



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I808237 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：108128473

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 08 月 12 日

(51)Int. Cl. : H01M4/86 (2006.01)

H01M8/02 (2016.01)

C04B35/50 (2006.01)

(30)優先權：2019/03/19 日本

2019-051329

(71)申請人：日商堺化學工業股份有限公司 (日本) SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.
(JP)

日本

(72)發明人：平田宜寬 HIRATA, NORIMUNE (JP) ; 橋本和人 HASHIMOTO, KAZUTO (JP) ;
米田稔 YONEDA, MINORU (JP)

(74)代理人：丁國隆

(56)參考文獻：

TW 200944491A1

審查人員：傅俊中

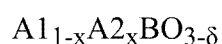
申請專利範圍項數：10 項 圖式數：9 共 40 頁

(54)名稱

固體氧化物形燃料電池空氣極用之粉體及其製造方法

(57)摘要

一種固體氧化物形燃料電池空氣極用之粉體，係以下述通式：

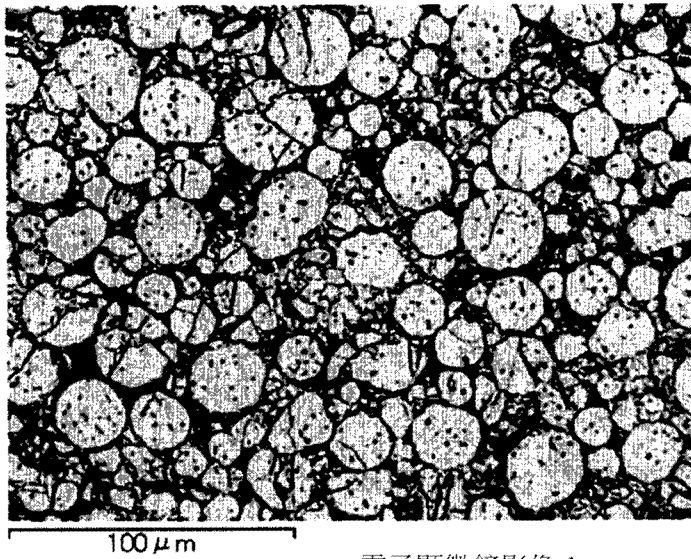
(其中，元素 A1 係從包含 La 及 Sm 的群組所選出的至少一種，元素 A2 係從包含 Ca、Sr 及 Ba 的群組所選出的至少一種，元素 B 係從包含 Mn、Fe、Co 及 Ni 的群組所選出的至少一種， $0 < x < 1$ ， δ 為缺氧量。)

所表示的具有鈣鈦礦型單相的結晶構造的金屬複合氧化物的粉體，

在倍率 500 倍下觀察將前述粉體加壓成形所得到的成型體的剖面，藉由能量分散型 X 線分析法測定前述元素 B 的特性 X 線的強度時，具有前述特性 X 線的最大強度的 50% 以上的強度，且具有觀察視野的 0.04% 以上的面積比例的區域的個數為 5 以下。

指定代表圖：

實施例 1



電子顯微鏡影像 1

【圖 4】



I808237

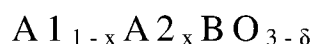
【發明摘要】

【中文發明名稱】

固體氧化物形燃料電池空氣極用之粉體及其製造方法

【中文】

一種固體氧化物形燃料電池空氣極用之粉體，係以下述通式：



(其中，元素 A1 係從包含 La 及 Sm 的群組所選出的至少一種，元素 A2 係從包含 Ca、Sr 及 Ba 的群組所選出的至少一種，元素 B 係從包含 Mn、Fe、Co 及 Ni 的群組所選出的至少一種， $0 < x < 1$ ， δ 為缺氧量。)

所表示的具有鈣鈦礦型單相的結晶構造的金屬複合氧化物的粉體，

在倍率 500 倍下觀察將前述粉體加壓成形所得到的成型體的剖面，藉由能量分散型 X 線分析法測定前述元素 B 的特性 X 線的強度時，具有前述特性 X 線的最大強度的 50% 以上的強度，且具有觀察視野的 0.04% 以上的面積比例的區域的個數為 5 以下。

【指定代表圖】圖 4。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

固體氧化物形燃料電池空氣極用之粉體及其製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於固體氧化物形燃料電池空氣極用之粉體及其製造方法。

【先前技術】

【0002】近年來，作為乾淨的能源來源，燃料電池受到關注。其中，使用具有離子傳導性的固體氧化物作為電解質的固體氧化物形燃料電池(SOFC)係發電效率優異。SOFC 係作動溫度高達 $700^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 左右，也能夠利用排熱。另外，SOFC 能夠利用烴及一氧化碳氣體等各式各樣的燃料，因此期待從家庭用到大規模發電的廣泛活用。

【0003】SOFC 通常具備複數個胞(cell)，該胞具有多孔性的空氣極(陰極)及燃料極(陽極)、和介於它們之間的電解質層。若將空氣供給於空氣極，便產生該空氣中所含的氧的還原反應，生成氧離子。氧離子通過電解質層而到達燃料極，與供給於燃料極的氫進行反應，生成水。此時，在燃料極生成電子，在空氣極消耗電子。

【0004】就 SOFC 商用化而言，希望提高胞的性能，減少所使用的胞的數量以降低成本(cost-down)。為了提高胞的性能，例如，對於空氣極，要求高導電度及高開氣孔率。專利文獻 1～4，針對用作空氣極材料、具有以 ABO_3 所表示的鈣鈦礦型的結晶構造的金屬複合氧化物，進行了各式各樣的檢討。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

專利文獻 1：日本特開 2009-035447 號公報

專利文獻 2：日本特開 2015-201440 號公報

專利文獻 3：日本特開 2016-139523 號公報

專利文獻 4：日本專利第 5140787 號公報

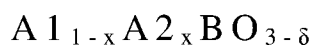
【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0006】即使使用專利文獻 1～4 中所記載的金屬複合氧化物，也很難得到兼顧高導電度和高開氣孔率的空氣極。

[用以解決課題之手段]

【0007】有鑑於上述事情，本發明的一態樣係關於一種固體氧化物形燃料電池空氣極用之粉體，其係以下述通式：

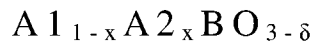


(其中，元素 A1 係從包含 La 及 Sm 的群組所選出的至少一種，元素 A2 係從包含 Ca、Sr 及 Ba 的群組所選出的至少一種，元素 B 係從包含 Mn、Fe、Co 及 Ni 的群組所選出的至少一種， $0 < x < 1$ ， δ 為缺氧量。)

所表示的具有鈣鈦礦型單相的結晶構造的金屬複合氧化物的粉體，

在倍率 500 倍下觀察將前述粉體加壓成形所得到的成型體的剖面，藉由能量分散型 X 線分析法測定前述元素 B 的特性 X 線的強度時，具有前述特性 X 線的最大強度的 50% 以上的強度，且具有觀察視野的 0.04% 以上的面積比例的區域的個數為 5 以下。

【0008】本發明的另一態樣係關於一種固體氧化物形燃料電池空氣極用之粉體的製造方法，其係製造以下述通式：



(其中，元素 A1 係從包含 La 及 Sm 的群組所選出的至少一種，元素 A2 係從包含 Ca、Sr 及 Ba 的群組所選出的至少一種，元素 B 係從包含 Mn、Fe、Co 及 Ni 的群組所選出的至少一種， $0 < x < 1$ ， δ 為缺氧量。)

所表示的具有鈣鈦礦型單相的結晶構造之固體氧化物形燃料電池空氣極用之粉體的方法，

具備：

將分別包含前述元素 A1、前述元素 A2 及前述元素 B 的粉體狀的複數種金屬化合物、和分散媒加以混合，調製前述金屬化合物的平均粒徑為 $0.5\mu m$ 以上、 $2\mu m$ 以下的漿體的漿體調製步驟；

將造粒劑添加於前述漿體的添加步驟；

在前述添加步驟之後，除去前述漿體中的前述分散媒，得到乾燥粉體的乾燥步驟；和

將前述乾燥粉體進行燒成的燒成步驟，

供給於前述乾燥步驟的前述漿體中的複數種前述金屬化合物的合計濃度為 10 質量%以上、小於 25 質量%。

[發明的效果]

【0009】若根據本發明的話，便可得到兼顧高導電度和高開氣孔率的空氣極。

將本發明的新穎的特徵記述於添附的申請專利範圍，但本發明，關於構成及內容兩者，皆可與本案的其他目的及特徵一起藉

由對照圖式的以下的詳細說明而更加清楚地理解。

【圖式簡單說明】

【0010】

圖 1A 係成型體的剖面的二值化處理後的映射(mapping)影像的一例。

圖 1B 係圖 1A 中的經標記的區域的放大圖。

圖 2 係顯示本發明的一實施形態的製造方法的一例的流程圖。

圖 3 係在實施例 1 所製作的燒成粉體的 X 線繞射圖。

圖 4 係在實施例 1 所製作的成型體的剖面的 SEM 影像。

圖 5 係在比較例 3 所製作的成型體的剖面的 SEM 影像。

圖 6 係在實施例 1 所製作的成型體的剖面的映射影像。

圖 7 係在比較例 3 所製作的成型體的剖面的映射影像。

圖 8 係在實施例 1 所製作的成型體的剖面的二值化處理後的映射影像。

圖 9 係在比較例 3 所製作的成型體的剖面的二值化處理後的映射影像。

【實施方式】

[用以實施發明的形態]

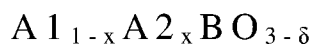
【0011】 以 ABO_3 所表示的鈣鈦礦型的結晶構造的 B 部位，係能具有複數價數的過渡金屬佔有。因此，具有鈣鈦礦型的結晶構造的金屬複合氧化物的導電率容易受進入 B 部位的金屬元素影響。

