(전형적으로는 수소(H₂)이지만 탄화 수소(메탄(CH₄) 등)이라도 된다)를 공급하고, 공기극(3)에 산소(O₂)을 포함하는 기체(공기)를 유동시키고, 연료전지에 전류를 인가하면, 공기극(3)에 있어서, 공기 중의 산소가, 산화물 이온이 된다. 산화물 이온은, 공기극(3)으로부터 고체전해질(2)을 통하여 연료극(1)에 공급된다. 그리고, 상기 연료극(1)에 있어서, 연료 가스와 반응하여 물(H₂O)을 생성하고, 전자를 방출하여, 발전이 행해진다.

[0100] SOFC는, 적용하는 연료전지의 구성이나 제조 프로세스에도 좌우되지만, 연료극, 고체전해질 등의 적층체를 미리 제작하고, 그 적층체 위에, 인쇄법이나 증착 등에 의해, 상기 공기극 재료를 포함하는 층을 형성하고 소결시킴으로써 공기극이 형성되고, 연료전지가 제작된다.

[0101] 공기극의 막 두께는 셀의 구조 등에 따라 적절하게 결정하면 되며 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 20μm 이상 50μm 이하인 것이 바람직하다.

[0102] 고체전해질층으로서, 상기 공기극 재료에 사용하는 전해질 재료를 사용할 수 있고, 예를 들면, 희토류 원소 도핑 세리아계 고체산화물 전해질이나, 희토류 원소 도핑 지르코니아계 고체산화물 전해질이 있다.

[0103] 고체전해질층의 막 두께는, 고체전해질층의 치밀성이 유지될 정도로 두껍게 하는 한편, 연료전지로서 바람직한 산소 이온 또는 수소 이온의 전도도를 제공할 수 있는 정도로 얇게 되도록, 양자의 밸런스를 유지시켜서 설정되며, 0.1μm 이상 50μm 이하가 바람직하고, 1μm 이상 20μm 이하가 보다 바람직하다.

[0104] 연료극으로서, 다공질 구조를 가지고, 공급되는 연료 가스와 접촉할 수 있도록 구성되어 있으면 되고, 종래부

터 고체산화물형 연료전지에 사용되고 있는 재료를 사용할 수 있다. 예를 들면, 니켈(Ni), 구리(Cu), 금(Au), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 루테튬(Ru), 그 외의 백금족 원소, 코발트(Co), 란탄(La), 스트론튬(Sr), 티탄(Ti) 등으로 이루어지는 금속 및/또는 금속 원소 중 1종류 이상으로 구성되는 금속 산화물이 있다. 이들은, 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

