

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-533540

(P2017-533540A)

(43) 公表日 平成29年11月9日(2017.11.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 8/02 (2016.01)	H01M 8/02 K	5H018
H01M 8/12 (2016.01)	H01M 8/12	5H126
H01M 4/86 (2006.01)	H01M 8/02 E	
H01M 4/88 (2006.01)	H01M 4/86 T	
H01B 13/00 (2006.01)	H01M 4/88 T	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-511922 (P2017-511922)
 (86) (22) 出願日 平成27年6月16日 (2015. 6. 16)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年2月27日 (2017. 2. 27)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2015/006076
 (87) 国際公開番号 W02016/032100
 (87) 国際公開日 平成28年3月3日 (2016. 3. 3)
 (31) 優先権主張番号 10-2014-0112998
 (32) 優先日 平成26年8月28日 (2014. 8. 28)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 513269240
 コリア インスティテュート オブ イン
 ダストリアル テクノロジー
 大韓民国 330-822 チュンチョン
 ナムード チョナンシー ソブクーク イ
 ブジャンーミョン ヤンデギローギル 8
 9
 (74) 代理人 100102842
 弁理士 葛和 清司
 (72) 発明者 キム, ホ ソン
 大韓民国 506-740 クァンジュ、
 クァンサンーグ、チャンドクロー 95ボ
 ンーギル、15、103-604

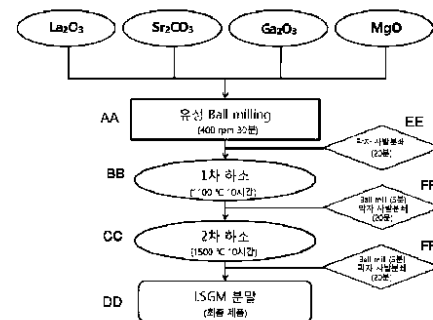
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単相ペロブスカイト系固体電解質、これを含む固体酸化物燃料電池、及びその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、単相ペロブスカイト系固体電解質、これを含む固体酸化物燃料電池、及びその製造方法に関する。本発明は、酸化ランタン (La_2O_3)、炭酸ストロンチウム (SrCO_3)、酸化ガリウム (Ga_2O_3) 及び酸化マグネシウム (MgO) が混合された混合酸化物を攪拌及び粉砕させる段階と、粉砕された混合酸化物を第1温度で1次か焼した後、前記第1温度よりも高い第2温度まで昇温させて2次か焼してLSGM粉末を得る段階とを含んでなる。

【選択図】図1



AA ... Planetary ball milling (400 rpm, 30 minutes)

BB ... Primary calcining (1100°C, 10 hours)

CC ... Secondary calcining (1500°C, 10 hours)

DD ... LSGM powder (Final product)

EE ... Mortar pulverization (20 minutes)

FF ... Ball mill (5 minutes), mortar pulverization (20 minutes)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化ランタン (La_2O_3)、炭酸ストロンチウム (SrCO_3)、酸化ガリウム (Ga_2O_3) 及び酸化マグネシウム (MgO) が混合された混合酸化物を攪拌及び粉砕させる段階と、

粉砕された混合酸化物を第 1 温度で 1 次か焼した後、前記第 1 温度よりも高い第 2 温度まで昇温させて 2 次か焼して LSGM 粉末を得る段階とを含んでなる、単相ペロブスカイト系固体電解質の製造方法。

【請求項 2】

LSGM 粉末が $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 0.2$) 組成を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の単相ペロブスカイト系固体電解質の製造方法。

【請求項 3】

酸化ランタン (La_2O_3) の純度が 99.99% 以上であり、炭酸ストロンチウム (SrCO_3) の純度が 99.7% 以上であり、酸化ガリウム (Ga_2O_3) の純度が 99.0% 以上であり、酸化マグネシウム (MgO) の純度が 99.0% 以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載の単相ペロブスカイト系固体電解質の製造方法。

【請求項 4】

混合酸化物が、酸化ランタン (La_2O_3) 100 重量部に対して、炭酸ストロンチウム (SrCO_3) が 15 ~ 30 重量部、酸化ガリウム (Ga_2O_3) が 50 ~ 65 重量部、酸化マグネシウム (MgO) が 3 ~ 9 重量部となるように混合されることを特徴とする、請求項 1 に記載の単相ペロブスカイト系固体電解質の製造方法。

【請求項 5】

混合酸化物を攪拌及び粉砕させる段階が、

混合酸化物をジルコンボールと共にジルコニア容器に入れ、遊星ボールミルした後、乳鉢で粉砕する段階をさらに含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の単相ペロブスカイト系固体電解質の製造方法。

【請求項 6】

1 次か焼の後であって、2 次か焼の前に、混合酸化物を遊星ボールミルし、乳鉢で粉砕する工程をさらに含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の単相ペロブスカイト系固体電解質の製造方法。

【請求項 7】

2 次か焼の後、混合酸化物を遊星ボールミルし、乳鉢で粉砕する工程をさらに含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の単相ペロブスカイト系固体電解質の製造方法。

【請求項 8】

第 1 温度が 900 ~ 1,200 であり、第 2 温度が 1,400 ~ 1,600 であることを特徴とする、請求項 1 に記載の単相ペロブスカイト系固体電解質の製造方法。

【請求項 9】

酸化ランタン (La_2O_3) が $\text{La}(\text{OH})_3$ に変換される特性を防止するために、使用前に 800 ~ 1,300 で熱処理し、水との反応を遮断する雰囲気を維持することを特徴とする、請求項 1 に記載の単相ペロブスカイト系固体電解質の製造方法。

【請求項 10】

NiO 、GDC (Gadolinia Doped Ceria) 及び炭素材を用いて、それぞれ燃料極支持体スラリー及び燃料極反応層スラリーを製造する段階と、

LDC (Lathan Doped Ceria) を用いてバッファ層スラリーを製造する段階と、

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法によって製造された LSGM 粉末を用いて電解質層スラリーを製造する段階と、

前記燃料極支持体スラリー、燃料極反応層スラリー、バッファ層スラリー及び電解質層スラリーをテープカスティングしてそれぞれフィルムに製造した後、順次積層して燃料

10

20

30

40

50

極支持体型電解質組立体を製造する段階と、

前記燃料極支持体型電解質組立体を第1温度で1次か焼した後、前記第1温度よりも高い第2温度で2次か焼して燃料極支持体型電解質焼結組立体を製造する段階と、

LSCF (Lanthanum - Strontium - Cobalt - Ferrite Oxide) と前記LSGM粉末からなる空気極スラリーを前記燃料極支持体型電解質焼結組立体上に塗布した後、焼結する段階とを含んでなる、固体酸化物燃料電池の製造方法。

【請求項11】

燃料極支持体スラリー及び燃料極反応層スラリーを製造する段階が、

容器にジルコンボールとNiO、GDC、炭素材、トルエン、エタノール及び分散剤を入れて混合する段階と、

混合液にバインダー溶液を入れて混合する段階とをさらに含むことを特徴とする、請求項10に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。

【請求項12】

燃料極支持体スラリーが、NiO100重量部に対して、GDC62～72重量部、炭素材10～47重量部、トルエン75～110重量部、エタノール50～70重量部、分散剤3～5重量部及びバインダー溶液75～95重量部で構成されることを特徴とする、請求項11に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。

【請求項13】

燃料極反応層のスラリーが、NiO100重量部に対して、GDC62～72重量部、炭素材0～30重量部、トルエン70～90重量部、エタノール45～65重量部、分散剤2～6重量部及びバインダー溶液60～95重量部で構成されることを特徴とする、請求項11に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。

