



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110856455 B

(45) 授权公告日 2023. 08. 29

(21) 申请号 201780092471.1  
 (22) 申请日 2017.06.30  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 110856455 A  
 (43) 申请公布日 2020.02.28  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2019.12.24  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/JP2017/024170 2017.06.30  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02019/003422 JA 2019.01.03  
 (73) 专利权人 第一稀元素化学工业株式会社  
 地址 日本大阪府  
 (72) 发明人 玉崎史载  
 (74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322  
 专利代理师 龙淳

(51) Int. Cl.  
 H01M 8/1253 (2016.01)  
 C04B 35/48 (2006.01)  
 (56) 对比文件  
 CN 103477483 A, 2013.12.25  
 KR 20150104745 A, 2015.09.16  
 KR 20080010737 A, 2008.01.31  
 US 5413880 A, 1995.05.09  
 US 5296421 A, 1994.03.22  
 JP 2011079723 A, 2011.04.21  
 CN 104685684 A, 2015.06.03  
 CN 106558720 A, 2017.04.05  
 Y. Mizutani等. "Characterization of the Sc203-ZrO2 System and It's Application as the Electrolyte in Planar SOFC". 《ECS Proceedings》. 1995, 第1卷第301-309页.

审查员 王翠莲

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

氧化钪稳定化氧化锆粉末、烧结体、制造方法和燃料电池

(57) 摘要

本发明提供结晶结构的稳定性高、并且具有低的晶界电阻值的、高离子导电性的固体氧化物型燃料电池用氧化钪稳定化氧化锆粉末和固体氧化物型燃料电池用氧化钪稳定化氧化锆烧结体以及它们的制造方法。该固体氧化物型燃料电池用氧化钪稳定化氧化锆粉末含有通式(1)  $(ZrO_2)_{1-x-a}(Sc_2O_3)_x(Al_2O_3)_a$  所示的化合物。在式(1)中,  $0.09 \leq x \leq 0.11$ , 并且,  $0.002 \leq a < 0.01$ 。结晶结构为菱方晶相。氧化钪稳定化氧化锆粉末的烧结体的结晶结构为立方晶相。氧化钪稳定化氧化锆粉末的烧结体的550℃的晶界电阻值为12  $\Omega \cdot cm$ 以下。

1. 一种氧化钪稳定化氧化锆粉末,其特征在于:  
其为含有 $ZrO_2$ 、 $Sc_2O_3$ 和 $Al_2O_3$ 的固体氧化物型燃料电池用氧化钪稳定化氧化锆粉末,  
 $ZrO_2$ 与 $Sc_2O_3$ 固溶,  
所述氧化钪稳定化氧化锆粉末中的 $ZrO_2$ 、 $Sc_2O_3$ 与 $Al_2O_3$ 的摩尔比为 $1-x-a:x:a$ ,其中,  
 $0.097 \leq x \leq 0.103$ ,并且, $0.002 \leq a < 0.01$ ,  
所述氧化钪稳定化氧化锆粉末的结晶结构为菱方晶相,  
所述氧化钪稳定化氧化锆粉末的烧结体的结晶结构仅为立方晶相,  
利用冷等静压法以 $1.0t/cm^2$ 的压力对所述氧化钪稳定化氧化锆粉末加压2分钟后,利用  
电炉在大气中以 $1450^\circ C$ 进行2小时热处理得到的烧结体的 $550^\circ C$ 的晶界电阻值为 $12 \Omega \cdot cm$   
以下。
2. 如权利要求1所述的氧化钪稳定化氧化锆粉末,其特征在于:  
所述烧结体的 $500^\circ C$ 的晶界电阻值为 $60 \Omega \cdot cm$ 以下。
3. 如权利要求1或2所述的氧化钪稳定化氧化锆粉末,其特征在于:所述烧结体的 $450^\circ C$   
的晶界电阻值为 $200 \Omega \cdot cm$ 以下。
4. 如权利要求1或2所述的氧化钪稳定化氧化锆粉末,其特征在于:所述烧结体的 $400^\circ C$   
的晶界电阻值为 $1000 \Omega \cdot cm$ 以下。
5. 如权利要求1或2所述的氧化钪稳定化氧化锆粉末,其特征在于:所述烧结体在 $600^\circ C$   
的温度气氛下经过1000小时的热处理后,结晶结构没有发生变化。
6. 一种氧化钪稳定化氧化锆烧结体,其特征在于:  
其为固体氧化物型燃料电池用氧化钪稳定化氧化锆烧结体,  
含有下述通式(1)所示的化合物:  
 $(ZrO_2)_{1-x-a}(Sc_2O_3)_x(Al_2O_3)_a$  (1),  
在所述式(1)中, $0.097 \leq x \leq 0.103$ ,并且, $0.002 \leq a < 0.01$ ,  
结晶结构仅为立方晶相,  
 $550^\circ C$ 的晶界电阻值为 $12 \Omega \cdot cm$ 以下,  
所述氧化钪稳定化氧化锆烧结体是利用冷等静压法在压力为 $0.3 \sim 2.5t/cm^2$ 、烧结温度  
为 $1200 \sim 1600^\circ C$ 、烧结时间为 $1 \sim 24$ 小时的条件下对权利要求1~5中任一项所述的氧化钪  
稳定化氧化锆粉末进行烧制得到的烧结体。
7. 如权利要求6所述的氧化钪稳定化氧化锆烧结体,其特征在于:  
 $500^\circ C$ 的晶界电阻值为 $60 \Omega \cdot cm$ 以下。
8. 如权利要求6或7所述的氧化钪稳定化氧化锆烧结体,其特征在于:  
 $450^\circ C$ 的晶界电阻值为 $200 \Omega \cdot cm$ 以下。
9. 如权利要求6或7所述的氧化钪稳定化氧化锆烧结体,其特征在于:  
 $400^\circ C$ 的晶界电阻值为 $1000 \Omega \cdot cm$ 以下。
10. 如权利要求6或7所述的氧化钪稳定化氧化锆烧结体,其特征在于:  
在 $600^\circ C$ 的温度气氛下经过1000小时的热处理后,结晶结构没有发生变化。
11. 一种氧化钪稳定化氧化锆粉末的制造方法,其用于制造权利要求1~5中任一项所  
述的氧化钪稳定化氧化锆粉末,该制造方法的特征在于,包括:  
将含有锆盐的原料和含有钪盐的原料混合后进行中和而得到钪-锆复合氢氧化物的