- [0105] 연료극의 막 두께는, 내구성, 열팽창을 등을 고려하여 20 μ m 이상 1mm 이하가 바람직하고, 20 μ m 이상 250 μ m 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0106] 그리고, SOFC의 구조는, 종래 공지의 평평형, 다각형형, 원통형(Tubular) 혹은 원통의 주위 측면을 수직으로 늘려서 짜부러트린 편평원통형(Flat Tubular) 등으로 할 수 있으며, 형상이나 사이즈는 특별히 한정되지 않는다. 또한, 평평형의 SOFC로서는, 연료극지지형(ASC: Anode-Supported Cell) 외에도, 예를 들면, 전해질을 두껍게 한 전해질지지형(ESC: Electrolyte-Supported Cell)이나, 공기극을 두껍게 한 공기극지지형(CSC: Cathode-Supported Cell) 등을 사용할 수 있다. 그 외, 연료극 아래에 다공질의 금속 시트를 넣은, 메탈서포트셀(MSC: Metal-Supported Cell)로 할 수도 있다.
- [0107] 이하, 실시예를 참조하면서 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그리고, 각 실시예, 비교예에 따른 제조 조건 및 얻어진 샘플의 물리적 특성은 표 1에 함께 기재했다.
- [0108] (실시예 1)
- [0109] 습식제조법공정(a): 전구체를 형성하는 공정
- [0110] 질산에 산화 란탄을 용해시킨 용액(La 농도: 14.88질량%, NO₃⁻: 270g/L) 243g과, 질산 스트론튬(Sr(NO₃)₂) 39g과, 질산철 9수화물(Fe(NO₃)₃·9H₂O) 142g과, 질산 코발트 6수화물(Co(NO₃)₂·6H₂O) 27g을 각각 이온 교환수 550g에 용해시켜, 질산염의 혼합용액 A를 작성했다.
- [0111] 또한, 이온 교환수 2700g과 탄산 암모늄 190g을 반응조에 넣고, 교반하면서 수온을 25℃가 되도록 조정했다. 이 탄산 암모늄 용액 중에, 질산염의 혼합용액 A를 서서히 가하여 중화반응을 행하고, 페로브스마이트형 복합 산화물의 전구체를 석출시킨 후, 이 전구체를 30분간 숙성시켜서 반응을 완료시켰다.
- [0112] 습식제조법공정(b): 원료 슬러리를 분산하는 공정
- [0113] 이와 같이 하여 얻어진 전구체를 여과한 후에 수세하고, 고속 유화·분산기(플라이믹스가부시키기이사 제조, TK 호모믹서 MarkII)를 사용하여, 8000rpm으로 5분간 유화 분산시켜, 원료 분말의 분산 슬러리를 얻었다. 고속 유화·분산기의 교반 날개의 주속도(周速度)는 12.57(m/s)로 했다.
- [0114] 습식제조법공정(c): 원료를 건조시키는 공정
- [0115] 분산 슬러리로부터 고형물을 분리 회수했다.
- [0116] 얻어진 웨트 케이크를 직경 5mm의 가늘고 긴 원주형의 펠릿상(狀)으로 성형했다. 이 성형 후 즉시 펠릿상의 성형체에 공기를 통풍하면서 250℃에서 2시간 가열하여 건조시켜, 흑색의 건조분말을 얻었다.
- [0117] 습식제조법공정(d): 소성하는 공정
- [0118] 얻어진 건조분말 50g을 환형(丸形) 도가니(직경 90mm, 높이 75mm의 용기) 내에 넣고, 전기 머플로(muffle furnace)(도요제작소(東洋製作所)에서 제조한 KM-160) 내에서 세팅하고, 실온으로부터 990℃(소성온도)까지 승온하고, 소성온도로 2시간 유지하여 소성한 후, 실온까지 자연 냉각했다.
- [0119] 습식제조법공정(e): 분쇄하는 공정
- [0120] 얻어진 소성물 20g을 교리츠(協立)이공가부시키기이사에서 제조한 샘플 밀 분쇄 장치(기종명: SK-M10)를 사용하여, 회전수 16000rpm으로 30초를 2회 반복하여 건식분쇄 처리를 함으로써, 실시예 1에 따른 페로브스마이트형 복합 산화물 분말을 얻었다.
- [0121] (조성 분석)
- [0122] 얻어진 페로브스마이트형 복합 산화물 분말에 대하여, 유도 결합 플라즈마(ICP) 발광분석장치(아질렌트·테크놀로지 가부시키기이사에서 제조한 720ES)에 의해 조성 분석을 행하였다.
- [0123] (BET 1점법에 의한 비표면적 측정)

- [0124] 얻어진 페로브스마이트형 복합 산화물 분말에 대하여, BET 비표면적 측정장치(가부시키가이샤마운테크사에서 제조한 HM model-1210)을 사용하여 질소 흡착에 의한 BET 1점법으로 측정했다. 그리고, 상기 BET 1점법에 의한 측정에 있어서, 측정 전의 탈기(脫氣) 조건은 105℃, 20분간으로 했다.
- [0125] (수은압입법 측정)
- [0126] 수은압입법에 의한 세공의 상황 측정은, 페로브스마이트형 복합 산화물 분말의 시료 0.3~0.5 g을 Micrometitics Instrument Corporation사에서 제조한 AutoPore V 9620형을 사용하여 0.4~30000 psia의 범위에서 측정했다.
- [0127] · 측정장치: Auto Pore V 9620형
- [0128] · 측정 압력: 0.4psia~30000psia
- [0129] · 스텝수: 65
- [0130] · 측정 모드: 자동측정
- [0131] · 수은접촉각: 130°
- [0132] · 수은 표면 장력: 485dyne/cm
- [0133] · 측정 시료 질량: 0.3g~0.5g
- [0134] · 측정 온도: 22℃
- [0135] 수은압입법에서는 입자 사이의 간극도 계측되므로, 입자 사이의 간극을 제거하기 위하여, 수은압입법 측정에 의한 비표면적값 β (m^2/g)는, 수은압입법 측정에 의해 측정되는 전체 세공 직경 범위의 비표면적값의 누적값인 비표면적값 γ (m^2/g)와, 페로브스마이트형 복합 산화물 분말의 평균 입자 직경 D_{50} 보다 큰 세공 직경 범위의 비표면적값의 누적값인 비표면적값 ε (m^2/g)을 산출하고, 「비표면적값 β =비표면적값 γ -비표면적값 ε 」에 의해 산출된다. 다만, 수은압입법의 데이터 수집이 단속적으로 되어 있는 경우에는, 비표면적값 ε 은 페로브스마이트형 복합 산화물 분말의 평균 입자 직경 D_{50} 보다 큰 값을 하한으로 한다. 예를 들면, 데이터가 세공직경 0.76 μm , 0.61 μm , 0.49 μm 일 때의 비표면적값이 각각 산출되고, 평균 입자 직경 D_{50} 이 0.7 μm 인 경우, 비표면적값 ε 을 산출하기 위한 세공직경의 하한은 0.76 μm 로 되어, 0.76 μm 이상의 비표면적값의 누적값(비표면적값 ε)이 산출된다.
- [0136] (50% 누적 입자 직경(체적 환산 · D_{50}), 평균 입자 직경 D_{50})
- [0137] 얻어진 페로브스마이트형 복합 산화물 분말 0.15g을, 500ppm의 헥사메타인산 나트륨을 함유하는 물 60mL에 첨가하고, 초음파 호모지나이저에 의해 2분간 분산시켜 얻어진 페로브스마이트형 복합 산화물 분말을 포함하는 슬러리를 사용하여, 이 페로브스마이트형 복합 산화물 분말의 50% 누적 입자 직경(체적 환산 · D_{50})을 마이크로트랙 입도분포 측정장치(니키소(日機裝)가부시키가이샤에서 제조한 MT3300EXII)에 의해(입자굴절율을 2.40, 용매굴절율을 1.333, 계산 모드를 MT3000II로 하여) 측정했다.
- [0138] (소결체의 작성과 도전을 측정)
- [0139] 공기극의 도전을 측정은, 공기극 재료를 펠릿화하고, 소스미터(키슬리인스트루먼트가부시키가이샤에서 제조한 Series 2400 Source Meter)를 사용하여 도전을 측정했다. 구체적으로는, 펠릿 제작용 프레스 장치를 사용하여, 페로브스마이트형 복합 산화물 분말을 성형압력 4MPa로 가압하여 펠릿상의 성형체를 얻는다. 그 성형체를 5℃/min으로 승온하고, 1050℃로 2시간 유지 후에 자연 강온(降溫)시키고 도전을 측정용 펠릿을 얻는다. 얻어진 펠릿에 직경 0.2mm의 백금선을 양단 및 내측에 있어서 3.5mm의 간격이 되도록 함께 4군데에 권취한다. 시료면과 백금선을 은 페이스트를 사용하여 접합한다. 이 펠릿을 전기 히터를 사용하여 25℃로부터 700℃까지 승온시키고, 700℃로 유지하고, 소스미터의 4단자법을 사용하여 양단의 단자에 「30mA」로부터 「-30mA」까지 10mA씩 전류값을 변화시켜서 전류를 인가하고, 내측의 단자에 발생하는 전압값을 측정한다. 얻어진 6점의 전압과 전류의 관계로부터 저항값을 산출한다. 그리고 하기 식으로부터 도전을 σ 를 산출한다.
- [0140] 도전을 $\sigma=L/(R \times b \times d)$
- [0141] (식중, L: 전압단자간 거리, $b \times d$: 단면, R: 저항)