【0012】 然而，就結晶構造的解析而言，通常使用 X 線繞射法。即使是在藉由 X 線繞射法，評價為僅以具有鈣鈦礦型的結

晶構造的相(以下，有稱為鈣鈦礦相的情況。)所構成的金屬複合氧化物的情況下，也有若使用電子顯微鏡細微地分析，便能夠確認金屬複合氧化物中包含過渡金屬，具有鈣鈦礦相以外的結晶構造的區域(以下，有稱為非鈣鈦礦區域的情況)的情況。例如，在使用包含錳(Mn)作為過渡金屬元素的原料的情況下，金屬複合氧化物中，可與鈣鈦礦相一起地，存在包含由氧化錳所造成的尖晶石型的結晶的區域。這是因為在將複數個原料(金屬化合物)混合並進行燒成而製作金屬複合氧化物的步驟中，包含過渡金屬的原料的一部分無助於鈣鈦礦相的生成，而生成非鈣鈦礦區域。瞭解到金屬複合氧化物的導電率的降低係肇因於：這樣的包含可進入 B 部位的過渡金屬(元素 B)的非鈣鈦礦區域，係在金屬複合氧化物粉體中佔據某種程度的區域而局部地分布。

【0013】本實施形態的固體氧化物形燃料電池空氣極用之粉體(以下，有稱為空氣極用粉體的情況。)，係非鈣鈦礦區域被均勻地分散成如下程度：即使藉由使用電子顯微鏡的分析，也無法確認出局部的分布。

【0014】即，本實施形態的空氣極用粉體，係以下述通式：



(其中，元素 A1 係從包含 La 及 Sm 的群組所選出的至少一種，元素 A2 係從包含 Ca、Sr 及 Ba 的群組所選出的至少一種，元素 B 係從包含 Mn、Fe、Co 及 Ni 的群組所選出的至少一種， $0 < x < 1$ ， δ 為缺氧量。)

所表示的具有鈣鈦礦型單相的結晶構造的金屬複合氧化物的粉體，在倍率 500 倍下觀察將粉體加壓成形所得到的成型體的剖面，藉由能量分散型 X 線分析法測定元素 B 的特性 X 線的強

度時，具有特性 X 線的最大強度的 50% 以上的強度，且具有觀察視野的 0.04% 以上的面積比例的區域的個數為 5 以下。

【0015】空氣極用粉體具有鈣鈦礦型單相的結晶構造，意指在 X 線繞射圖中，觀測不到源自鈣鈦礦的結晶相的波峰以外的波峰。觀測不到波峰係指，典型而言，源自鈣鈦礦的結晶相的波峰以外的波峰的強度為 X 線繞射的檢測極限以下。

【0016】包含元素 B 的非鈣鈦礦區域的分布，能夠藉由對將空氣極用粉體加壓成形所得到的成型體的剖面，進行使用電子顯微鏡的元素分析來確認。具體而言，如下所述。

【0017】秤量空氣極用粉體 2g 及聚乙烯醇水溶液(濃度：10 質量%)0.4g，在研鉢中進行混合。然後，以箱型乾燥機，在 110℃ 下靜置 1 小時以使水分蒸發，通過孔眼開度 150 μ m 的篩子而得到造粒粉體。將所得到的造粒粉體 0.5g 填充於 10mm $\times$ 5mm 的矩形模具，在成型壓力 100MPa 下進行加壓成型 60 秒鐘，得到成型體。此時，成型體的密度，理想的是 3.5g/cm³ 以上、4.5g/cm³ 以下。若成型體的密度在此範圍內，便能夠在使用掃描型電子顯微鏡的觀察視野內包含充分數量的空氣極用粉體，同時抑制過度的壓縮，維持粉體的形狀。

【0018】以剖面研磨機(例如，日本電子(股)製，SM-09010)，在電壓 5.0kV 下，將所得到的成型體進行 Ar 離子蝕刻加工 20 小時，使試料的剖面露出。使用掃描型電子顯微鏡(SEM)，在倍率 500 倍下觀察露出的剖面，決定觀察視野(180 μ m $\times$ 240 μ m 的區域)。在此觀察視野中，使用能量分散型 X 線檢測器(例如，Oxford 公司製，INCA X-sight)，在以下所示的條件下，取得基於元素 B 的特性 X 線 K α 的強度強調了明暗的

映射影像。

【0019】加速電壓：15kV

處理時間：4

空檔時間(dead time)：30～40%

解析度：128×96 像素

掃描次數：10 次

【0020】在取得的映射影像中，區分具有最大強度的 50% 以上的強度的像素 Pa、和具有小於 50% 的強度的像素 Pb，取得經二值化的映射影像。在經二值化的映射影像中，決定出像素 Pa 擁有共同的邊且有 5 個以上相連的區域 R。觀察視野的 0.04% 的面積比例相當於 128×96 像素的映射影像中的 5 個像素。在觀察視野內，在上述區域 R 超過 5 個的情況下，定義為元素 B 局部地分布。

【0021】藉由無助於鈣鈦礦相的生成的元素 B 沒有局部地分布而微分散，導電率提高。由此，每單位胞的發電性能提高。另外，在高溫下的鈣鈦礦相的穩定性提高。因此，能夠期待燃料電池胞的耐久性提高。

【0022】圖 1A 係以上述方式所得到的二值化處理後的映射影像的一例。圖 1B 係在圖 1A 中，經標記的區域的放大圖。在圖 1B 中，存在 2 個具有最大強度的 50% 以上的強度且具有觀察視野的 0.04% 以上的面積比例的區域 R：有 8 個像素相連的區域 R1、及有 7 個像素相連的區域 R2。

【0023】元素 A1 係從包含 La(釷)、Sm(釷)的群組所選出的至少一種。元素 A2 係從包含 Ca(鈣)、Sr(銻)、Ba(鋇)的群組所選出的至少一種。元素 B 係從包含 Mn(錳)、Fe(鐵)、Co(鈷)、

Ni(鎳)的群組所選出的至少一種。滿足 $0 < x < 1$ ， δ 為缺氧量。

【0024】元素 A1 較佳為包含 La。La 在元素 A1 中所佔的比例可以是 90 原子%以上。元素 A2 較佳為包含 Sr。元素 A2 可以包含 Sr 及 Ca。Sr 在元素 A2 中所佔的比例，或者是在包含 Sr 及 Ca 的情況下它們的合計比例可以是 90 原子%以上。Ca 對 Sr 的原子比：Ca/Sr 可以是 0.2 以上、4.0 以下，也可以是 0.6 以上、1.5 以下。x 沒有特別的限定，例如，可以是 $0.2 \leq x \leq 0.6$ ，也可以是 $0.3 \leq x \leq 0.5$ 。元素 B 較佳為包含 Mn。Mn 在元素 B 中所佔的比例可以是 90 原子%以上。

【0025】具體而言，作為金屬複合氧化物，可舉出：鐳鋁鈷肥粒鐵(LSCF, $\text{La}_{1-x1}\text{Sr}_{x1}\text{Co}_{1-y1}\text{Fe}_{y1}\text{O}_{3-\delta}$, $0 < x1 < 1$, $0 < y1 < 1$)、鐳鋁水錳礦(LSM, $\text{La}_{1-x2}\text{Sr}_{x2}\text{MnO}_{3-\delta}$, $0 < x2 < 1$)、鐳鋁輝鈷礦(LSC, $\text{La}_{1-x3}\text{Sr}_{x3}\text{CoO}_{3-\delta}$, $0 < x3 < 1$)、鈐鋁輝鈷礦(SSC, $\text{Sm}_{1-x4}\text{Sr}_{x4}\text{CoO}_{3-\delta}$, $0 < x4 < 1$)、鐳鋁鈣水錳礦(LSCM, $\text{La}_{1-x5-y2}\text{Sr}_{x5}\text{Ca}_{y2}\text{MnO}_{3-\delta}$, $0 < x5 < 1$, $0 < y2 < 1$)等。特別是，從導電性及熱膨脹率的觀點來看，較佳為元素 A1 為 La、元素 A2 為 Sr(及 Ca)、元素 B 為 Mn 的 LSM 及 LSCM。

【0026】空氣極用粉體的比表面積沒有特別的限定，空氣極用粉體的基於 BET 法的比表面積(BET 比表面積)較佳為 $0.05\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 以下。在空氣極用粉體的比表面積小於 $0.05\text{m}^2/\text{g}$ 的情況下，在為了形成空氣極而予以熱處理之際，燒結變得很難進行，有作為電極的強度不足的情況。空氣極用粉體的 BET 比表面積更佳為 $0.07\text{m}^2/\text{g}$ 以上，再更佳為 $0.09\text{m}^2/\text{g}$ 以上。此外，在空氣極用粉體的比表面積超過 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 的情況下，在為了形成空氣極而予以熱處理之際，有燒結過度進行的情況。

因此，所得到的空氣極的開氣孔率容易變低，有空氣的擴散性變得不充分的情況。空氣極用粉體的 BET 比表面積更佳為 $0.25\text{m}^2/\text{g}$ 以下，再更佳為 $0.20\text{m}^2/\text{g}$ 以下。BET 比表面積係根據 JIS Z 8830：2013，藉由 BET 流動法進行測定。

【0027】空氣極用粉體的平均粒徑(以下，稱為燒成物 D50)沒有特別的限定，較佳為 $10\mu\text{m}$ 以上、 $35\mu\text{m}$ 以下。在燒成物 D50 小於 $10\mu\text{m}$ 的情況下，在為了形成空氣極而予以熱處理之際，有燒結過度進行的情況。因此，所得到的空氣極的開氣孔率容易變低，有空氣的擴散性變得不充分的情況。燒成物 D50 更佳為 $13\mu\text{m}$ 以上，再更佳為 $16\mu\text{m}$ 以上。此外，在燒成物 D50 超過 $35\mu\text{m}$ 的情況下，燒結變得很難進行，有作為電極的強度不足的情況。燒成物 D50 更佳為 $31\mu\text{m}$ 以下，再更佳為 $27\mu\text{m}$ 以下。