【請求項14】

バッファ層スラリーを製造する段階が、

LDC100重量部に対して、トルエン75～85重量部、エタノール15～25重量部、分散剤0.5～1.5重量部、バインダー溶液45～55重量部の割合となるようにLDC、トルエン、エタノール、分散剤及びバインダー溶液を準備し、容器にジルコンボール、LDC、トルエン、エタノール及び分散剤を入れて混合する段階と、

混合液に前記バインダー溶液を入れて混合する段階とをさらに含むことを特徴とする、請求項10に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。

【請求項15】

電解質層スラリーを製造する段階が、

LSGM粉末100重量部に対して、トルエン75～85重量部、エタノール15～25重量部、分散剤0.5～1.5重量部、バインダー溶液45～55重量部の割合となるようにLSGM粉末、トルエン、エタノール、分散剤及びバインダー溶液を準備し、容器にジルコンボール、LSGM粉末、トルエン、エタノール及び分散剤を入れて混合する段階と、

混合液にバインダー溶液を入れて混合する段階とをさらに含むことを特徴とする、請求項10に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。

【請求項16】

空気極スラリーが、LSCF100重量部に対して、LSGM95～105重量部、テルピネオール76～90重量部、エチレンセルロース3～15重量部の割合で構成されることを特徴とする、請求項10に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。

【請求項17】

NiO、GDC (Gadolinia Doped Ceria) 及び炭素材から構成された燃料極支持体と、

NiO、GDC及び炭素材から構成されて前記燃料極支持体上に積層された燃料極反応層と、

LDC (Lanthan Doped Ceria) から構成されて前記燃料極反応層上

10

20

30

40

50

に積層されたバッファ層と、

請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の方法によって製造された L S G M 粉末から構成されて前記バッファ層上に積層された電解質層と、

L S C F (L a n t h a n u m - S t r o n t i u m - C o b a l t - F e r r i t e O x i d e) 及び前記 L S G M 粉末から構成されて前記電解質層上に積層された空気極と、を含んでなる、固体酸化物燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体酸化物燃料電池に使用される固体電解質に係り、特に、混合構造の L S G M を単相構造で製造し、固体酸化物燃料電池の出力特性を向上させることができる単相ペロブスカイト系固体電解質、これを含む固体酸化物燃料電池、及びその製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

固体酸化物燃料電池 (S o l i d O x i d e F u e l C e l l s 、以下「S O F C」という) は、電気化学的反応を起こす単位セル (燃料極 / 電解質 / 空気極) を必要容量の大きさに積層して製造したもので、基本的に 8 0 0 ～ 1 , 0 0 0 の高温で運転する。このような S O F C の固体電解質は、蛍石構造のイットリア安定化ジルコニア (Y t t r i a s t a b i l i z e d z i r c o n i a 、 Y S Z) が最も一般的に使用されている。イットリア安定化ジルコニアは、9 0 0 以上の高温で運転する場合、高いイオン伝導度及び長期安定性を保持することができる特性を持っているが、高温運転に伴うセルの微細構造の変化や燃料を供給するインターコネクタの高価化など、製品品質の信頼性及び製造コストダウンの限界性を有する。

20

【0003】

それ故に、最近では、S O F C の運転温度を 8 0 0 以下に下げて S O F C の耐久性向上及び製造コストダウンを図るための研究開発が行われている。

S O F C の運転温度を下げる方法としては、電解質の厚さを減少させて抵抗を下げ、電極を支持体として構成する方法と、8 0 0 以下の中低温でもイオン伝導度が高い固体電解質で代替する方法があるが、最近では、ペロブスカイト構造の固体電解質に関する研究が行われている。ペロブスカイト構造の固体電解質は、8 0 0 の温度で約 0 . 1 6 S / c m の高いイオン伝導度を示しているが、燃料極反応層を構成する N i O 素材と反応する特性を持っており、この反応性による異物質 (不純物) が形成される特性を制御する設計及び製造技術の研究に限界性を見せている。

30

【0004】

一方、従来のペロブスカイト系固体電解質としては、L a 、S r 、G a 及び M g 成分を有する L S G M 素材をベースにし、イオン伝導度の向上のために C o 、F e などの成分を追加する組成、すなわち、 $L a_{1-x} S r_x G a_{1-y-z} M g_y M_z O_{3-\delta}$ (M = F e 、C o など) 組成で構成されている。

韓国登録特許第 1 0 - 0 7 7 7 6 8 5 号には、S r と M g が 2 0 m o l % 以上置換された L a G a O₃ 組成において F e を微量置換することにより、イオン伝導度が 8 0 0 で 0 . 1 6 S / c m のレベルに向上した固体酸化物電解質を提供しているが、殆どの X R D 分析の結果、2 次相である不純物として L a S r O₄ または M g O のピークが観察されており、単相 (S i n g l e P h a s e) のペロブスカイト構造の物質合成は示しておらず、この物質を用いた固体電解質層及びこれを含む S O F C の製造工程及び性能特性についても全く示していない。

40

【0005】

また、韓国登録特許第 1 0 - 1 1 0 0 3 4 9 号では、 $L a_{0.8} S r_{0.2} G a_{0.8} M g_{0.2} O_{2.8}$ 組成を有し、1 , 2 0 0 ～ 1 , 3 0 0 の区間で焼結することができるように添加剤を適用する技術が開示されているが、X R D 分析の結果を見ると、L S

50

GM以外の LaSrGaO_4 不純物のピークが多数発見されており、イオン伝導度及びセル性能の評価結果が確認されていない。

また、米国登録特許第6004688号では、LSGM構成の固体電解質として800でイオン伝導度は $0.079 \sim 0.16 \text{ S/cm}$ の広い範囲のレベルを示しており、電解質支持体型SOFC単位セルとして性能は最大 0.54 W/cm^2 の出力特性を示しているが、この特許に適用されたLSGM素材のXRD分析の結果は示しておらず、主に組成の基本特許としてのみ使用されるものと判断される。

【0006】

一方、上述した構成を有する従来の技術は、主にGNP (Glycine Nitrate Process)、Pechini法及び固相反応法などを使用しており、合成されたLSGM素材の分析結果、単相粉末に完璧に合成されず、2次相及び不純物の含有程度によってイオン伝導度の特性バラツキが大きく発生するという問題点がある。

また、LSGM素材は、燃料極を構成するNiOと反応して La^{3+} または Ni^{2+} イオンが燃料極へ拡散して不導体たる LaNiO_3 物質を生成する問題点を内包しており、反応を抑制するバッファ層が必要である。

【0007】

したがって、従来の技術は、電解質支持体型の場合、厚膜の固体電解質層を圧縮モールドで成形し、焼結した後、バッファ層、燃料極反応層及び空気極層それぞれをスクリーン印刷で塗布して焼結する工程を採用し、燃料極支持体型の場合にも、燃料極支持体を圧縮成形した後、焼結し、燃料極反応層、バッファ層、固体電解質層、空気極層をそれぞれ順次スクリーン印刷工程で塗布し、それぞれの工程ごとに焼結する過程が求められるため、全体的に約4～5回の焼結段階が必要とされて製造コストが急激に増加し、繰り返される焼結工程による微細構造の制御及び成形品質が低下するという問題点を持っている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

そこで、本発明は、上述した問題点を解決するためのもので、単相粉末に完璧に合成され、イオン伝導度の特性を向上させることができる単相ペロブスカイト系固体電解質の製造方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、SOFCの製造コストを削減し、イオン伝導度及び出力特性に優れた固体酸化物燃料電池及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上述した目的を達成するために、本発明の実施形態に係る単相ペロブスカイト系固体電解質の製造方法は、酸化ランタン(La_2O_3)、炭酸ストロンチウム(SrCO_3)、酸化ガリウム(Ga_2O_3)及び酸化マグネシウム(MgO)が混合された混合酸化物を攪拌及び粉砕させる段階と、粉砕された混合酸化物を第1温度で1次か焼した後、前記第1温度よりも高い第2温度まで昇温させて2次か焼してLSGM粉末を得る段階とを含んでなる。

