

(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2013-543835
(P2013-543835A)

(43) 公表日 平成25年12月9日(2013.12.9)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
CO4B 35/00	CO4B 35/00	4G030
HO1M 4/86	HO1M 4/86	5HO18
HO1M 8/12	HO1M 8/12	5HO26

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2013-538279 (P2013-538279)	(71) 出願人	508346000 ザ エニバーシティ オブ リバプール THE UNIVERSITY OF LIVERPOOL イギリス国、エル69 7ゼットエックス 、マージーサイド、リバプール、765 ブラウンロウ ヒル、ザ ファウンデーシ ョン ビルディング
(86) (22) 出願日	平成23年11月14日 (2011.11.14)	(74) 代理人	100107766 弁理士 伊東 忠重
(85) 翻訳文提出日	平成25年5月10日 (2013.5.10)	(74) 代理人	100070150 弁理士 伊東 忠彦
(86) 國際出願番号	PCT/GB2011/052213	(74) 代理人	100091214 弁理士 大貫 進介
(87) 國際公開番号	W02012/063086		
(87) 國際公開日	平成24年5月18日 (2012.5.18)		
(31) 優先権主張番号	1019156.7		
(32) 優先日	平成22年11月12日 (2010.11.12)		
(33) 優先権主張国	英國 (GB)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 混合金属酸化物

(57) 【要約】

本発明は、ペロブスカイト型構造特徴を示す混合金属酸化物又はその組成物に関し、又は前記混合金属酸化物又はその組成物を含むカソード及び前記カソードを含む固体酸化物燃料電池に関し、前記ペロブスカイト型構造特徴を示す混合金属酸化物又はその組成物が、
Ba、Ca又はSrのカチオンが存在し、希土類金属及びFe、Cr、Cu、Co又はMnが3つの異なる配位サイトに存在する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ペロブスカイト型構造的特徴を示す混合金属酸化物又はその組成物であり、前記混合金属酸化物には：

B a；

X (ここで X は C a 又は S r を示し)；

Z (ここで Z は希土類金属を示し)；及び

T (ここで T は F e、C r、C u、C o 又は M n であり、かつ 3 つの異なる配位サイトに存在する) が存在し、

前記カチオンの 1 以上が場合により部分的に金属ドーパントと置換されている、混合金属酸化物。 10

【請求項 2】

請求項 1 に記載の混合金属酸化物であり、前記 3 つの異なる配位サイトが、実質的に四角錐配位サイトを含む、混合金属酸化物。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 のいずれか一項に記載の混合金属酸化物であり、前記 3 つの異なる配位サイトが実質的に八面体、四角錐及び四面体である、混合金属酸化物。

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の混合金属酸化物であり、T が F e である、混合金属酸化物。 20

【請求項 5】

請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の混合金属酸化物であり、前記ペロブスカイト型構造的特徴が、ペロブスカイト超構造による、混合金属酸化物。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の混合金属酸化物であり、前記層状化ペロブスカイト超構造は、前記ペロブスカイト単位セルの容積の 5 倍以上、より好ましくは前記ペロブスカイト単位セルの容積の 10 倍以上、特に好ましくは前記ペロブスカイト単位セルの容積の 15 倍以上、特により好ましくは前記ペロブスカイト単位セルの容積の 20 倍以上、さらに特に好ましくは前記ペロブスカイト単位セルの容積の 32 倍以上、の容積で指数付けされる、混合金属酸化物。 30

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の混合金属酸化物であり、前記ペロブスカイト型構造的特徴が、5 層状、より好ましくは 8 層以上、特に好ましくは 10 層以上、さらに好ましくは 16 層以上の層状ペロブスカイト構造による、混合金属酸化物。

【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の混合金属酸化物であり、前記混合金属酸化物の構造が、12 配位、9 配位子及び 8 配位サイトを構成する、混合金属酸化物。

【請求項 9】

請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載の混合金属酸化物であり、前記希土類金属 Z が、L a、S m、G d、Y 又は D y であり、好ましくは G d、S m、Y 又は D y であり、より好ましくは Y である、混合金属酸化物。 40