- [0142] (소결체의 기공율)
- [0143] 페로브스마이트형 복합 산화물 분말을 성형체로서 소결한 성형 소결체의 기공율은 일본산업규격 JIS R1634:1998 파인세라믹스의 소결체 도·개기공율의 측정 방법에 준거하여 측정했다. 펠릿상으로 가공한 시료를 온도 110℃ ±5℃의 항온기 중에서 건조하고, 데시케이터(desiccator) 중에서 방랭(放冷)하고, 질량을 측정했다. 이 조작을 반복하고, 항량(constant weight)에 도달했을 때의 질량을 가지고 건조질량 W_1 으로 한다. 건조질량을 측정한 후, 시료를 진공용기의 바닥에 두고, 2.0kPa 이하의 진공 하에서 15분간 흡인하고, 분말의 세공 중의 공기를 충분히 배제한 후, 물을 주입했다. 이 경우에, 물은 시료가 완전히 잠길 때까지 주입하고, 이에 콕을 서서히 개방하여 대기압으로 되돌린 후, 30분간 방치한다. 여기서 진공펌프는 매액(媒液)의 주입 중에는 작동시켜 두고, 주입 후에 정지한다. 포수(飽水) 시료의 수증 질량은, 포수 시료를 철사로 수중에 현수(懸垂)한 채 측정하고, 지그의 질량을 보정한 값을 가지고 수증질량 W_2 로 했다. 포수 시료의 질량은 포수 시료를 수중으로부터 꺼내고, 습기찬 거즈로 재빠르게 표면을 닦아 물방울을 제거한 후, 측정하여 포수질량 W_3 로 한다. 여기서 거즈는 충분히 물을 포함시킨 후, 시험편 표면의 물방울만을 제거하는 정도로 짜서 사용한다. 개기공율 $Po(\%)$ 는 하기 식에 의해 산출하고, JIS Z 8401에 준거하여 소수점 이하 1자리로 라운딩한다.
- [0144] $Po=(W_3-W_1)/(W_3-W_2) \times 100$
- [0145] (실시에 2)
- [0146] 습식제조법공정(d): 소성하는 공정
- [0147] 실시예 1의 (a)~(c) 공정까지는 동일하게 하여 흑색의 건조분말을 얻었다. 얻어진 건조분말 50g을 환형 도가니(직경 90mm, 높이 75mm의 용기) 내에 넣고, 전기 머플로(도요제작소에서 제조한 KM-160) 내에 세팅하고, 실온으로부터 1080℃(소성온도)까지 승온시키고, 소성온도로 2시간 유지하여 소성한 후, 실온까지 자연 냉각했다.
- [0148] 습식제조법공정(e1): 건식분쇄하는 공정
- [0149] 얻어진 소성물을 샘플 밀 분쇄 장치(교리츠이공가부시키가야샤 제조, 기종명: SK-M10)를 사용하여, 1회당 20g의 투입량으로 회전수 16000rpm으로 30초를 2회 반복하여 분쇄 처리를 함으로써, 실시예 2에 따른 페로브스마이트형 복합 산화물 분말을 얻었다.
- [0150] (실시에 3)
- [0151] 습식제조법공정(e2): 습식분쇄하는 공정
- [0152] 실시예 2로서 얻어진 복합 산화물 분말을 더욱 습식분쇄하여 실시예 3에 따른 페로브스마이트형 복합 산화물 분말로 했다. 구체적으로는, 아이멕스사에서 제조한 4통식 샌드 그라인더(TSG-4U형, 용적용량: 350ml)의 포트에, 직경 1.0mm의 ZrO_2 비즈 200g, 순수 117g, 실시예 2로서 제작된 페로브스마이트형 복합 산화물 분말 50g을 넣었다. 포트를 20℃의 냉각수로 냉각하면서, 회전수 1500rpm으로 50분간 분쇄 처리함으로써, 고품분으로서 페로브스마이트형 복합 산화물 분말의 분쇄물을 포함하는 슬러리를 얻은 후, 얻어진 슬러리는 여과 분리하고 125℃로 건조시켜, 실시예 3에 따른 페로브스마이트형 복합 산화물 분말을 얻었다.
- [0153] (비교예 1)
- [0154] 건식제조법공정(a): 원료 슬러리 제작 공정
- [0155] 처음에, $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-6}$ 의 조성을 가지는 복합 산화물 분말이 얻어지도록, La_2O_3 를 173g, $SrCO_3$ 를 105g, Co_3O_4 를 29g, Fe_2O_3 를 112g, 순수를 643g, 폴리아크릴산계의 분산제를 21g 칭량했다.
- [0156] 얻어진 혼합분을 이가라시기계공업사에서 제조한 비즈 밀(기종명: SLG-1/2G, 용량: 2.0L)의 베셀에 직경 1.75mm의 ZrO 비즈 2280g과 상기 원료, 순수, 분산제를 넣었다. 포트를 20℃의 냉각수로 냉각하면서, 회전수 1500rpm으로 60분간 분쇄 처리함으로써, 원료 슬러리를 제작했다.
- [0157] 건식제조법공정(b): 원료 슬러리를 건조시키는 공정
- [0158] (1) 상기 원료 슬러리에 순수를 첨가하고, 원료 슬러리에서의 분말의 고품분농도를 60질량%로 조정했다.
- [0159] (2) 스프레이 드라이어(오카와라화공기(大川原化工機)가부시키가야샤에서 제조한 L-12형)의 디스크 회전수를 25000rpm, 건조용 열풍온도를 입구온도로 165℃, 출구온도로 65℃로 하고, 원료 슬러리의 공급속도를 10kg/h로