第一工序；

对所得到的所述氢氧化物进行烧制而得到氧化物的第二工序；和  
向所得到的所述氧化物中添加氧化铝的第三工序。

12. 一种氧化钪稳定化氧化锆烧结体的制造方法，其用于制造权利要求6~10中任一项所述的氧化钪稳定化氧化锆烧结体，该制造方法的特征在于，包括：

将含有锆盐的原料和含有钪盐的原料混合后进行中和而得到钪-锆复合氢氧化物的第一工序；

对所得到的所述氢氧化物进行烧制而得到氧化物的第二工序；

向所得到的氧化物中添加氧化铝的第三工序；和

将所述第三工序中得到的添加有氧化铝的氧化物烧结的第四工序。

13. 一种固体氧化物型燃料电池，其特征在于：

包含权利要求6~10中任一项所述的氧化钪稳定化氧化锆烧结体作为构成要素。

## 氧化钪稳定化氧化锆粉末、烧结体、制造方法和燃料电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及固体氧化物型燃料电池用氧化钪稳定化氧化锆粉末及其制造方法、固体氧化物型燃料电池用氧化钪稳定化氧化锆烧结体及其制造方法以及固体氧化物型燃料电池。

### 背景技术

[0002] 已知被称为SOFC的固体氧化物型燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell)与其他形式的燃料电池相比,发电效率高。因此,SOFC在能够构建能够有效利用能量的新的发电系统的方面受到了关注,近年来,其开发正在积极进行中。

[0003] SOFC构成为具有在固体电解质的一个面具有燃料极且在固体电解质的相反侧的面具有空气极的单元电池结构。作为用于形成固体电解质的电解质材料,众所周知的是氧化钇稳定化氧化锆( $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ ,以下,简记为“8YSZ”)。另外,使用了作为氧化锆稳定剂的氧化钪的氧化钪稳定化氧化锆( $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}$ ,以下,简记为“10ScSZ”)也作为固体电解质用的电解质材料被已知。关于10ScSZ,虽然其3点弯曲强度和破坏韧性等机械特性与8YSZ同等,但具有10ScSZ的导电率比8YSZ的导电率高约3倍的特征。

[0004] 已知10ScSZ的结晶状态在高温区域为立方晶相,但在550℃附近时,会发生从立方晶相向菱方晶相的相转移。发生该相转移时,具有10ScSZ的导电率急剧下降的缺点。即,10ScSZ可以认为是导电率的温度依赖大的材料。另外,由于这样的相转移,引起体积变化,作为结果,也具有10ScSZ的烧结体容易产生微细的裂痕的缺点。

[0005] 作为提高10ScSZ的性能的方法,例如已知有添加第三成分而使10ScSZ固溶化的技术(例如,参照专利文献1、2等)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开平5-69720号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2000-340240号公报

### 发明内容

[0010] 发明要解决的技术问题

[0011] 然而,在现有的氧化钪稳定化氧化锆材料中,还没有详细分析过第三成分与氧化钪稳定化氧化锆的结晶结构的相关性,因此随着结晶结构的变化,导致导电率的下降。因此,在对氧化钪稳定化氧化锆材料赋予高离子导电性的方面,仍然存在技术问题。

[0012] 本发明是鉴于上述技术问题而完成的发明,其目的在于:提供结晶结构的稳定性高、并且具有低的晶界电阻值的、高离子导电性的固体氧化物型燃料电池用氧化钪稳定化氧化锆粉末和固体氧化物型燃料电池用氧化钪稳定化氧化锆烧结体以及它们的制造方法以及固体氧化物型燃料电池。

[0013] 用于解决技术问题的技术方案

[0014] 为了实现上述目的,本发明人反复精心研究,结果发现在氧化钪稳定化氧化锆中,选择氧化铝作为第三成分,将该氧化铝的含量设为特定范围内,由此能够实现上述目的,直至完成了本发明。

