



(21)申請案號：105100036

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 04 日

(51)Int. Cl. : C30B29/22 (2006.01)

C30B28/00 (2006.01)

H01M2/26 (2006.01)

H01M8/10 (2016.01)

H01M10/0562(2010.01)

(30)優先權：2015/01/07 日本

2015-001743

(71)申請人：三井金屬鑛業股份有限公司(日本)MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：井手慎吾 IDE, SHINGO (JP)；阿武裕一 ANNO, YUICHI (JP)；井筒靖久 IZUTSU, YASUHISA (JP)；大村淳 OMURA, JUN (JP)；石井林太郎 ISHII, RINTARO (JP)；加畑実 KAHATA, MINORU (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：2 共 30 頁

(54)名稱

配向性磷灰石型氧化物離子傳導體及其製造方法

ORIENTED APATITE OXIDE-ION CONDUCTOR AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)摘要

為了提供一種可抑制龜裂的產生以達成大面積化，且較佳為可用不複雜的製程來便宜地進行製造之嶄新的配向性磷灰石型氧化物離子傳導體，提出一種配向性磷灰石型氧化物離子傳導體，其係由複合氧化物所構成，該複合氧化物的特徵為：以 $A_{9.33+x}[T_{6-y}M_y]O_{26.00+z}$ (式中的 A 為選自由 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Be、Mg、Ca、Sr 及 Ba 所組成之群組之一種或兩種以上的元素；式中的 T 為 Si 或 Ge 或包含此兩者之元素；式中的 M 為選自由 B、Ge、Zn、Sn、W 及 Mo 所組成之群組之一種或兩種以上的元素) 所示，式中的 x 為 -1 至 1，式中的 y 為 1 至 3，式中的 z 為 -2 至 2，A 的莫耳數相對於 M 的莫耳數之比率(A/M)為 3 至 10。

The present invention provides a new oriented apatite oxide-ion conductor which can suppress occurrence of cracks thereby increasing area, preferably can be produced at a low cost by uncomplicated process. The oriented apatite oxide-ion conductor is composed of an composite oxide which is represented by $A_{9.33+x} [T_{6-y}M_y] O_{26.00+z}$ (wherein A in the formula is at least one or more element selected from the group consisting of La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Be, Mg, Ca, Sr and Ba. T in the formula is Si, Ge, or an element including both of them. M in the formula is at least one or more element selected from the group consisting of B, Ge, Zn, Sn, W and Wo.), wherein x in the formula is -1 to 1, y in the formula is 1 to 3, z in the formula is -2 to 2, the mole ratio (A/M) of A to M is 3 to 10.

特徵化學式：



發明摘要

※申請案號：105100036

C30B 29/22 (2006.01)

※申請日：105. 1. 04

※IPC分類：

C30B 28/00 (2006.01)

H01M 2/26 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

H01M 10/562 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

配向性磷灰石型氧化物離子傳導體及其製造方法

ORIENTED APATITE OXIDE-ION CONDUCTOR AND
METHOD FOR PRODUCING THE SAME

【中文】

為了提供一種可抑制龜裂的產生以達成大面積化，且較佳為可用不複雜的製程來便宜地進行製造之嶄新的配向性磷灰石型氧化物離子傳導體，提出一種配向性磷灰石型氧化物離子傳導體，其係由複合氧化物所構成，該複合氧化物的特徵為：以 $A_{9.33+x}[T_{6-y}M_y]O_{26.00+z}$ (式中的 A 為選自由 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Be、Mg、Ca、Sr 及 Ba 所組成之群組之一種或兩種以上的元素；式中的 T 為 Si 或 Ge 或包含此兩者之元素；式中的 M 為選自由 B、Ge、Zn、Sn、W 及 Mo 所組成之群組之一種或兩種以上的元素) 所示，式中的 x 為 -1 至 1，式中的 y 為 1 至 3，式中的 z 為 -2 至 2，A 的莫耳數相對於 M 的莫耳數之比率(A/M) 為 3 至 10。

【英文】

The present invention provides a new oriented apatite oxide-ion conductor which can suppress occurrence of cracks thereby increasing area, preferably can be produced at a low cost by uncomplicated process. The oriented apatite oxide-ion conductor is composed of an composite oxide which is represented by $A_{9.33+x}[T_{6-y}M_y]O_{26.00+z}$ (wherein A in the formula is at least one or more element selected from the group consisting of La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Be, Mg, Ca, Sr and Ba. T in the formula is Si, Ge, or an element including both of them. M in the formula is at least one or more element selected from the group consisting of B, Ge, Zn, Sn, W and Wo.), wherein x in the formula is -1 to 1, y in the formula is 1 to 3, z in the formula is -2 to 2, the mole ratio (A/M) of A to M is 3 to 10.

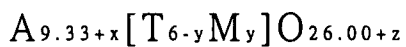
【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

由於本案圖式皆為本發明之配向性磷灰石型氧化物離子傳導體的剖面之偏光顯微鏡照片，不足以代表。故本案無指定代表圖。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

配向性磷灰石型氧化物離子傳導體及其製造方法

ORIENTED APATITE OXIDE-ION CONDUCTOR AND
METHOD FOR PRODUCING THE SAME

【技術領域】

【0001】本發明係關於可應用作為固態電解質形燃料電池(SOFC：Solid Oxide Fuel Cell)、離子電池、空氣電池等電池的固態電解質，以及感測器或觸媒、分離膜等之配向性磷灰石(Apatite)型氧化物離子傳導體及其製造方法。

【先前技術】

【0002】氧化物離子傳導體，係作為可應用在燃料電池(SOFC)、離子電池、空氣電池等電池的固態電解質，以及感測器或分離膜等各種電化學裝置之機能性陶瓷而受到矚目之材料。

【0003】氧化物離子傳導體，以往已廣泛地使用具有螢石型結構之 ZrO_2 ，尤其是添加有 Y_2O_3 之穩定化 ZrO_2 ，除此之外，廣為人知者有 LaGaO_3 等鈣鈦礦(Perovskite)型氧化物等。

以往為人所知之此類的氧化物離子傳導體，通常係導入氧缺陷，並通過該氧缺陷使氧離子移動之缺陷結構型者。相對於此，近來係有人提出一種 $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ 等磷灰石型氧化物離子傳導體，作為晶格間氧進行移動之氧化物離子

傳導體。

【0004】關於磷灰石型氧化物離子傳導體，例如於專利文獻 1(日本特開 2004-244282 號公報)中，揭示一種氧化物離子傳導體，其係具有 3 價的元素 A、4 價的元素 B、以及氧 O 作為構成元素，以組成式 $A_xB_6O_{1.5x+12}$ (惟 $8 \leq X \leq 10$) 所示，且結晶結構由磷灰石型之複合氧化物所構成，並且氧離子的傳導度具有異向性。

【0005】特別是，在該磷灰石型氧化物離子傳導體中，矽酸鏷系的氧化物離子傳導體係以作為於中溫區域可發揮高離子傳導性之固態電解質為人所知，例如組成式 $La_{9.33+x}Si_6O_{26+1.5x}$ 等乃受到矚目。

