



(21)申請案號：108131616

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 09 月 03 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/86 (2006.01)**H01M4/88 (2006.01)*

(30)優先權：2018/09/27 日本

2018-181853

(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)；米田稔 YONEDA, MINORU (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

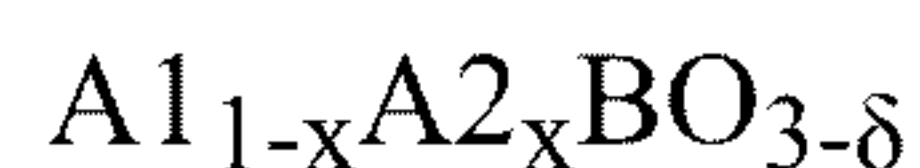
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 25 頁

(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，其係以下述通式：



(其中，元素 A1 係從包含 La、Sm 的群組選擇的至少一種，元素 A2 係從包含 Ca、Sr、Ba 的群組選擇的至少一種，元素 B 係從包含 Mn、Fe、Co、Ni 的群組選擇的至少一種， $0 < x < 1$ ， δ 為缺氧量。)表示之具有鈣鈦礦型結晶構造的金屬複合氧化物之粉體，前述粉體，其比表面積為 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上，且滿足(晶粒徑/比表面積換算粒徑) < 0.3 ，且前述元素 A1、前述元素 A2、前述元素 B 及氧以外的元素 M 的含量以原子換算為 300ppm 以下。



202025541

【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，其係以下述通式：



(其中，元素 A1 係從包含 La、Sm 的群組選擇的至少一種，元素 A2 係從包含 Ca、Sr、Ba 的群組選擇的至少一種，元素 B 係從包含 Mn、Fe、Co、Ni 的群組選擇的至少一種， $0 < x < 1$ ， δ 為缺氧量。)表示之具有鈣鈦礦型結晶構造的金屬複合氧化物之粉體，前述粉體，其比表面積為 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上，且滿足(晶粒徑/比表面積換算粒徑) ≥ 0.3 ，且前述元素 A1、前述元素 A2、前述元素 B 及氧以外的元素 M 的含量以原子換算為 300ppm 以下。

【指定代表圖】

無。

【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】本發明係關於構成固體氧化物形燃料電池之空氣極用之粉體及其製造方法。

【先前技術】

【0002】近年，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之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 800℃～1000℃左右，也能夠利用排熱。再者，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。SOFC 通常具有空氣極(陰極)和燃料極(陽極)以及介於該等之間的電解質層。

【0003】空氣極係由例如金屬複合氧化物所形成。金屬複合氧化物係藉由從複數種原料的混合物，以檸檬酸法、固相等進行合成而獲得。專利文獻 1 係教示使用檸檬酸法來合成金屬複合氧化物之方法。專利文獻 2 係教示使用固相法來合成金屬複合氧化物之方法。

【0004】檸檬酸法具有能夠以微觀的水平獲得均勻組成的金屬複合氧化物之優點，但另一方面，產率低，在生產性方向是其課題所在。固相法因製造步驟簡單，且組成的控制容易等關係，所以是工業上優異的製造方法之一。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻 1]日本專利第 5520210 號公報

[專利文獻 2]特開 2009-035447 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0006】空氣極用之粉體從提升反應效率的觀點來看，需要微細(例如， $1\mu\text{m}$ 以下)。因此，所合成的金屬複合氧化物，通常被供給至粉碎步驟。在粉碎步驟中，有使用介質攪拌型微粉碎機之情況。在此種微粉碎機中，將金屬複合氧化物與粉碎介質一起攪拌，藉由使金屬複合氧化物撞擊粉碎介質來進行粉碎。此時，有源自粉碎介質的雜質混入所得到的粉體之情況。若粉體所含的雜質量多，就會有所得到的空氣極的導電率降低，而使發電效率降低之情況。

【0007】空氣極用之粉體，亦被要求有高結晶性。因此，金屬複合氧化物係以在固相法中，於更高溫下被合成較佳。然而，高結晶性的金屬複合氧化物之硬度高，粉碎介質更容易被磨耗。亦即，在得到具有高結晶性的粉體、以及降低粉體所含的雜質量，具有權衡(trade-off)的關係。

[用以解決課題之手段]

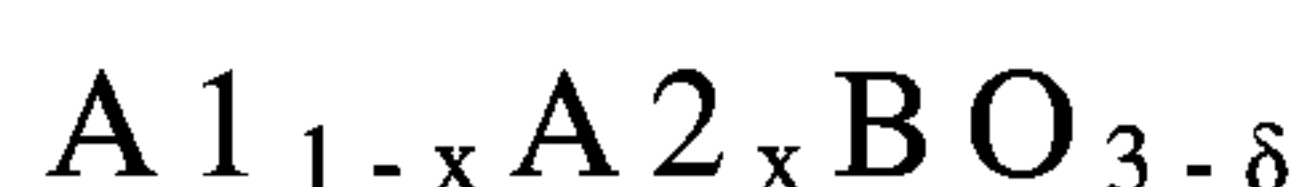
【0008】有鑑於上述情事，本發明係關於一種固體氧化物形燃料電池空氣極用之粉體，其係以下述通式：