[0015] 即,本发明例如包含以下的项所记载的主题。

[0016] 项1.一种氧化钪稳定化氧化锆粉末,其为固体氧化物型燃料电池用氧化钪稳定化氧化锆粉末,

[0017] 含有下述通式(1)所示的化合物:

[0018]  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-a}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_a$  (1),

[0019] 在上述式(1)中, $0.09 \leq x \leq 0.11$ ,并且, $0.002 \leq a < 0.01$ ,

[0020] 结晶结构为菱方晶相,

[0021] 上述氧化钪稳定化氧化锆粉末的烧结体的结晶结构为立方晶相,

[0022] 上述氧化钪稳定化氧化锆粉末的烧结体的550℃的晶界电阻值为 $12 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

[0023] 项2.如上述项1所述的氧化钪稳定化氧化锆粉末,其中,上述烧结体的500℃的晶界电阻值为 $60 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

[0024] 项3.如上述项1所述的氧化钪稳定化氧化锆粉末,其中,上述烧结体的450℃的晶界电阻值为 $200 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

[0025] 项4.如上述项1所述的氧化钪稳定化氧化锆粉末,其中,上述烧结体的400℃的晶界电阻值为 $1000 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

[0026] 项5.如上述项1~4中任一项所述的氧化钪稳定化氧化锆粉末,其中,上述烧结体在600℃的温度气氛下经过1000小时的热处理后,结晶结构没有发生变化。

[0027] 项6.一种氧化钪稳定化氧化锆烧结体,其为固体氧化物型燃料电池用氧化钪稳定化氧化锆烧结体,

[0028] 含有下述通式(1)所示的化合物:

[0029]  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-a}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_a$  (1),

[0030] 在上述式(1)中, $0.09 \leq x \leq 0.11$ ,并且, $0.002 \leq a < 0.01$ ,

[0031] 结晶结构为立方晶相,

[0032] 550℃的晶界电阻值为 $12 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

[0033] 项7.如上述项6所述的氧化钪稳定化氧化锆烧结体,其中,500℃的晶界电阻值为 $60 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

[0034] 项8.如上述项6所述的氧化钪稳定化氧化锆烧结体,其中,450℃的晶界电阻值为 $200 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

[0035] 项9.如上述项6所述的氧化钪稳定化氧化锆烧结体,其中,400℃的晶界电阻值为 $1000 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

[0036] 项10.如上述项6~9中任一项所述的氧化钪稳定化氧化锆烧结体,其中,在600℃的温度气氛下经过1000小时的热处理后,结晶结构没有发生变化。

[0037] 项11.一种氧化钪稳定化氧化锆粉末的制造方法,其用于制造上述项1~5中任一项所述的氧化钪稳定化氧化锆粉末,该制造方法包括:

[0038] 将含有锆盐的原料和含有钪盐的原料混合后进行中和而得到钪-锆复合氢氧化物的第一工序;

[0039] 对所得到的上述氢氧化物进行烧制而得到氧化物的第二工序;和

[0040] 向上述氧化物中添加氧化铝的第三工序。

[0041] 项12.一种氧化铈稳定化氧化锆烧结体的制造方法,其用于制造权利要求6~10中任一项所述的氧化铈稳定化氧化锆烧结体,该制造方法包括:

[0042] 将含有锆盐的原料和含有铈盐的原料混合后进行中和而得到铈-锆复合氢氧化物的第一工序;

[0043] 对所得到的上述氢氧化物进行烧制而得到氧化物的第二工序;

[0044] 向所得到的氧化物中添加氧化铝的第三工序;和

[0045] 将上述第三工序中得到的添加有氧化铝的氧化物烧结的第四工序。

[0046] 项13.一种固体氧化物型燃料电池,其包含上述项6~10中任一项所述的氧化铈稳定化氧化锆烧结体作为构成要素。

[0047] 发明效果

[0048] 本发明所涉及的固体氧化物型燃料电池用氧化铈稳定化氧化锆粉末的结晶结构的稳定性高,并且该粉末的烧结体具有低的晶界电阻值,因此具有高的离子导电性。因此,上述氧化铈稳定化氧化锆粉末作为固体氧化物型燃料电池用的材料使用时,能够对固体氧化物型燃料电池赋予高的发电效率。

[0049] 本发明所涉及的固体氧化物型燃料电池用氧化铈稳定化氧化锆烧结体的结晶结构的稳定性高,并且具有低的晶界电阻值,因此具有高的离子导电性。因此,使用上述氧化铈稳定化氧化锆烧结体制作固体氧化物型燃料电池时,能够对该固体氧化物型燃料电池赋予高的发电效率。

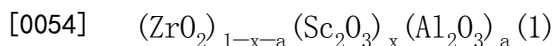
[0050] 本发明所涉及的氧化铈稳定化氧化锆粉末的制造方法适合作为制造上述氧化铈稳定化氧化锆粉末的方法。