矽酸鏷系的氧化物離子傳導體具有對稱性低，亦即異向性高的磷灰石結構，離子傳導的活化能低，所以在構成 SOFC 的固態電解質時，可說是特別有利於低溫化動作。

【0006】關於此類矽酸鏷系的氧化物離子傳導體，例如於專利文獻 2(日本特開平 8-208333 號公報)中，揭示一種氧化物離子傳導體，其特徵為：以 $Ln_xSi_6O_{(3x/2)+12}$ (惟 Ln 為 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy 之 3 價的稀土類元素，x 為 $6 < x < 12$) 為主成分，且經 1300℃ 以上燒製後之該燒結體之主構成相的結晶系由六方晶所構成。

【0007】此外，於專利文獻 3(日本特開平 11-71169 號公報)中，揭示一種氧化物離子導電性陶瓷，其係以經 1700℃ 以上的溫度燒製後之 $(RE_2O_3)_x(SiO_2)_6$ (RE 為選自 La、Ce、Pr、Nd、Sm 之元素，x 滿足 $3.5 < x < 6$ 的條件)為主成分之

燒結體，其特徵為：該主構成相為磷灰石結晶結構。

【0008】矽酸鋇系的氧化物離子傳導體，由於該離子傳導性具有異向性，故可期待藉由進行配向來進一步提高離子傳導性。

可使矽酸鋇系的氧化物離子傳導體往單一方向配向之製造方法，係有人提出藉由區域熔煉法(FZ(Floating Zone)法)等來製造 LSO 的單結晶之方法；或是在混合 La_2O_3 粉末與 SiO_2 粉末後，以 700 至 1200℃ 進行熱處理以生成複合氧化物的多孔質體，並粉碎該多孔質體而形成粉體後，將該粉體與分散介質混合而形成漿液，然後在磁場的存在下使該漿液固化而形成成形體後，使其在 1400 至 1800℃ 中燒結，藉此可得到使結晶的配向方向大致一致之離子傳導性配向陶瓷之方法等。

【0009】此外，於專利文獻 4(日本特開 2011-37662 號公報)中，揭示一種離子傳導性配向陶瓷的製造方法，其特徵為：為了提供即使是低成本且簡便之製程，亦可簡單的得到大型體者，並且可提升離子傳導性之離子傳導性配向陶瓷的製造方法，首先在混合包含鋇族元素的氧化物粉末及 Si 或 Ge 中至少一者的氧化物粉末之氧化物原料後(氧化物原料混合步驟 S1)，將混合後之前述氧化物原料加熱熔融而成為液體狀態，對此進行壓鑄後，急冷而得到玻璃狀物 G(熔融玻璃化步驟 S2)，接著於 800 至 1400℃ 對前述玻璃狀物 G 進行熱處理使其結晶化(結晶化步驟 S3)。

【0010】再者，於專利文獻 5(日本特開 2013-184862

號公報)中，揭示一種依照第 1 層/第 2 層/第 3 層的順序接合以 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 為主成分之第 1 層、以 $\text{La}_2[\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x]\text{O}_5$ (惟 x 表示 0.01 至 0.333 之範圍的數) 為主成分之第 2 層、以及以 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 為主成分之第 3 層而成的接合體，經由元素擴散所產生之溫度進行加熱，於加熱後所生成之積層構造中，去除位於最中間之層以外的層，而得到磷灰石型矽鍺酸鐳多結晶體之方法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0011】

[專利文獻 1]日本特開 2004-244282 號公報

[專利文獻 2]日本特開平 8-208333 號公報

[專利文獻 3]日本特開平 11-71169 號公報

[專利文獻 4]日本特開 2011-37662 號公報

[專利文獻 5]日本特開 2013-184862 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之課題)

【0012】如前述般，磷灰石型矽酸鐳系的氧化物離子傳導體，不僅於中溫區域可發揮高離子傳導性，並且該離子傳導性具有異向性，故可藉由使其往單一方向配向來進一步提高離子傳導性。然而，根據以往所知之配向性磷灰石型矽酸鐳系的氧化物離子傳導體及其製造方法，係有以下問題點：因於製造過程中結晶內產生龜裂，而難以製作大型的結晶，或是因燒結體的漿液化或賦予磁場之過程等

複雜的製造過程，而導致製造成本提高等問題。

【0013】因此，本發明欲提供一種可抑制龜裂的產生以達成大型化，且較佳為可用不複雜的過程來便宜地進行製造之嶄新的配向性磷灰石型氧化物離子傳導體及其製造方法。

(用以解決課題之手段)

【0014】本發明係提出一種配向性磷灰石型氧化物離子傳導體，其係由複合氧化物所構成，該複合氧化物的特徵為：以 $A_{9.33+x}[T_{6-y}M_y]O_{26.00+z}$ (式中的 A 為選自由 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Be、Mg、Ca、Sr 及 Ba 所組成之群組之一種或兩種以上的元素；式中的 T 為 Si 或 Ge 或包含此兩者之元素；式中的 M 為選自由 B、Ge、Zn、Sn、W 及 Mo 所組成之群組之一種或兩種以上的元素) 所示，式中的 x 為 -1 至 1，式中的 y 為 1 至 3，式中的 z 為 -2 至 2，A 的莫耳數相對於 M 的莫耳數之比率(A/M)為 3 至 10。

【0015】此外，本發明係提出一種配向性磷灰石型氧化物離子傳導體的製造方法，其係具備下述步驟(稱為「氣相-固相擴散步驟」)，該步驟的特徵為：將以 $A_{2+x}TO_{5+z}$ (式中的 A 為選自由 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Be、Mg、Ca、Sr 及 Ba 所組成之群組之一種或兩種以上的元素；式中的 T 為 Si 或 Ge 或包含此兩者之元素；式中的 x 為 -1 至 1，z 為 -2 至 2) 所示之前驅物，於含有 M 元素(M 為選自由 B、Ge、Zn、Sn、W 及 Mo 所組成之群組之一種

或兩種以上的元素)之氣相中加熱，藉此，藉由該 M 元素與前述前驅物之反應而將該前驅物形成為磷灰石結構，且往單一方向配向。

(發明之效果)

【0016】本發明所提出之配向性磷灰石型氧化物離子傳導體，不僅可往單一方向配向，並且可提高離子傳導性。因此，本發明所提出之氧化物離子傳導體，可適合使用作為固態電解質和分離膜等，尤其是形燃料電池(SOFC)、離子電池、空氣電池等電池的固態電解質。

此外，根據本發明所提出之配向性磷灰石型氧化物離子傳導體的製造方法，可容易且便宜地製造配向結晶。此外，可使結晶往單一方向配向，並且可抑制龜裂等的產生，所以可達成配向性磷灰石型氧化物離子傳導體的大面積化。

【圖式簡單說明】

【0017】

第 1 圖為實施例 1 中所得之磷灰石型燒結體(樣本)的剖面之偏光顯微鏡照片。

第 2 圖為比較例 3 中所得之磷灰石型燒結體(樣本)的剖面之偏光顯微鏡照片。

【實施方式】

【0018】接著根據實施的形態例來說明本發明。惟本發明並不限定於以下所說明之實施形態。

【0019】

〈本氧化物離子傳導體〉

本實施形態的一例之氧化物離子傳導體(稱為「本氧化物離子傳導體」)，係由具有磷灰石型結構之複合氧化物(稱為「本磷灰石型複合氧化物」)所構成之配向性磷灰石型氧化物離子傳導體，該複合氧化物的特徵為：以式(1)： $A_{9.33+x}[T_{6-y}M_y]O_{26.00+z}$ (式中的 A 為選自由 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Be、Mg、Ca、Sr 及 Ba 所組成之群組之一種或兩種以上的元素；式中的 T 為 Si 或 Ge 或包含此兩者之元素；式中的 M 為選自由 B、Ge、Zn、Sn、W 及 Mo 所組成之群組之一種或兩種以上的元素)所示，式中的 x 為 -1 至 1，式中的 y 為 1 至 3，式中的 z 為 -2 至 2，A 的莫耳數相對於 M 的莫耳數之比率(A/M)為 3 至 10。