【0010】

本発明において、前記LSGM粉末が $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 0.2$)組成を有することを特徴とする。

本発明において、前記ランタン(La_2O_3)の純度が99.99%以上であり、前記炭酸ストロンチウム(SrCO_3)の純度が99.7%以上であり、前記酸化ガリウム(Ga_2O_3)の純度が99.0%以上であり、前記酸化マグネシウム(MgO)の純度が99.0%以上であることを特徴とする。

本発明において、前記混合酸化物は、酸化ランタン(La_2O_3)100重量部に対して、炭酸ストロンチウム(SrCO_3)が15～30重量部、酸化ガリウム(Ga_2O_3)が50～65重量部、酸化マグネシウム(MgO)が3～9重量部となるように混合されることを特徴とする。

10

20

30

40

50

【0011】

本発明において、前記混合酸化物を攪拌及び粉碎させる段階は、前記混合酸化物をジルコンボールと共にジルコニア容器に入れ、遊星ボールミルした後、乳鉢で粉碎する段階をさらに含むことを特徴とする。

本発明は、前記1次か焼の後であって、2次か焼の前に、前記混合酸化物を遊星ボールミルし、乳鉢で粉碎する工程をさらに含むことを特徴とする。

本発明は、前記2次か焼の後、前記混合酸化物を遊星ボールミルし、乳鉢で粉碎する工程をさらに含むことを特徴とする。

【0012】

本発明において、前記第1温度は900 ~ 1,200 であり、第2温度は1,400 ~ 1,600 であることを特徴とする。 10

本発明において、前記酸化ランタン(La_2O_3)は、 $\text{La}(\text{OH})_3$ に変換される特性を防止するために、使用前に800 ~ 1,300 で熱処理し、水との反応を遮断する雰囲気を維持することを特徴とする。

【0013】

本発明の実施形態に係る固体酸化物燃料電池の製造方法は、NiO、GDC(Gadolinia Doped Ceria)及び炭素材を用いて、それぞれ燃料極支持体スラリー及び燃料極反応層スラリーを製造する段階と、LDC(Lanthan Doped Ceria)を用いてバッファ層スラリーを製造する段階と、本発明のLSGM粉末を用いて電解質層スラリーを製造する段階と、前記燃料極支持体スラリー、燃料極反応層スラリー、バッファ層スラリー及び電解質層スラリーをテープカスティングしてそれぞれフィルムに製造した後、順次積層して燃料極支持体型電解質組立体を製造する段階と、前記燃料極支持体型電解質組立体を第1温度で1次か焼した後、前記第1温度よりも高い第2温度で2次か焼して燃料極支持体型電解質焼結組立体を製造する段階と、LSCF(Lanthanum - Strontium - Cobalt - Ferrite Oxide)と前記LSGM粉末からなる空気極スラリーを前記燃料極支持体型電解質焼結組立体上に塗布した後、焼結する段階とを含んでなる。 20

【0014】

本発明において、前記燃料極支持体スラリー及び燃料極反応層スラリーを製造する段階は、容器にジルコンボールと前記NiO、GDC、炭素材、トルエン、エタノール及び分散剤を入れて混合する段階と、混合液にバインダー溶液を入れて混合する段階とをさらに含むことを特徴とする。 30

【0015】

本発明において、前記燃料極支持体スラリーは、NiO100重量部に対して、GDC62~72重量部、炭素材10~47重量部、トルエン75~110重量部、エタノール50~70重量部、分散剤3~5重量部、及びバインダー溶液75~95重量部で構成されることを特徴とする。

本発明において、前記燃料極反応層のスラリーは、NiO100重量部に対して、GDC62~72重量部、炭素材0~30重量部、トルエン70~90重量部、エタノール45~65重量部、分散剤2~6重量部、及びバインダー溶液60~95重量部で構成されることを特徴とする。 40

【0016】

本発明において、前記バッファ層スラリーを製造する段階は、前記LDC100重量部に対して、トルエン75~85重量部、エタノール15~25重量部、分散剤0.5~1.5重量部、バインダー溶液45~55重量部の割合となるようにLDC、トルエン、エタノール、分散剤及びバインダー溶液を準備し、容器にジルコンボール、LDC、トルエン、エタノール及び分散剤を入れて混合する段階と、混合液に前記バインダー溶液を入れて混合する段階とをさらに含むことを特徴とする。

本発明において、前記電解質層スラリーを製造する段階は、前記LSGM粉末100重量部に対して、トルエン75~85重量部、エタノール15~25重量部、分散剤0.5 50

～ 1.5 重量部、バインダー溶液 45 ～ 55 重量部の割合となるように LSGM 粉末、トルエン、エタノール、分散剤及びバインダー溶液を準備し、容器にジルコンボール、LSGM 粉末、トルエン、エタノール及び分散剤を入れて混合する段階と、混合液にバインダー溶液を入れて混合する段階とをさらに含むことを特徴とする。

本発明において、前記空気極スラリーは、前記 LSCF100 重量部に対して、LSGM95 ～ 105 重量部、テルピネオール 76 ～ 90 重量部、エチレンセルローズ 3 ～ 15 重量部の割合で構成されることを特徴とする。

【0017】

本発明の実施形態に係る固体酸化物燃料電池は、NiO、GDC 及び炭素材から構成された燃料極支持体と、前記 NiO、GDC 及び炭素材から構成されて前記燃料極支持体上に積層された燃料極反応層と、LDC から構成されて前記燃料極反応層上に積層されたバッファ層と、LSGM 粉末から構成されて前記バッファ層上に積層された電解質層と、LSCF 及び前記 LSGM 粉末から構成されて前記電解質層上に積層された空気極と、を含んでなる。

【発明の効果】

【0018】

上述したように、本発明は、酸化ランタン、炭酸ストロンチウム、酸化ガリウム及び酸化マグネシウムを混合した後、この混合物を第 1 温度で 1 次か焼及び粉砕し、第 1 温度よりも高い第 2 温度まで昇温させて 2 次か焼及び粉砕するので、不純物のピークが殆どない単相のキュービック LSGM 粉末の製造が可能であるうえ、高いイオン伝導度特性を得ることができる。

【0019】

また、本発明は、燃料極支持体、燃料極反応層、バッファ層及び電解質層をフィルム状に形成した後、これを積層して SOFC を製造するため、燃料極支持体、燃料極反応層、バッファ層及び電解質層の積層の際に別途の焼結工程が不要であるので、焼結工程の際にかかる製造コストを減らすことができ、単相に構成されて抵抗が低い LSGM 粉末を用いるため、優れたイオン伝導度及び出力特性を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図 1】図 1 は、本発明の実施形態に係る単相ペロブスカイト系固体電解質の製造方法を示す図である。

【図 2】図 2 は、1 次か焼直前にボールミル粉砕した後、LSGM 粉末の熱特性を示すグラフである。

【図 3】図 3 は、500 ～ 1,500 の区間で 100 の間隔で熱処理した粉末に対する XRD 特性を示すグラフである。

【図 4】図 4 は、500 ～ 1,500 の区間で 100 の間隔で熱処理した粉末のリートベルト解析の結果として格子定数及び結晶サイズを示すグラフである。

【図 5】図 5 は、1 次か焼及び 2 次か焼の温度による LSGM 粉末の XRD 特性を示すグラフである。

【図 6】図 6 は、2 次か焼後の LSGM 粉末の SEM を示す図である。

【図 7】図 7 は、LSGM 粉末のイオン伝導度の測定値を示すグラフである。

【図 8】図 8 は、本発明の実施形態に係る固体酸化物燃料電池の構造を示す図である。

【図 9】図 9 は、LSGM 粉末を適用してテープキャストされたフィルムを示す図である。

【図 10】図 10 は、LSGM 粉末を適用した固体酸化物燃料電池セルの断面を示す図である。

【図 11】図 11 は、LSGM 粉末を適用した固体酸化物燃料電池セルの出力特性を示すグラフである。

【図 12】図 12 は、LSGM 粉末を適用した固体酸化物燃料電池のインピーダンス特性を示すグラフである。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、添付図面を参照して、本発明の属する技術分野における通常の知識を有する者が本発明を容易に実施することができる好適な実施形態を詳細に説明する。そして、本発明において、ある構成要素を「含む」というのは、特に反対される記載がない限り、他の構成要素を除外するのではなく、他の構成要素をさらに含むことができることを意味する。