[0051] 本发明所涉及的氧化铈稳定化氧化锆烧结体的制造方法适合作为制造上述氧化铈稳定化氧化锆烧结体的方法。

## 具体实施方式

[0052] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明。其中,在本说明书中,“含有”和“包含”这种表述,包括“含有”、“包含”、“实质上由……构成”和“只由……构成”这样的概念。

[0053] 本实施方式的氧化铈稳定化氧化锆粉末用于固体氧化物型燃料电池,含有下述通式(1)所示的化合物。



[0055] 其中,在上述式(1)中, $0.09 \leq x \leq 0.11$ ,并且, $0.002 \leq a < 0.01$ 。

[0056] 以下,有时将上述式(1)所示的化合物简记为“化合物A”。

[0057] 在上述式(1)中,x的值为 $0.09 \leq x \leq 0.11$ 的范围。x的值为该范围时,由化合物A形成的结晶结构变得稳定。更优选的x的值为 $0.095 \leq x \leq 0.105$ ,特别优选为 $0.097 \leq x \leq 0.103$ 。

[0058] 在上述式(1)中,a的值为 $0.002 \leq a < 0.01$ 。a的值为该范围时,由化合物A形成的结晶结构变得稳定,并且含有化合物A的氧化铈稳定化氧化锆粉末的烧结体的晶界电阻值变低,容易形成具有高的离子导电性的烧结体。a的值低于0.002时,氧化铈稳定化氧化锆粉末

的烧结体难以维持如后所述的立方晶相,引起晶界电阻值的上升。另外,a的值为0.01以上时,引起氧化钪稳定化氧化锆粉末的烧结体的晶界电阻值的上升。更优选的a的值为 $0.003 \leq a \leq 0.009$ ,此时,含有化合物A的氧化钪稳定化氧化锆粉末的烧结体的晶界电阻值变得特别低,具有更高的离子导电性。特别优选的a的值为 $0.004 \leq a \leq 0.008$ 。

[0059] 在化合物A中,氧化锆( $ZrO_2$ )中固溶有氧化钪( $Sc_2O_3$ )的氧化钪稳定化氧化锆(以下,简记为“ScSZ”)作为主要成分形成。并且, $Al_2O_3$ 能够以良好的分散状态存在于ScSZ中。由此,化合物A的结晶结构容易稳定,并且能够具有优异的离子导电性。

[0060] 含有上述化合物A的氧化钪稳定化氧化锆粉末的结晶结构为菱方晶相。

[0061] 另外,本实施方式的氧化钪稳定化氧化锆粉末的烧结体的结晶结构为立方晶相。

[0062] 特别而言,本实施方式的氧化钪稳定化氧化锆粉末的烧结体的结晶结构优选只由立方晶相形成。通过氧化钪稳定化氧化锆粉末的烧结体的结晶结构只由立方晶相形成,烧结体的电阻值变低,具有高的离子导电性。

[0063] 氧化钪稳定化氧化锆粉末和该烧结体的结晶结构可以根据利用X射线衍射法(XRD)分析的X射线衍射峰进行判断。具体而言,在进行氧化钪稳定化氧化锆粉末的X射线衍射测定而得到的X射线衍射峰中, $2\theta = 28^\circ \sim 32^\circ$ 、 $49^\circ \sim 52^\circ$ 附近所观测的X射线衍射峰分裂成2个且 $59^\circ \sim 62^\circ$ 附近所观测的X射线衍射峰分裂成4个时,为菱方晶相,不分裂时,可以判定为立方晶相。另外,菱方晶相也可以称为三方晶相。

[0064] 优选本实施方式的氧化钪稳定化氧化锆粉末的烧结体在 $600^\circ\text{C}$ 的温度气氛下经过1000小时的热处理后,结晶结构没有发生变化。由此,在氧化钪稳定化氧化锆粉末的烧结体中,其晶界电阻值变低,容易具有更高的离子导电性,并且由于结晶结构不容易依赖于温度,固体氧化物型燃料电池的耐久性也提高。

[0065] 在本实施方式的氧化钪稳定化氧化锆粉末中,其烧结体的 $550^\circ\text{C}$ 的晶界电阻值为 $12 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。通过晶界电阻值为该范围,氧化钪稳定化氧化锆粉末的烧结体具有高的离子导电性。烧结体的 $550^\circ\text{C}$ 的晶界电阻值优选为 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下,进一步优选为 $9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下,特别优选为 $6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

[0066] 从氧化钪稳定化氧化锆粉末的烧结体具有更高的离子导电性的观点考虑,氧化钪稳定化氧化锆粉末的烧结体的 $500^\circ\text{C}$ 的晶界电阻值优选为 $60 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。烧结体的 $500^\circ\text{C}$ 的晶界电阻值优选为 $50 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下,进一步优选为 $45 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下,特别优选为 $40 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

[0067] 另外,从氧化钪稳定化氧化锆粉末的烧结体具有更高的离子导电性的观点考虑,氧化钪稳定化氧化锆粉末的烧结体的 $450^\circ\text{C}$ 的晶界电阻值优选为 $200 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。烧结体的 $450^\circ\text{C}$ 的晶界电阻值优选为 $150 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下,进一步优选为 $130 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下,特别优选为 $120 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