【請求項 10】

請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載の混合金属酸化物であり、前記 X が C a である、混合金属酸化物。

【請求項 11】

請求項 1 乃至 10 のいずれか一項に記載の混合金属酸化物であり、前記ペロブスカイト型構造的特徴が、化学式 $A_5 B_5 O_{13 \pm}$ を持つ非対称性結晶学的単位を持つ構造に帰属され、ここで

A は、B a、X 及び Z で主に占有されるサイトを示し；

B は、T で主に占有されるサイトを示し； 50

は場合により酸素の非化学量論量を示す、混合金属酸化物。

【請求項 1 2】

請求項 1 乃至 1 1 のいずれか一項に記載の混合金属酸化物であり、式 $B_a_y X_x Z_z T_{n O_{1.3 \pm}}$ を持つ構造単位を持ち、ここで：

X、Z 及び T は請求項 1 で定められたものであり；

y は、1.0 から 3.0 の範囲であり；

x は、1.0 から 3.0 の範囲であり；

z は、0.5 から 2.0 の範囲であり；

x + y + z は、4.9 から 5.1 の範囲であり；

n は、4.9 から 5.1 の範囲であり；かつ

10

は、場合による非化学量論的酸素を示し、ここで 1 以上の Ba、X 及び T は場合により金属ドーパントで置換されてよい、混合金属酸化物。

【請求項 1 3】

請求項 1 乃至 1 1 のいずれか一項に記載の混合金属酸化物であり、式 $B_{a_{1.6}} X_{2.3} Z_{1.1} T_{5 O_{1.3}}$ の構造単位を持ち、特に好ましくは式 $B_{a_{1.6}} X_{2.3} F_{e_5 O_{1.3}}$ 及び $B_{a_{1.6}} C_{a_{2.3}} Z_{1.1} F_{e_5 O_{1.3}}$ の構造単位を持つ、混合金属酸化物。

【請求項 1 4】

請求項 1 乃至 1 0 のいずれか一項に記載の混合金属酸化物であり、前記ペロブスカイト型構造的特徴が、化学式 $A_8 B_8 O_{2.1 \pm}$ の非対称性結晶学的単位によるものであり、ここで：

A は、主に Ba、X 及び Z で占有されるサイトを示し；

B は、T で占有されるサイトを示し；及び

は、場合による非化学量論的酸素を示す、混合金属酸化物。

【請求項 1 5】

請求項 1 乃至 1 0 のいずれか一項に記載の混合金属酸化物であり、式 $B_{a_p} X_{q} Z_{r} T_{s O_{2.1 \pm}}$ の単位構造を持ち：

ここで：

X、Z 及び T は請求項 1 に定められ；

p は、1.0 から 3.0 の範囲；

q は、3.0 から 4.0 の範囲；

r は 2.0 から 3.0 の範囲；

p + q + r は、7.9 から 8.1 の範囲；

s は 7.9 から 8.1 の範囲；及び

は、場合による非化学量論的酸素を示し、ここで Ba、X、Z 及び T の 1 位上が場合位より部分的に金属ドーパントで置換されてよい、混合金属酸化物。

【請求項 1 6】

請求項 1 5 に記載の混合金属酸化物であり、式 $B_{a_{2.2}} X_{3.5} Y_{2.3} F_{e_8 O_2}$ 、特に好ましくは $B_{a_{2.2}} C_{a_{3.5}} Y_{2.3} T_8 O_{2.1}$ 、 $B_{a_{2.2}} C_{a_{3.5}} Y_{2.3} T_8 O_{2.1}$ 又は $B_{a_{2.2}} C_{a_{3.5}} Y_{2.3} F_{e_8 O_{2.1}}$ 、特に好ましくは $B_{a_{2.2}} C_{a_{3.5}} Y_{2.3} F_{e_{7.4}} C_{u_{0.6}} O_{2.1}$ の構造単位を持つ、混合金属酸化物。