하여, 원료 슬러리의 분무건조를 행하여 조립물을 얻었다. 이 건조조립물의 입도 분포를, 마이크로트랙 입도분포 측정장치(니키소가부시키가이샤에서 제조한 MT3300EXII)에 의해 (입자굴절율을 2.40, 계산 모드를 HRAMT3000II로 하여) 측정한 바, 건조조립물의 평균 입자 직경 D_{50} 은 27 μ m였다.

[0160] 다음으로, 얻어진 건조조립물을 샘플 밀 분쇄 장치(교리츠이공가부시키가야샤 제조, 기종명: SK-M10)에 의해 1회당 50g의 투입량으로 회전수 16000rpm으로 30초를 2회 반복하여 분쇄 처리를 함으로써 건조분쇄물을 얻었다.

[0161] 건식제조법공정(c): 소성하는 공정

[0162] 얻어진 건조분쇄물 50g을 환형 도가니(직경 90mm, 높이 75mm의 용기) 내에 넣고, 전기 머플로(도요제작소에서 제조한 KM-160) 내에 세팅하고, 실온으로부터 1080 $^{\circ}$ C(소성온도)까지 승온시키고, 소성온도로 2시간 유지하여 소성한 후, 실온까지 자연 냉각했다.

[0163] 건식제조법공정(d): 소성물을 분쇄하는 공정

[0164] 얻어진 소성물을 샘플 밀 분쇄 장치(교리츠이공가부시키가야샤 제조, 기종명: SK-M10)을 사용하여, 1회당 20g/B의 투입량으로 회전수 16000rpm으로 30초를 2회 반복하여 분쇄 처리를 함으로써 비교예 1에 따른 페로브스마이트형 복합 산화물 분말을 얻었다. 분쇄물을 순수에 넣고 초음파출력 40W로 6분간 초음파 처리를 행한 후, 얻어진 입자의 입도 분포를, 마이크로트랙 입도분포 측정장치(니키소가부시키가이샤에서 제조한 MT3300EXII)에 의해 (입자굴절율을 2.40, 용매굴절율을 1.333, 계산 모드를 MT3000II로 하여) 측정했다.