【0020】所謂配向性磷灰石型氧化物離子傳導體之"配向性"，係意指具有配向軸，包含單軸配向及雙軸配向。本磷灰石型複合氧化物中，較佳係具有 c 軸配向性。

【0021】式(1)中，列舉作為 A 之 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Be、Mg、Ca、Sr 及 Ba，係成為具有正電荷之離子，且為具有可構成磷灰石型六方晶結構之鑰族元素或鹼土類金屬之共通點之元素。此等之中，從可進一步提高氧離子傳導度之觀點來看，較佳為選自由 La、Nd、Ba、Sr、Ca 及 Ce 所組成之群組之一種或兩種以上的元素之組合，其中，較佳為 La 或 Nd 中的一種，或是 La 與選自由 Nd、Ba、Sr、Ca 及 Ce 所組成之群組之一種或兩種以上的元素之組合。

此外，式(1)中的 T，只要是 Si 或 Ge 或包含兩者之元素即可。

【0022】式(1)中的 M 元素，係於氣相中藉由與準穩定的前驅物(後述的 $A_{2+x}TO_{5+z}$)之反應而導入，結果可使該前驅物轉變為磷灰石結構，並且可使結晶往單一方向配向。

從該觀點來看，M 元素只要係在上述前驅物可形成磷灰石結構之 1000℃ 以上的溫度下成為氣相，且可得到必要的蒸氣壓之元素即可。所謂「必要的蒸氣壓」，意指於環境氣體中能夠以氣相狀態移動，並從上述前驅物表面朝向內部進行晶界或晶粒擴散而進行反應之蒸氣壓。

因此，從該觀點來看，M 元素例如可列舉出選自由 B、Ge、Zn、Sn、W 及 Mo 所組成之群組之一種或兩種以上的元素。其中，從高配向度或高生產性(配向速度)之觀點來看，特佳為 B、Ge 及 Zn 等。

【0023】式(1)： $A_{9.33+x}[T_{6-y}M_y]O_{26.00+z}$ 中，從可提高配向度及氧離子傳導性之觀點來看，x 較佳為 -1 至 1，其中較佳為 0.00 以上或 0.70 以下，其中更佳為 0.45 以上或 0.65 以下。

式(1)中的 y，從埋填磷灰石型晶格中的 T 元素位置之觀點來看，較佳為 1 至 3，其中較佳為 1 以上或 2 以下，其中更佳為 1.00 以上或 1.62 以下。

式(1)中的 z，從保持磷灰石型晶格內的電中性之觀點來看，較佳為 -2 至 2，其中較佳為 -1.5 以上或 1.5 以下，其中更佳為 -1 以上或 1 以下。

【0024】此外，式(1)中，A 的莫耳數相對於 M 的莫耳數之比率(A/M)，換言之，式(1)中的 $(9.33+x)/y$ ，從保持磷灰石型晶格中的空間佔有率之觀點來看，較佳為 3 至 10，其中較佳為 6.2 以上或 9.2 以下，其中更佳為 7 以上或 9 以下。

【0025】式(1)： $A_{9.33+x}[T_{6-y}M_y]O_{26.00+z}$ 的具體例，可列舉出 $La_{9.33+x}[Si_{4.7}B_{1.3}]O_{26+z}$ 、 $La_{9.33+x}[Si_{4.7}Ge_{1.3}]O_{26+z}$ 、 $La_{9.33+x}[Si_{4.7}Zn_{1.3}]O_{26+z}$ 、 $La_{9.33+x}[Si_{4.7}W_{1.3}]O_{26+z}$ 、 $La_{9.33+x}[Si_{4.7}Sn_{1.3}]O_{26+z}$ 、 $La_{9.33+x}[Ge_{4.7}B_{1.3}]O_{26+z}$ 等，惟並不限定於此等。

【0026】本磷灰石型複合氧化物，可將藉由 Lotgering 法所測定之配向度，亦即 Lotgering 配向度設為 0.6 以上，其中較佳為 0.8 以上，其中特佳為 0.9 以上。

為了將本磷灰石型複合氧化物的 Lotgering 配向度設為 0.6 以上，較佳係將以 $A_{2+x}TO_{5+z}$ 所示之前驅物調製為單一相且高密度(相對密度 80%以上)。惟並不限定於該方法。

【0027】本磷灰石型複合氧化物之氧離子傳導率可設為在 500℃ 時為 $10^{-4}S/cm$ 以上，其中較佳可設為 $10^{-3}S/cm$ 以上，其中特佳可設為 $10^{-2}S/cm$ 以上。

為了將本磷灰石型複合氧化物之於 500℃ 時的氧離子傳導率設為 $10^{-4}S/cm$ 以上，較佳係將 Lotgering 配向度設為 0.6 以上。惟並不限定於該方法。

【0028】本磷灰石型複合氧化物之遷移數可設為 0.8 以上，其中較佳可設為 0.9 以上，其中特佳可設為 0.95 以

上。

為了將本磷灰石型複合氧化物的遷移數設為 0.8 以上，較佳係將 $A_{9.33+x}[T_{6-y}M_y]O_{26.00+z}$ 的純度設為 90% 以上。惟並不限定於該方法。

【0029】〈氧化物離子傳導體的製造方法〉

本實施形態的一例之氧化物離子傳導體的製造方法(稱為「本製造方法」)，係具備下述步驟(稱為「氣相-固相擴散步驟」)之製法，該步驟係將以式(2)： $A_{2+x}TO_{5+z}$ (式中的 A 為選自由 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Be、Mg、Ca、Sr 及 Ba 所組成之群組之一種或兩種以上的元素；式中的 T 為 Si 或 Ge 或包含兩者之元素；式中的 x 為 -1 至 1，z 為 -2 至 2)所示之前驅物，於含有 M 元素(M 為選自由 B、Ge、Zn、Sn、W 及 Mo 所組成之群組之一種或兩種以上的元素)之氣相中加熱，藉此，藉由該 M 元素與前述前驅物之反應而將該前驅物形成為配向性磷灰石型結構。

因本製造方法只要具備氣相-固相擴散步驟即可，故可任意地追加其他步驟。

【0030】根據本製造方法，不僅可得到具有結晶往單一方向配向的磷灰石結構之氧化物離子傳導體，並且可抑制結晶內之龜裂等的產生，所以可製造更大面積的配向性磷灰石型氧化物離子傳導體。

氣相中的 M 元素(陽離子)，係從前述前驅物的表面與前驅物反應而開始形成配向磷灰石複合氧化物，並且在前

驅物與所生成之磷灰石相之界面進行反應，藉此可將前驅物全體形成為配向磷灰石複合氧化物。

因此，藉由本製造方法，可製造上述本氧化物離子傳導體，惟可藉由本製造方法所製造之氧化物離子傳導體，並不限定於上述本氧化物離子傳導體。

【0031】

(前驅物)