【0022】

図1は本発明の実施形態に係る単相ペロブスカイト系固体電解質の製造方法を示す図である。

本発明の実施形態に係る単相ペロブスカイト系固体電解質の製造方法は、図1に示すように、酸化ランタン(La_2O_3)、炭酸ストロンチウム(SrCO_3)、酸化ガリウム(Ga_2O_3)及び酸化マグネシウム(MgO)を混合し、この混合酸化物を遊星ボールミルなどの機械的方法によって攪拌及び粉砕し、約900 ~ 1,200 で1次か焼した後、遊星ボールミル及び粉砕し、1,500 ~ 1,600 で2次か焼した後、遊星ボールミル及び粉砕してLSGM粉末を生成する。

この際、前記LSGM粉末は、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 0.2$)組成を有する。

【0023】

また、前記ランタン(La_2O_3)の純度は99.99%以上、前記炭酸ストロンチウム(SrCO_3)の純度は99.7%以上、前記酸化ガリウム(Ga_2O_3)の純度は99.0%以上、酸化マグネシウム(MgO)の純度は99.0%以上であって、比較的純度が低い。したがって、本発明の単相ペロブスカイト系固体電解質の製造方法は、低価格で単相ペロブスカイト系固体電解質を製造することができる。

【0024】

酸化ランタン(La_2O_3)、炭酸ストロンチウム(SrCO_3)、酸化ガリウム(Ga_2O_3)及び酸化マグネシウム(MgO)の前記混合酸化物は、酸化ランタン(La_2O_3)100重量部に対して、炭酸ストロンチウム(SrCO_3)が15~30重量部、好ましくは23重量部、酸化ガリウム(Ga_2O_3)が50~65重量部、好ましくは58重量部、酸化マグネシウム(MgO)が3~9重量部、好ましくは6重量部となるように混合される。

また、使用された酸化ランタン(La_2O_3)は、純度99.99%以上であって、空气中に保管すると $\text{La}(\text{OH})_3$ に変換される特性があるため、使用する前に、必ず約800 ~ 1,300 で数分~数十時間十分に熱処理した後、すぐに使用できるようにし、水(水分)との反応を遮断する雰囲気を維持するようにする。

【0025】

上述したように、本発明ではか焼工程を2段階に分けて行う。なぜなら、1回のか焼工程を経てLSGM粉末を製造する場合には、粒子が不均一に形成されて粒子形状及び結晶サイズを容易に制御することができないが、本発明のように1次か焼と呼ばれる中間熱分解及びミリング工程を行う場合には、最終LSGM粉末の粒子形状及び結晶サイズを容易に制御することができるため、本発明ではか焼工程を2段階に分けて行う。

一方、2次か焼は、適切な結晶サイズを有し、イオン伝導度特性に優れるうえ、不純物のピークが殆どない単相のキュービックLSGM粉末を得ることができ、LSGM粉末製造の際に工程コストの低減のために1,400 ~ 1,600 の温度で行われるのが好ましい。

【0026】

このような単相ペロブスカイト系固体電解質の製造方法によって製造されたLSGM粉末を用いてテープカスティング装置で電解質層フィルムを製造する工程は、以下のとおりである。

上述した単相ペロブスカイト系固体電解質の製造方法により製造されたLSGM粉末1

10

20

30

40

50

00重量部に対して、トルエン75～85、好ましくは80重量部、エタノール15～25、好ましくは20重量部、分散剤0.5～1.5、好ましくは1.0重量部、バインダー溶液45～55、好ましくは50重量部の割合で混合して電解質層スラリーを製造する。この際、物質の混合順序は必要に応じて変更できるが、LSGM粉末、トルエン、エタノール、分散剤を先ず一定時間混合した後、バインダー溶液をさらに混合して攪拌することが好ましい。

【0027】

このようにLSGM粉末、トルエン、エタノール、分散剤及びバインダー溶液が混合された電解質層スラリーは、テープキャスト装置を用いて0.3～1.2m/minの速度で厚さ5～300μmのフィルムに製造されるが、SOFcの性能実現に適合するように、厚さ10～100μmのフィルムに製造されることが好ましい。

10

一方、SOFcセルの燃料極支持体型電解質組立体（燃料極支持体／燃料極反応層／バッファ層／電解質層）をテープキャスト装置を用いて製造する場合には、燃料極支持体、燃料極反応層、バッファ層及び電解質層をそれぞれスラリー状に製造した後、テープキャスト装置を用いてフィルム状に製造する。

【0028】

この際、燃料極支持体スラリーは、商用品であるNiO(J.T. Backer)とGDC(Gadolinia Doped Ceria、BET:7.7m²/g、Fuel Cell Materials社製)、炭素材（例えば、カーボンブラック(Carbon Black)）、トルエン、エタノール、分散剤及びバインダー溶液から構成され、NiO100重量部に対して、GDC62～72、好ましくは67重量部、カーボンブラック10～47、好ましくは42重量部、トルエン75～110、好ましくは96重量部、エタノール50～70、好ましくは64重量部、分散剤3～5、好ましくは4重量部、バインダー溶液75～95、好ましくは90重量部で構成される。

20

【0029】

そして、燃料極反応層スラリーは、商用品であるNiO(J.T. Backer)とGDC(BET:7.7m²/g、Fuel Cell Materials社製)、炭素材（例えば、カーボンブラック）、トルエン、エタノール、分散剤及びバインダー溶液から構成され、NiO100重量部に対して、GDC62～72、好ましくは67重量部、カーボンブラック0～30、好ましくは19重量部、トルエン70～90、好ましくは85重量部、エタノール45～65、好ましくは57重量部、分散剤2～6、好ましくは4重量部、バインダー溶液60～95、好ましくは82重量部で構成される。

30

【0030】

また、バッファ層スラリーは、LDC(Lathan Doped Ceria、BET:10m²/g、Kceracell社製)、トルエン、エタノール、分散剤及びバインダー溶液から構成され、組成割合をみると、LDC100重量部に対して、トルエン75～85、好ましくは80重量部、エタノール15～25、好ましくは20重量部、分散剤0.5～1.5、好ましくは1重量部、バインダー溶液45～55、好ましくは50重量部の割合で構成される。

【0031】

このような燃料極支持体スラリー、燃料極反応層スラリー及びバッファ層スラリーは、テープキャスト装置を用いて0.3～1.2m/minの速度で厚さ5～300μmのフィルムに製造されるが、燃料極支持体と燃料極反応層は厚さ30～60μmのフィルムに製造することが好ましく、LDCフィルムは5～20μmの厚さを有するように制御することが好ましい。

40

【0032】

上述したように、燃料極支持体、燃料極反応層、バッファ層及び電解質層をフィルムにそれぞれ製造した後は、燃料極支持体上に燃料極反応層、バッファ層及び電解質フィルムを順次積層し、しかる後に、一定の温度（例えば、70）と一定の圧力（例えば、60MPa）で数十分間ラミネートを行う。この際、仮焼結工程のために1,000まで昇