[0165] (비교예 2)

[0166] 건식제조법공정(e): 건식분쇄물을 습식분쇄하는 공정

[0167] 비교예 1로서 얻어진 복합 산화물 분말을 더욱 습식분쇄하여 비교예 2에 따른 페로브스마이트형 복합 산화물 분말로 했다. 구체적으로는, 4통식 샌드 그라인더(아이멕스사 제조, TSG-4U형, 용적용량: 350ml)의 포트에, 직경 1.0mm의 ZrO₂ 비즈 200g, 순수 117g, 페로브스마이트형 복합 산화물 50g을 넣었다. 포트를 20 $^{\circ}$ C의 냉각수로 냉각하면서, 회전수 1500rpm으로 50분간 분쇄 처리함으로써, 고품분으로서 페로브스마이트형 복합 산화물의 분쇄물을 포함하는 슬러리를 얻었다. 얻어진 슬러리는 여과 분리하고 125 $^{\circ}$ C로 건조시켜, 비교예 2에 따른 페로브스마이트형 복합 산화물 분말을 얻었다. 분쇄물을 순수에 넣고 초음파출력 40W로 6분간 초음파 처리를 행한 후, 얻어진 입자의 입도 분포를, 마이크로트랙 입도분포 측정장치(니키소가부시키가이샤에서 제조한 MT3300EXII)에 의해 (입자굴절율을 2.40, 용매굴절율을 1.333, 계산 모드를 MT3000II로 하여) 측정했다.

[0168] (비교예 3)

[0169] 건식제조법공정(a): 원료를 분쇄하는 공정

[0170] (원료혼합)

[0171] (1) La_{1.0}Co_{0.4}Ni_{0.6}O_{3- δ} 의 조성을 가지는 복합 산화물 분말이 얻어지도록, La₂O₃를 13.5g, Co₃O₄를 2.7g, NiO를 3.7g 칭량하고, 유발로 30min 혼합하여, 원료혼합물을 얻었다. 필요한 소정량이 될 때까지 상기한 조작을 반복하였다.

[0172] 건식제조법공정(c): 소성하는 공정

[0173] (소성)

[0174] 얻어진 혼합물 50g을 환형 도가니(직경 90mm, 높이 75mm의 용기) 내에 넣고, 전기 머플로(도요제작소에서 제조한 KM-160) 내에 세팅하고, 실온으로부터 1250 $^{\circ}$ C(소성온도)까지 승온시키고, 소성온도로 2시간 유지하여 소성한 후, 실온까지 자연 냉각했다.

[0175] 건식제조법공정(d): 소성물을 분쇄하는 공정

[0176] (분쇄)

[0177] 얻어진 소성물을 샘플 밀 분쇄 장치(교리츠이공가부시키가야샤 제조, 기종명: SK-M10)을 사용하여, 1회당 투입량 20g, 회전수 16000rpm으로 30초를 2회 반복하여 분쇄 처리를 함으로써, 비교예 3에 따른 페로브스마이트형 복합 산화물 분말을 얻었다.

[0178] (실시에 4)