本製法之前驅物，只要是上述以式(2)所示之化合物即可，可為無配向體。

該前驅物，例如可為燒結體或成形體或膜體。

【0032】該前驅物，例如可為藉由以含有目標之 A 及 T 元素之化合物為原料之溶膠凝膠法或水熱合成法等濕式合成法所得之化合物，或是將含有 A 及 T 元素之化合物燒結而得之化合物，此外，亦可為藉由濺鍍法等製膜過者。

【0033】其中，該前驅物的燒結體，例如可為以固相法混合兩種以上的氧化物並加熱所得之複合氧化物燒結體，或是將粉碎該燒結體所得之粉體予以加壓成形而成之壓粉成形體，或是作為進一步加熱燒結該壓粉成形體所得之燒結體(稱為「複合氧化物壓粉成形燒結體」)而調製出者。

其中，從最終之配向性磷灰石型氧化物離子傳導體的密度之觀點來看，較佳為前述複合氧化物壓粉成形燒結體，其中，尤佳為將藉由冷均壓(CIP: Cold Isostatic Pressing)予以加壓成形而成之壓粉成形體進行加壓燒結而得之壓粉

成形燒結體，更佳為研磨該壓粉成形燒結體的表面而得者。

此外，前驅物的調製方法，較佳係在大氣中於 1100°C 至 1700°C 進行加熱而燒結，其中更佳係在大氣中將作為原料之含有 A 及 T 元素之化合物的混合物於 1200°C 至 1700°C 加熱後，再次形為壓粉成形體在大氣中於 1300°C 至 1700°C 進行加熱而燒結。就如此進行 2 次燒製時之各燒製的功用而言，第一次燒製主要是具有合成複合氧化物之功用，第二次燒製主要是具有進行燒結之功用。

【0034】藉由前驅物的組成比，來決定自氣相所摻雜之 M 元素量。因此，藉由氣相法所製作之磷灰石型矽酸鹽、鍺酸鹽或矽鍺酸鹽，亦即上述本磷灰石型複合氧化物的 M 元素量，係取決於前驅物的組成比。

從該觀點來看，式(2)中的 x 較佳為 -1 至 1，其中較佳為 -0.4 以上或 0.7 以下，其中更佳為 0 以上或 0.6 以下。

式(2)中的 z ，從保持前驅物晶格內的電中性，且可保持化學性結晶結構之觀點來看，較佳為 -2 至 2，其中較佳為 -0.6 以上或 1 以下，其中更佳為 0 以上或 0.7 以下。

【0035】前驅物的具體組成例，例如可列舉出 La_2SiO_5 、 Nd_2SiO_5 、 LaNdSiO_5 、 La_2GeO_5 等。惟並不限定於此等。

【0036】

(氣相-固相擴散步驟)

本製造方法之氣相-固相擴散步驟，就配向結晶從氣相-固相成長之點而言，乃具有特徵。從氣相導入 M 元素，

可得到目的組成之配向燒結體。

此時，氣相中的 M 元素，在透過前驅物的表面進入於結晶內之過程中，結晶會進行配向。因此，藉由遮蔽前述前驅物壓粉成形體燒結體之表面的一部分，可控制配向方向。

【0037】M 元素只要是在前驅物轉變為磷灰石型結晶結構之 1000°C 以上時為氣相，且可得到必要的蒸氣壓之元素即可。在此，所謂該「必要的蒸氣壓」，意指於環境氣體中能夠以氣相狀態移動，並從上述前驅物表面朝向內部進行晶界或晶粒擴散而進行反應之蒸氣壓。

從該觀點來看，M 元素可列舉出選自由 B、Ge、Zn、Sn、W 及 Mo 所組成之群組之一種或兩種以上的元素。此等可藉由氣相中的 M 元素與前驅物表面之反應，而得到 T 部位中導入有 M 元素之配向性磷灰石結構燒結體。

例如當 M 元素為 B 時，含有 M 元素之化合物可列舉出 B_2O_3 、 H_3BO_3 、 LaBO_3 、 LaB_6 等。亦可使用硼矽酸玻璃等非晶質體。

另一方面，當 M 元素為 Zn 時，可列舉出 ZnO 、Zn 金屬、 Zn_2SiO_4 等，為 Ge 時，可列舉出 GeO_2 、Ge 金屬等，為 W 時，可列舉出 WO_3 、 WO_2 、W 金屬等，為 Sn 時，可列舉出 SnO_2 、 SnO 、Sn 金屬等，為 Mo 時，可列舉出 MoO_2 、 MoO_3 、 MoSi_2 、Mo 金屬等。

【0038】含有 M 元素之氣相，只要是含有 M 元素之離子、含有 M 元素之蒸氣、含有 M 元素之氣體等之中任一

者即可。例如，可為包含含有 M 元素之蒸氣與氧氣之氣相。

因此，此時之加熱環境氣體，亦即含有 M 元素之容器內環境氣體，可為大氣環境氣體、真空狀態、氧化環境氣體、還原環境氣體、惰性環境氣體中的任一者。

【0039】氣相-固相擴散步驟中，於含有 M 元素之氣相中加熱前述前驅物之具體方法，例如只要將前述以 $A_{2+x}TO_{5+z}$ 所示之前驅物與含有前述 M 元素之化合物，裝入於容器，例如密閉容器或附有蓋之容器內並進行加熱，藉此使含有前述 M 元素之化合物氣化，以使該容器內的環境氣體成為含有前述 M 元素之氣相環境氣體，使該 M 元素與前述前驅物反應即可。惟並不限定於此方法。

氣相-固相擴散步驟中所謂「容器」，意指為了得到前述「必要的蒸氣壓」而限定所需之空間之物，例如可列舉出反應管、反應室、附有蓋之匣鉢等。惟並不限定於此等。

【0040】更具體而言，將 La_2SiO_5 組成的燒結體與 B_2O_3 粉末，於同一個附有蓋之氧化鋁容器內，以 $1200^{\circ}C$ 至 $1600^{\circ}C$ 進行加熱，藉此可使 B_2O_3 粉末氣化，並使該容器內的環境氣體用成為含有 B 元素之氣相環境氣體，而合成出 B 已取代於 Si 部位之 c 軸配向磷灰石 $La_{9.33+x}[Si_{4.7}B_{1.3}]O_{26+z}$ 。

【0041】氣相-固相擴散步驟中的加熱溫度(爐的設定溫度)係設為 $1000^{\circ}C$ 以上，其中較佳設為 $1100^{\circ}C$ 以上，其中特佳設為 $1200^{\circ}C$ 以上。加熱溫度的上限並無特別限定，能夠維持磷灰石型複合氧化物的結晶結構之 $1700^{\circ}C$ 附近，可視為上限溫度。

【0042】

〈用途〉

本氧化物離子傳導體之使用形態的一例，可列舉出具備有將電極積層於本氧化物離子傳導體的雙面而成之構成之作為電極接合體的固態電解質之使用形態。本氧化物離子傳導體的形狀並不受限。例如，除了平坦膜形狀之外，亦可為圓筒形狀等形態等。例如，當本氧化物離子傳導體的形狀為圓筒形狀時，通常將電極積層於內周面與外周面。