【0028】平均粒徑，係在藉由雷射繞射法所測定的體積基準的粒度分布中，累積體積達到 50% 時的粒徑(以下相同)。即，在藉由基於雷射繞射法的粒度分布測定所得到的體積基準的累計粒子量曲線中，累計量佔 50% 時的粒徑為平均粒徑。

【0029】空氣極用粉體的 D10 及 D90 粒徑沒有特別的限定。D10 係在以上述的方式操作所得到的累計粒子量曲線中，累計量佔 10% 時的粒徑。D90 係在以上述的方式操作所得到的累計粒子量曲線中，累計量佔 90% 時的粒徑。D90 除以 D10 的值(D90/D10)越接近 1，粒度分布越尖銳(sharp)。

【0030】D90/D10 沒有特別的限定，較佳為 5 以下。在 D90/D10 超過 5 的情況下，在為了形成空氣極而予以熱處理之際，燒結變得很難均勻地進行，有產生破裂(crack)的情況。因此，良率容易降低。D90/D10 更佳為 4 以下，再更佳為 3.5 以下。

【0031】

(空氣極用粉體的製造方法)

空氣極用粉體係例如藉由以下的步驟來製造：將分別包含元素 A1、元素 A2 及元素 B 的粉體狀的複數種金屬化合物、和分散媒均勻地混合的步驟(漿體的調製步驟)；添加造粒劑的步驟(添加步驟)；除去分散媒，得到複數種金屬化合物的分散狀態均勻且粒度整齊的乾燥粉體的步驟(乾燥步驟)；和藉由燒成來使複數種金屬化合物進行反應，得到具有鈣鈦礦的結晶構造的燒成粉體的步驟(燒成步驟)。但是，供給於乾燥步驟的漿體(後述的第 2 漿體的濃度)中的複數種金屬化合物的合計濃度係 10 質量%以上、小於 25 質量%。

圖 2 係顯示本實施形態的製造方法的一例的流程圖。

【0032】以下，按步驟說明本實施形態的製造方法。

(1)漿體的調製步驟

漿體，係藉由將分別包含元素 A1、元素 A2 及元素 B 的粉體狀的複數種金屬化合物、和分散媒加以混合來調製。

【0033】作為包含元素 A1 的金屬化合物(第 1 化合物)，例如，可舉出：碳酸鐳($\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$)、氫氧化鐳($\text{La}(\text{OH})_3$)、氧化鐳(La_2O_3)、碳酸鈔($\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3$)、氫氧化鈔($\text{Sm}(\text{OH})_3$)、氧化鈔(Sm_2O_3)等。

【0034】作為包含元素 A2 的金屬化合物(第 2 化合物)，例如，可舉出：碳酸鋇(SrCO_3)、氫氧化鋇($\text{Sr}(\text{OH})_2$)、碳酸鈣(CaCO_3)、氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、碳酸鋇(BaCO_3)、氫氧化鋇($\text{Ba}(\text{OH})_2$)等。

【0035】作為包含元素 B 的金屬化合物(第 3 化合物)，例

如，可舉出：氧化錳(MnO_2 、 Mn_3O_4 等)、碳酸錳(MnCO_3)、氧化鐵(Fe_2O_3)、氧化鈷(Co_3O_4)、碳酸鈷(CoCO_3)、氧化鎳(NiO)、碳酸鎳(NiCO_3)等。

【0036】分散媒沒有特別的限定，從處理性及減少雜質量的觀點來看，分散媒的主要成分(佔全部質量的 50% 以上的成分)可以是水(離子交換水)，較佳為只有水(離子交換水)。

【0037】在本步驟中所調製的漿體(以下，稱為第 1 漿體)中所含的金屬化合物的平均粒徑(以下，稱為分散物 D50)，係 $0.5\mu\text{m}$ 以上、 $2.0\mu\text{m}$ 以下。

【0038】若分散物 D50 小於 $0.5\mu\text{m}$ ，則複數種金屬化合物不均勻地分布而變得容易凝集。因此，所得到的空氣極用粉體的組成變得不均勻，發生元素 B 的局部的分布。分散物 D50 更佳為 $0.7\mu\text{m}$ 以上，再更佳為 $0.9\mu\text{m}$ 以上。此外，在分散物 D50 超過 $2.0\mu\text{m}$ 的情況下，即使經過燒成步驟，複數種金屬化合物彼此之間的反應也變得很難均勻地進行，在所得到的空氣極用粉體中發生元素 B 的局部的分布。分散物 D50 更佳為 $1.7\mu\text{m}$ 以下，再更佳為 $1.5\mu\text{m}$ 以下。

【0039】分散物 D50，係從以第 1 漿體中的全部粒子(即，不區別複數種金屬化合物及它們的反應物、複合體等)為對象進行測定的粒度分布算出。

【0040】第 1 漿體的黏度沒有特別的限定。使用 B 型黏度計，在溫度 $23^\circ\text{C} \sim 27^\circ\text{C}$ 、轉速 60rpm 的條件下所測定的第 1 漿體的黏度可以是 $1\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以上，也可以是 $3\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以上。以上述的方法所測定的第 1 漿體的黏度可以是 $500\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下，也可以是 $100\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下。上述黏度係根據 JIS Z 8803 進行測

定。

【0041】在漿體調製步驟中，可以以分散物 D50 成為上述範圍的方式，將金屬化合物粉碎。混合及粉碎係例如，藉由行星磨機等的介質攪拌型的微粉碎機來進行。

【0042】在本步驟中，可以進一步混合分散劑。藉此，分散物 D50 變得容易成為所要的範圍。

分散劑沒有特別的限定，可以是現有公知的分散劑。

在分散媒係以水為主要成分的情況下，作為分散劑，例如，可舉出：多元羧酸鹽、聚丙烯酸鹽、萘磺酸福馬林縮合物鹽、烷基磺酸鹽、多磷酸鹽等的陰離子性的分散劑；聚環氧烷烴、聚氧化烯脂肪酸酯等的非離子性的分散劑；四級銨鹽等的陽離子性分散劑。

【0043】其中，理想的是陰離子性的分散劑。例如，若使用聚丙烯酸鹽的話即可。作為形成鹽的陽離子，例如，可舉出：鈉離子、鉀離子、鎂離子、銨離子、鈣離子等。

【0044】分散劑的添加量沒有特別的限定。若考慮分散效果，則分散劑的添加量係相對於金屬化合物的合計 100 質量份，較佳為 0.001 質量份以上、0.075 質量份以下，再更佳為 0.0015 質量份以上、0.01 質量份以下。

【0045】

(2) 添加步驟

向第 1 漿體添加造粒劑，調製第 2 漿體。

藉由造粒劑，各金屬化合物的粉體變得容易相互緊貼。在漿體調製步驟中，金屬化合物被微細化至分散物 D50 成為上述的範圍為止。即，由於經充分微細化的複數種金屬化合物彼此之間

變得容易相互凝集，因此將所得到的乾燥粉體的平均粒徑(以下，稱為乾燥物 D50)控制在所要的範圍內，同時所得到的乾燥粉體中所含的各金屬化合物的比成為均勻。另外，藉由造粒劑，乾燥粉體容易成為球狀。由此，在之後的燒成步驟所得到的空氣極用粉體的元素 B 的局部的分布受到抑制。

【0046】造粒劑，若是在在乾燥步驟中除去第 2 漿體中的分散媒之前添加的話即可，也可以在漿體調製步驟中添加。又，上述分散物 D50 係添加造粒劑前的第 1 漿體中所含的金屬化合物的平均粒徑。

【0047】造粒劑沒有特別的限定，可以是現有公知的造粒劑。

作為造粒劑，例如，可舉出：聚乙烯醇、明膠、甲基纖維素、羧甲基纖維素、聚乙烯基吡咯酮、聚乙二醇等。

【0048】造粒劑的添加量沒有特別的限定。若考慮造粒效果，則造粒劑的添加量係相對於金屬化合物的合計 100 質量份，較佳為 0.2 質量份以上、4 質量份以下，再更佳為 0.5 質量份以上、3 質量份以下。

【0049】

(3)乾燥步驟

乾燥第 2 漿體以除去分散媒。

供給於乾燥步驟的漿體(即，第 2 漿體)中的複數種金屬化合物的合計濃度係相對於分散媒和各金屬化合物的合計為 10 質量%以上、小於 25 質量%。

【0050】若金屬化合物的合計濃度小於 10 質量%，則溶媒相對於金屬化合物的量多，因此乾燥物的粒度分布變廣(broad)。

由此，燒成所得到的乾燥粉體後，在為了形成空氣極而予以熱處理之際，燒結變得很難均勻地進行，產生破裂。金屬化合物的合計濃度更佳為 15 質量%以上，再更佳為 20 質量%以上。此外，若金屬化合物的合計濃度為 25 質量%以上，則所得到的空氣極用粉體的組成成為不均勻，發生元素 B 的局部的分布。金屬化合物的合計濃度更佳為 24 質量%以下，再更佳為 23 質量%以下。

【0051】乾燥第 2 漿體的方法沒有特別的限定，可以是噴霧乾燥、熱風乾燥、真空乾燥、蒸發乾燥等。其中，在所得到的乾燥粉體容易成為球狀的方面上，較佳為噴霧乾燥。另外，若利用噴霧乾燥的話，則噴霧乾燥中所含的各金屬化合物粉體彼此之間變得更容易接近。一般而言，在以固相法，從複數種金屬化合物粉體的混合物合成複合氧化物的情況下，各金屬化合物中所含有的原子因熱能而擴散，從而可得到具有新穎的組成及結晶構造之複合氧化物。此時，若各金屬化合物粉體彼此更接近，則原子變得容易擴散，容易得到均勻的組成的複合氧化物。

【0052】在供給於噴霧乾燥的第 2 漿體中，使用 B 型黏度計，在溫度 23℃～27℃、轉速 60rpm 的條件下所測定的黏度，例如，可以是 1mPa·s 以上，也可以是 3mPa·s 以上。第 2 漿體的上述黏度可以是 100mPa·s 以下，也可以是 50mPa·s 以下。