- [0179] 건식제조법공정(e): 건식분쇄물을 습식분쇄하는 공정
- [0180] 비교예 3으로서 얻어진 복합 산화물 분말을 더욱 습식분쇄하여 실시예 4에 따른 페로브스마이트형 복합 산화물 분말로 했다. 구체적으로는, 4통식 샌드 그라인더(아이맥스사 제조, TSG-4U형, 용적용량: 350ml)의 포트에, 직경 1.0mm의 ZrO_2 비즈 200g, 순수 117g, 페로브스마이트형 복합 산화물 50g을 넣었다. 포트를 20℃의 냉각수로 냉각하면서, 회전수 1500rpm으로 85분간 분쇄 처리했다.
- [0181] 건식제조법공정(f): 분쇄 슬러리를 분산하는 공정
- [0182] 고속유화·분산기(플라이믹스가부시키가이샤에서 제조한 TK 호모믹서 MarkII)를 사용하여, 8000rpm으로 5분간 유화 분산시켜, 원료 분말의 분산 슬러리를 얻은 후, 슬러리로부터 고형물을 분리 회수하여, 고형분으로서 페로브스마이트형 복합 산화물의 분쇄물을 포함하는 슬러리를 얻었다. 얻어진 슬러리는 여과 분리하고 125℃로 건조시켜, 실시예 4에 따른 페로브스마이트형 복합 산화물 분말을 얻었다. 고속유화·분산기의 교반 날개의 주속도는 12.57(m/s)로 했다.
- [0183] (비교예 4)
- [0184] 건식제조법공정(a): 원료를 분쇄하는 공정
- [0185] (원료 슬러리의 제작)
- [0186] $La_{1.0}Co_{0.4}Ni_{0.6}O_{3-\delta}$ 의 조성을 가지는 복합 산화물 분말이 얻어지도록, La_2O_3 를 68g, Co_3O_4 를 13.5g, NiO를 19g, 순수를 99g, 아세트산을 1.5g 칭량했다.
- [0187] 다음으로 4통식 샌드 그라인더(아이맥스사 제조, TSG-4U형, 용적용량: 350mL)의 포트에, 직경 1.75mm의 ZrO_2 비즈 200g과 상기 원료, 순수, 아세트산을 넣었다. 포트를 20℃의 냉각수로 냉각하면서, 회전수 1500rpm으로 60분간 분쇄 처리하여, 원료 슬러리를 제작했다.
- [0188] 건식제조법공정(b): 원료를 건조시키는 공정
- [0189] (건조)
- [0190] 다음으로, 이 슬러리를 125℃로 건조시켰다. 얻어진 건조물을 샘플 밀 분쇄 장치(교리츠이공가부시키가야샤 제조, 기종명: SK-M10)에 의해 1회당 50g의 투입량으로 회전수 16000rpm으로 30초를 2회 반복하여 분쇄 처리를 함으로써, 건조분쇄물을 얻었다.
- [0191] 건식제조법공정(c): 소성하는 공정
- [0192] (소성)
- [0193] 얻어진 건조분쇄물 50g을 환형 도가니(직경 90mm, 높이 75mm의 용기) 내에 넣고, 전기 머플로(도요제작소에서 제조한 KM-160) 내에 세팅하고, 실온으로부터 1080℃(소성온도)까지 승온시키고, 소성온도로 2시간 유지하여 소성한 후, 실온까지 자연 냉각했다.
- [0194] 건식제조법공정(d): 소성물을 분쇄하는 공정
- [0195] (분쇄)
- [0196] 얻어진 소성물을 샘플 밀 분쇄 장치(교리츠이공가부시키가야샤 제조, 기종명: SK-M10)을 사용하여, 1회당 20g의 투입량으로 회전수 16000rpm으로 30초를 2회 반복하여 분쇄 처리를 함으로써, 비교예 4에 따른 페로브스마이트형 복합 산화물 분말을 얻었다.
- [0197] (실시예 5)
- [0198] 건식제조법공정(e): 건식분쇄물을 습식분쇄하는 공정
- [0199] 비교예 4로서 얻어진 복합 산화물 분말을 더욱 습식분쇄하여 실시예 5에 따른 페로브스마이트형 복합 산화물 분말로 했다. 구체적으로는, 4통식 샌드 그라인더(아이맥스사 제조, TSG-4U형, 용적용량: 350ml)의 포트에, 직경 1.0mm의 ZrO_2 비즈 200g, 순수 117g, 페로브스마이트형 복합 산화물 50g을 넣었다. 포트를 20℃의 냉각수로 냉각하면서, 회전수 1500rpm으로 60분간 분쇄 처리한 후, 고속유화·분산기(플라이믹스가부시키가이샤에서 제조한 TK 호모믹서 MarkII)를 사용하여, 8000rpm으로 5분간 유화 분산시켜, 원료 분말의 분산 슬러리를 얻은 후, 슬러

리로부터 고형물을 여과 분리하여, 고형분으로서 페로브스마이트형 복합 산화물의 분쇄물을 얻었다. 얻어진 고형물은 125℃로 건조시켜, 실시예 5에 따른 페로브스마이트형 복합 산화물 분말을 얻었다. 고속유화·분산기의 교반 날개의 주속도는 12.57(m/s)로 했다. 이 분쇄물을 용매로서의 물에 넣고 초음파출력 40W로 6분간 초음파 처리를 행한 후, 얻어진 입자의 입도 분포를, 마이크로트랙 입도분포 측정장치(니키소가부시키가이샤에서 제조한 MT3300EXII)에 의해 (입자궤절율을 2.40, 용매궤절율을 1.333, 계산 모드를 MT3000II로 하여) 측정했다.