【0043】將使用本氧化物離子傳導體之上述般的電極接合體使用作為燃料電池(SOFC)的單元時，例如將燃料氣體供給至該電極接合體的陽極，將氧化劑(空氣、氧氣等)供給至陰極，並於 350 至 1000℃ 進行動作時，於該陰極接收電子之氧原子會成為 O^{2-} 離子，並透過固體電解質到達陽極，在此與氫結合並釋出電子，藉此可進行發電。

【0044】另一方面，將使用本氧化物離子傳導體之上述般的電極接合體使用作為氧感測器時，例如將該固體電解質的單側暴露於基準氣體，並將該相反側暴露於測定環境氣體時，因應測定環境氣體的氧濃度會產生電動勢。因此，例如將基準氣體設為大氣，將測定環境氣體設為來自內燃機的排氣時，可應用在排氣的空燃比控制。

【0045】此外，將使用本氧化物離子傳導體之上述般的電極接合體使用作為氧分離膜時，與使用作為燃料電池(SOFC)的單元時相同，將空氣供給至陰極並於 350 至 1000℃ 進行動作時，於陰極接收電子之氧原子會成為 O^{2-} 離子，

並透過固體電解質到達陽極，在此釋出電子並使 O^{2-} 離子彼此連結，藉此，可僅讓氧分子穿透。

【0046】此等用途中，本氧化物離子傳導體的厚度，從抑制電阻與製造穩定性之觀點來看，較佳為 $0.01\ \mu m$ 至 $1000\ \mu m$ ，其中更佳為 $0.1\ \mu m$ 以上或 $500\ \mu m$ 以下。上述用途所使用之電極，較佳為多孔質形態。電極的材質，可適當應用該用途中一般所公知者，該厚度較佳為 0.01 至 $70\ \mu m$ 。

【0047】

〈語句的說明〉

本說明書中，表現為「X 至 Y」(X、Y 為任意數字)時，在無特別聲明時，為「X 以上 Y 以下」之涵義，並且亦包含「較佳大於 X」或「較佳小於 Y」之涵義。

此外，表現為「X 以上」(X 為任意數字)或「Y 以下」(Y 為任意數字)以下時，亦包含「較佳大於 X」或「較佳未達 Y」之涵義。

實施例

【0048】以下根據下述實施例及比較例來詳細說明本發明。

【0049】

〈實施例 1〉

以莫耳比計成為 1：1 之方式調配 La_2O_3 與 SiO_2 ，加入乙醇並藉由球磨機混合後，使該混合物乾燥，以搗鉢粉碎，並使用 Pt 坩堝在大氣環境下於 $1650^\circ C$ 燒製 3 小時。接著將

乙醇加入至該燒結物並藉由行星式球磨機粉碎，而得到預燒製體粉末。

接著將前述預燒結體粉末裝入於 20mm ϕ 的成形器中，從單一方向加壓以進行單軸成形後，更以 600MPa 進行 1 分鐘的冷均壓(CIP)而成形為顆粒。接著將該顆粒狀成形體，在大氣中於 1600°C 加熱 3 小時而得到顆粒狀燒結體，再利用金剛石磨石研磨所得之顆粒狀燒結體的表面，得到前驅物。

從如此方式得到之前驅物的粉末 X 射線繞射與化學分析之結果中，可確認到 La_2SiO_5 的結構。

【0050】將所得之前驅物(顆粒)800mg 與 B_2O_3 粉末 140mg 裝入於附有蓋之匣鉢內，使用電爐在大氣中於 1550°C (爐內環境氣體溫度)加熱 50 小時，於匣鉢內使 B_2O_3 蒸氣產生，並且使 B_2O_3 蒸氣與前驅物反應。以 1200 號的水砂紙研磨由如此方式得到之顆粒的表面，而得到磷灰石型燒結體(樣本)。

【0051】

〈實施例 2-6〉

於上述實施例 1 之前驅物的製作中，改變 La_2O_3 與 SiO_2 之莫耳比，製作出表 1 所示之前驅物($\text{A}_{2+x}\text{TO}_{5+z}$)，並使用該前驅物，與實施例 1 相同的方式得到磷灰石型燒結體(樣本)。

從所得之前驅物的粉末 X 射線繞射與化學分析之結果中，可確認到表 1 所示之組成。

【0052】

〈實施例 7-8〉

實施例 7 中，使用 GeO_2 來取代 SiO_2 ，並將前驅物 ($\text{A}_{2+x}\text{TO}_{5+z}$) 的燒製時間設為 50 小時，除此之外，其他以與上述實施例 1 相同的方式製作前驅物 ($\text{A}_{2+x}\text{TO}_{5+z}$) 及磷灰石型燒結體 (樣本)。

另一方面，實施例 8 中，將 GeO_2 與 SiO_2 一起使用，除此之外，其他以與上述實施例 1 相同的方式製作前驅物 ($\text{A}_{2+x}\text{TO}_{5+z}$) 及磷灰石型燒結體 (樣本)。

【0053】

〈實施例 9-13〉

使用 GeO_2 、 ZnO 、 WO_3 或 SnO_2 來取代 B_2O_3 粉末，且於 ZnO 時將燒製溫度變更為 1500°C ，於 SnO_2 或 WO_3 時將燒結溫度變更為 1400°C ，除此之外，其他以與上述實施例 1 相同的方發製作前驅物 ($\text{A}_{2+x}\text{TO}_{5+z}$) 及磷灰石型燒結體 (樣本)。

此外，關於實施例 13，將 MoO_3 與 B_2O_3 粉末一起裝入於附有蓋之匣鉢內並進行燒製，除此之外，其他以與實施例 1 相同的方發製作前驅物 ($\text{A}_{2+x}\text{TO}_{5+z}$) 及磷灰石型燒結體 (樣本)。

【0054】

〈實施例 14〉

於上述實施例 1 之前驅物的製作中，使用 Nd_2O_3 來取代 La_2O_3 ，除此之外，其他以與實施例 1 相同的方式製作前驅物 ($\text{A}_{2+x}\text{TO}_{5+z}$) 及磷灰石型燒結體 (樣本)。

【0055】

〈實施例 15 至 20〉

分別將 Nd_2O_3 、 BaCO_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 或 CeO_2 與 La_2O_3 一起使用，除此之外，其他以與實施例 1 相同的方式製作前驅物 ($\text{A}_{2+x}\text{TO}_{5+z}$) 及磷灰石型燒結體(樣本)。

從所得之前驅物的粉末 X 射線繞射與化學分析之結果中，可確認到表 1 所示之組成。

【0056】對於實施例 1 至 20 所得之磷灰石型燒結體(樣本)，進行粉末 X 射線繞射與化學分析，結果可觀察到連所有實施例之磷灰石型燒結體(樣本)，其主構成相均成為空間群屬於 $\text{P6}_3/\text{m}$ 之磷灰石型結晶結構，如表 1 所示之組成。

此外，對於所有實施例之磷灰石型燒結體(樣本)，以偏光顯微鏡與掃描型電子顯微鏡來觀察，結果並未觀察到龜裂。

【0057】即使使用 Ce 、 Pr 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Be 、 Mg 、 Ca 、 Sr 及 Ba 等元素來取代實施例 1 至 20 中的 La ，高溫區域中磷灰石結構亦穩定，所以可製作與使用 La 時相同之磷灰石型燒結體，可期待得到與上述實施例相同之效果。