【請求項 1 7】

次のプロセスで製造される請求項 1 乃至 1 6 のいずれか一項に記載の混合金属酸化物であって、前記プロセスが：

(A) Ba、X、Z、T 及び前記場合による金属ドーパントの化合物の実質的に化学量論的量の緻密な混合物を製造し；及び

(B) 前記緻密な混合物を反応させて前記混合金属酸化物又はその組成物を製造することを含む、混合金属酸化物。

【請求項 1 8】

40

50

請求項 1 7 に記載の混合金属酸化物。であり、B a、X、Z 及びT のそれぞれの化合物の実質的に化学量論的量が、カチオン比 a : b : c : d で与えられ：

a は、1 . 6 から 2 . 2 の範囲であり；
 b は、1 . 8 から 2 . 8 の範囲であり；
 c は、0 . 2 から 1 . 2 の範囲であり；
 a + b + c は、5 あり；
 d は、5 ある、混合金属酸化物。

【請求項 19】

請求項 1 7 に記載の混合金属酸化物。であり、B a、X、Z 及びT のそれぞれの化合物の実質的に化学量論的量が、カチオン比 a' : b' : c' : d' で与えられ：

a' は、2 . 1 から 2 . 6 の範囲であり；
 b' は、3 . 1 から 3 . 7 の範囲であり；
 c' は、2 . 0 から 2 . 5 の範囲であり；
 a' + b' + c' は、8 であり；
 d' は、8 である、混合金属酸化物。

【請求項 20】

請求項 1 乃至 1 9 のいずれか一項に記載の混合金属酸化物の、カソードとしての使用。

【請求項 21】

ペロブスカイト型構造的特徴を示す混合金属酸化物又はその組成物であり、前記混合金属酸化物が次のカチオン：

B a；
 X 又は Z の 1 つを含み、ここで X 及び Z は請求項 1 に定められ；及び
 T を含み、ここで T は請求項 1 に定められ、3 つの異なる配位サイトに存在し、
 前記 1 以上のカチオンが場合位より部分的に金属ドーパントで置換され、
 前記ペロブスカイト型構造的特徴が、前記ペロブスカイト単位セルの容積の少なくとも 5 倍の容積を持つ単位セルで指数付けら得る層状化ペロブスカイト超構造による、混合金属酸化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明はペロブスカイト型構造的特徴を示す混合金属酸化物であって、前記構造中には、B a、C a 又は S r、希土類金属及び F e、C r、C u、C o 又は M n が前記組成物の 3 つの異なる配位サイトに存在する混合金属酸化物、又は前記混合金属酸化物又はその組成物からなるカソード及び前記カソードを含む固体酸化物燃料電池に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

遷移金属酸化物はその広い範囲の機能を有することから重要である。これらの酸化物のなかでもとりわけ、A B O₃ ペロブスカイトは大きな構造的フレキシビリティを有し、非常に広い組成物範囲を可能とする。この結果、利用可能なかつ化学的に調節可能な種々の性質を与える。A サイトのカチオンと酸素空孔配列は、直接前記遷移金属環境及び酸化状態に関連し、前記化合物の目標とされる挙動に劇的な影響を持つ。従って、これらの構成を制御することは、興味ある新規な性質を生み出すために非常に重要となり得る。

【0 0 0 3】

1 つの重要な応用は固体酸化物燃料電池 (S O F C) においてである。S O F C では、前記カソードは、O₂ 分子を O²⁻ へ還元する触媒作用を行い、導電体であり、(前記燃料からの電子を前記アノードで O₂ を還元するために伝達する) 及びイオン導電体 (燃料の酸化のために前記生成した酸化物イオンを前記電解質を介して前記アノードへ伝達する) の混合である必要があり、酸化雰囲気下で安定である。具体的な構造的特徴 (N d B a C o₂ O₅ + x での酸素空孔層など) は、最近、カソード性質を強化するものとして同定された。このことは、前記構造が全ての 3 つの必要な機能の最適化を可能にする材料の力

10

20

30

40

50

ソード性能を強化する可能性を示した。主要なカソード候補は ABO_3 - ペロブスカイト関連材料であり、例えば Co 富化 BSCF ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$) 及び Fe 富化 LSCF ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$) であり、ここでは酸素空孔がイオン伝導性を生じる。しかし、前記電解質との反応を防止し燃料電池の他の部品の熱膨張とを整合させる一方で、前記 3 つの機能を最適化することで電極分極抵抗を最小にするという組み合わされた要求は、中間的な温度 (500 から 700) での好適なカソードを最も重要な技術開発課題とする。