(其中，元素 A1 係從包含 La、Sm 的群組選擇的至少一種，元素 A2 係從包含 Ca、Sr、Ba 的群組選擇的至少一種，元素 B 係從包含 Mn，Fe，Co，Ni 的群組選擇的至少一種，

$0 < x < 1$ ， δ 為缺氧量。)表示之具有鈣鈦礦型結晶構造之金屬複合氧化物的粉體，前述粉體，其比表面積為 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上，且滿足(晶粒徑/比表面積換算粒徑) ≥ 0.3 ，且前述元素 A1、前述元素 A2、前述元素 B 及氧以外的元素 M 的含量以原子換算為 300ppm 以下。

【0009】又，有鑑於上述情事，本發明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，其係具備準備步驟和粉碎步驟，該準備步驟係準備以下述通式：



(其中，元素 A1 係從包含 La、Sm 的群組選擇的至少一種，元素 A2 係從包含 Ca、Sr、Ba 的群組選擇的至少一種，元素 B 係從包含 Mn，Fe，Co，Ni 的群組選擇的至少一種， $0 < x < 1$ ， δ 為缺氧量。)表示之具有鈣鈦礦型結晶構造的金屬複合氧化物；該粉碎步驟係使用氧化鋁製珠粒將前述金屬複合氧化物粉碎，而得到比表面積為 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上，且滿足(晶粒徑/比表面積換算粒徑) ≥ 0.3 之粉體。

[發明之效果]

【0010】本發明的空氣極用之粉體，係微細且具有高結晶性，且雜質量少。

將本發明的新穎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以下的詳細說明而更加清楚地理解。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[用以實施發明的形態]

【0011】

(空氣極用之粉體)

本發明的實施形態的空氣極用之粉體係包含以下述通式(1)：



所表示之具有鈣鈦礦型結晶構造的金屬複合氧化物。

【0012】元素 A1 係從包含 La(鐳)、Sm(釷)的群組選擇的至少一種。元素 A2 係從包含 Ca(鈣)、Sr(銻)、Ba(鋇)的群組選擇的至少一種。元素 B 係從包含 Mn(錳)、Fe(鐵)、Co(鈷)、Ni(鎳)的群組選擇的至少一種。滿足 $0 < x < 1$ ， δ 為缺氧量。

【0013】元素 A1 較佳為包含 La。La 在元素 A1 中所佔的比例可為 90 原子%以上。元素 A2 較佳為包含 Sr。Sr 在元素 A2 中所佔的比例可為 90 原子%以上。X 並無特別限定，較佳為 $0.2 \leq x \leq 0.6$ ，更佳為 $0.3 \leq x \leq 0.5$ 。

【0014】元素 B 較佳為包含 Co 及 Fe 的至少一者。Co 或 Fe 在元素 B 中所佔的比例、或者在包含 Co 及 Fe 的情況下，其等的合計比例較佳為 90 原子%以上。其中，元素 B 較佳為包含 Co 及 Fe。Fe 相對於 Co 的原子比：Fe/Co 較佳為 2 以上、6 以下，更佳為 3 以上、5 以下。

【0015】具體而言，作為金屬複合氧化物，可舉出：鐳銻鈷肥粒體(LSCF， $La_{1-x1}Sr_{x1}Co_{1-y1}Fe_{y1}O_{3-\delta}$ ， $0 < x1 < 1$ ， $0 < y1 < 1$)、鐳銻水錳礦(LSM， $La_{1-x2}Sr_{x2}MnO_{3-\delta}$ ， $0 < x2 < 1$)、鐳銻輝鈷礦(LSC， $La_{1-x3}Sr_{x3}CoO_{3-\delta}$ ， $0 < x3 < 1$)，釷銻輝鈷礦(SSC， $Sm_{1-x4}Sr_{x4}CoO_{3-\delta}$ ， $0 < x4 < 1$)、鐳銻鈣水錳礦

(LSCM, $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ca}_y\text{MnO}_{3-\delta}$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$)等。特別是，從導電性及熱膨脹率的觀點來看，係以元素 A1 為 La、元素 A2 為 Sr、且元素 B 為 Co 及 Fe 的 LSCF 較佳。

【0016】上述金屬複合氧化物係佔了本實施形態的空氣極用之粉體(以下，有稱為 ABO 粉體的情況。)的大部分。換言之，ABO 粉體所含的雜質(元素 A1、元素 A2、元素 B 及氧以外的元素 M)的量係極微量。亦即，ABO 粉體中，元素 M 以原子換算為 300ppm 以下。ABO 粉體中的元素 M，較佳係以原子換算為 150ppm 以下。

【0017】ABO 粉體係例如藉由將合成複數種原料的混合物所得之金屬複合氧化物加以粉碎而獲得。於此情況下，元素 M 主要源自粉碎步驟中所使用的粉碎介質。作為主要的元素 M，可舉出例如：Zr(銨)、Al(鋁)、Si(矽)等。

【0018】Zr、Al 及 Si 係以例如氧化物的形式存在於 ABO 粉體中。此等的氧化物通常具有絕緣性，會引起導電性降低。因此，本實施形態中，Zr、Al、Si 在 ABO 粉體中所佔的合計量，只要以原子換算為 300ppm 以下即可。藉此，所得到之空氣極的導電率的降低能夠獲得抑制。因此，燃料電池的輸出密度得以提升。