【0058】

〈比較例 1〉

與以上述實施例 1 相同的方式製作前驅物，但不裝入含有前述 M 元素之化合物，在大氣中於 1550°C (爐內環境氣體溫度)加熱 50 小時。由所得之燒結體的粉末 X 射線繞射與化學分析之結果為 La_2SiO_5 結構，無法得到磷灰石型結

晶結構。

【0059】

〈比較例 2〉

以莫耳比計成為 4.83 : 6 之方式混合 La_2O_3 與 SiO_2 ，在大氣中於 1600°C 燒製 3 小時而得到 $\text{La}_{9.66}\text{Si}_6\text{O}_{26.49}$ 組成之合成粉。利用行星式球磨機粉碎所得之粉末，並裝入於 20mm φ 的成形器中，從單一方向予以加壓而成形為顆粒狀，然後再以 600MPa 的冷均壓(CIP)進行 1 分鐘的加壓而得到成形體。將該成形體在大氣中於 1600°C 加熱 3 小時，而得到磷灰石型燒結體(樣本)。

【0060】

〈比較例 3〉

以莫耳比計成為 1 : 1 之方式混合 La_2O_3 與 SiO_2 ，在大氣中於 1600°C 燒製 3 小時而得到 La_2SiO_5 組成之合成粉。此外，同樣以莫耳比計成為 1 : 2 之方式混合 La_2O_3 與 SiO_2 ，在大氣中於 1600°C 燒製 3 小時而得到 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 組成之合成粉。分別利用行星式球磨機粉碎所得之兩種合成粉後，使用此等，依照 $\text{La}_2\text{SiO}_5(0.5\text{g})/\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7(0.35\text{g})/\text{La}_2\text{SiO}_5(0.5\text{g})$ 的順序裝入於 20mm φ 的成形器中，以積層 3 層之狀態，從單一方向予以加壓而成形為顆粒狀，然後再以 600MPa 的冷均壓(CIP)進行 1 分鐘的加壓而得到成形體。將該成形體在大氣中於 1600°C 加熱 100 小時，而得到具有已應用元素擴散之配向磷灰石層之燒結體。

利用金剛石磨石研磨該燒結體的雙面，取出於厚度方

向中央所生成之配向磷灰石層，而得到磷灰石型燒結體(樣本)。

【0061】

〈比較例 4〉

以莫耳比計成為 4.83：6 之方式混合 La_2O_3 與 SiO_2 ，在大氣中於 1500℃ 燒製 3 小時而得到 $\text{La}_{9.66}\text{Si}_6\text{O}_{26.49}$ 組成之合成粉。利用行星式球磨機粉碎所得之粉末後，投入於添加有分散劑之分散介質中而形成漿液。對所製作之漿液，一邊施加 10T 的強磁場一邊利用壓鑄成形法予以固化。將成形體在大氣中於 1600℃ 加熱 10 小時，而得到磷灰石型燒結體(樣本)。

【0062】

〈配向度的測定方法〉

使用下述式，藉由 Lotgering 法來算出配向度。使用由磷灰石型燒結體塊體 X 射線繞射所得之全峰值強度的總和、與歸屬於(002)及(004)之兩峰值強度的和之比 ρ ，從下述數學式(1)中算出配向度 f 。

【0063】

$$f = (\rho - \rho_0) / (1 - \rho_0) \quad (1)$$

在此， ρ_0 ：磷灰石結構結晶的理論值

$$\rho_0 = \sum I_0(001) / \sum I_0(hkl)$$

ρ ：配向磷灰石燒結體下的測定值

$$\rho = \sum I(001) / \sum I(hkl)$$

【0064】

〈遷移數的測定方法〉

遷移數係製作氧濃淡電池(氧濃度 1.0%/21.0%)，並從電動勢測定中算出。對於使用銀膏作為電極之單元，測定從 900℃ 至 400℃ 之電動勢，並將從氧濃度所算出之各溫度下的理論電動勢值、與使用所得之磷灰石型燒結體之單元中的測定值之比，設為遷移數。

【0065】

〈氧離子傳導率的測定〉

使用濺鍍法將 150nm 厚的鉑膜製膜於磷灰石型燒結體(樣本)的雙面以形成電極後，於加熱爐中改變溫度，並利用阻抗測定裝置，於 0.1Hz 至 32MHz 進行複阻抗解析。對於各磷灰石型燒結體(樣本)，從全電阻成分(晶粒電阻+晶界電阻)中求取氧離子傳導率(S/cm)，將 500℃ 的氧離子傳導率表示於下述表 1。

【0066】

〈整體評估〉

整合龜裂產生的有無及上述所測定之物性值，以下列基準來進行整體評估。

◎(very good)：傳導率 1.0×10^{-2} 以上，配向度 90 以上，且無龜裂時。

○(good)：傳導率 1.0×10^{-4} 以上，配向度 60 以上，且無龜裂時。

△(usual)：傳導率 1.0×10^{-5} 以上，且無龜裂時。

x(poor)：有龜裂時。

【0067】

[表 1]