[0068] 另外,从氧化钪稳定化氧化锆粉末的烧结体具有更高的离子导电性的观点考虑,氧化钪稳定化氧化锆粉末的烧结体的 $400^\circ\text{C}$ 的晶界电阻值优选为 $1000 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。烧结体的 $400^\circ\text{C}$ 的晶界电阻值优选为 $800 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下,进一步优选为 $700 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下,特别优选为 $600 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

[0069] 其中,氧化钪稳定化氧化锆粉末的烧结体的晶界电阻值在任意温度下都至少超过 $0 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0070] 若对本实施方式的氧化钪稳定化氧化锆粉末进行烧结,则形成氧化钪稳定化氧化

锆烧结体。该烧结体如上所述，结晶结构为立方晶相，550℃的晶界电阻值为 $12\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。例如，氧化铈稳定化氧化锆烧结体可以通过对氧化铈稳定化氧化锆粉末在1200~1600℃的范围内进行烧结而得到。优选对氧化铈稳定化氧化锆粉末在1300~1500℃的范围内进行烧结。

[0071] 本实施方式的氧化铈稳定化氧化锆粉末和其烧结体(本实施方式的氧化铈稳定化氧化锆烧结体)由于均容易维持结晶结构，结晶结构的稳定性高，并且上述烧结体具有低的晶界电阻值，因此具有优异的离子导电性。因此，上述氧化铈稳定化氧化锆粉末或上述氧化铈稳定化氧化锆烧结体作为固体氧化物型燃料电池用的材料使用时，能够对固体氧化物型燃料电池赋予高的发电效率。

[0072] 只要是不损害本发明的效果的程度，本实施方式的氧化铈稳定化氧化锆粉末可以含有其他的添加剂。例如，氧化铈稳定化氧化锆粉末中可以含有化合物A以外的化合物，或者也可以含有烧结助剂等添加剂。

[0073] 上述化合物A可以利用共沉淀法、溶胶-凝胶法等各种方法进行制造。特别优选利用共沉淀法制造上述化合物A。此时，容易提高 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 成分(氧化铝成分)在化合物A中的分散性。作为其结果，含有化合物A的氧化铈稳定化氧化锆粉末和氧化铈稳定化氧化锆烧结体的结晶结构稳定。另外，氧化铈稳定化氧化锆烧结体的晶界电阻值变低，具有高的离子导电性，因此能够对固体氧化物型燃料电池赋予高的发电效率。

[0074] 利用共沉淀法制造化合物A时，作为一个例子，可以利用包括下述的第一工序、第二工序和第三工序的工序进行制造。

[0075] • 将含有锆盐的原料和含有铈盐的原料混合后进行中和而得到铈-锆复合氢氧化物的第一工序；

[0076] • 对所得到的上述氢氧化物进行烧制而得到氧化物的第二工序；

[0077] • 向所得到的上述氧化物中添加氧化铝的第三工序。

[0078] 在第一工序中，将含有锆盐的原料和含有铈盐的原料混合，调制混合物，利用碱中和该混合物，从而得到铈-锆复合氢氧化物。作为此处所使用的碱，没有特别限定，例如可以使用氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵等。碱可以使用1种，或者将2种以上组合使用。

[0079] 作为锆盐，只要是能够供给锆离子的化合物，就没有特别限定，例如可以列举硝酸氧锆、氯化锆等锆无机酸盐；四丁氧基锆等锆有机酸盐等。含有锆盐的原料可以含有1种或2种以上的上述锆盐。

[0080] 锆盐可以溶解在溶剂中形成锆盐溶液而使用。作为该溶剂，只要能够溶解锆盐，就没有特别限定，例如可以列举水等水系溶剂；甲醇、乙醇等有机溶剂等。溶剂可以使用1种，或者将2种以上组合使用。

[0081] 关于锆盐和溶剂的组合，以下列举具体例。使用水等水系溶剂作为溶剂时，锆盐可以使用硝酸氧锆、氯化锆等锆无机酸盐。另外，使用甲醇、乙醇等有机溶剂作为溶剂时，锆盐可以使用四丁氧基锆等锆有机酸盐。在本实施方式中，根据工业规模上的生产率等观点，优选作为溶剂的水系溶剂(特别是水)、作为锆盐的氯化锆的组合。

[0082] 含有锆盐的原料也可以只由锆盐溶液构成。

[0083] 作为铈盐，只要是能够供给铈离子的化合物，就没有特别限定，例如可以列举硝酸铈、氯化铈、草酸铈等铈无机酸盐；丁氧基铈等铈有机酸盐等。含有铈盐的原料可以含有1种

或2种以上的上述锆盐。

[0084] 钪盐可以溶解在溶剂中形成钪盐溶液而使用。作为该溶剂,只要能够溶解钪,就没有特别限定,例如可以列举水等水系溶剂;甲醇、乙醇等有机溶剂等。溶剂可以使用1种,或者将2种以上组合使用。