【0019】在此，氧化鋁被認為會抑制燒結性。因此，在使包含 Al(鋁)的氧化物之 ABO 粉體燒結來製造空氣極時，所得到之空氣極的多孔度容易提升。若考量到這點，作為元素 M，亦可含有 Al(鋁)。Al(鋁)在 ABO 粉體中所佔的含量，較佳為以原子換算為 1ppm 以上。Al 在元素 M 中所佔的比例，可為 50 原子%以上，也可為 65 原子%以上。例如，作為元素 M，在包含

Al 及 Zr 的情況下，以原子換算，Al 亦可多於 Zr。

【0020】ABO 粉體所含的各元素係依據 JIS K 0116，藉由高頻感應耦合電漿發光分光分析(ICP 發光分光分析)定量。元素 M 的含量，係以元素 M 的原子數佔元素 A1、元素 A2、元素 B、氧及元素 M 的合計原子數之比例的形式求得。

【0021】ABO 粉體的比表面積為 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上。若 ABO 粉體的比表面積在此範圍，則可以說 ABO 粉體被充分地微細化到適合作為空氣極的材料之程度。因此，空氣(氧化劑)、空氣極與電解質的三相界面變大，電極整體的反應活性增加。ABO 粉體的比表面積較佳為 $21\text{m}^2/\text{g}$ 以上。ABO 粉體的比表面積較佳為 $40\text{m}^2/\text{g}$ 以下，更佳為 $35\text{m}^2/\text{g}$ 以下。若 ABO 粉體的比表面積為 $40\text{m}^2/\text{g}$ 以下，則為了形成空氣極而予以熱處理時，容易抑制過度的燒結。因此，所得到的空氣極不會過度緻密化，空氣的擴散性得以提升。比表面積係依據 JIS Z 8830：2013，藉由 BET 流動法來測定。

【0022】ABO 粉體的結晶性係例如以晶粒徑/比表面積換算粒徑(以下，稱為結晶性參數 P1。)來評價。此外，兩者的單位先統一。可以說結晶性參數 P1 越接近 1，則 ABO 粉體愈接近單結晶，結晶性高。

【0023】ABO 粉體可包含粒子彼此凝聚所得的二次粒子。結晶性參數 P1 係去除二次粒子的影響所算出之 ABO 粉體的結晶性之指標。假定 ABO 粉體為正球體時，比表面積換算粒徑係由比表面積及 ABO 粉體的密度所算出之該正球體的直徑。晶粒徑係表示由 X 線繞射圖案的繞射峰值(diffraction peak)之半值寬度所計算之單結晶的大小。在結晶性參數 P1 為 1 的情況下，

比表面積換算粒徑與晶粒徑相同。通常，比表面積換算粒徑大於晶粒徑，所以結晶性參數 $P1$ 小於 1。

【0024】本實施形態的 ABO 粉體係滿足結晶性參數 $P1 \geq 0.3$ 。結晶性參數 $P1$ 較佳為 0.35 以上，更佳為 0.37 以上。在 ABO 粉體的結晶性參數 $P1$ 為 0.3 以上的情況下，ABO 粉體的結晶性足夠高。因此，由 ABO 粉體所形成的空氣極具有優異的導電性及反應活性。

【0025】晶粒徑沒有特別限定，較佳為 10nm 以上。更佳為 15nm 以上。又，晶粒徑較佳為 50nm 以下。更佳為 20nm 以下。

【0026】晶粒徑係由 ABO 粉體的 X 線繞射圖案中之繞射線的半值寬度，使用以下的謝樂(Scherrer)公式算出。

$$\text{晶粒徑} = K \times \lambda / \beta \cos \theta$$

其中，

K =謝樂常數(=1)

λ =X 線的波長(Cu-K α 線 1.5418Å)

β =半值寬度(弧度單位)

θ =布拉格(Bragg)角(繞射角 2θ 的 1/2)

【0027】比表面積換算粒徑沒有特別限定，較佳為 10nm 以上。更佳為 15nm 以上。又，比表面積換算粒徑較佳為例如 50nm 以下。更佳為 45nm 以下。

【0028】比表面積換算粒徑係由如上述方式所測得的比表面積，使用以下的換算式算出。此外，理論密度 ρ 係藉由將構成 ABO 粉體之各氧化物成分的真密度，依據組成比例相加而算出。

$$S=6/(\rho \times d)$$

其中，

S=比表面積

ρ =ABO 粉體的理論密度

d=比表面積換算粒徑(單位 μm)

【0029】ABO 粉體在容易提升導電性這方面，係以結晶性與分散性皆高(粒子的凝聚少)較佳。ABO 粉體的結晶性及分散性係可以晶粒徑/平均粒徑(以下，稱為結晶性參數 P2。)來評價。此乃因結晶性參數 P2 包含 ABO 粉體的二次粒子所產生的影響之故。此外，兩者的單位先統一。可以說結晶性參數 P2 越接近 1，ABO 粉體的結晶性及分散性越高。通常，平均粒徑大於晶粒徑，結晶性參數 P2 小於 1。