【0053】乾燥物 D50 沒有特別的限定，較佳為 10μm 以上、50μm 以下。在乾燥物 D50 小於 10μm 的情況下，在燒成步驟中乾燥粉體的燒結變得容易過度進行。因此，很難得到作為空氣極用粉體的適切的平均粒徑或粒度分布。乾燥物 D50，更佳為 15μm 以上，再更佳為 25μm 以上。此外，在乾燥物 D50 超過 50μm 的

情況下，乾燥粉體中的各金屬化合物的組成會是不均勻的。因此，所得到的空氣極用粉體的組成也容易成為不均勻，容易發生元素 B 的局部的分布。乾燥物 D50 更佳為 $48\mu\text{m}$ 以下，再更佳為 $45\mu\text{m}$ 以下。

【0054】分散物 D50 和乾燥物 D50 的比沒有特別的限定。在容易得到所要的乾燥物 D50 的方面上，分散物 D50 相對於乾燥物 D50 的比：分散物 D50/乾燥物 D50 較佳為 0.015 以上、0.05 以下。若分散物 D50/乾燥物 D50 在此範圍內，則在後面的燒成步驟中，各金屬化合物間的固相反應、和乾燥粉體彼此之間的燒結變得容易適切地進行。由此，變得容易抑制元素 B 的局部的分布化，同時變得容易抑制使用此粉體所得到的空氣極的開氣孔率變得過小。分散物 D50/乾燥物 D50 更佳為 0.019 以上、0.043 以下，再更佳為 0.023 以上、0.035 以下。

【0055】燒成物 D50 和乾燥物 D50 的比沒有特別的限定。燒成物 D50 相對於乾燥物 D50 的比：燒成物 D50/乾燥物 D50 較佳為 1 以下。若燒成物 D50/乾燥物 D50 為 1 以下，則在後面的燒成步驟中，與其說是進行乾燥粉體彼此之間的燒結，還不如說是進行在乾燥粉體中所含的各金屬化合物之間的燒結。因此，所得到的燒成粉體的組成能夠期待更加均勻。

【0056】

(4)燒成步驟

將乾燥粉體進行燒成。藉此，可得到包含各金屬化合物中所含的金屬元素的金屬複合氧化物(空氣極用粉體)。

【0057】燒成溫度沒有特別的限定，從促進各金屬元素的擴散的觀點來看，燒成溫度可以是 1200°C 以上，也可以是 1350°C

以上。在變得容易抑制急速且過度的燒結的方面上，燒成溫度可以是 1500℃以下，也可以是 1450℃以下，也可以是 1400℃以下。燒成溫度，例如，為 1350℃以上、1450℃以下。若燒成溫度在此範圍內，則在乾燥粉體中所含的各金屬化合物之間的燒結成為比乾燥粉體彼此之間的燒成容易進行。

【0058】

[實施例]

以下，舉出本發明的實施例，具體地說明本發明。但是，此實施例並非限定本發明。

【0059】首先，針對空氣極用粉體等的各物性的測定方法或者是算出方法進行說明。

(a)比表面積

使用比表面積測定裝置(Micromeritics 公司製，Flowsorb II)，藉由 BET 流動法進行測定。熱處理係在 230℃下、在純氮氣氣流下進行 30 分鐘，載氣使用氮 30%和氦 70%的混合氣體。

【0060】

(b)粒度分布及粒徑 D50、D90、D10

將試料加入 0.025 重量%濃度的六偏磷酸鈉水溶液，調整成為雷射透射率 80~90%的濃度，使用雷射繞射·散射式粒徑分布測定裝置(Microtrac·Bel(股)製，MT-3300EXII)測定粒度分布。

此外，在分散物 D50 及燒成物 D50 的粒度分布的測定中，在將試料加入上述六偏磷酸鈉水溶液並以上述的方式調整濃度後，測定之前，使用超音波均質機(日本精機製作所(股)製，US-600T)，進行輸出 300μA、3 分鐘的分散處理。

【0061】測定條件如下。

測量模式：MT-3300

粒子折射率：2.40

溶媒折射率：1.333

粒子形狀：非球形

分散媒：0.025 重量%濃度的六偏磷酸鈉水溶液

【0062】

(c)X 線繞射

使用 X 線繞射裝置(Rigaku(股)製，RINT TTRIII，X 線源 CuK α ，管電壓 50kV，電流 300mA，長條狹縫：PSA200(全長 200mm，解析度：0.057 度)，在下述條件下取得繞射圖案。

光學系統：平行光學系統

測定方法：連續測定

掃描速度：5 度/分鐘

取樣寬度：0.04 度

掃描範圍(2 θ)：20～60 度

【0063】

[實施例 1]

(1)漿體調製步驟

將氧化釷(La₂O₃，富士 Film 和光純藥(股)製，純度 98%)49.97g、碳酸鋇(SrCO₃，富士 Film 和光純藥(股)製，純度 95%)31.14g 及碳酸錳(MnCO₃，富士 Film 和光純藥(股)製，純度 88%)68.89g 秤量至 500ml 容量的樹脂製壺中。

【0064】向上述樹脂製壺，加入離子交換水 300ml、作為分散劑的聚丙烯酸銨(富士 Film 和光純藥(股)製，和光一級)0.75g

及直徑 1mm 的氧化鋯珠粒 150mL，使用行星磨機(Fritsch 公司，P-5)，在 180rpm 下進行混合及粉碎 75 分鐘。接著，除去珠粒，得到第 1 漿體。

【0065】在第 1 漿體中，分散物 D50 為 $1.0\mu\text{m}$ 。使用第 1 漿體的 B 型黏度計，在溫度 $23^{\circ}\text{C}\sim 27^{\circ}\text{C}$ 、轉速 60rpm 的條件下所測定的黏度為 $44\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

【0066】

(2)添加步驟

向第 1 漿體加入離子交換水，將金屬化合物的濃度調整為 23 質量%後，添加作為造粒劑的聚乙烯醇(富士 Film 和光純藥(股)製，試藥特級)1.50g 並使其溶解。所調製的第 2 漿體的上述測定條件下的黏度為 $7\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

【0067】

(3)乾燥步驟

使用噴霧乾燥機(大川原化工機製，BDP-10 型 Spray Bag Dryer)，在入口溫度： 210°C 、出口溫度： 100°C 、霧化器轉速： 15000rpm 的條件下乾燥第 2 漿體，得到乾燥粉體。

上述乾燥物 D50 為 $31\mu\text{m}$ 。

【0068】

(4)燒成步驟

將上述乾燥粉體填充於氧化鋁製的坩堝，將此坩堝放置於電爐(Motoyama(股)製，SB-2025)內，將升降溫速度設為 $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ，在 1400°C 下進行燒成 2 小時。之後，在氧化鋁製的研鉢中加以解碎，通過孔眼開度 $500\mu\text{m}$ 的篩子，得到燒成粉體。

從 X 線繞射圖案，確認了上述燒成粉體僅具有以組成式：

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 所表示的鈣鈦礦型的結晶構造。圖 3 係在實施例 1 所製作的燒成粉體的 X 線繞射圖。所得到的燒成粉體的波峰圖案係與鈣鈦礦相的波峰圖案一致，觀測不到源自其他結晶相的波峰圖案。

【0069】上述燒成粉體的比表面積為 $0.18\text{m}^2/\text{g}$ ，燒成物 D50 為 $17\mu\text{m}$ ，D90/D10 為 3.4。

【0070】

[實施例 2]

(1)漿體調製步驟

將氧化鏷(La_2O_3 ，富士 Film 和光純藥(股)製，純度 98%)43.60g、碳酸鋇(SrCO_3 ，富士 Film 和光純藥(股)製，純度 95%)20.38g、碳酸鈣(CaCO_3 ，富士 Film 和光純藥(股)製，純度 99.5%)13.89g 及碳酸錳(MnCO_3 ，富士 Film 和光純藥(股)製，純度 88%)72.13g 秤量至 500ml 容量的樹脂製壺中。

【0071】向上述樹脂製壺，加入離子交換水 300ml、作為分散劑的聚丙烯酸銨(富士 Film 和光純藥工業(股)製，和光一級)0.75g 及直徑 1mm 的氧化鋯珠粒 150mL，使用行星球磨機(Fritsch 公司，P-5)，在 180rpm 下進行混合及粉碎 60 分鐘。接著，除去珠粒，得到第 1 漿體。

【0072】在第 1 漿體中，分散物 D50 為 $1.0\mu\text{m}$ 。第 1 漿體的上述測定條件下的黏度為 $41\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

【0073】

(2)添加步驟

向第 1 漿體加入離子交換水，將金屬化合物的濃度調整為 23 質量%後，添加作為造粒劑的聚乙烯醇(富士 Film 和光純藥(股))

製，試藥特級)1.50g 並使其溶解。所調製的第 2 漿體的上述測定條件下的黏度為 $5\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

【0074】

(3)乾燥步驟

使用噴霧乾燥機(大川原化工機製，BDP-10 型 Spray Bag Dryer)，在入口溫度： 210°C 、出口溫度： 100°C 、霧化器轉速： 15000rpm 的條件下乾燥第 2 漿體，得到乾燥粉體。

乾燥物 D50 為 $41\mu\text{m}$ 。

【0075】

(4)燒成步驟

將上述乾燥粉體填充於氧化鋁製的坩堝，將此坩堝放置於電爐 (Motoyama(股)製，SB-2025) 內，將升降溫速度設為 $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ，在 1400°C 下進行燒成 2 小時。之後，在氧化鋁製的研鉢中加以解碎，通過孔眼開度 $500\mu\text{m}$ 的篩子，得到燒成粉體。

從 X 線繞射圖案，確認了上述燒成粉體僅具有以組成式： $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ 所表示的鈣鈦礦型的結晶構造。

【0076】上述燒成粉體的比表面積為 $0.10\text{m}^2/\text{g}$ ，燒成物 D50 為 $26\mu\text{m}$ ，燒成物的 D90/D10 為 2.7。

【0077】

[比較例 1]