50

温する過程によって、クラックや亀裂がない高品質のセルの製造が可能となる。

【0033】

この際、昇温工程での昇温速度は、分あたり1 を維持し、150 、300 、600 、900 でそれぞれ数時間維持し、最終的に1,000 で数時間維持した後、さらに自然に常温に維持する。また、仮焼結工程の後、SOFCセルは、昇温速度を分あたり1 に維持し、1,300 ~ 1,500 で数時間維持した後、さらに自然に常温に維持すると、燃料極支持体型電解質組立体が完成する。

【0034】

一方、空気極スラリーは、商用LSCF (Lanthanum - Strontium - Cobalt Ferrite Oxide)、テルピネオール、エチレンセルロース、及び上述のLSGM粉末から構成され、組成割合をみると、LSCF100重量部に対して、LSGM95~105、好ましくは100重量部、テルピネオール76~90、好ましくは81重量部、エチレンセルロース3~15、好ましくは9重量部で構成される。このような構成を持つ空気極スラリーは、三本ロールミル (roll mill) で十分に分散させた後、スクリーン印刷機を用いて20~60 μ mの厚さで、上述の工程で焼された電解質上に塗布し、1,000 ~ 1,200 の温度で数時間焼結してSOFC単位セルを製造する。

10

【実施例】

【0035】

実施例 1

20

- 単相のLSGM粉末の合成工程

出発物質として酸化ランタン (La_2O_3 、Grand Chemical & Material CO., LTD、99.99%、FW:325.84)、炭酸ストロンチウム (SrCO_3 、Grand Chemical & Material CO., LTD、99.7%、FW:147.78)、酸化ガリウム (Ga_2O_3 、MINING & CHEMICAL PRODUCTS, LTD、99.00%、FW:189.34)、酸化マグネシウム (MgO 、KANTO CHEMICAL CO., INC、99.00%、FW:40.71)を準備した後、 La_2O_3 : SrCO_3 : Ga_2O_3 : MgO の質量パーセント (wt%) の比率が54:12:31:3となるように混合する。

30

この際、前記酸化ランタン、炭酸ストロンチウム、酸化ガリウム及び酸化マグネシウムの混合物は、50個の10mmジルコンボールと共に、500mlのジルコニア容器に入れ、400rpmで30分間遊星ボールミル (FRI TCH、pulversette、Germany) した後、乳鉢で20分間1次粉砕した。

【0036】

このように粉砕された粉末は、5 /minの昇温速度で1,100 まで昇温して10時間維持する1次か焼工程を行い、5分間遊星ボールミルした後、乳鉢で20分間2次粉砕を行った。

2次粉砕された粉末は、5 /minの昇温速度で1,500 まで昇温して10時間維持する2次か焼工程を行い、5分間遊星ボールミルした後、乳鉢で20分間3次粉砕を行った。これにより、本発明のLSGM粉末を得る。

40

上述した1次か焼工程及び2次か焼工程で固相法 (Solid reaction) による反応性を向上させるために、粉末の粒子間の接触がよく行われるように容器の構造と形状を考慮することが好ましい。

【0037】

図2は上述したLSGM製造方法で1次か焼直前にボールミル粉砕した後の混合粉末の熱特性を示すグラフである。図2に示すように、820 までは固相反応によって約7重量%の重量減少が急激に行われ、それ以上の温度では微細な温度低下が確認されるので、この物質の結晶化は800 以上で行われることが分かる。

一方、500 から1,500 まで100 の間隔で一括して熱処理した粉末に対す

50

るXRD特性を考察すると、図3に示すように、1,400 までは不純物のピークが多く確認されるが、1,500 では不純物のピークが殆どない単相のキュービック(cubic)LSGM粉末が形成されることが分かる。

しかし、このように1回の熱処理(すなわち、か焼工程)によってLSGM粉末を製造する場合には、単相のLSGM粉末は得ることができるが、粒子が不均一に形成されて粒子形状及び結晶サイズを制御するのが容易でないため、本発明では2回のか焼工程によってLSGM粉末を製造した

【0038】

また、図4に示すように、リートベルト解析の結果、格子定数(lattice constant)がか焼温度1,200 までは約3.091とほぼ一定であったが、1,300 から急激に増加して1,500 では3.914まで増加し、結晶サイズ(Crystal size)も1,300 までは45~50nmのレベルであったが、1,400~1,500 では70~100nmに増加することが分かる。

【0039】

そして、1次か焼(1,100)及び2次か焼(1,400 及び1,500)の温度によるLSGM粉末のXRD特性を考察すると、図5に示すように、1次か焼を施した粉末の場合、 LaSrGaO_4 または $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ などの不純物(すなわち、2次相)の形で観察されるピークが多数検出されるが、1,400 での2次か焼成の後には、 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 不純物のピークは消えてしまい、 LaSrGaO_4 不純物のピークのみが低強度で検出され、1,500 で2次か焼した粉末は不純物が完全に除去された単相が形成されることが分かる。

【0040】

また、1,500 での2次か焼の後には、図6に示すように、2次粒子が約5 μm 程度に粉砕された。このような2次粒子は、50~100nmの1次粒子が非常に強く凝集して焼結された状態になったことが分かる。この際、粒子の比表面積(BET)を分析してみると、約1.42m²/gレベルの結果を得ることができるため、テープキャストイングフィルムの製作に非常に適した構造であることが分かる。

【0041】

一方、前述のような工程で製造されたLSGM($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$)電解質粉末のイオン伝導度を測定するために、一軸加圧成形法で試験片を製造した。つまり、原型モールドにLSGM粉末を入れて60MPaの圧力で1時間圧着した後、常温で1,500 まで分あたり5 /minで昇温し、しかる後に、10時間維持して測定試験片を製造した。

【0042】

製造された試験片は、イオン伝導度測定用高温セル(GEFRAN 800P、USA)に装着し、インピーダンス分析装置(Frequency response analyzer、Solatron、solatron1260、USA)を連結した後、50mVの振幅で500kHz~0.1Hzの周波数条件で印加して500~900 の温度範囲内で抵抗値を測定し、イオン伝導度を測定した。このように測定されたイオン伝導度は、図7に示すように、昇温及び降温測定温度に比例し、700 で0.07S/cm、750 で0.11S/cm、800 で0.16S/cmのように高いイオン伝導度特性を示し、昇温及び降温によるイオン伝導度に大きな差のない良好な結果が得られている。このような結果は、従来のYSZ電解質素材またはScSZ系素材に比べて50~100%程度増加することが分かる。

【0043】

実施例2

- LSGM粉末を用いたSOFCセル及びその製造工程

上述した粉末合成工程によって製造されたLSGM粉末を用いて製造したSOFCセルは、図8のようにNiO、GDC及び炭素材(すなわち、カーボンブラック)の混合物から構成された燃料極支持体上に、NiO、GDC及び炭素材の混合物から構成された燃料

極反応層が積層され、前記燃料極反応層上には、LDCから構成されたバッファ層が積層される。また、前記バッファ層上には、本発明のLSGM粉末を用いた電解質層が積層され、前記電解質層上には、本発明のLSGM粉末とLSCFの混合物から構成された空気極が積層される。

【0044】

このような構造を持つ本発明の実施形態に係るSOFセル構造を製造するための製造方法は、以下のとおりである。

まず、本発明では、燃料極支持体、燃料極反応層、バッファ層及び電解質層をテープキャストイング(STC-14C、HANSUNG SYSTEM、Korea)装置を用いてフィルム状に製造するために、燃料極支持体スラリー、燃料極反応層スラリー、バッファ層スラリー及び電解質層スラリーを製造する。