【0030】本實施形態的 ABO 粉體係以結晶性參數 $P2 \geq 0.05$ 較佳。結晶性參數 P2 更佳為 0.053 以上，再更佳為 0.055 以上。在結晶性參數 P2 為 0.05 以上的情況下，構成 ABO 粉體之粒子的分散性及結晶性足夠高。此外，在結晶性參數 P1 與 P2 之間，未必有相關關係，即便在 ABO 粉體滿足結晶性參數 $P2 \geq 0.05$ 的情況，結晶性參數 P1 也可小於 0.3。於此情況，ABO 粉體的結晶性不足。

【0031】平均粒徑沒有特別限定，較佳為 $0.01\mu\text{m}$ 以上。更佳為 $0.015\mu\text{m}$ 以上。又，平均粒徑較佳為 $1.5\mu\text{m}$ 以下。更佳為 $1.25\mu\text{m}$ 以下。

【0032】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，累積體積為 50%的粒徑(以下，相同)。

【0033】

(空氣極用之粉體的製造方法)

ABO 粉體係例如藉由具備準備步驟和粉碎步驟之方法來製造，該準備步驟為，準備以上述通式(1)表示的金屬複合氧化物；該粉碎步驟為，使用氧化鋁製珠粒(以下，有稱為氧化鋁珠粒的情況。)將上述金屬複合氧化物予以粉碎，而得到比表面積為 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上，且滿足結晶性參數 $P1 \geq 0.3$ 之粉體。

【0034】通常，一旦將金屬複合氧化物加以粉碎至使其結晶性參數 $P1$ 滿足上述，且比表面積達到 $20\text{m}^2/\text{g}$ 為止時，包含於所得到的粉碎物之源自粉碎介質的雜質量會增大。然而，若使用氧化鋁珠粒作為粉碎介質，則粉碎物所含的雜質量會大幅減少。其原因不明確，但認為是因氧化鋁珠粒具有即便上述金屬複合氧化物撞擊，也不會有缺損、破裂的情況，而止於變形的程度之硬度之緣故。例如，氧化鋁珠粒的硬度亦可小於上述金屬複合氧化物的硬度。

【0035】關於雜質量進一步減少這點，上述氧化鋁珠粒較佳為純度 99.99 質量%以上的氧化鋁製珠粒(以下，有稱為高純度氧化鋁珠粒的情況。)

【0036】
(準備步驟)

準備以上述通式(1)表示之具有鈣鈦礦型結晶構造的金屬複合氧化物。金屬複合氧化物係例如粒子狀、塊狀。

金屬複合氧化物係例如使用包含元素 A1 的第 1 化合物、包含元素 A2 的第 2 化合物、和包含元素 B 的第 3 化合物之混合物，藉由固相法所得。在固相法中，混合物係以高溫加熱。

【0037】第 1 化合物只要依據從包含 La、Sm 的群組選擇

的至少一種的元素 A1 的種類，適當地選擇即可。作為第 1 化合物，可舉出例如：碳酸鏷($\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$)、氫氧化鏷($\text{La}(\text{OH})_3$)、氧化鏷(La_2O_3)、碳酸釔($\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3$)、氫氧化釔($\text{Sm}(\text{OH})_3$)、氧化釔(Sm_2O_3)等。

【0038】第 2 化合物只要依據從包含 Ca、Sr、Ba 的群組選擇的至少一種的元素 A2 的種類，適當地選擇即可。作為第 2 化合物，可舉出例如：碳酸銦(SrCO_3)、氫氧化銦($\text{Sr}(\text{OH})_2$)、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。

【0039】第 3 化合物只要依據從包含 Mn、Fe、Co、Ni 選擇的至少一種的元素 B 的種類，適當地選擇即可。作為第 3 化合物，可舉出例如：氧化錳(Mn_3O_4)、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。

【0040】加熱溫度沒有特別限定，由促進各元素的擴散之觀點來看，加熱溫度較佳為 1250°C 以上。更佳為 1300°C 以上，再更佳為 1400°C 以上。若將混合物如此地以高溫度加熱時，得到的金屬複合氧化物的結晶性會變高，硬度也容易變高。根據本實施形態，即便在將具有高硬度之金屬複合氧化物粉碎的情況，也能夠降低混入的雜質量。再者，根據本實施形態，金屬複合氧化物的結晶性容易維持。

【0041】得到的金屬複合氧化物亦可在供給到粉碎步驟前先碎解。藉此，在粉碎步驟中，金屬複合氧化物係容易藉氧化鋁珠粒粉碎。金屬複合氧化物，例如只要以比表面積成為 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以下的方式碎解即可。

【0042】碎解方法沒有特別限定，只要從粗粉碎機、中間粉碎機、微粉碎機、磨碎機等的粉碎機，適當選擇即可。其中，碎解亦可使用破碎機(crusher)、切割式粉碎機(cutter mill)、石臼、研鉢、搗潰機等來進行。

【0043】

(預備粉碎步驟)

亦可具備預備粉碎步驟，其係在準備步驟後，粉碎步驟前，將金屬複合氧化物以比表面積成為 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上、小於 $20\text{m}^2/\text{g}$ 的方式加以粉碎。藉此，金屬複合氧化物更容易被氧化鋁珠粒粉碎。被供至預備粉碎步驟的金屬複合氧化物亦可如上述地碎解。藉由將金屬複合氧化物階段性地粉碎，由氧化鋁珠粒所致之粉碎效率得以提高。當粉碎效率變高時，雜質量可更加減少。