(1)漿體調製步驟

除了將離子交換水的量設為 64ml ，及將利用行星球磨機的處理時間設為 185 分鐘外，與實施例 2 同樣地操作，得到第 1 漿體。

在第 1 漿體中，分散物 D50 為 $1\mu\text{m}$ 。第 1 漿體的上述測定

條件下的黏度為 $23\text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。

【0078】

(2) 乾燥步驟

向第 1 漿體加入離子交換水，將金屬化合物的濃度調整為 63 質量%。第 1 漿體中不添加造粒劑(聚乙烯醇)。所調製的漿體的上述測定條件下的黏度為 $13\text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。

除了將噴霧乾燥機的出口溫度設為 75°C ，將霧化器轉速設為 20000 rpm 外，將漿體與實施例 2 同樣地操作並使其乾燥，得到乾燥粉體。

乾燥物 D50 為 $36\text{ }\mu\text{m}$ 。

【0079】

(3) 燒成步驟

將上述乾燥粉體與實施例 2 同樣地進行燒成、解碎及篩選，得到燒成粉體。

從 X 線繞射圖案，確認了上述燒成粉體僅具有以組成式： $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ 所表示的鈣鈦礦型的結晶構造。

【0080】上述粉體的比表面積為 $0.15\text{ m}^2/\text{g}$ ，燒成物 D50 為 $20\text{ }\mu\text{m}$ ，燒成物的 D90/D10 為 5.6。

【0081】

[比較例 2]

(1) 漿體調製步驟

除了將離子交換水的添加量設為 150 ml ，及使用直徑 3 mm 的氧化鋯珠粒外，與實施例 2 同樣地操作，得到第 1 漿體。

在第 1 漿體中，分散物 D50 為 $2.2\text{ }\mu\text{m}$ 。第 1 漿體的上述測定條件下的黏度為 $31\text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。

【0082】

(2) 添加步驟

向第 1 漿體加入離子交換水，將固體成分濃度調整為 23 質量%後，添加作為造粒劑的聚乙烯醇(富士 Film 和光純藥(股)製，試藥特級)1.50g 並使其溶解。所調製的第 2 漿體的上述測定條件下的黏度為 5mPa · s。

【0083】

(3) 乾燥步驟

除了將噴霧乾燥機的出口溫度設為 75℃外，與實施例 2 同樣地操作，得到乾燥粉體。

乾燥物 D50 為 41μm。

【0084】

(4) 燒成步驟

將上述乾燥粉體與實施例 2 同樣地進行燒成、解碎及篩選，得到燒成粉體。

從 X 線繞射圖案，確認了上述燒成粉體僅具有以組成式： $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ 所表示的鈣鈦礦型的結晶構造。

【0085】上述粉體的比表面積為 0.19m²/g，燒成物 D50 為 27μm，燒成粉體的 D90/D10 為 3.0。

【0086】

[比較例 3]

將碳酸鏷($\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ ，富士 Film 和光純藥(股)製，純度 99.5%)54.28g、碳酸鋇(SrCO_3 ，富士 Film 和光純藥(股)製，純度 95%)18.33g、碳酸鈣(CaCO_3 ，富士 Film 和光純藥(股)製，純度 99.5%)12.49g 及碳酸錳(MnCO_3 ，富士 Film 和光純藥(股)

製，純度 88%)64.89g 秤量至樣品磨機(sample mill)(協立化工(股)製，SK-M10)的反應容器，在馬達轉速 14000rpm 下進行混合及粉碎 60 秒鐘，得到原料混合粉體。

上述原料混合粉體的平均粒徑(乾燥物 D50)為 $13\mu\text{m}$ 。

【0087】除了將燒成溫度設為 1450°C 外，將上述原料混合粉體與實施例 2 同樣地進行燒成、解碎及篩選，得到燒成粉體。

從 X 線繞射圖案，確認了上述燒成粉體僅具有以組成式： $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ 所表示的鈣鈦礦型的結晶構造。

【0088】上述粉體的比表面積為 $0.20\text{m}^2/\text{g}$ ，燒成物 D50 為 $32\mu\text{m}$ ，燒成粉體的 D90/D10 為 6.1。

【0089】

[比較例 4]

(1)漿體調製步驟

與實施例 2 同樣地操作，得到第 1 漿體。

在第 1 漿體中，分散物 D50 為 $1.0\mu\text{m}$ 。第 1 漿體的上述測定條件下的黏度為 $41\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

【0090】

(2)乾燥步驟

向第 1 漿體加入離子交換水，將金屬化合物的濃度調整為 23 質量%。第 1 漿體中不添加造粒劑(聚乙烯醇)。所調製的漿體的上述測定條件下的黏度為 $4\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

將所調製的漿體與實施例 2 同樣地操作並使其乾燥，得到乾燥粉體。

乾燥物 D50 為 $4.1\mu\text{m}$ 。

【0091】

(3)燒成步驟

將上述乾燥粉體與實施例 2 同樣地進行燒成、解碎及篩選，得到燒成粉體。

從 X 線繞射圖案，確認了上述燒成粉體僅具有以組成式： $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ 所表示的鈣鈦礦型的結晶構造。

【0092】上述粉體的比表面積為 $0.34\text{m}^2/\text{g}$ ，燒成物 D50 為 $13\mu\text{m}$ ，燒成粉體的 D90/D10 為 10.4。

【0093】針對在實施例 1、2 及比較例 1~4 所得到的燒成粉體，進行以下的評價。將結果顯示於表 1。

【0094】

(A)Mn 的偏析狀態

秤量燒成粉體 2g 及聚乙烯醇水溶液(濃度:10 質量%)0.4g，在研鉢中進行混合。然後，以箱型乾燥機，在 110°C 下靜置 1 小時以使水分蒸發，通過孔眼開度 $150\mu\text{m}$ 的篩子而得到造粒粉體。將所得到的造粒粉體 0.5g 填充於 $10\text{mm}\times 5\text{mm}$ 的矩形模具，在成型壓力 100MPa 下進行加壓成型 60 秒鐘，得到成型體。成型體的密度為 $3.6\sim 4.1\text{g}/\text{cm}^3$ 。

【0095】以剖面研磨機(日本電子(股)製，SM-09010)，在電壓 5.0kV 下，將成型體進行 Ar 離子蝕刻加工 20 小時，使試料的剖面露出。

使用 SEM，在倍率 500 倍下觀察露出的剖面，決定觀察視野($180\mu\text{m}\times 240\mu\text{m}$ 的區域)。將實施例 1 的 SEM 影像顯示於圖 4，將比較例 3 的 SEM 影像顯示於圖 5。在此觀察視野中，使用能量分散型 X 線檢測器(Oxford 公司製，INCA X-sight)，以以下所示的條件，取得基於 Mn-K α 的特性 X 線的強度強調了明暗

的映射影像。將實施例 1 的映射影像顯示於圖 6，將比較例 3 的映射影像顯示於圖 7。

【0096】加速電壓：15kV

處理時間：4

空檔時間：30～40%

解析度：128×96 像素

掃描次數：10 次

【0097】在取得的映射影像中，區分具有最大強度的 50% 以上的強度的像素 P_a 、和具有小於 50% 的強度的像素 P_b ，取得經二值化的映射影像。將實施例 1 的二值化後的映射影像顯示於圖 8，將比較例 3 的二值化後的映射影像顯示於圖 9。在經二值化的映射影像中，將像素 P_a 擁有共同的邊且有 5 個以上相連的區域 R 認定為 M_n 局部分布的部分，計算其數量。

【0098】

(B)開氣孔率

秤量燒成粉體 10g 及聚乙炔醇水溶液(濃度：10 質量%)0.2g，在研鉢中進行混合。然後，以箱型乾燥機，在 110℃下靜置 1 小時以使水分蒸發，通過孔眼開度 150 μ m 的篩子而得到造粒粉體。將所得到的造粒粉體填充於 46mm×6mm 的矩形模具，在成型壓力 100MPa 下進行加壓成型 60 秒鐘，得到長度 46mm×寬度 6mm×高度 6mm 的成型體。將所得到的成型體放置在氧化鋁板上，以電爐，在大氣中、1200℃下進行燒成 2 小時，從而得到燒結試料。

【0099】根據 JIS R 1634，測定燒結試料的開氣孔率(P)。具體而言，藉由 JIS R 1634 中所記載的方法，測定燒結試料的

乾燥重量、水中重量、飽水重量，使用下述式算出開氣孔率。

$$\text{【0100】 } P = (W3 - W1) / (W3 - W2) \times 100$$

其中，P：開氣孔率(%)

W1：乾燥重量(g)

W2：水中重量(g)

W3：飽水重量(g)

【0101】

(C)導電率

根據 JIS R 1661，藉由四端子法來測定與上述同樣地操作所得到的燒結試料的 800℃ 下的導電率(S1)。

【0102】具體而言，沿著燒結試料的寬度方向，相對於將長度方向平分的中心線對稱地塗布鉑糊(田中貴金屬(股)製，TR-7907)，製作 2 個電壓端子。塗布寬度為 2mm，電壓端子彼此之間的分開距離設為 20mm。接著，從離電壓端子 5mm 的位置起，涵蓋長度方向的端部地分別塗布與上述相同的鉑糊，製作 2 個電流端子。進一步地，將直徑 0.3mm 的鉑線捲繞於各端子，製作導出電極。將形成有各端子的燒結試料裝設於加熱試料支架(holder)(Norex 公司製，Probostat)，在電爐內，在 800℃ 下加熱 2 小時。藉此，將鉑糊燒接於燒結試料，得到四端子胞。使用所得到的四端子胞，藉由電化學測定系統(Solartron 公司製，ModuLab XM)來測定 800℃ 下的導電率(S1)。

【0103】使用開氣孔率(P)、和在 800℃ 下所測定的上述導電率(S1)，藉由下述的式子，算出燒結試料的導電率(S)。

$$\text{【0104】 } S = S1 / \{ (100 - P) \times 100 \}$$

其中，S：導電率

S1：在 800℃下所測定的導電率

P：開氣孔率(%)