この際、燃料極支持体スラリーは、1Lの容器に125個の10mmジルコンボールを入れ、NiO、GDC及びカーボンブラックを全体燃料極支持体スラリーを基準に21.6:14.4:9wt%の割合でそれぞれ入れ、トルエン、エタノール及び分散剤を全体燃料極支持体スラリーを基準に20.7:13.9:0.9wt%の割合でそれぞれ入れた後、2段ボールミル機で24時間混合する。その後、この混合液にバインダー溶液を全体燃料極支持体スラリーを基準に19.5wt%の割合で入れ、再び24時間混合した。

【0045】

また、燃料極反応層スラリーは、1Lの容器に125個の10mmジルコンボールを入れ、NiO、GDC及びカーボンブラックを全体燃料極反応層スラリーを基準に24.3:16.2:4.5wt%の割合でそれぞれ入れ、トルエン、エタノール及び分散剤を全体燃料極反応層スラリーを基準に20.7:13.9:0.9wt%の割合でそれぞれ入れた後、2段ボールミル機で24時間混合する。その後、この混合液にバインダー溶液を全体燃料極反応層スラリーを基準に19.5wt%の割合で入れ、再び24時間混合した。

そして、バッファ層スラリーは、500mlの容器に94個の10mmジルコンボールを入れ、LDC(BET:10m²/g、Kceracell)を全体バッファ層スラリーを基準に40wt%の割合で入れ、トルエン、エタノール及び分散剤を全体バッファ層スラリーを基準に31.8:7.98:0.36wt%の割合でそれぞれ入れた後、2段ボールミル機で24時間混合する。その後、この混合液にバインダー溶液を全体バッファ層スラリーを基準に19.86wt%の割合で入れて再び24時間混合した。

【0046】

最後に、電解質層スラリーは、500mlの容器に94個の10mmジルコンボールを入れ、LSGM粉末を全体電解質層スラリーを基準に40wt%の割合で入れ、トルエン、エタノール及び分散剤を全体電解質層スラリーを基準に31.8:7.98:0.36wt%の割合でそれぞれ入れた後、2段ボールミル機で24時間混合する。その後、この混合液にバインダー溶液を全体電解質層スラリーを基準に19.86wt%の割合で入れて再び24時間混合した。

【0047】

このように燃料極支持体スラリー、燃料極反応層スラリー、バッファ層スラリー及び電解質層スラリーを製造した後は、テープキャストイング装置を用いて燃料極支持体フィルム、燃料極反応層フィルム、バッファ層フィルム及び電解質層フィルムを製造する。

この際、前記燃料極支持体フィルム及び燃料極反応層フィルムを得るためには、テープキャストイング装置のドクターブレード(Doctor Blade)を230μmの高さに調節し、80の温度で0.12m/minの速度にてキャストイングされるように調節した後、キャストイングした。これにより、厚さ約45μmの燃料極支持体フィルム及び燃料極反応層フィルムを得ることができた。

前記バッファ層フィルムは、ドクターブレードの高さを約100μmに調節し、80の温度で0.12m/minの速度にてキャストイングされるように調節した後、キャストイングした。これにより、厚さ約10μmのバッファ層フィルムを得ることができた。

【0048】

また、前記電解質層フィルムは、ドクターブレードの高さを約 $250\mu\text{m}$ に調節し、 80 の温度で 0.12m/min の速度にてキャストイングされるように調節した後、キャストイングした。これにより、厚さ $20\sim 22\mu\text{m}$ の電解質フィルムを得ることができた。

このようにテープキャストイング装置を用いると、燃料極支持体、燃料極反応層、バッファ層及び電解質層を図9の如く厚さ $10\sim 100\mu\text{m}$ の薄膜フィルムの形で製作することができる。

【0049】

一方、前記燃料極支持体フィルム、燃料極反応層フィルム、バッファ層フィルム及び電解質層フィルムの製造が完了すると、燃料極支持体フィルムを $40\sim 60$ 枚積層して約 $1\sim 1.5\text{mm}$ の厚さに調節し、前記燃料極支持体フィルム上に燃料極反応層フィルム及びバッファ層フィルムをそれぞれ1枚ずつ順次積層する。

そして、前記燃料極支持体層、燃料極反応層及びバッファ層から積層されたグリーンシートの上に4枚のLSGM電解質膜を積層して燃料極支持体型電解質組立体を完成し、このグリーン組立体を 70 の温度及び 60MPa の圧力で約20分間ラミネートした後、直径 2.5cm の原型モールドで成形して燃料極支持体型電解質一体型フィルムを製作する。

【0050】

こうして製作された燃料極支持体型電解質一体型フィルムを反応性の制御されるアルミナプレート上にのせた後、適切なサイズのファーンネスに移動させ、常温から $1,000$ まで昇温させて1次焼工程を行うが、昇温段階では、 150 で2時間、 300 で2時間、 600 で2時間、 900 で2時間、 $1,000$ で3時間維持する。このように1次焼工程を行った後は、2次焼成工程として、常温から $1,400$ に昇温させて3時間維持すると、同時焼結による燃料極支持体型電解質焼結組立体が製造される。この際、それぞれの焼結温度まで昇温速度は必要に応じて $0.5/\text{min}$ または $1.0/\text{min}$ のうちのいずれかを維持することができる。

【0051】

前述したような方法により燃料極支持体型電解質焼結組立体の製造が完了すると、前記燃料極支持体型電解質焼結組立体の上に空気極を積層させる。

この際、空気極は、まずスラリーで造成されるが、LSGM粉末、LSCF、テルピネオール及びエチルセルロースを空気極スラリー全体を基準に $35:35:28.2:1.8\text{wt}\%$ の割合でそれぞれビーカーに入れた後、攪拌機によって24時間常温で混合し、さらに三本ロールミル(E X A K T、Germany)を用いて3~4回混合して高粘度の空気極スラリーを製造する。

【0052】

このように空気極スラリーが準備されると、前記燃料極支持体型電解質焼結支持体をスクリーン印刷装置(HSP-2C、HANSUNG SYSTEM、Korea)に固定した後、上述した工程により製造された高粘度の空気極スラリーを一定規格のスクリーン印刷機上に $40\sim 50\mu\text{m}$ の厚さで塗布し、空気極スラリーの塗布された単位セルを $1,100$ の温度で3時間焼結させてSOF Cを製造する。この際、空気極焼結時の昇温速度は $5.0/\text{min}$ に維持した。

【0053】

このように製造されたSOF Cは、図10に示すように、テープキャストイング工程によって製造された4つのフィルム層(すなわち、燃料極支持体、燃料極反応層、バッファ層、電解質層)が非常に均一によく接着され、各層の厚さも均一に維持されることが分かる。また、電解質層と空気極層との接触も非常に良好に維持されることが分かる。

また、上述した工程により製造された本発明のSOF Cに対する電流-電圧特性を考察すると、図11に示すように、開路電圧は約 0.83V であって運転温度による差が殆どないことが分かり、運転温度の上昇に伴って出力性能が増加することが分かる。つまり、

10

20

30

40

50

700 での最高出力は約 0.65 W/cm^2 であり、750 と 800 の運転温度で 2.0 A/cm^2 の電流密度で発電する場合にはそれぞれ 1.0 W/cm^2 、 1.2 W/cm^2 の出力特性を示していることが分かる。

【0054】

このような結果から、イオン伝導性に優れた LSGM を固体電解質に適用し、これをテープカスティング工程によって単位セルに製造する場合、非常に優れた出力特性を示す SOFC の製造が可能であることが分かる。