- [0200] (실시예 6)
- [0201] 습식제조법공정(a): 전구체를 형성하는 공정
- [0202] 질산에 산화 탄탄을 용해시킨 용액(La 농도: 15.17질량%, NO_3^- : 270g/L) 535g과, 질산 코발트 6수화물($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 73g, 질산 니켈 6수화물($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 123g을 각각 이온 교환수 269g에 용해시켜, 질산염의 혼합용액 A를 작성했다.
- [0203] 또한, 이온 교환수 2650g과 탄산 암모늄 216g을 반응조에 넣고, 교반하면서 수온을 30℃가 되도록 조정했다. 이 탄산 암모늄 용액 중에, 질산염의 혼합용액 A를 서서히 가하여 중화반응을 행하고, 페로브스마이트형 복합 산화물의 전구체를 석출시킨 후, 이 전구체를 30분간 숙성시켜서 반응을 완료시켰다.
- [0204] 습식제조법공정(b): 원료 슬러리를 분산하는 공정
- [0205] 이와 같이 하여 얻어진 전구체를 여과한 후에 수세하고, 고속유화·분산기(플라이믹스가부시키가이샤에서 제조한 TK 호모믹서 MarkII)를 사용하여, 8000rpm으로 5분간 유화 분산시켜, 원료 분말의 분산 슬러리를 얻었다. 고속유화·분산기의 교반 날개의 주속도는 12.57(m/s)로 했다.
- [0206] 습식제조법공정(c): 원료를 건조시키는 공정
- [0207] 분산 슬러리로부터 고형물을 분리 회수했다.
- [0208] 얻어진 웨트 케이크를 직경 5mm이 가늘고 긴 원주형의 펠릿상으로 형성했다. 이 성형 후 즉시 펠릿상의 성형체에 공기를 통풍하면서 250℃로 2시간 가열하여 건조시켜, 흑색의 건조분말을 얻었다.
- [0209] 습식제조법공정(d): 소성하는 공정
- [0210] (소성)
- [0211] 얻어진 건조분말 50g을 환형 도가니(직경 90mm, 높이 75mm의 용기) 내에 넣고, 전기 머플로(도요제작소에서 제조한 KM-160) 내에 세팅하고, 실온으로부터 1080℃(소성온도)까지 승온시키고, 소성온도로 2시간 유지하여 소성한 후, 실온까지 자연 냉각했다.
- [0212] 습식제조법공정(e): 분쇄하는 공정
- [0213] 얻어진 소성물을 샘플 밀 분쇄 장치(교리츠이공가부시키가야샤 제조, 기종명: SK-M10)을 사용하여, 1회당 20g의 투입량으로 회전수 16000rpm으로 30초를 2회 반복하여 분쇄 처리를 함으로써 페로브스마이트형 복합 산화물 분말을 얻었다.
- [0214] 그리고 나아가서는, 아이맥스사에서 제조한 4통식 샌드 그라인더(TSG-4U형, 용적용량: 350ml)의 포트에, 직경 1.0mm의 ZrO_2 비즈 200g, 순수 117g, 페로브스마이트형 복합 산화물 분말 50g을 넣었다. 포트를 20℃의 냉각수로 냉각하면서, 회전수 1500rpm으로 50분간 분쇄 처리함으로써, 고형분으로서 페로브스마이트형 복합 산화물 분말의 분쇄물을 포함하는 슬러리를 얻은 후, 얻어진 슬러리는 여과 분리하고 125℃로 건조시켜, 실시예 6에 따른 페로브스마이트형 복합 산화물 분말을 얻었다.

[0215] [표 1]

	전구체		소성 온도 (°C)	소성분쇄조건			조성					D ₅₀ (μm)	BET 1점 비표면적 α (m ² /g)	수은압입법 비표면적 β (m ² /g)	비표면적비 α/β (-)	도전율 700°C (S/cm)	기공율 %
	제법	분산		건식분쇄	습식분쇄	분산	La	Sr	Fe	Co	Ni						
실시예 1	습식	있음	990	있음	없음	없음	0.60	0.40	0.80	0.20	-	0.7	4.5	4.35	1.04	117	34.0
실시예 2	습식	있음	1080	있음	없음	없음	0.60	0.40	0.80	0.20	-	7.5	2.5	2.38	1.05	105	40.0
실시예 3	습식	있음	1080	있음	있음	없음	0.60	0.40	0.80	0.20	-	0.6	5.1	4.07	1.25	160	32.0
비교예 1	건식	없음	1080	있음	없음	없음	0.62	0.40	0.79	0.20	-	1.2	1.9	2.14	0.89	21	42.0
비교예 2	건식	없음	1080	있음	있음	없음	0.62	0.40	0.79	0.20	-	0.7	7.5	4.37	1.72	89	28.0
실시예 4	건식	없음	1250	있음	있음	있음	1.01	-	-	0.40	0.59	1.0	4.3	3.46	1.24	361	40.0
실시예 5	건식	없음	1080	있음	있음	있음	1.01	-	-	0.40	0.59	0.8	4.1	3.56	1.15	349	31.0
실시예 6	습식	있음	1080	있음	있음	있음	1.01	-	-	0.39	0.60	0.7	4.0	3.05	1.33	390	34.0
비교예 3	건식	없음	1250	있음	없음	없음	1.01	-	-	0.40	0.59	11.5	0.4	0.43	0.93	165	41.0
비교예 4	건식	없음	1080	있음	없음	없음	1.01	-	-	0.40	0.59	3.6	1.3	1.80	0.72	149	44.2

[0216]

[0217]

LSCF 조성으로서, 본 발명에서 규정하는 비표면적값비 α/β 및 비표면적값 α를 만족시키는 실시예 1~3의 복합 산화물 분말에서는, 공기극으로 한 경우의 기공율은 34.0%, 40.0%, 32.0%로 원하는 기공율을 가지고 또한, 도전율이 117(S/cm), 105(S/cm), 160(S/cm)로 양호한 값이었다.