【0044】預備粉碎方法沒有特別限定，例如從上述的粉碎機適當地選擇即可。其中，預備粉碎亦可使用輥磨機(roller mill)、噴射磨機(jet mill)、鎚碎機(hammer mill)、旋轉磨機、行星磨機等來進行。預備粉碎中，也可使用粉碎介質。只要比表面積在上述範圍，就難以產生源自粉碎介質的雜質。預備粉碎中所使用的粉碎介質，可為氧化鋁珠粒，也可為其他週知的粉碎介質。粉碎時間沒有特別限定，只要以比表面積成為 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上、小於 $20\text{m}^2/\text{g}$ 之方式適當設定即可。

【0045】

(粉碎步驟)

將所得到的金屬複合氧化物或其預備粉碎物，使用氧化鋁珠粒加以粉碎，而得到比表面積為 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上且滿足結晶性參

數 $P1 \geq 0.3$ 之 ABO 粉體。所得到的 ABO 粉體係以進一步滿足結晶性參數 $P2 \geq 0.05$ 較佳。根據本實施形態，可得到同時滿足結晶性參數 $P1 \geq 0.3$ 及結晶性參數 $P2 \geq 0.05$ 之 ABO 粉體。

【0046】粉碎方法係使用氧化鋁珠粒，藉由介質攪拌型微粉碎機(例如，行星磨機等)來進行。粉碎可以濕式進行，也可以乾式進行。以濕式進行粉碎時，從降低源自介質的雜質量之觀點來看，介質亦可為離子交換水。粉碎時間沒有特別限定，只要以得到的 ABO 粉體的比表面積成為 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上之方式予以適當設定即可。從降低雜質量的觀點來看，粉碎時間只要以 ABO 粉體的比表面積成為 $40\text{m}^2/\text{g}$ 以下之方式予以適當設定。

【0047】氧化鋁珠粒的平均粒徑沒有特別限定，例如，可為 0.3mm 以上、 1.5mm 以下，也可為 0.5mm 以上、 1mm 以下。

【0048】以下，舉出本發明的實施例作為例子，具體地說明本發明。然而，此實施例並非限定本發明者。

【0049】首先，就各物性值的測定方法或算出方法進行說明。

(a)比表面積

使用比表面積測定裝置(Mountek(股)製，Macso**rb** HM-1220)，藉由 BET 流動法進行測定。使用純氮作為吸附氣體，以 230°C 保持 30 分鐘。

【0050】

(b)平均粒徑(D50)

使用雷射繞射・散射式粒子徑分布測定裝置(MicrotracBEL(股)製，MT-3300EXII)，以下述條件進行測

定。

測量模式：MT-3300

粒子折射率：2.40

溶劑折射率：1.333

【0051】

(c)元素的定量分析

使用 ICP 發光分光分析裝置(日立 High-Tech Science(股)製，SPS3100-24HV)。

【0052】

(d)晶粒徑

使用 X 線繞射裝置(Rigaku(股)製，RINT TTRIII，線源 CuK α ，使用單色器，管電壓 50kV，電流 300mA，長條狹縫 PSA200(全長 200mm，設計開口角度 0.057 度))，以下述條件取得繞射圖案。

測定方法：平行法(連續)

掃描速度：5 度/分

取樣寬度：0.04 度

2 θ ：20～60 度

【0053】從與所取得之繞射圖案中的鈣鈦礦相的(024)面對應之繞射線的半值寬度，使用謝樂的公式，算出晶粒徑。

$$\text{晶粒徑} = K \times \lambda / \beta \cos \theta$$

其中，

K=謝樂常數(=1)

λ =X 線的波長(Cu-K α 線 1.5418 Å)

β =半值寬度(弧度單位)

θ =布拉格(Bragg)角(繞射角 2θ 的 $1/2$)

【0054】

(e)比表面積換算粒徑

從以(a)所測得的比表面積，使用以下的換算式算出比表面積換算粒徑。作為以 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 表示之金屬複合氧化物的 ρ (試料粉體的密度)，係使用 5.79g/cm^3 (理論密度)，作為以 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ 表示之金屬複合氧化物的 ρ (試料粉體的密度)，係使用 6.14g/cm^3 (理論密度)。

$$S=6/(\rho \times d)$$

其中，

S =比表面積

ρ =試料粉體的密度

d =比表面積換算粒徑

【0055】

[實施例 1]

(1)準備步驟

將碳酸鏷($\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$)，和光純藥工業(股)製)73.96g、碳酸鋇(SrCO_3)，和光純藥工業(股)製)31.80g、氧化鈷(Co_3O_4)，和光純藥工業(股)製)8.64g 及氧化鐵(Fe_2O_3)，和光純藥工業(股)製)34.40g 秤量至 500mL 容量的樹脂製壺中。

在上述樹脂製壺中，加入直徑 1.5mm 的氧化鋯珠粒 150mL 及離子交換水 250mL，藉由行星球磨機(Fritsch 公司製，P-5)，於 180rpm 下濕式混合 5 分鐘。接著，除去珠粒，在 150°C 下加熱，藉此得到水分經除去的原料混合物。