また、本発明の SOFC に対して運転温度別に開路電圧状態でインピーダンスを測定すると、図 12 に示すように、運転温度が増加するほど、固体電解質のオーム抵抗と電極の分極抵抗が減少することが分かる。特に、800 の運転条件を基準とすると、オーム抵抗は $0.08 \Omega \cdot \text{cm}$ 、分極抵抗は $0.07 \Omega \cdot \text{cm}$ と非常に低いことが分かる。しかし、運転温度を 750、800 に増加させる場合、オーム抵抗はそれぞれ $0.12 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $0.79 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、分極抵抗はそれぞれ $0.11 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $0.19 \Omega \cdot \text{cm}$ であって比例してそれぞれ増加することが分かる。このようなオーム抵抗及び分極抵抗は従来の固体電解質に比べて非常に優れた結果である。このような結果から分かるように、本発明の SOFC は開路電圧が低い状態でも非常に優れた出力特性を示すことが分かる。

【0055】

このように、本発明の実施形態に係る単相ペロブスカイト系固体電解質の製造方法は、酸化ランタン、炭酸ストロンチウム、酸化ガリウム及び酸化マグネシウムを混合した後、この混合物を第 1 温度で 1 次か焼及び粉碎し、第 1 温度よりも高い第 2 温度まで昇温させて 2 次か焼及び粉碎するので、不純物のピークが殆どない単相のキュービック LSGM 粉末の製造が可能であるうえ、高いイオン伝導度特性を得ることができる。

また、本発明は、燃料極支持体、燃料極反応層、バッファ層及び電解質層をフィルム状に形成した後、これを積層して SOFC を製造するため、燃料極支持体、燃料極反応層、バッファ層及び電解質層の積層の際に別途の焼結工程が不要であるので、焼結工程にかかる製造コストを減らすことができ、単相に構成されて抵抗が低い LSGM 粉末を用いるため、優れたイオン伝導度及び出力特性を得ることができる。

【0056】

以上で説明したように、本発明の詳細な説明では本発明の好適な実施形態について説明したが、これは、本発明の最も好適な実施形態を例示的に説明したもので、本発明を限定するものではない。また、本発明の属する技術分野における通常の知識を有する者であれば誰でも、本発明の技術思想の範疇から外れない範囲内において様々な変形及び模倣が可能であるのはもちろんである。よって、本発明の権利範囲は、説明された実施形態に局限されて定められてはならず、後述する請求の範囲だけでなく、それと均等なものによって定められるべきである。

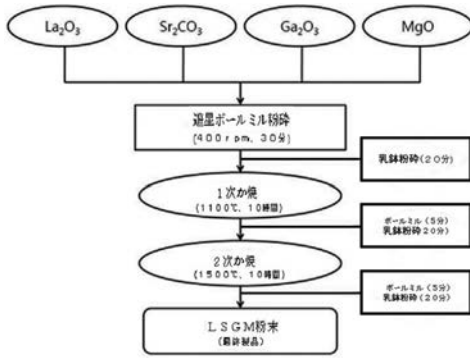
【産業上の利用可能性】

【0057】

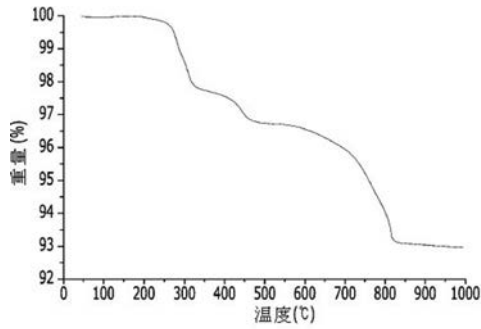
上述したように、本発明は、酸化ランタン、炭酸ストロンチウム、酸化ガリウム及び酸化マグネシウムを混合した後、この混合物を第 1 温度で 1 次か焼成及び粉碎し、第 1 温度よりも高い第 2 温度まで昇温させて 2 次か焼及び粉碎するので、不純物のピークが殆どない単相のキュービック LSGM 粉末の製造が可能であるうえ、高いイオン伝導度特性を得ることができる。

また、本発明は、燃料極支持体、燃料極反応層、バッファ層及び電解質層をフィルム状に形成した後、これを積層して SOFC を製造するため、燃料極支持体、燃料極反応層、バッファ層及び電解質層の積層の際に別途の焼結工程が不要であるので、焼結工程にかかる製造コストを減らすことができ、単相に構成されて抵抗が低い LSGM 粉末を用いるため、優れたイオン伝導度及び出力特性を得ることができる。