	A ₃₊₄ TO ₃₊₄					A ₉₊₁₀₊₁₁ [T ₆ -M ₁]O _{26.00+2}										配向度	遷移數	傳導率 Scm 500℃	有無龜裂	整體評估
	A	T	O	x	z	A	T	M	O	x	y	z	A/M							
實施例1	La 2.01	Si 1.00	O 5.02	0.01	0.02	La 9.83	Si 4.83	B 1.17	O 26.16	0.50	1.17	0.16	8.43	0.95<	0.96	3.0×10 ⁻²	無	◎		
實施例2	La 2.03	Si 1.00	O 5.05	0.03	0.05	La 9.90	Si 4.79	B 1.21	O 26.24	0.57	1.21	0.24	8.19	0.95<	0.96	2.5×10 ⁻²	無	◎		
實施例3	La 2.07	Si 1.00	O 5.11	0.07	0.11	La 9.98	Si 4.63	B 1.37	O 26.28	0.65	1.37	0.28	7.30	0.95<	0.95	3.5×10 ⁻²	無	◎		
實施例4	La 2.31	Si 1.00	O 5.47	0.31	0.47	La 10.02	Si 4.38	B 1.62	O 26.23	0.69	1.62	0.23	6.20	0.91	0.96	8.8×10 ⁻³	無	○		
實施例5	La 2.42	Si 1.00	O 5.63	0.42	0.63	La 9.39	Si 3.82	B 2.18	O 25.00	0.06	2.18	-1.00	4.30	0.84	0.96	1.1×10 ⁻³	無	○		
實施例6	La 2.64	Si 1.00	O 5.96	0.64	0.96	La 9.34	Si 3.48	B 2.52	O 24.75	0.01	2.52	-1.25	3.70	0.81	0.95	9.7×10 ⁻⁴	無	○		
實施例7	La 2.10		Ge 1.0	0.10	0.15	La 9.90		B 1.24	O 26.23	0.57	1.24	0.23	7.98	0.95<	0.94	8.3×10 ⁻³	無	○		
實施例8	La 2.03	Si 0.90	Ce 0.1	0.03	0.05	La 9.81	Si 4.44	Ge 0.40	O 26.14	0.48	1.16	0.14	8.47	0.95<	0.95	1.9×10 ⁻²	無	◎		
實施例9	La 2.10	Si 1.00	O 5.15	0.10	0.15	La 9.77	Si 4.65	Ce 1.35	O 26.65	0.44	1.35	0.65	7.23	0.95<	0.95	1.9×10 ⁻²	無	◎		
實施例10	La 2.04	Si 1.00	O 5.06	0.04	0.06	La 9.59	Si 4.70	Zn 1.30	O 25.08	0.26	1.30	-0.92	7.38	0.81	0.95	4.7×10 ⁻⁴	無	○		
實施例11	La 2.05	Si 1.00	O 5.08	0.05	0.08	La 9.98	Si 4.85	Sn 1.15	O 26.98	0.65	1.15	0.98	8.68	0.66	0.90	1.1×10 ⁻⁴	無	○		
實施例12	La 2.05	Si 1.00	O 5.08	0.05	0.08	La 9.90	Si 4.94	W 1.06	O 27.91	0.57	1.06	1.91	9.34	0.79	0.87	2.7×10 ⁻⁴	無	○		
實施例13	La 2.01	Si 1.00	O 5.02	0.01	0.02	La 9.79	Si 4.94	B 0.95	Mo 0.11	O 26.32	0.46	0.32	9.24	0.71	0.85	1.6×10 ⁻⁴	無	○		
實施例14		Nd2.00	Si 1.00	0.00	0.00		Nd 9.80	Si 4.79	B 1.21	O 26.10	0.47	1.21	8.10	0.95<	0.95	9.0×10 ⁻⁴	無	○		
實施例15	La 1.85	Nd 0.20	Si 1.00	0.05	0.08	La 8.83	Nd 1.05	Si 4.71	O 26.17	0.55	1.29	0.17	7.68	0.95<	0.95	8.9×10 ⁻³	無	○		
實施例16	La 1.03	Nd 1.00	Si 1.00	0.03	0.05	La 4.87	Nd 4.79	Si 4.63	O 25.81	0.33	1.37	-0.19	7.05	0.95<	0.95	7.5×10 ⁻³	無	○		
實施例17	La 1.85	Ba 0.20	Si 1.00	0.05	-0.02	La 9.01	Ba 0.76	Si 4.73	O 25.64	0.44	1.27	-0.36	7.69	0.92	0.94	6.0×10 ⁻³	無	○		
實施例18	La 1.82	Sr 0.20	Si 1.00	0.05	-0.07	La 8.70	Sr 0.82	Si 4.88	O 25.31	0.19	1.12	-0.69	8.50	0.94	0.93	9.4×10 ⁻³	無	○		
實施例19	La 1.85	Ca 0.20	Si 1.00	0.05	-0.02	La 9.11	Ca 0.88	B 1.22	O 25.94	0.66	1.22	-0.06	8.19	0.93	0.93	5.2×10 ⁻³	無	○		
實施例20	La 1.88	Ce 0.20	Si 1.00	0.08	0.22	La 8.94	Ce 0.77	Si 4.93	O 26.42	0.38	1.07	0.42	9.07	0.90	0.93	4.8×10 ⁻⁴	無	○		
比較例1	La 2.05	Si 1.00	O 5.08	0.05	0.08	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	×		
比較例2	(無配向磚灰石型燒結體)					La 9.66	Si 6.00	—	O 26.49	0.33	—	0.49	—	<0.05	0.95	9.5×10 ⁻⁵	無	△		
比較例3	(橫紋對法)					La 9.70	Si 6.00	—	O 26.55	0.37	—	0.55	—	0.95<	0.96	2.0×10 ⁻³	有	×		
比較例4	(強磁場法)					La 9.66	Si 6.00	—	O 26.49	0.33	—	0.49	—	0.81	0.95	8.8×10 ⁻⁵	無	△		



【0068】

(考察)

從上述實施例及本發明者至目前為止所進行之試驗結果中，可得知由複合氧化物所構成之配向性磷灰石型氧化物離子傳導體，顯示出高氧離子傳導率，其中，該複合氧化物的特徵為：以 $A_{9.33+x}[T_{6-y}M_y]O_{26.00+z}$ (式中的 A 為選自由 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Be、Mg、Ca、Sr 及 Ba 所組成之群組之一種或兩種以上的元素；式中的 T 為 Si 或 Ge 或包含兩者之元素；式中的 M 為選自由 B、Ge、Zn、Sn、W 及 Mo 所組成之群組之一種或兩種以上的元素) 所示，式中的 x 為 -1 至 1，式中的 y 為 1 至 3，式中的 z 為 -2 至 2，A 的莫耳數相對於 M 的莫耳數之比率(A/M)為 3 至 10。

【0069】此外，從上述實施例及本發明者至目前為止所進行之試驗結果中，可得知將以 $A_{2+x}TO_{5+z}$ (式中的 A 為選自由 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Be、Mg、Ca、Sr 及 Ba 所組成之群組之一種或兩種以上的元素；式中的 T 為 Si 或 Ge 或包含兩者之元素；式中的 x 為 -1 至 1，z 為 -2 至 2) 所示之前驅物，於含有 M 元素(M 為選自由 B、Ge、Zn、Sn、W 及 Mo 所組成之群組之一種或兩種以上的元素)之氣相中加熱，藉此可使配向性磷灰石型氧化物離子傳導體的配向結晶往單一方向成長，且可抑制龜裂等產生。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種配向性磷灰石型氧化物離子傳導體，其係由複合氧化物所構成，該複合氧化物係

以 $A_{9.33+x}[T_{6-y}M_y]O_{26.00+z}$ 表示，

式中的 A 為選自由 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Be、Mg、Ca、Sr 及 Ba 所組成之群組之一種或兩種以上的元素；式中的 T 為 Si 或 Ge 或包含此兩者之元素；式中的 M 為選自由 B、Ge、Zn、Sn、W 及 Mo 所組成之群組之一種或兩種以上的元素，

式中的 x 為 -1 至 1，式中的 y 為 1 至 3，式中的 z 為 -2 至 2，A 的莫耳數相對於 M 的莫耳數之比率(A/M) 為 3 至 10。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之配向性磷灰石型氧化物離子傳導體，其中，藉由 Lotgering 法所測定之配向度為 0.60 以上。

3. 一種配向性磷灰石型氧化物離子傳導體的製造方法，其係具備下述氣相-固相擴散步驟，

該氣相-固相擴散步驟：係將以 $A_{2+x}TO_{5+z}$ 所示之前驅物，於含有 M 元素之氣相中加熱，藉此，藉由該 M 元素與前述前驅物之反應而將該前驅物形成為配向性磷灰石型結構，