【0004】

この要求に応じる 1 つの方法は、その構造内に区別される領域を持つカソード候補を探求することである。これらの区別される領域は、原理的に、それぞれの必要な機能を最適化することを可能にする。前記ペロブスカイト構造は非常に豊富な配列欠陥化学を持ち、複数の遷移金属と A カチオン環境を持つ複雑な超構造を可能にする。C. Tenailleau, M. Allix, J. B. Claridge, M. Hervieu, M. F. Thomas, J. P. Hirrst, M. J. Rosseinsky は、A 及び B サイトカチオンについて 3 つの区別される環境を構成する高い構造複雑性のペロブスカイト超構造を持つ $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Nd}_2\text{Fe}_6\text{O}_{15.6}$ を報告している (J. Am. Chem. Soc. 440 (2008), 7570 - 7583)。これは、A サイト配列、酸素含有量及び遷移金属酸化状態と環境の間の相互作用において興味ある予測を可能にする。前記 A サイト配列はアニオン空孔配列をもたらし、その結果複数の遷移金属配位環境を与える。前記構造は、前記積層方向での 10 の繰り返し層からなり、従って、SOFC カソードの観点から考慮して有望な 1 つである。しかし前記鉄の酸化状態は 3 未満であり、前記酸化物は従って SOFC カソード環境 (空気中で 500 を超える) での応用のためには不安定である。

10

20

30

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献 1】 C. Tenailleau, M. Allix, J. B. Claridge, M. Hervieu, M. F. Thomas, J. P. Hirrst, M. J. Rosseinsky, J. Am. Chem. Soc. 440 (2008), 7570 - 7583

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、ペロブスカイト型構造的特徴を示す混合金属酸化物であって、前記構造中には、Ba、Ca 又は Sr、希土類金属及び Fe、Cr、Cu、Co 又は Mn が前記組成物の 3 つの異なる配位サイトに存在する混合金属酸化物、又は前記混合金属酸化物又はその組成物からなるカソード及び前記カソードを含む固体酸化物燃料電池を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、混合バリウム - (カルシウム / ストロンチウム) - 希土類 - 遷移金属酸化物 (例えばバリウム - (カルシウム / ストロンチウム) - 希土類 - 鉄酸化物) であって、ペロブスカイト型構造的特徴 (即ちペロブスカイト構造モチーフ) を示し、広い範囲の温度で常圧酸素圧条件下で安定であり、これまで知られた最善のカソード材料と同等の、望ましい低面積比抵抗 (ASR) を示すものに関する。

40

【0008】

従って、第 1 の側面において、本発明は、混合金属酸化物又はその組成物であって、混合金属酸化物がペロブスカイト型構造的特徴を示し、以下のカチオン：

Ba;

X (ここで X は Ca 又は Sr を示し);

Z (ここで Z は希土類金属を示し); 及び

50

T (ここでTはFe、Cr、Cu、Co又はMnであり、かつ3つの異なる配位サイトに存在する)、が存在し、前記カチオンの1以上が場合により部分的に金属ドーパントと置換されている。

【0009】

本発明の混合金属酸化物は空気中で、25から900の温度範囲で安定で、構造の完全性を維持する。この安定性は、整数のT成分により生成される前記高dc抵抗にもかかわらずカソード拳動を探求することを可能にする。この利点は、電解質(ランタニド-ドープニ酸化セリウム電解質など)との適合性、高還元状態、及び高温度範囲でのCO₂中の安定性及び望ましい熱膨張係数と共に、これまでなかった性質の組み合わせを提供し、これにより本発明の混合金属酸化物が、固体酸化物燃料電池で使用するための優れたカソードとなることを可能にする。

10

【0010】

好ましくは、前記3つの異なる配位サイトは実質的に四角錐配位サイトを含む。特に好ましくは、前記3つの異なる配位サイトは実質的に、八面体、四角錐及び四面体である。Tによる四角錐サイトの占有は、酸素分子吸着と続く解離の前記表面でのこれらのサイトの役割を強化し得る。かかる考慮は、前記酸素還元反応(ORR)プロセスで見出される低活性化エネルギーに寄与し得る。