[0085] 关于钪盐和溶剂的组合,以下列举具体例。使用水等水系溶剂作为溶剂时,钪盐可以使用硝酸钪、氯化钪、草酸钪等钪无机酸盐。另外,使用甲醇、乙醇等有机溶剂作为溶剂时,钪盐可以使用丁氧基钪等钪有机酸盐。在本实施方式中,根据工业规模上的生产率等观点,优选作为溶剂的水系溶剂(特别是水)、作为锆盐的氯化钪的组合。

[0086] 含有钪盐的原料也可以只由钪盐溶液构成。

[0087] 含有锆盐的原料与含有钪盐的原料的混合比例可以在锆盐与钪盐以氧化物换算( $ZrO_2:Sc_2O_3$ )计成为 $1-x-a:x$ (其中, $0.09 \leq x \leq 0.11$ ,并且, $0.002 \leq a < 0.01$ )的摩尔比的范围内适当调整。

[0088] 在第二工序中,通过对如上所述得到的钪-锆复合氢氧化物进行烧制,得到氧化物。关于烧制条件,例如可以将烧制温度设为 $600 \sim 1200^\circ\text{C}$ ,更优选设为 $700 \sim 1100^\circ\text{C}$ 。另外,烧制时间可以设为 $2 \sim 10$ 小时,更优选设为 $3 \sim 9$ 小时。该烧制例如可以在大气压下进行。

[0089] 在第三工序中,向所得到的上述氧化物中添加氧化铝。可以在添加氧化铝之前预先进行上述氧化物的粉碎。只要以满足式(1)的方式添加氧化铝,氧化铝的添加比例就没有特别限定。

[0090] 添加氧化铝后,例如可以利用球磨机等的工序的粉碎机进行粉碎处理。通过进行该粉碎,氧化铝容易分散存在于所得到的化合物A的烧结体中。粉碎后,对所得到的粉末进行干燥处理。由此,能够得到化合物A。关于干燥处理,例如,可以将干燥温度设为 $100 \sim 250^\circ\text{C}$ ,更优选设为 $110 \sim 240^\circ\text{C}$ 。干燥时间可以设为 $12 \sim 120$ 小时,更优选设为 $24 \sim 96$ 小时。该干燥处理例如可以在大气压下进行。

[0091] 如上所述,利用包括第一工序、第二工序和第三工序的共沉淀法制造的化合物A中,氧化锆( $ZrO_2$ )中固溶有氧化钪( $Sc_2O_3$ )的氧化钪稳定化氧化锆(ScSZ)为主要成分。并且, $Al_2O_3$ 容易以良好的分散状态存在于ScSZ中。

[0092] 本实施方式的氧化钪稳定化氧化锆粉末的制造方法没有特别限定,如上所述,从 $Al_2O_3$ 容易以良好的分散状态存在于ScSZ中的观点考虑,优选包括利用上述共沉淀法制造化合物A的工序。即,氧化钪稳定化氧化锆粉末的制造方法优选包括上述的第一工序、第二工序、第三工序。由此,能够制造含有化合物A的氧化钪稳定化氧化锆粉末。

[0093] 另外,在制造氧化钪稳定化氧化锆粉末时,还可以包括添加化合物A以外的其他添加剂等材料的工序。作为其他的添加剂,例如可以例示烧结助剂等。

[0094] 本实施方式的氧化钪稳定化氧化锆烧结体的制造方法没有特别限定,如上所述,从 $Al_2O_3$ 容易以良好的分散状态存在于ScSZ中的观点考虑,优选包括利用上述共沉淀法制造化合物A的工序。

[0095] 更具体而言,氧化钪稳定化氧化锆烧结体的制造方法包括上述的第一工序、第二工序、第三工序,还优选包括将第三工序所得到的添加有氧化铝的氧化物烧结的第四工序。

[0096] 第四工序中的烧结例如可以采用冷等静压法(CIP)、热等静压法(HIP)等烧结方法。例如为CIP时,可以将压力设为 $0.3 \sim 2.5\text{t}/\text{cm}^2$ ,更优选设为 $0.5 \sim 2.0\text{t}/\text{cm}^2$ 。另外,烧结温

度可以设为1200~1600℃,更优选设为1300~1500℃。烧结时间可以设为1~24小时,更优选设为2~20小时。上述烧结例如可以在大气气氛下进行。

[0097] 本实施方式的氧化钪稳定化氧化锆粉末适合作为固体氧化物型燃料电池用的材料。具体而言,对氧化钪稳定化氧化锆粉末进行烧结,形成烧结体(氧化钪稳定化氧化锆烧结体),将该烧结体成型为规定形状,从而能够制造固体电解质。该固体电解质可以用作SOFC的固体电解质板。成型固体电解质的方法例如可以采用利用静水压机进行加压成型的方法,或者采用刮刀法、压延辊法。成型条件等没有特别限定,可以在与现有技术相同的条件下进行。

[0098] 通过在上述固体电解质板的一个面形成燃料极并在相反侧的面形成空气极,可以得到具有在固体电解质的一个面具有燃料极且在相反侧面具有空气极的单元电池结构的固体氧化物型燃料电池。