【0056】將上述原料混合物放入氧化鋁製的坩堝，將此坩

塢放置於電爐(Motoyama(股)製, SB-2025)內, 在 1400°C 下加熱 2 小時。然後, 藉由以瑪瑙研鉢進行碎解, 通過孔眼開度 $500\mu\text{m}$ 的篩子而得到粒子。

【0057】利用 X 線繞射裝置, 鑑定上述粒子為具有以組成式: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 表示的鈣鈦礦型構造之 LSCF。

上述粒子的比表面積為 $0.35\text{m}^2/\text{g}$, 其平均粒徑為 $11\mu\text{m}$ 。

【0058】

(2)預備粉碎步驟

使用超音速噴射粉碎機(日本 Pneumatic 工業(股)製, PJM-200SP), 將上述粒子於粉碎壓力 0.6MPa 、投入速度 $50\text{g}/\text{分}$ 下加以粉碎, 而得到預備粉碎物。

【0059】將上述預備粉碎物供給於 ICP 發光分光分析之結果, Zr 量為 33ppm , Al 量為 8ppm 。上述預備粉碎物的比表面積為 $2.5\text{m}^2/\text{g}$, 其平均粒徑為 $1.8\mu\text{m}$ 。

【0060】

(3)粉碎步驟

將上述預備粉碎物 100g 秤量至樹脂製壺(容量 500mL)中。於上述樹脂製壺中, 加入直徑 0.5mm 的氧化鋁製珠粒(大明化學工業(股)製, TB-05, 純度 99.99% 質量%以上) 165mL 及離子交換水(濕式粉碎溶劑) 150mL , 藉由行星球磨機(Fritsch 公司製 P-5), 於 240rpm 下濕式粉碎 240 分鐘。然後, 除去珠粒, 在 110°C 下加熱, 藉此得到水分經除去的 ABO 粉體 X1。

【0061】利用 X 線繞射裝置, 鑑定 ABO 粉體 X1 為具有以組成式 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 表示的鈣鈦礦型構造之 LSCF。

將 ABO 粉體 X1 供給於 ICP 發光分光分析之結果，作為元素 M，係含有 Zr 及 Al，Zr 的含量以原子換算為 25ppm，Al 的含量以原子換算為 51ppm。

ABO 粉體 X1 的比表面積為 $21.5\text{m}^2/\text{g}$ ，其平均粒徑為 $0.29\mu\text{m}$ ，晶粒徑為 17nm。

【0062】

〔實施例 2〕

在粉碎步驟(3)中，除了將粉碎時間設為 695 分鐘之外，其餘係以與實施例 1 同樣的方式得到 ABO 粉體 X2。

利用 X 線繞射裝置，鑑定 ABO 粉體 X2 為具有以組成式： $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 表示的鈣鈦礦型構造之 LSCF。

將 ABO 粉體 X2 供給於 ICP 發光分光分析之結果，作為元素 M，係含有 Zr 及 Al，Zr 的含量以原子換算為 32ppm，Al 的含量以原子換算為 101ppm。

ABO 粉體 X2 的比表面積為 $31.9\text{m}^2/\text{g}$ ，其平均粒徑為 $0.26\mu\text{m}$ ，晶粒徑為 15nm。

【0063】

〔實施例 3〕

(1)準備步驟

將碳酸銶($\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ ，和光純藥工業(股)製)75.04g、碳酸鋇(SrCO_3 ，和光純藥工業(股)製)31.94g、及氧化鈷(Co_3O_4 ，和光純藥工業(股)製)43.02g 秤量至 500mL 容量的樹脂製壺中。

於上述樹脂製壺中，加入直徑 1.5mm 的氧化鋯珠粒 150mL 及離子交換水 250mL，藉由行星球磨機(Fritsch 公司製，P-

5)，於 180rpm 下濕式混合 5 分鐘。接著，除去珠粒，在 150℃ 加熱，藉此得到水分經除去的原料混合物。

【0064】將上述原料混合物加入氧化鋁製的坩堝，將此坩堝放置於電爐(Motoyama(股)製，SB-2025)內，於 1300℃ 下加熱 2 小時。然後，藉由以瑪瑙研鉢進行碎解，通過孔眼開度 500 μ m 的篩子而得到粒子。

【0065】利用 X 線繞射裝置，鑑定上述粒子為具有以組成式： $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ 表示的鈣鈦礦型構造之 LSC。

上述粒子的比表面積為 0.15 m^2/g ，其平均粒徑為 16 μ m。

【0066】

(2)預備粉碎步驟

使用超音速噴射粉碎機(日本 Pneumatic 工業(股)製，PJM-200SP)，將上述粒子以粉碎壓力 0.6MPa、投入速度 50g/分予以粉碎，而得到預備粉碎物。

【0067】將上述預備粉碎物供給於 ICP 發光分光分析之結果，Zr 量為 34ppm，Al 量為 10ppm。上述預備粉碎物的比表面積為 3.0 m^2/g ，其平均粒徑為 2.0 μ m。

【0068】

(3)粉碎步驟

將上述預備粉碎物 100g 秤量至樹脂製壺(容量 500mL)中。於上述樹脂製壺中，加入直徑 0.5mm 的氧化鋁製珠粒(大明化學工業(股)製，TB-05，純度 99.99 質量%以上)165mL 及離子交換水(濕式粉碎溶劑)150mL，藉由行星球磨機(Fritsch 公司製 P-5)，於 240rpm 下濕式粉碎 220 分鐘。然後，除去珠粒，在 110℃ 加熱，藉此得到水分經除去的 ABO 粉體 X3。