20

【0011】

好ましい実施態様では、TはFe又はCoである。特に好ましくはTはFeである。

【0012】

ペロブスカイト型構造的特徴は、ペロブスカイト構造、二重ペロブスカイト構造、ペロブスカイト超構造、ルドルスデン-ポッパー構造又はブラインミラライト構造に帰属し得る。

30

【0013】

好ましくは、前記ペロブスカイト型構造的特徴は、ペロブスカイト超構造に帰属される。特に好ましくは、前記ペロブスカイト超構造は、単位セルに、前記ペロブスカイト単位セルの容積の5倍以上、より好ましくは前記ペロブスカイト単位セルの容積の10倍以上、特に好ましくは前記ペロブスカイト単位セルの容積の15倍以上、さらには好ましくは前記ペロブスカイト単位セルの容積の20倍以上、さらに好ましくは前記ペロブスカイト単位セルの容積の32倍以上の容積を持つものを指標とすることができる。

【0014】

好ましくは、前記ペロブスカイト型構造的特徴は、層状ペロブスカイト構造に帰属する。特に好ましくは、前記層状ペロブスカイト構造は、5層以上、より好ましくは8層以上、特に好ましくは10層以上、より好ましくは16層以上である。

【0015】

前記混合金属酸化物の構造は連晶構造(例えば、層、ブロック又はスラブ連晶構造)である。前記連晶構造は、部分的に実質的に秩序的又は無秩序連晶構造である。好ましい実施態様では、前記混合金属酸化物は、X₂T₂O₅及びZBa₂T₃O₈の1:1連晶構造に構造的に関連する。

30

【0016】

前記混合金属酸化物の構造は、1以上12配位(例えば実質的に14面体)サイトを構成し得る。前記混合金属酸化物の構造は、1以上8配位サイトを構成し得る。前記混合金属酸化物の構造は1以上9配位サイトを構成し得る。

40

【0017】

好ましくは、前記混合金属酸化物の構造は、12配位(例えば実質的に14面体)、9配位及び8配位サイトを構成する。通常は前記12配位(例えば14面体)、9配位及び8配位の占有は実質的に秩序的である。

【0018】

Baは通常12の配位サイトに位置することが好ましい(例えば実質的に独占的)。通常は前記12配位サイトはBaに主に占有される。例えば、90%以上の占有12配位

50

サイトは Ba で占有される。

【0019】

通常は前記 9 配位サイトは主に X (例えはカルシウム) で占有される。

【0020】

通常は、前記 8 配位サイトは Z (例えはイットリウム) 及び X (例えはカルシウム) で占有され、好ましくは主に Z で占有される。

【0021】

好ましいペロブスカイト型構造的特徴は、化学式 $A_5 B_5 O_{13 \pm}$ を持つ非対称性結晶学的単位を持つ構造に帰属され、ここで A は、 Ba 、 X 及び Z で主に占有されるサイトを示し ;

B は、 T で主に占有されるサイトを示し ; は場合により酸素の非化学量論を示す。

【0022】

この実施態様では、前記構造は、 12 配位 (例えは 14 面体) 、 9 配位及び 8 配位の A サイトを構成し得る。通常は A サイトの占有は実質的に秩序的である。

【0023】

バリウムは通常は、前記 12 配位 A サイトに実質的に独占的に位置される。通常、前記 12 配位の A サイトは主にバリウムで占有される。例えは、 Ba は前記 12 配位の A サイトの 90 % 以上を専有し、 A サイトは Ba で、理想的連晶構造で占有される。

【0024】

通常は前記 9 配位 A サイトは主に X (例えはカルシウム) で占有される。例えは X は前記 9 配位 A サイトサイトの 80 % 以上を占有し得るものであり、前記 A サイトは X で理想的連晶構造で占有される。

【0025】

通常は前記 8 配位 A サイトは Z (例えはイットリウム) 及び X (例えはカルシウム) 、好ましくは Z で占有される。例えは、 Z は前記 8 配位の A サイトの 66 % 以上を占有し得るものであり、前記 A サイトサイトは Z により理想的連晶で占有される。