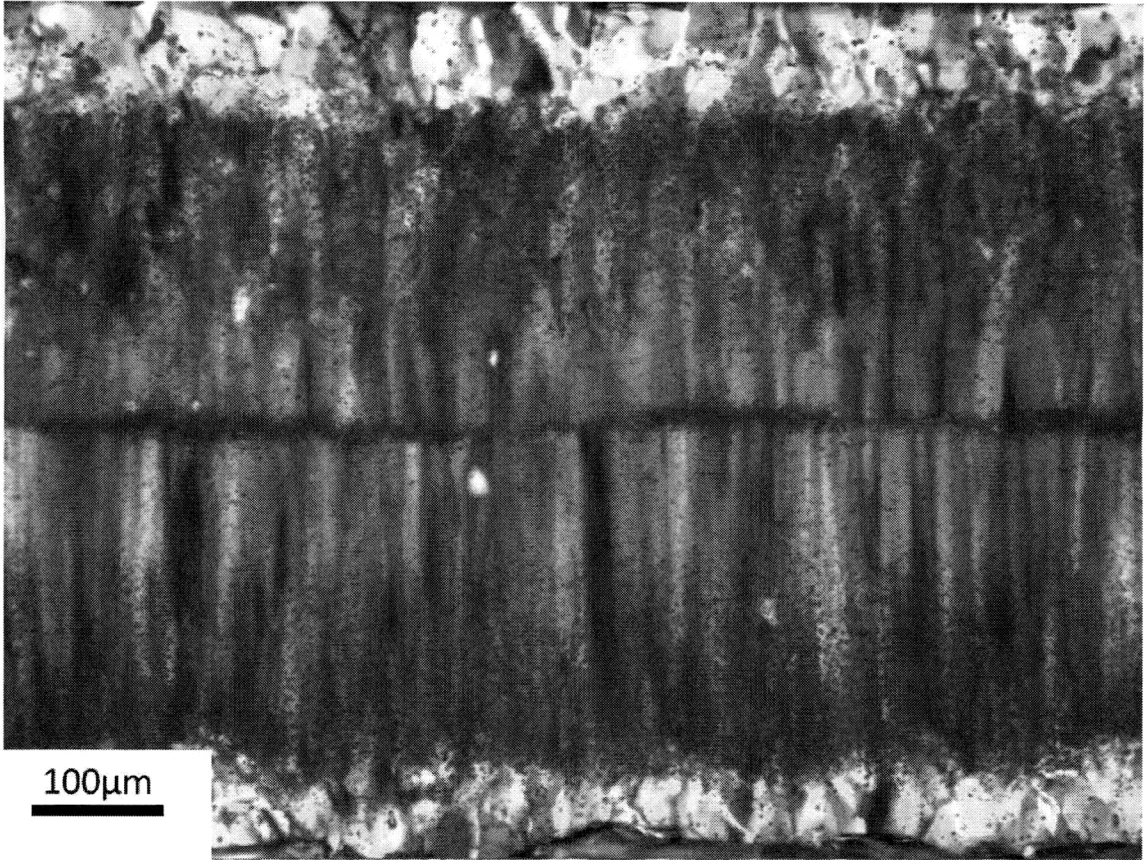
上述式中的 A 為選自由 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Be、Mg、Ca、Sr 及 Ba 所組成之群組之一種或兩種以上的元素；式中的 T 為 Si 或 Ge 或包含此

兩者之元素；式中的 x 為 -1 至 1 ， z 為 -2 至 2 ，

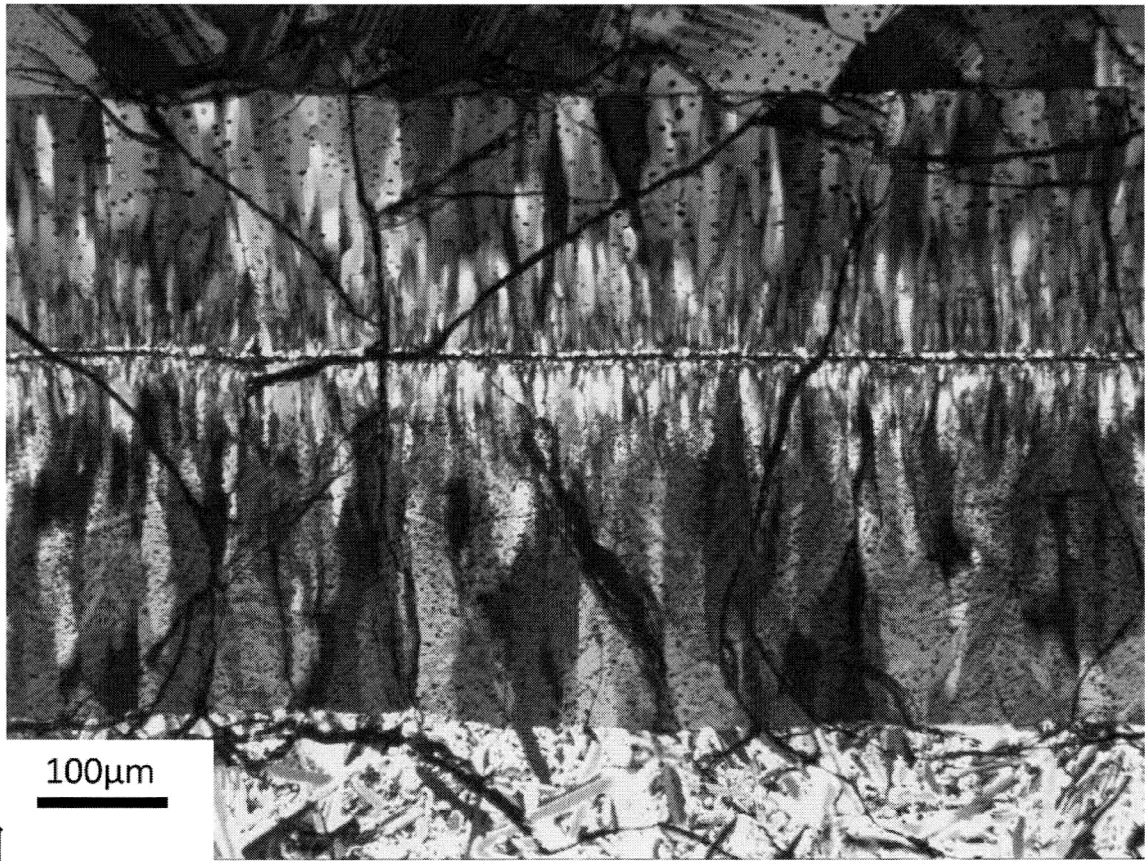
M 為選自由 B 、 Ge 、 Zn 、 Sn 、 W 及 Mo 所組成之群組之一種或兩種以上的元素。

4. 如申請專利範圍第 3 項所述之配向性磷灰石型氧化物離子傳導體的製造方法，其中，於氣相-固相擴散步驟中，將前述以 $A_{2+x}TO_{5+z}$ 所示之前驅物與含有前述 M 元素之化合物裝入於容器內並進行加熱，藉此使含有前述 M 元素之化合物氣化，使該容器內的環境氣體成為含有前述 M 元素之氣相環境氣體，以使該 M 元素與前述前驅物反應。
5. 如申請專利範圍第 3 或 4 項所述之配向性磷灰石型氧化物離子傳導體的製造方法，其中，於氣相-固相擴散步驟中，將前述以 $A_{2+x}TO_{5+z}$ 所示之前驅物，在含有前述 M 元素之氣相中以 1000°C 至 1700°C 進行加熱。
6. 如申請專利範圍第 3 至 5 項中任一項所述之配向性磷灰石型氧化物離子傳導體的製造方法，其中，前述以 $A_{2+x}TO_{5+z}$ 所示之前驅物係藉由包含下述步驟之製造方法所得者，其中，該步驟係將上述以式 $A_{2+x}TO_{5+z}$ 所示之化合物，在 1100°C 至 1700°C 加熱而進行燒結。
7. 一種電極接合體，其係具備：將電極積層於申請專利範圍第 1 或 2 項所述之配向性磷灰石型氧化物離子傳導體的雙面而成之構成。

圖式



第1圖



第2圖