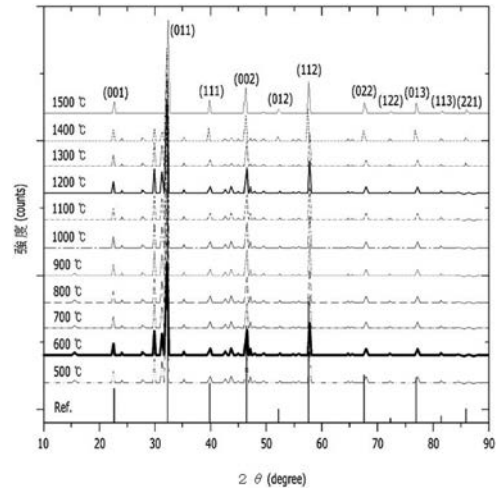
【図 1】



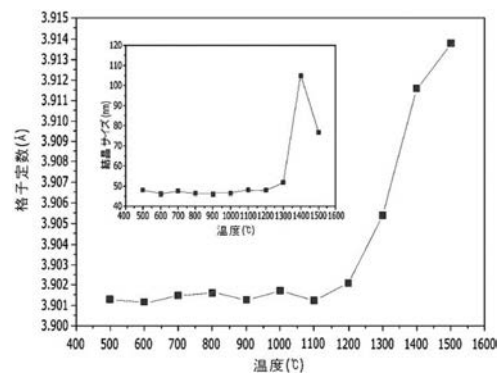
【図 2】



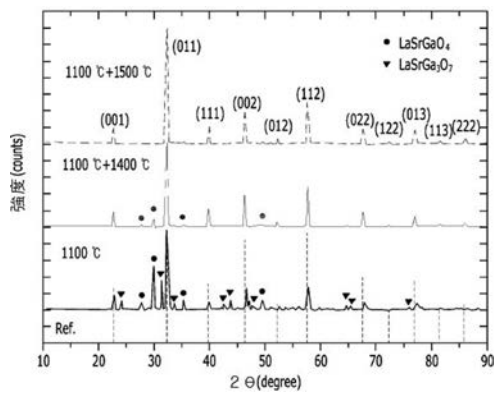
【図 3】



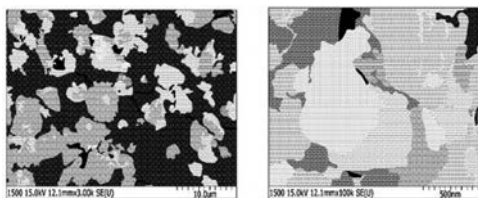
【図 4】



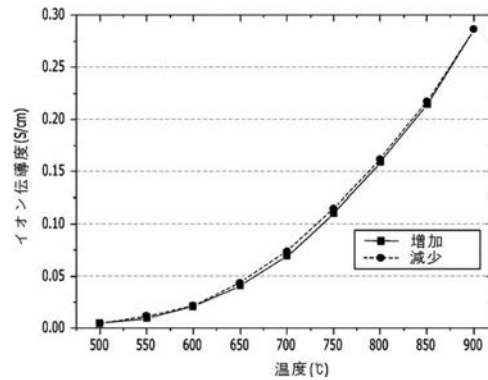
【図 5】



【図 6】



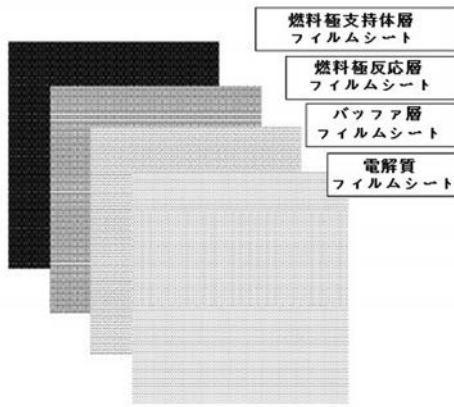
【図 7】



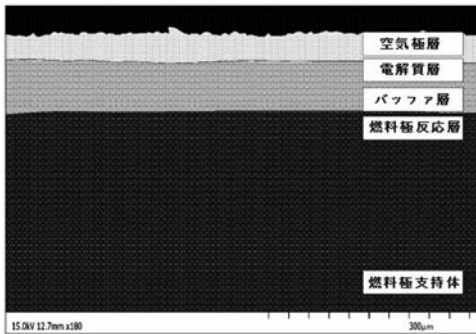
【図 8】



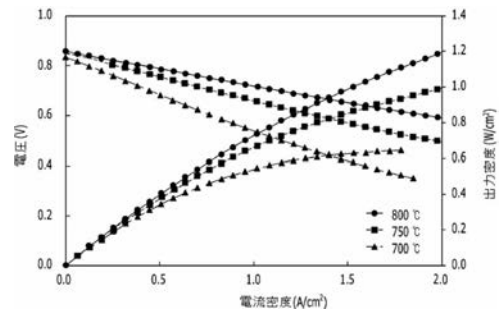
【図 9】



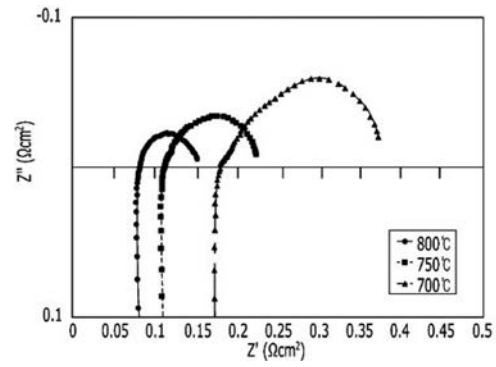
【図 10】



【図 11】



【図 12】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/006076

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01M 8/12(2006.01)i, H01M 8/02(2006.01)i, C01G 45/00(2006.01)i, C01F 17/00(2006.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 8/12; H01M 8/02; H01M 4/88; H01M 4/86; C01G 45/00; C01F 17/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIP0 internal) & Keywords: La2O3, SrCO3, Ga2O3, MgO, calcine, sintering, pulverization, powder, solid electrolyte, fuel cell		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-010411 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 17 January 2008 See claims 1, 8, paragraphs [0002], [0003], [0017], example 1.	1-11,17
A		12-16
Y	KR 10-2004-0066118 A (SEIMI CHEMICAL CO., LTD.) 23 July 2004 See pages 3, 4, example 1.	1-11,17
Y	JP 2010-073594 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 02 April 2010 See paragraph [0007].	9,10-11,17
Y	JP 2014-060028 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 03 April 2014 See abstract, claims 1, 2, paragraphs [0013]-[0016], [0019], figures 2, 4.	10-11,17
A	JP 2012-230888 A (TOTO LTD.) 22 November 2012 See abstract, paragraph [0008].	1-17
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 SEPTEMBER 2015 (22.09.2015)		Date of mailing of the international search report 22 SEPTEMBER 2015 (22.09.2015)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/006076

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2008-010411 A	17/01/2008	NONE	
KR 10-2004-0066118 A	23/07/2004	CA 2467120 A1	22/05/2003
		CN 1586020 A	23/02/2005
		CN 1586020 C	15/11/2006
		EP 1450425 A1	25/08/2004
		JP 04-393027 B2	06/01/2010
		JP 2003-151579 A	23/05/2003
		US 2005-0031518 A1	10/02/2005
		US 7368095 B2	06/05/2008
		WO 03-043111 A1	22/05/2003
JP 2010-073594 A	02/04/2010	NONE	
JP 2014-060028 A	03/04/2014	NONE	
JP 2012-230888 A	22/11/2012	CN103493268 A	01/01/2014
		EP 2698852 A1	19/02/2014
		EP 2698852 A4	17/09/2014
		US 2014-0087288 A1	27/03/2014
		WO 2012-141177 A1	18/10/2012

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2015/006076
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 8/12(2006.01)i, H01M 8/02(2006.01)i, C01G 45/00(2006.01)i, C01F 17/00(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 8/12; H01M 8/02; H01M 4/88; H01M 4/86; C01G 45/00; C01F 17/00 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eCOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 산화탄탄, 탄산스트론튬, 산화갈륨, 산화마그네슘, 하소, 소성, 분쇄, 분말, 교체전해질, 연료전지		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2008-010411 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 2008.01.17 청구항 1, 8, 단락 [0002], [0003], [0017], 실시예 1 참조.	1-11, 17
A		12-16
Y	KR 10-2004-0066118 A (세이미 케미칼 가부시끼가이샤) 2004.07.23 페이지 3, 4, 실시예 1 참조.	1-11, 17
Y	JP 2010-073594 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 2010.04.02 단락 [0007] 참조.	9, 10-11, 17
Y	JP 2014-060028 A (TOYOTA MOTOR CORP) 2014.04.03 요약, 청구항 1, 2, 단락 [0013]-[0016], [0019], 도면 2, 4 참조.	10-11, 17
A	JP 2012-230888 A (TOTO LTD) 2012.11.22 요약, 단락 [0008] 참조.	1-17
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “B” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2015년 09월 22일 (22.09.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 09월 22일 (22.09.2015)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 홍성탄 전화번호 +82-42-481-5405

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/006076

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2008-010411 A	2008/01/17	없음	
KR 10-2004-0066118 A	2004/07/23	CA 2467120 A1	2003/05/22
		CN 1586020 A	2005/02/23
		CN 1586020 C	2006/11/15
		EP 1450425 A1	2004/08/25
		JP 04-393027 B2	2010/01/06
		JP 2003-151579 A	2003/05/23
		US 2005-0031518 A1	2005/02/10
		US 7368095 B2	2008/05/06
		WO 03-043111 A1	2003/05/22
JP 2010-073594 A	2010/04/02	없음	
JP 2014-060028 A	2014/04/03	없음	
JP 2012-230888 A	2012/11/22	CN103493268 A	2014/01/01
		EP 2698852 A1	2014/02/19
		EP 2698852 A4	2014/09/17
		US 2014-0087288 A1	2014/03/27
		WO 2012-141177 A1	2012/10/18

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 4 B 35/50 (2006.01)	H 0 1 B 13/00	Z
C 0 1 G 15/00 (2006.01)	C 0 4 B 35/50	
	C 0 1 G 15/00	D

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ

(72) 発明者 キム, キョン ジュン
大韓民国 5 0 6 - 8 4 2 クァンジュ、クァンサン - グ、スドゥン - ロ 1 2 3 ボン - ギル、7 0、アルムマウルヒュモンシア 1 ダンジ アパート、1 0 6 - 8 0 1

(72) 発明者 チェ, スン ウ
大韓民国 5 0 1 - 8 2 0 クァンジュ、ドン - グ、ムドゥン - ロ、4 1 7 - 9、1 - 5 0 4

(72) 発明者 キム, ミン ヨン
大韓民国 5 0 0 - 8 5 5 クァンジュ、ブク - グ、ピエンナレ - ロ、2 3 - 4

(72) 発明者 キム, ユ シン
大韓民国 5 0 2 - 7 7 6 クァンジュ、ソ - グ、ブンガムチュンガン - ロ、6 8、クムホタウン
ブンガム 1 チャ アパート、1 0 2 - 6 0 2

F ターム(参考) 5H018 AA06 AS02 AS03 BB12 EE05 EE12 HH05
5H126 AA02 AA06 BB06 GG05 GG12 HH01 HH04 HH06 HH08 JJ05
JJ08