【0105】[表 1]

步驟		實施例 1	實施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
原料	La	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ (CO ₃) ₃	La ₂ O ₃
	Sr	SrCO ₃	SrCO ₃	SrCO ₃	SrCO ₃	SrCO ₃	SrCO ₃
	Ca	無	CaCO ₃	CaCO ₃	CaCO ₃	CaCO ₃	CaCO ₃
	Mn	MnCO ₃	MnCO ₃	MnCO ₃	MnCO ₃	MnCO ₃	MnCO ₃
漿體調製步驟	分散劑添加量 (質量份)	0.005	0.005	0.005	0.005	-	0.005
	分散物 D50 (μm)	1.0	1.0	1.0	2.2	-	1.0
	第 1 漿體的黏度 (mPa·s)	44	41	23	31	-	41
添加步驟	造粒劑添加量 (質量份)	1	1	無	1	-	無
	第 2 漿體的黏度 (mPa·s)	7	5	13	5	-	4
乾燥步驟	金屬化合物的濃度 (質量%)	23	23	63	23	-	23
	乾燥方法	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	-	噴霧
	乾燥物 D50 (μm)	31	41	36	41	13	4.1
	分散物 D50 /乾燥物 D50	0.034	0.024	0.028	0.053	-	0.228
燒成步驟	燒成溫度(℃)	1400	1400	1400	1400	1450	1400
空氣極用粉體	結晶構造	鈣鈦礦單相					
	BET 比表面積 (m ² /g)	0.180	0.096	0.150	0.190	0.200	0.340
	燒成物 D50 (μm)	17	26	20	27	32	13
	D90/D10	3.4	2.7	5.6	3.0	6.1	10.4
成形體	Mn 局部分布的 區域 R 的個數	2	3	6	8	9	6
燒結試料	開氣孔率 P(%)	30	29	30	34	35	15
	導電率 S(S/cm)	193	183	160	165	118	155

【0106】表中，比較例 1 及比較例 4 的作為第 2 漿體的黏度所記載的數值係在乾燥步驟所調製的不含造粒劑的漿體的黏度。

【0107】如由表 1 可知，由在實施例 1 及 2 所得到的燒成粉體(空氣極用粉體)所得到的成型體的 Mn 局部分布的區域 R 為 5 個以下。另外，由上述燒成粉體所得到的燒結試料的開氣孔率

P 為 29~30%，導電率 S 為 183~193 S/cm，兼顧良好的開氣孔率和高導電率。除此之外，上述燒成粉體的比表面積滿足 $0.05\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $0.3\text{ m}^2/\text{g}$ 以下，燒成物 D50 為 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $35\text{ }\mu\text{m}$ 以下。此外，由於燒成物 D50/乾燥物 D50 小於 1，因此認為在燒成步驟中，主要是進行乾燥粉體內部的反應。

【0108】在比較例 1 所得到的燒成粉體的比表面積及平均粒徑係與在實施例 1 及 2 所得到的燒成粉體同等。但是，得知：由在比較例 1 所得到的燒成粉體所得到的成型體的 Mn 局部分布的區域 R 多於 5 個，非鈣鈦礦區域係局部地分布。另外，由上述燒成粉體所得到的燒結試料的導電率 S 比實施例 1 及 2 低。

【0109】比較例 1，係在漿體調製步驟，金屬化合物被充分地混合直到成為 $1\text{ }\mu\text{m}$ 為止，另一方面，並未添加造粒劑，而進一步將金屬化合物的濃度為 25 質量%以上的漿體供給於乾燥步驟。因此，認為乾燥粉體中所含的各金屬化合物的比成為不均勻。另外，乾燥粉體中的金屬化合物粉體彼此之間的緊貼力也弱。由此，認為在之後的燒成步驟中，使組成成為均勻的充分的固相反應並未進行。

【0110】由在比較例 2 及比較例 3 所得到的燒成粉體所得到的成型體也是 Mn 局部分布的區域 R 多於 5 個，非鈣鈦礦區域係局部地分布。另外，由這些燒成粉體所得到的燒結試料的導電率 S 皆比實施例 1 及 2 低。

【0111】關於比較例 2，認為是漿體調製步驟中的分散物的平均粒徑大於 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的緣故。即，認為在漿體調製步驟中，金屬化合物的微細化不充分，因此所得到的燒成粉體的組成成為不均勻。

【0112】關於比較例 3，並未調製漿體而是藉由乾式法來混合各金屬化合物，因此金屬化合物的微細化及混合不充分，其結果，認為所得到的燒成粉體的組成成為不均勻。另外，比較例 3，係使燒成溫度變得比實施例 1 及 2 還高，從而得到鈣鈦礦型的結晶構造。即，也透露了在比較例 3 所得到的乾燥粉體係固相反應性低。

【0113】由在比較例 4 所得到的燒成粉體所得到的成型體也是 Mn 局部分布的区域 R 多於 5 個，非鈣鈦礦区域係局部地分布。另外，由此燒成粉體所得到的燒結試料的導電率 S 及開氣孔率比實施例 1 及 2 低。

【0114】比較例 4，係在漿體調製步驟進行微細地混合直到金屬化合物成為 $1\mu\text{m}$ 為止，另一方面，並未添加造粒劑。因此，在乾燥粉體中，金屬化合物彼此之間的緊貼力弱，認為在之後的燒成步驟中，使組成成為均勻的充分的固相反應並未進行。此外，燒成物 D50/乾燥物 D50 大於 1，因此認為在燒成步驟中，發生了乾燥粉體彼此之間的燒結。即，認為在燒成步驟中，賦予乾燥粉體的熱能，不僅用於金屬化合物間的固相反應，也用於乾燥粉體彼此之間的燒結。其結果，所得到的燒成粉體的組成成為不均勻，同時 D90/D10 大，燒成粉體的粒度分布變廣。若使用粒度分布廣的燒成粉體來製作空氣極，則燒成粉體係在小粒子被填充於大粒子的間隙的緻密的狀態下燒結，因此開氣孔率容易變低。
[產業上利用之可能性]

【0115】本發明的金屬複合氧化物係導電率優異，因此適合用作固體氧化物燃料電池空氣極用之粉體。

雖然結合了目前的較佳實施態樣說明本發明，但不能將這樣

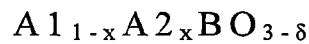
的揭露做限定性解釋。對本發明所屬技術領域中的同業者來說，藉由閱讀上述揭露，便可準確地明瞭各種變形及改變。由此，添附的申請專利範圍應解釋為在不脫離本發明的真實的精神及範圍下包含全部的變形及改變。

【符號說明】

無。

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種固體氧化物形燃料電池空氣極用之粉體，係以下述通式：



(其中，元素 A1 係從包含 La 及 Sm 的群組所選出的至少一種，元素 A2 係從包含 Ca、Sr 及 Ba 的群組所選出的至少一種，元素 B 係從包含 Mn、Fe、Co 及 Ni 的群組所選出的至少一種， $0 < x < 1$ ， δ 為缺氧量)

所表示的具有鈣鈦礦型單相的結晶構造的金屬複合氧化物的粉體，

在倍率 500 倍下觀察將該粉體加壓成形所得到的成型體的剖面，藉由能量分散型 X 線分析法測定該元素 B 的特性 X 線的強度時，具有該特性 X 線的最大強度的 50% 以上的強度，且具有觀察視野的 0.04% 以上的面積比例的區域的個數為 5 以下。

【第 2 項】如請求項 1 的固體氧化物形燃料電池空氣極用之粉體，其中該元素 A1 包含 La，

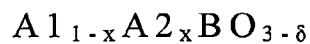
該元素 A2 包含 Sr，

該元素 B 包含 Mn。

【第 3 項】如請求項 1 的固體氧化物形燃料電池空氣極用之粉體，其中該粉體的基於 BET 法的比表面積為 $0.05\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

【第 4 項】如請求項 1 至 3 中任一項的固體氧化物形燃料電池空氣極用之粉體，其中該粉體的平均粒徑為 $10\mu\text{m}$ 以上、 $35\mu\text{m}$ 以下。

【第 5 項】一種固體氧化物形燃料電池空氣極用之粉體的製造方法，係製造以下述通式：



(其中，元素 A1 係從包含 La 及 Sm 的群組所選出的至少一種，元素 A2 係從包含 Ca、Sr 及 Ba 的群組所選出的至少一種，元素 B 係從包含 Mn、Fe、Co 及 Ni 的群組所選出的至少一種， $0 < x < 1$ ， δ 為缺氧量)

所表示的具有鈣鈦礦型單相的結晶構造的固體氧化物形燃料電池空氣極用之粉體的方法，

具備：

將分別包含該元素 A1、該元素 A2 及該元素 B 的粉體狀的複數種金屬化合物、和分散媒加以混合，調製該金屬化合物的平均粒徑為 $0.5\mu m$ 以上、 $2\mu m$ 以下的漿體的漿體調製步驟；