【0026】

混合金属酸化物はさらに、岩塩型構造的特徴を示す。

【0027】

他の好ましいペロブスカイト型構造的特徴は、化学式 $A_8 B_8 O_{21 \pm}$ を持つ非対称性結晶学的を持つ構造に帰属され、ここで、 A は Ba 、 X 及び Z で主に占有されるサイトであり ;

B は T で主に占有されるサイトであり ; は酸素の非化学量論を示す。この実施態様では、前記構造は、 12 配位 (例えは 14 面体) 及び多重の 8 配位 A サイトを構成し得る。通常は前記 A サイトの占有は実質的に秩序的である。

【0028】

バリウムは好ましくは前記 12 配位の A サイトサイトに位置する。通常は前記 12 配位の A サイトはバリウム及び Z で占有される。Z (例えはイットリウム) は好ましくは前記 12 配位 A サイトサイト及び 8 配位 A サイトに位置する。

【0029】

X (例えはカルシウム) は好ましくは 2 つの 8 配位 A サイトに位置される。前記希土類金属 Z は、ランタニド又は Y (イットリウム) である。前記希土類金属 Z は、 La 、 Sm 、 Gd 、 Y 、 Ho 、 Er 、 Tm 又は Dy 、好ましくは La 、 Sm 、 Gd 、 Y 又は Dy 、特に好ましくは Gd 、 Sm 、 Y 又は Dy より好ましくは Y であり得る。

【0030】

好ましくは X は Ca である。

【0031】

好ましくは前記混合金属酸化物は、式 $B_{a_y} X_{x} Z_{z} T_{n} O_{13 \pm}$ を持つ構造単位を持ち、ここで :

X 、 Z 及び T はこれまで定められたものであり ;

10

20

30

40

50

y は、 1 . 0 から 3 . 0 の範囲であり；
 x は、 1 . 0 から 3 . 0 の範囲であり；
 z は、 0 . 5 から 2 . 0 の範囲であり；
 x + y + z は、 4 . 9 から 5 . 1 の範囲であり；
 n は、 4 . 9 から 5 . 1 の範囲であり；かつ

は、場合による非化学量論的酸素を示し、ここで 1 以上の Ba、X 及び T は場合により金属ドーパントで置換されてよい。

【0032】

好ましくは、y は 1 . 4 から 2 . 0 、特に好ましくは 1 . 5 から 1 . 7 の範囲である。

【0033】

好ましくは、x は 2 . 0 から 2 . 5 、特に好ましくは 2 . 2 から 2 . 4 の範囲である。

10

【0034】

好ましくは、z は 0 . 8 から 1 . 3 、特に好ましくは 1 . 0 から 1 . 2 の範囲である。

【0035】

好ましくは n は 5 である。

【0036】

好ましい混合金属酸化物は、式 $Ba_{1.6}X_{2.3}Z_{1.1}T_5O_{1.3}$ の構造単位を持つ。特に好ましい混合金属酸化物は、式 $Ba_{1.6}X_{2.3}Fe_5O_{1.3}$ 及び $Ba_{1.6}Ca_{2.3}Z_{1.1}Fe_5O_{1.3}$ である。特に好ましい混合金属酸化物は、 $Ba_{1.6}Ca_{2.3}Y_{1.1}Fe_5O_{1.3}$ である。、 $Ba_{1.6}Ca_{2.3}Y_{1.1}Fe_5O_{1.3}$ は、通常ではない大きい層状ペロブスカイト構造を持ち、前記ペロブスカイト単位セルの 20 2 倍の容積を持つ単位セルであり、室温で安定である。構造的秩序性は、有用な温度範囲 25 から 900 にわたり酸素欠陥層の存在を容易にする。