[0099] 在固体电解质板的一个面形成燃料极时,准备含有用于形成燃料极的陶瓷粉末的浆料,利用所谓的浆料涂布法将该浆料涂布于固体电解质板的一个面,之后,以规定温度进行烧制。由此,在固体电解质板的一个面形成薄膜状的燃料极。作为用于形成燃料极的陶瓷粉末,例如可以例示由镍60重量%—氧化锆40重量%构成的Ni—氧化锆金属陶瓷材料等,此外,还可以使用目前作为燃料极使用的陶瓷粉末。燃料极的厚度例如可以为50μm,但并不限定于该厚度。

[0100] 另一方面,在固体电解质板上形成空气极时,也与燃料极的形成同样,使用含有用于形成空气极的陶瓷粉末的浆料,利用浆料涂布法涂布于固体电解质板的一个面,之后,以规定温度进行烧制。由此,在与固体电解质板的燃料极的形成面相反侧的面形成薄膜状的空气极。作为用于形成空气极的陶瓷粉末,例如可以例示锰酸镧(La(Sr)MnO<sub>3</sub>)等,此外,还可以使用目前作为空气极使用的陶瓷粉末。空气极的厚度例如可以为50μm,但并不限定于该厚度。

[0101] 如上所述构成的固体氧化物型燃料电池具有由本实施方式的氧化钪稳定化氧化锆粉末形成的固体电解质板,因此具有优异的发电效率。因此,使用这样的固体氧化物型燃料电池时,能够构建能量效率优异的发电系统。

[0102] 实施例

[0103] 以下,利用实施例对本发明进行更具体地说明,但本发明并不限定于这些实施例的方式。

[0104] 其中,在实施例和比较例所得到的材料中,相对于氧化锆含有1.3~2.5重量%的作为不可避免的杂质的氧化钪。

[0105] (实施例1)

[0106] 将氯化锆水溶液和氯化钪水溶液混合,使得氧化锆成分的重量与氧化钪成分的重量的比率成为88.9:11.1,调整水量,使得氧化锆和氧化钪的总重量成为1wt%,得到分散液。通过向该分散液中以氧化锆成分和氧化钪成分的总重量的6倍量添加作为碱的NaOH(氢氧化钠),进行中和处理。由此,得到钪—锆复合氢氧化物。利用固液分离回收所得到的氢氧化物,利用电炉在大气中以800℃对所得到的固体成分烧制5小时。接着,向所得到的氧化物中添加氧化铝,使得目标物的组成成为(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.895</sub>(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.1</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.005</sub>,利用球磨机进行粉碎、分散后,在120℃进行干燥处理,从而得到粉末。

[0107] 利用X射线衍射装置测定所得到的粉末的XRD图案,作为结果,样品的XRD图案为菱方晶相。

[0108] 接着,利用CIP以 $1.0\text{t}/\text{cm}^2$ 的压力对上述粉末加压2分钟后,利用电炉在大气中以 $1450^\circ\text{C}$ 进行2小时热处理,从而得到烧结体。

[0109] 利用X射线衍射装置测定所得到的烧结体的XRD图案,作为结果,样品的XRD图案为立方晶相。

[0110] 另外,利用交流阻抗法测定烧结体的晶界电阻值,作为结果, $400^\circ\text{C}$ 时为 $619.0\ \Omega \cdot \text{cm}$ , $450^\circ\text{C}$ 时为 $109.1\ \Omega \cdot \text{cm}$ , $500^\circ\text{C}$ 时为 $35.7\ \Omega \cdot \text{cm}$ , $550^\circ\text{C}$ 时为 $5.6\ \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0111] (实施例2)

[0112] 改变各原料的配合量,使得粉末所含的化合物的组成成为 $(\text{ZrO}_2)_{0.896}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.004}$ ,除此以外,利用与实施例1相同的方法调制粉末和烧结体。

[0113] 利用X射线衍射装置测定所得到的粉末的XRD图案,作为结果,样品的XRD图案为菱方晶相。

[0114] 利用X射线衍射装置测定所得到的烧结体的XRD图案,作为结果,样品的XRD图案为立方晶相。

[0115] 另外,利用交流阻抗法测定烧结体的晶界电阻值,作为结果, $400^\circ\text{C}$ 时为 $548.7\ \Omega \cdot \text{cm}$ , $450^\circ\text{C}$ 时为 $127.9\ \Omega \cdot \text{cm}$ , $500^\circ\text{C}$ 时为 $36.2\ \Omega \cdot \text{cm}$ , $550^\circ\text{C}$ 时为 $8.3\ \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0116] (实施例3)

[0117] 改变各原料的配合量,使得粉末所含的化合物的组成成为 $(\text{ZrO}_2)_{0.897}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.003}$ ,除此以外,利用与实施例1相同的方法调制粉末和烧结体。