將造粒劑添加於該漿體的添加步驟；

在該添加步驟之後，除去該漿體中的該分散媒，得到乾燥粉體的乾燥步驟；和

將該乾燥粉體進行燒成的燒成步驟，

供給於該乾燥步驟的該漿體中的複數種該金屬化合物的合計濃度為 10 質量%以上、小於 25 質量%。

【第 6 項】如請求項 5 的固體氧化物形燃料電池空氣極用之粉體的製造方法，其中在該漿體調製步驟中，進一步混合分散劑。

【第 7 項】如請求項 5 的固體氧化物形燃料電池空氣極用之粉體的製造方法，其中在該乾燥步驟所得到的該乾

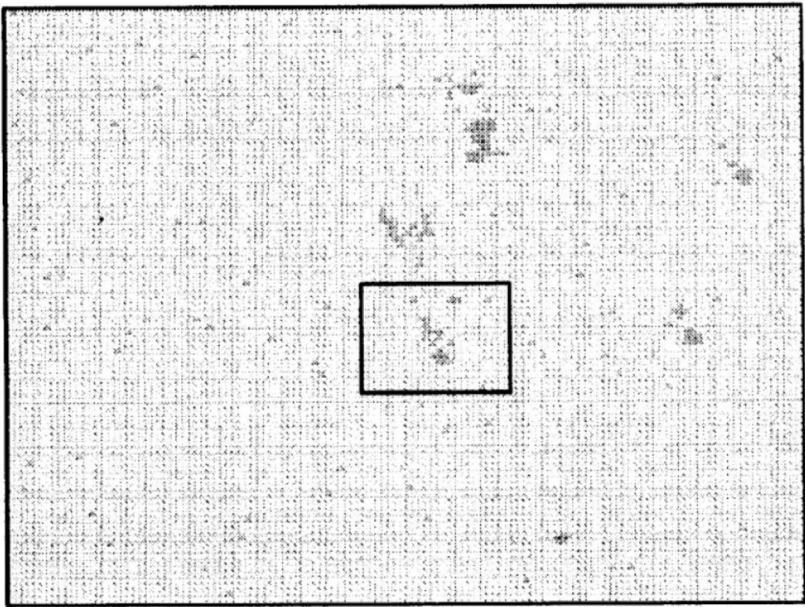
燥粉體的平均粒徑為 $10\mu\text{m}$ 以上、 $50\mu\text{m}$ 以下。

【第 8 項】如請求項 5 至 7 中任一項的固體氧化物形燃料電池空氣極用之粉體的製造方法，其中在該漿體調製步驟所得到的該漿體中所含的該金屬化合物的平均粒徑相對於在該乾燥步驟所得到的該乾燥粉體的平均粒徑的比，為 0.015 以上、0.05 以下。

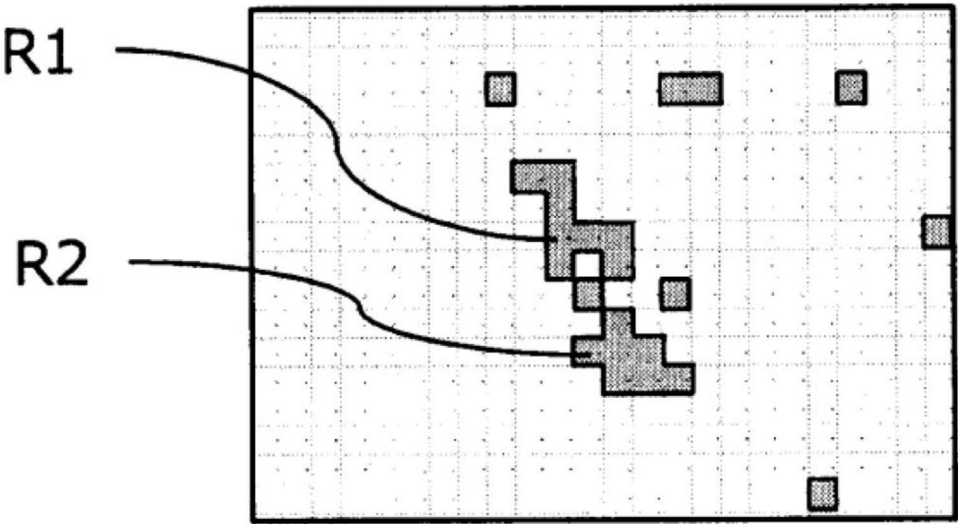
【第 9 項】如請求項 5 至 7 中任一項的固體氧化物形燃料電池空氣極用之粉體的製造方法，其中該燒成步驟中的燒成溫度為 1200°C 以上、 1500°C 以下。