20

【0037】

他の好ましい混合金属酸化物は、式 $Ba_pX_qZ_rT_sO_{2.1\pm}$ の構造単位を持ち、ここで、

p は、 1 . 0 から 3 . 0 の範囲；

q は、 3 . 0 から 4 . 0 の範囲；

r は 2 . 0 から 3 . 0 の範囲；

p + q + r は、 7 . 9 から 8 . 1 の範囲；

s は 7 . 9 から 8 . 1 の範囲；及び

30

は、場合による非化学量論的酸素を示し、ここで Ba、X、Z 及び T の 1 位上が場合位より部分的に金属ドーパントで置換されてよい。

【0038】

好ましくは p は、 1 . 9 から 2 . 5 、特に好ましくは 2 . 1 から 2 . 3 の範囲である。

【0039】

好ましくは q は、 3 . 2 から 3 . 8 、特に好ましくは 3 . 4 から 3 . 6 の範囲である。

【0040】

好ましくは r は、 1 . 8 から 2 . 8 、特に好ましくは 2 . 2 から 2 . 4 の範囲である。

【0041】

40

好ましくは s は 8 である。

【0042】

好ましい混合金属酸化物は、式 $Ba_{2.2}X_{3.5}Z_{2.3}T_8O_{2.1}$ の構造単位を持つ。特に好ましい混合金属酸化物は、式 $Ba_{2.2}X_{3.5}Y_{2.3}Fe_8O_{2.1}$ 、 $Ba_{2.2}Ca_{3.5}Y_{2.3}T_8O_{2.1}$ 、 $Ba_{2.2}Ca_{3.5}Z_{2.3}Fe_8O_{2.1}$ の構造単位を持つ。特に好ましい混合金属酸化物は、 $Ba_{2.2}Ca_{3.5}Y_{2.3}Fe_7.4Cu_0.5O_{2.1}$ (例えば、 $Ba_{2.1}Ca_{3.5}Y_{2.3}Fe_7.4Cu_0.5O_{2.1}$) の構造単位を持つ。 $Ba_{2.1}Ca_{3.5}Y_{2.3}Fe_7.4Cu_0.5O_{2.1}$ は、通常ではない大きい層状ペロブスカイト構造を持ち、これは前記ペロブスカイト単位セルの容積の 32 倍の容積を持つ単位セルとして示される。

50

【0043】

はゼロ（酸素化学量論的酸素）であり得る。好ましい実施態様では、はゼロではなく、酸素欠乏を示す（即ち、混合金属酸化物に存在する酸素が非化学量論的である）。導電性の望ましい30倍増加は、低減された酸素分圧（10 - 20気圧）が混合金属酸化物の製造の際に適用される場合に観察され、前記酸化物は室温に炭された場合にも構造的には変化はない。TがFeの場合、これは、Fe³⁺からFe²⁺への部分還元に帰属され、これにより構造的安定性を維持しつつ導電性を強化する電荷キャリアの存在を可能にする。さらには、優れた導電性と迅速な酸素伝達と広い範囲の温度と酸素分圧の下での安定性との組み合わせは、前記SOC場での優れたアノード挙動を与える結果となる。

【0044】

前記混合金属酸化物は間質金属置換を構成し得る。

【0045】

好ましくは、Ba、X、Z及びTの1以上が部分的に金属ドーパントで置換される。特に好ましくは、TはFeであり、金属ドーパントにより部分的に置換される。

【0046】

それぞれの置換のための前記金属ドーパントは、同じであっても異なっていてもよい。前記金属ドーパントの電荷は、置換されるBa、X、Z又はTの電荷と同じであっても異なっていてもよい。（それぞれの）金属ドーパントは、前記置換において、40原子%まで、好ましくは20原子、特に好ましくは10原子%、より3原子%、最も好ましくは1原子%まで存在し得る。

【0047】

前記金属ドーパントはAサイト金属ドーパントであり得る。例えば、前記Aサイトサイト金属ドーパントはBaを置換し得る。例えば、前記Aサイト金属ドーパントはXを置換し得る。例えば、前記Aサイト金属ドーパントはZを置換し得る。

【0048】

前記金属ドーパントは、12配位Aサイトサイト金属ドーパントであり得る。前記金属ドーパントは、9配位Aサイトドーパントであり得る。前記金属ドーパントは、8配位Aサイトドーパントであり得る。