[0218]

이에 비해, 동일한 LSCF 조성이지만 비표면적값비 α/β가 0.89(S/cm)로 본 발명에서 규정하는 범위보다 작은 비교예 1의 복합 산화물 분말에서는, 공기극으로 한 경우의 기공율은 42.0%로 비교적 높은 기공율을 가지고 있지만, 도전율이 21(S/cm)로 낮았다. 반대로, 비표면적값비 α/β가 1.72(S/cm)로 본 발명에서 규정하는 범위보다 큰 비교예 2의 복합 산화물 분말에서는, 공기극으로 한 경우의 기공율은 28.3%로 작고, 도전율도 89(S/cm)로 실시예 1~3의 복합 산화물 분말에 비교해서 낮았다.

[0219]

또한, LNCF 조성으로서, 본 발명에서 규정하는 비표면적값비 α/β 및 비표면적값 α를 만족시키는 실시예 4~6의 복합 산화물 분말에서는, 공기극으로 한 경우의 기공율은 40.0, 31.0, 34.0%로 원하는 기공율을 가지고 또한, 도전율이 361(S/cm), 349(S/cm), 390(S/cm)로 양호한 값이었다.

[0220]

이에 비해, 동일한 LSCF 조성이지만 비표면적값비 α/β가 0.93(S/cm), 0.72(S/cm)로 본 발명에서 규정하는 범위보다 작은 비교예 3, 4의 복합 산화물 분말에서는, 공기극으로 한 경우의 기공율은 41.0%, 44.2%로 비교적 높은 기공율을 가지고 있지만, 도전율이 165(S/cm), 149(S/cm)로 실시예 4~6의 복합 산화물 분말에 비교하여 낮았다.

산업상 이용가능성

[0222]

본 발명에 따른 복합 산화물 분말은, 연료전지의 공기극으로 한 경우에 양호한 도전율이 확보된다.

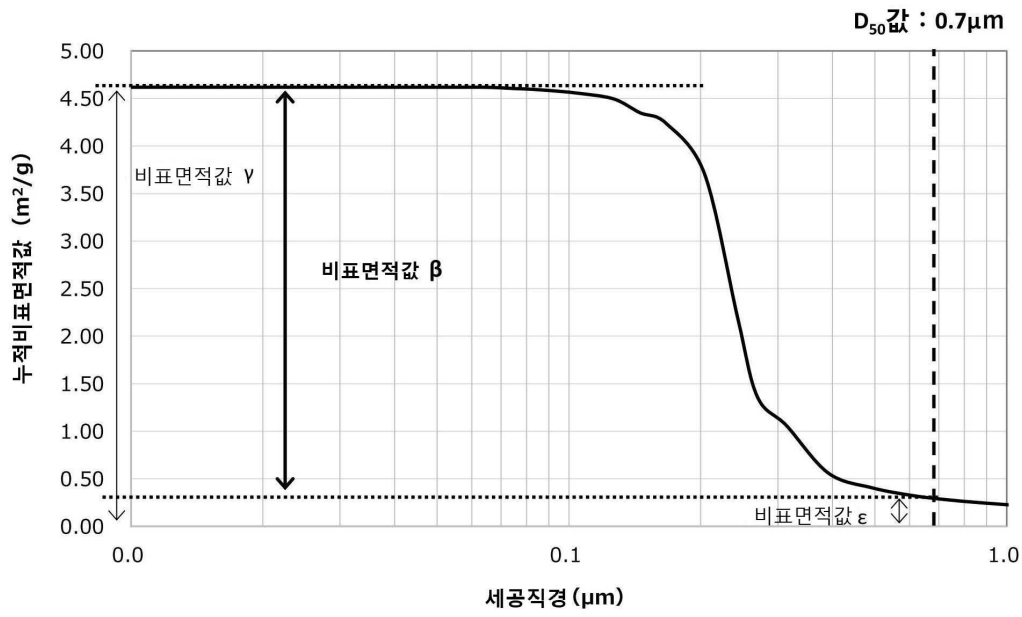
부호의 설명

[0223]

- 1: 연료극
- 2: 고체 전해질
- 3: 공기극

도면

도면1



$$\begin{aligned} \text{비표면적값 } \beta &= \text{비표면적값 } \gamma - \text{비표면적값 } \varepsilon \\ &= 4.62 \text{ (m}^2/\text{g)} - 0.27 \text{ (m}^2/\text{g)} = 4.35 \text{ (m}^2/\text{g)} \end{aligned}$$

도면2