【第 10 項】如請求項 5 至 7 中任一項的固體氧化物形燃料電池空氣極用之粉體的製造方法，其中在該乾燥步驟中，係利用噴霧乾燥來除去該分散媒。

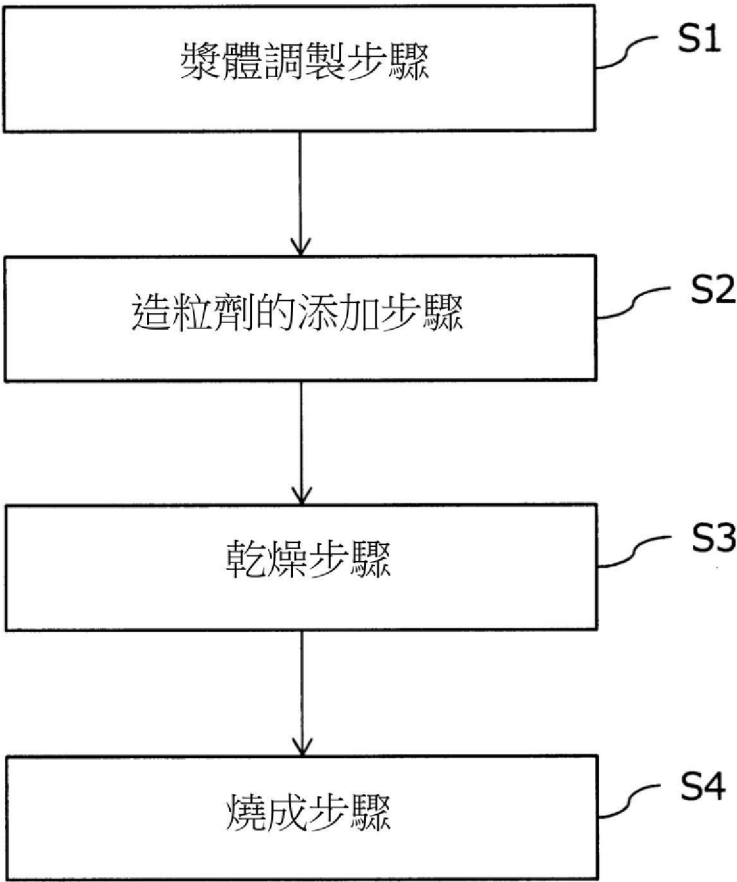
【發明圖式】



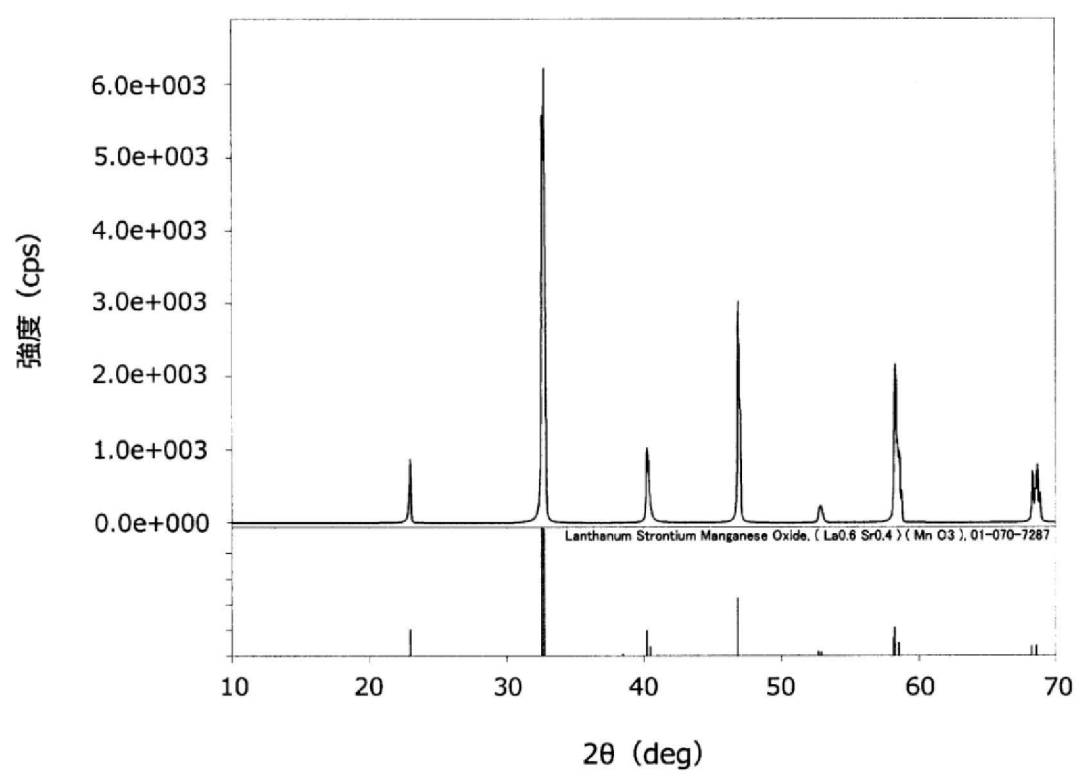
【圖 1 A】



【圖 1 B】

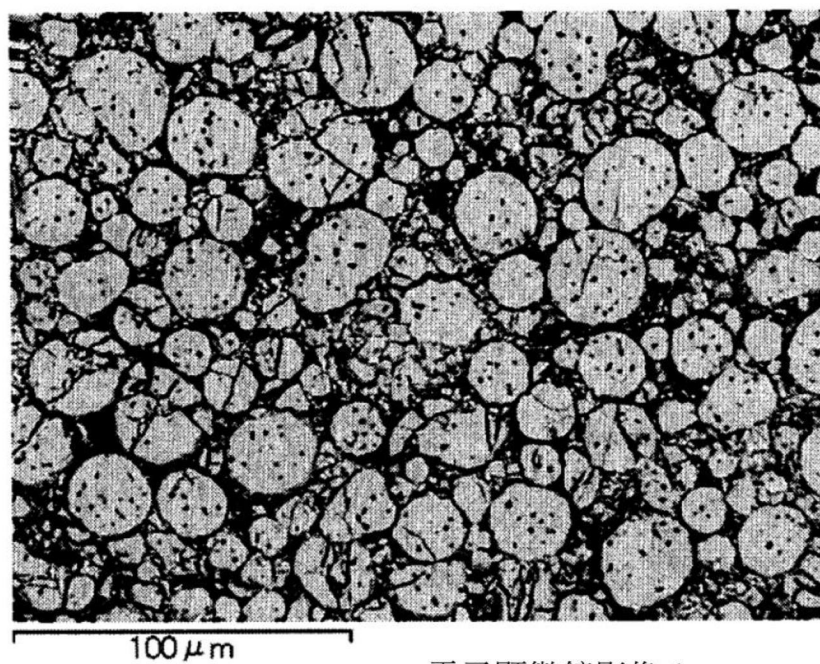


【圖2】



【圖 3】

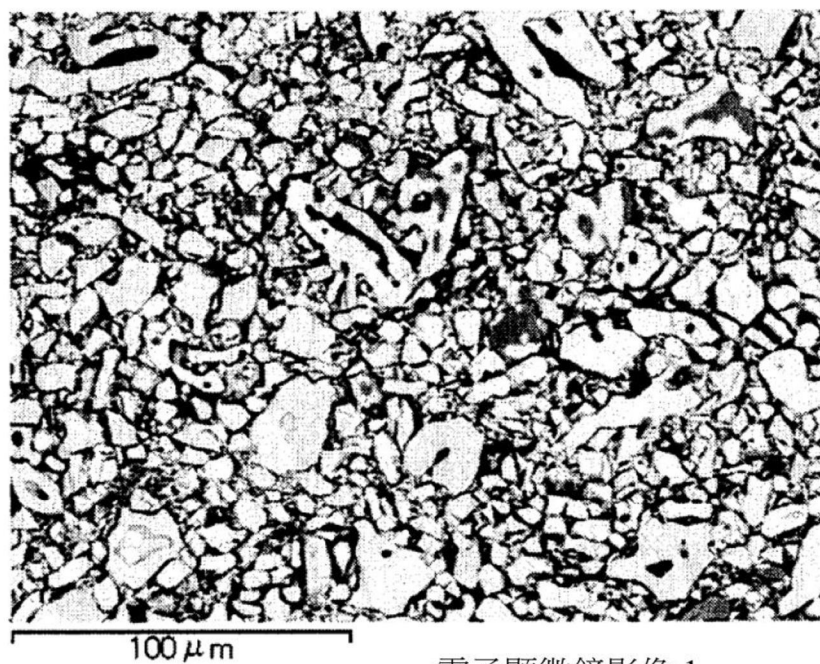
實施例 1



電子顯微鏡影像 1

【圖 4】

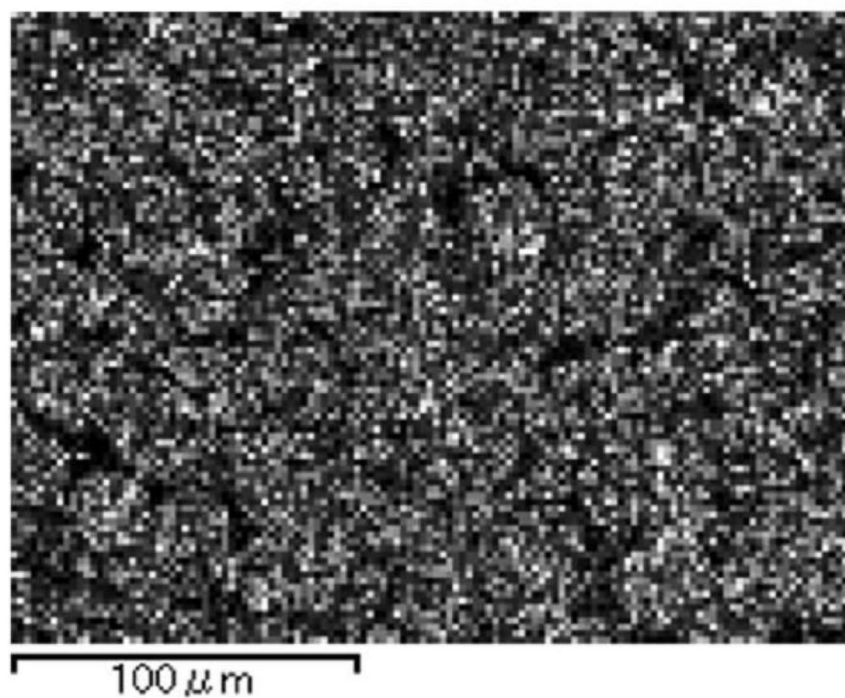
比較例 3



電子顯微鏡影像 1

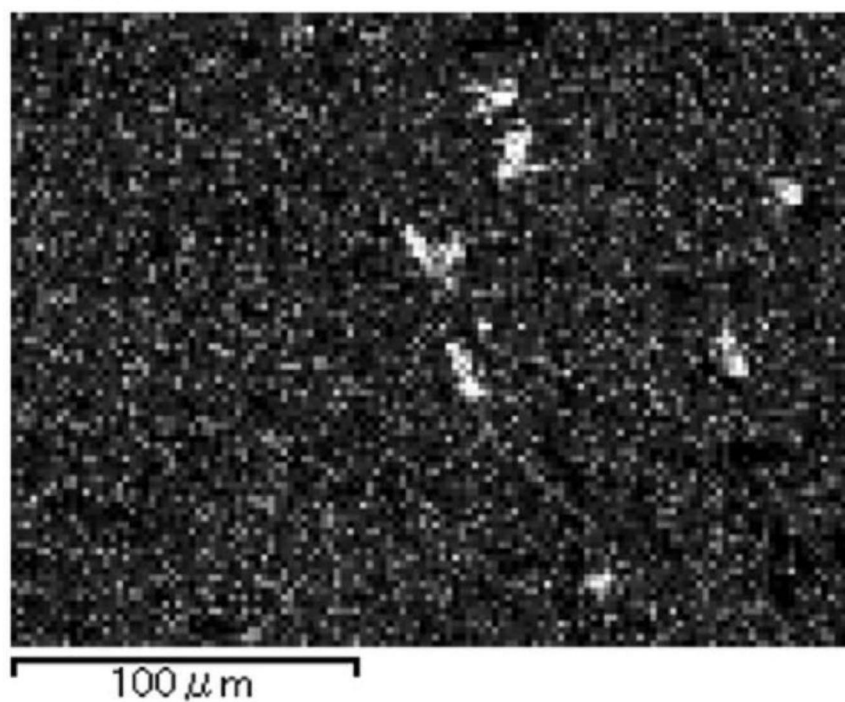
【圖 5】

實施例 1



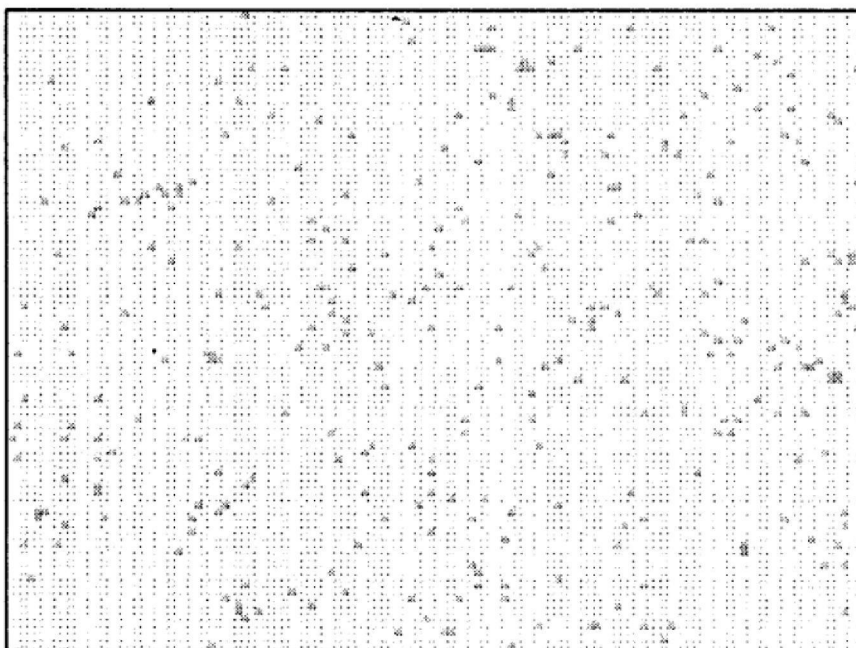
【圖 6】

比較例 3



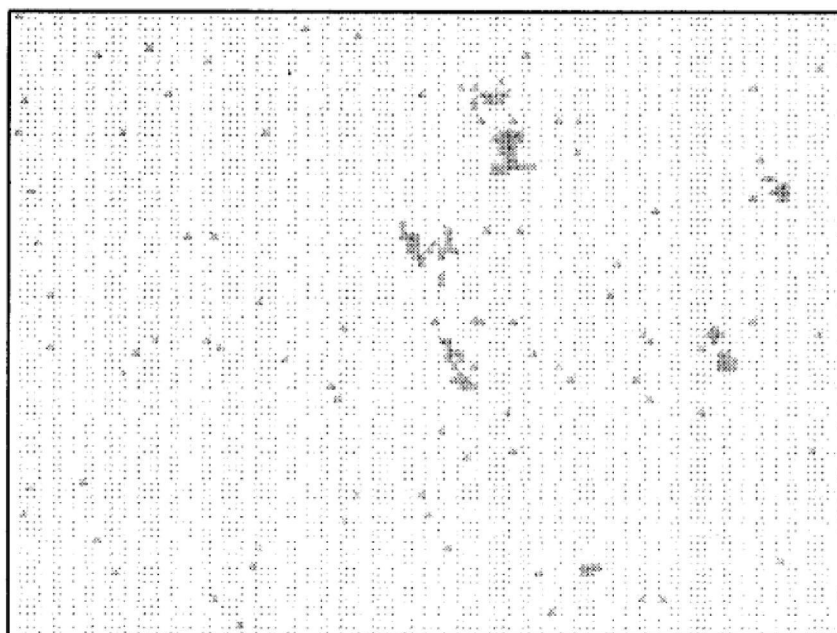
【圖 7】

實施例 1



【圖 8】

比較例 3



【圖 9】