[0118] 利用X射线衍射装置测定所得到的粉末的XRD图案,作为结果,样品的XRD图案为菱方晶相。

[0119] 利用X射线衍射装置测定所得到的烧结体的XRD图案,作为结果,样品的XRD图案为立方晶相。

[0120] 另外,利用交流阻抗法测定烧结体的晶界电阻值,作为结果, $400^\circ\text{C}$ 时为 $592.0\ \Omega \cdot \text{cm}$ , $450^\circ\text{C}$ 时为 $142.2\ \Omega \cdot \text{cm}$ , $500^\circ\text{C}$ 时为 $42.1\ \Omega \cdot \text{cm}$ , $550^\circ\text{C}$ 时为 $9.5\ \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0121] 进而,对上述实施例3所得到的烧结体在大气压下、以 $600^\circ\text{C}$ 进行1000小时热处理后,利用X射线衍射装置测定XRD图案,作为结果,烧结体的XRD图案为立方晶单相。

[0122] (比较例1)

[0123] 改变各原料的配合量,使得粉末所含的化合物的组成成为 $(\text{ZrO}_2)_{0.899}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.001}$ ,除此以外,利用与实施例1相同的方法调制粉末和烧结体。

[0124] 利用X射线衍射装置测定所得到的粉末的XRD图案,作为结果,样品的XRD图案为菱方晶相。

[0125] 利用X射线衍射装置测定所得到的烧结体的XRD图案,作为结果,样品的XRD图案为菱方晶相。

[0126] (比较例2)

[0127] 改变各原料的配合量,使得粉末所含的化合物的组成成为 $(\text{ZrO}_2)_{0.89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.01}$ ,除此以外,利用与实施例1相同的方法调制粉末和烧结体。

[0128] 利用X射线衍射装置测定所得到的粉末的XRD图案,作为结果,样品的XRD图案为菱

方晶相。

[0129] 利用X射线衍射装置测定所得到的烧结体的XRD图案,作为结果,样品的XRD图案为立方晶相。

[0130] 另外,利用交流阻抗法测定烧结体的晶界电阻值,作为结果,400℃时为1036.4  $\Omega \cdot \text{cm}$ ,450℃时为217.7  $\Omega \cdot \text{cm}$ ,500℃时为60.8  $\Omega \cdot \text{cm}$ ,550℃时为13.7  $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0131] (比较例3)

[0132] 改变各原料的配合量,使得粉末所含的化合物的组成成为  $(\text{ZrO}_2)_{0.84}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.06}$ ,除此以外,利用与实施例1相同的方法调制粉末和烧结体。

[0133] 利用交流阻抗法测定烧结体的晶界电阻值,作为结果,400℃时为1345.7  $\Omega \cdot \text{cm}$ ,450℃时为295.9  $\Omega \cdot \text{cm}$ ,500℃时为81.9  $\Omega \cdot \text{cm}$ ,550℃时为19.6  $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0134] (比较例4)

[0135] 改变各原料的配合量,使得粉末所含的化合物的组成成为  $(\text{ZrO}_2)_{0.82}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.08}$ ,除此以外,利用与实施例1相同的方法调制粉末和烧结体。

[0136] 利用交流阻抗法测定烧结体的晶界电阻值,作为结果,400℃时为2069.0  $\Omega \cdot \text{cm}$ ,450℃时为467.5  $\Omega \cdot \text{cm}$ ,500℃时为132.2  $\Omega \cdot \text{cm}$ ,550℃时为31.9  $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0137] (X射线衍射法)

[0138] 结晶结构根据X射线衍射(XRD)测定的谱图进行判定。X射线衍射测定使用Rigaku公司制造的“MiniFlexII”,利用CuK $\alpha$ 1射线,在 $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$ 的范围内,在室温下进行测定。具体而言,在利用X射线衍射测定对各实施例所得到的粉末或烧结体进行观测而得到的X射线衍射峰中, $2\theta=28^\circ\sim 32^\circ$ 、 $49^\circ\sim 52^\circ$ 附近所观测的X射线衍射峰分裂成2个且 $59^\circ\sim 62^\circ$ 附近所观测的X射线衍射峰分裂成4个时,判断为菱方晶相;不分裂时,判断为立方晶相。

[0139] (利用交流阻抗法的导电率测定)

[0140] 导电率的测定使用阻抗计(HP4194A)。将阻抗计的频率范围设为100Hz~10MHz,进行测定,在300℃~800℃的温度范围内,通过多阻抗分析,绘制导电率与温度的关系(阿伦尼乌斯曲线图),从而测定导电率,算出晶界电阻值。

[0141] 根据实施例与比较例的对比可知,含有  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-a}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_a$  ( $0.09\leq x\leq 0.11$ ,并且, $0.002\leq a<0.01$ )所示的化合物的氧化钪稳定化氧化锆粉末的烧结体具有低的晶界电阻值。因此,氧化钪稳定化氧化锆粉末的烧结体是适于高离子导电性的固体氧化物型燃料电池的材料。

[0142] 产业上的可利用性

[0143] 本发明的固体氧化物型燃料电池用氧化钪稳定化氧化锆粉末具有比现有技术低的晶界电阻值,能够形成具有高的离子导电性的烧结体,因此能够对固体氧化物型燃料电池赋予优异的发电效率。因此,固体氧化物型燃料电池用氧化钪稳定化氧化锆粉末作为构成固体氧化物型燃料电池的固体电解质用的电解质材料是有用的。