【0069】利用 X 線繞射裝置，鑑定 ABO 粉體 X3 為具有以組成式 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ 表示的鈣鈦礦型構造之 LSC。

將 ABO 粉體 X3 供給於 ICP 發光分光分析之結果，作為元素 M，係含有 Zr 及 Al，Zr 的含量以原子換算為 34ppm，Al 的含量以原子換算為 64ppm。

ABO 粉體 X3 的比表面積為 $20.9\text{m}^2/\text{g}$ ，其平均粒徑為 $0.26\mu\text{m}$ ，晶粒徑為 16nm。

【0070】

〔比較例 1〕

在粉碎步驟(3)中，除了使用直徑 0.5mm 的氧化鋯珠粒(NIKKATO(股)製，YTZ)取代高純度氧化鋁珠粒，將旋轉數設為 210rpm，粉碎時間設為 160 分鐘之外，其餘同實施例 1，而得到 ABO 粉體 Y1。

【0071】利用 X 線繞射裝置，鑑定 ABO 粉體 Y1 為具有以組成式 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 表示的鈣鈦礦型構造之 LSCF。

將 ABO 粉體 Y1 供給於 ICP 發光分光分析之結果，作為元素 M，係含有 Zr 及 Al，Zr 的含量以原子換算為 2920ppm，Al 的含量以原子換算為 32ppm。

ABO 粉體 Y1 的比表面積為 $21.1\text{m}^2/\text{g}$ ，其平均粒徑為 $0.30\mu\text{m}$ ，晶粒徑為 15nm。

【0072】

〔比較例 2〕

在粉碎步驟(3)中，除了使用直徑 1mm 的氧化鋯珠粒(NIKKATO(股)製，YTZ)取代高純度氧化鋁珠粒，將旋轉數設

為 210rpm，粉碎時間設為 160 分鐘之外，其餘同實施例 1，而得到 ABO 粉體 Y2。

【0073】利用 X 線繞射裝置，鑑定 ABO 粉體 Y2 為具有以組成式： $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 表示的鈣鈦礦型構造之 LSCF。

將 ABO 粉體 Y2 供給於 ICP 發光分光分析之結果，作為元素 M，係含有 Zr 及 Al，Zr 的含量以原子換算為 3080ppm，Al 的含量以原子換算為 30ppm。

ABO 粉體 Y2 的比表面積為 $22\text{m}^2/\text{g}$ ，其平均粒徑為 $0.37\mu\text{m}$ ，晶粒徑為 17nm。

【0074】

〔比較例 3〕

以與實施例 1 同樣的方式調製原料混合物，而得到粒子。

將所得到的粒子，在不經由預備粉碎步驟(2)下供給於粉碎步驟(3)。

在粉碎步驟(3)中，除了使用直徑 1mm 的氧化鋯珠粒(NIKKATO(株)製，YTZ)取代高純度氧化鋁珠粒，將旋轉數設為 210rpm，粉碎時間設為 120 分鐘之外，其餘係與實施例 1 同樣，而得到 ABO 粉體 Y3。

【0075】利用 X 線繞射裝置，鑑定 ABO 粉體 Y3 為具有以組成式： $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 表示的鈣鈦礦型構造之 LSCF。

將 ABO 粉體 Y3 供給於 ICP 發光分光分析之結果，作為元素 M，係含有 Zr 及 Al，Zr 的含量以原子換算為 3650ppm，Al 的含量以原子換算為 30ppm。

ABO 粉體 Y3 的比表面積為 $18.5\text{m}^2/\text{g}$ ，其平均粒徑為 $0.44\mu\text{m}$ ，晶粒徑為 19nm 。

【0076】

〔比較例 4〕

除了將準備步驟(1)的加熱溫度設為 1200°C 之外，其餘係與實施例 1 同樣，而得到粒子。

利用 X 線繞射裝置，鑑定上述粒子為具有以組成式 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 表示的鈣鈦礦型構造之 LSCF。

上述粒子的比表面積為 $0.75\text{m}^2/\text{g}$ 。

【0077】 在粉碎步驟(3)中，除了將粉碎時間設為 115 分之外，其餘係與比較例 3 同樣地進行濕式粉碎，而得到 ABO 粉體 Y4。

利用 X 線繞射裝置，鑑定 ABO 粉體 Y4 為具有以組成式 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 表示的鈣鈦礦型構造之 LSCF。

將 ABO 粉體 Y4 供給於 ICP 發光分光分析之結果，作為元素 M，係含有 Zr 及 Al，Zr 的含量以原子換算為 2870ppm ，Al 的含量以原子換算為 35ppm 。

ABO 粉體 Y4 的比表面積為 $17.6\text{m}^2/\text{g}$ ，其平均粒徑為 $0.25\mu\text{m}$ ，晶粒徑為 10nm 。

【0078】 算出在實施例 1~3 及比較例 1~4 中所得之 ABO 粉體 X1~X3、Y1~Y4 的結晶性參數 P1 及結晶性參數 P2。將各結果顯示於表 1。

【0079】[表 1]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ABO 粉體		X1	X2	X3	Y1	Y2	Y3	Y4
預備粉碎		有	有	有	有	有	無	無
粉碎介質		高純度 Al ₂ O ₃	高純度 Al ₂ O ₃	高純度 Al ₂ O ₃	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂
比表面積 (m ² /g)		21.5	31.9	20.9	21.1	22.0	18.5	17.6
平均粒徑 (μm)		0.29	0.26	0.26	0.30	0.37	0.44	0.25
晶粒徑(nm)		17	15	16	15	17	19	10
元素 M (ppm)	Zr	25	32	34	2920	3080	3650	2870
	Al	51	101	64	32	30	30	35
結晶性參數 P1		0.35	0.47	0.34	0.31	0.37	0.33	0.16
結晶性參數 P2		0.059	0.059	0.062	0.050	0.047	0.043	0.038

【0080】由表 1 得知，實施例 1～3 中所得到的 ABO 粉體 X1～X3，比表面積為 20m²/g 以上，滿足結晶性參數 P1≥0.3 及結晶性參數 P2≥0.05，且元素 M 的含量以原子換算為 300ppm 以下。

【0081】另一方面，比較例 1～3 中所得到的 ABO 粉體 Y1～Y3，雖然結晶性參數 P1 為 0.3 以上，但是其元素 M 的含量與 ABO 粉體 X1～X3 相比之下均大幅增加。認為這是因準備步驟(1)中的加熱溫度高，故結晶性高，但進行粉碎至比表面積 20m²/g 左右之結果，源自粉碎介質的雜質量會增加。在比較例 4 的 ABO 粉體 Y4 中，元素 M 的含量多，且結晶性參數 P1 也小。認為這是因準備步驟(1)中的加熱溫度低、以及未進行預備粉碎步驟所致。

【0082】又，在比較例 2 及 3 的 ABO 粉體 Y2 及 Y3 中，結晶性參數 P1 係與 ABO 粉體 X1 相同程度，相對地，關於結晶性

參數 P2 方面，則比 ABO 粉體 X1 小。此結果係表示在使用直徑 1mm 的氧化鋯珠粒之比較例 2、及未進行預備粉碎步驟的比較例 3 中，粉碎步驟(3)未有效率地進行。亦即，在比較例 2 及 3 中，認為僅粒子的表面選擇地被粉碎，產生微粒子，比表面積變高，另一方面，沒有進行粒子的母體部分或二次粒子的粉碎。

[產業上利用之可能性]

【0083】本發明的空氣極用之粉體，由於微細且具有高結晶性，且雜質量少，所以作為固體氧化物形燃料電池之空氣極的材料而有用。

雖就目前的較佳實施態樣作說明，但不能將這樣的揭露作限定式解釋。對本發明所屬技術領域中的同業者來說，藉由閱讀上述揭式，便可無疑地明瞭各種變形及改變。因此，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，其係以下述通式：



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

表示之具有鈣鈦礦型結晶構造之金屬複合氧化物的粉體，

前述粉體，其比表面積為 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上，且滿足(晶粒徑/比表面積換算粒徑) ≥ 0.3 ，且前述元素 A1、前述元素 A2、前述元素 B 及氧以外的元素 M 的含量以原子換算為 300ppm 以下。

【第 2 項】如請求項 1 之粉體，其中

前述粉體係滿足(晶粒徑/平均粒徑) ≥ 0.05 。

【第 3 項】如請求項 1 或 2 之粉體，其中

前述元素 A1 為 La，

前述元素 A2 為 Sr，

前述元素 B 為 Co 及 Fe 的至少一者。

【第 4 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，其係具備準備步驟和粉碎步驟，該準備步驟係準備以下述通式：



(其中，元素 A1 係從包含 La、Sm 的群組選擇的至少一種，元素 A2 係從包含 Ca、Sr、Ba 的群組選擇的至少一種，元素 B 係從包含 Mn、Fe、Co、Ni 的群組選擇的至少一種，

$0 < x < 1$ ， δ 為缺氧量。）

表示之具有鈣鈦礦型結晶構造的金屬複合氧化物；

該粉碎步驟係使用氧化鋁製珠粒將前述金屬複合氧化物粉碎，而得到比表面積為 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上，且滿足(晶粒徑/比表面積換算粒徑) ≥ 0.3 之粉體。

【第 5 項】如請求項 4 之粉體的製造方法，其具備預備粉碎步驟，係在前述粉碎步驟前，先將前述金屬複合氧化物粉碎成比表面積為 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上、小於 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。

【第 6 項】如請求項 4 或 5 之粉體的製造方法，其中前述準備步驟係包括將含有前述元素 A1 的第 1 化合物、含有前述元素 A2 的第 2 化合物、和含有前述元素 B 的第 3 化合物予以混合，以 1250°C 以上進行加熱，將前述金屬複合氧化物合成之步驟。

【第 7 項】如請求項 4 至 6 中任一項之粉體的製造方法，其中藉由前述粉碎步驟得到的前述粉體係滿足(晶粒徑/平均粒徑) ≥ 0.05 。

【第 8 項】如請求項 4 至 7 中任一項之粉體的製造方法，其中前述氧化鋁製珠粒的純度為 99.9 質量%以上。