【0049】

好ましいAサイトサイト金属ドーパントは、12配位（例えば14面体）サイトに親和性を持つ。好ましいAサイトサイト金属ドーパントは、8配位サイトに親和性を持つ。好ましいAサイトサイト金属ドーパントは、9配位サイトに親和性を持つ。

【0050】

前記金属ドーパントはBサイト金属ドーパントであり得る。前記金属ドーパントは、八面体Bサイト金属ドーパントであり得る。前記金属ドーパントは、四角錐Bサイト金属ドーパントであり得る。前記金属ドーパントは四面体Bサイト金属ドーパントであり得る。

【0051】

Tについての好ましい金属ドーパントは八面体配位に親和性を持つ。Tについての好ましい金属ドーパントは四角錐配位に親和性を持つ。Tについての好ましい金属ドーパントは四面体配位に親和性を持つ。

【0052】

Feについての金属ドーパントは、Ti、Zr、Nb、Co、Cr、Cu、Mg、Mn、Mo、W、Ni又はZn、好ましくはCo、Cu、Mn、Mg又はZnであり得る。Feについて特に好ましい金属ドーパントはCoである。Feについて他の特に好ましい金属ドーパントはCuである。

【0053】

Baの金属ドーパントはSrであり得る。

【0054】

Xについての金属ドーパントはX'であり、ここでX及びX'は異なり、X'はCa又はSrであり得る。

10

20

30

40

50

【0055】

XはCaの場合、X'は好ましくはSrである。

【0056】

Zについての金属ドーパントは、Z'であり、Z及びZ'は異なり、及びZ'は、La、Sm、Gd、Y、Ho、Er、Tm又はDy、好ましくはLa、Sm、Gd、Y又はDy、特に好ましくはGd、Sm、Y又はDy、より好ましくはYであり得る。

【0057】

ZはYの場合、Z'は好ましくはLa、Sm、Gd、Ho、Er、Tm又はDy、好ましくはLa、Sm、Gd又はDyである。

【0058】

前記混合金属酸化物は、実質的に単相又は複相組成物（例えば2元系又は3元系相組成物）として存在する。好ましい混合金属酸化物は、実質的に単相組成物として存在する。好ましくは前記組成物は本質的に前記混合金属酸化物からなる。例えば、前記混合金属酸化物は、50重量%以上（例えば50から99重量%の範囲）、好ましくは75重量%以上、特に好ましくは90重量%以上、より好ましくは95重量%以上の量で存在し得る。

10

【0059】

前記組成物はさらに、1以上のペロブスカイト相を含む。前記（またはそれぞれの）ペロブスカイト相は、前記組成物中に、75重量%以下、好ましくは50重量%以下、特に好ましくは25重量%以下、より好ましくは5重量%以下で存在する。前記（又はそれぞれ）ペロブスカイト相は、痕跡量で存在し得る。好ましくは前記ペロブスカイト相は、BaFeO₃である。

20

【0060】

前記組成物は1以上の非ペロブスカイト相を含み得る。前記非ペロブスカイト相は、Ba、X、Z又はTの2以上の（例えば3の）混合金属酸化物相であり得る。例は、BaT₂O₄、X₂T₂O₅（例えばCa₂Fe₂O₅）及びZ₂O₃（例えばY₂O₃）を含む。前記組成物中に存在する前記非ペロブスカイト相の量は、前記相がX線回折パターンで非識別となる程度である。前記組成物中に存在する非ペロブスカイト相の量は痕跡量であり得る。好ましくは前記組成物中の非ペロブスカイト相の全量が、10重量%以下、特に好ましくは8重量%以下、より特に好ましくは5重量%以下、さらに好ましくは2重量%以下、さらに好ましくは1重量%以下、最も好ましくは0.1重量%以下である。

30

【0061】

前記混合金属酸化物組成物は1以上の添加物を含み得る。前記添加物は、酸化物イオン又は導電性促進剤であり得る。前記促進剤は、好ましくはドープ（例えばランタニドドープ）された二酸化セリウムであり得る。好ましい材料はサマリウムドープ二酸化セリウム（例えばCe_{0.8}Sm_{0.2}O₂）及びガドリニウムドープ二酸化セリウム（例えば、Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}）である。前記促進剤はアバタイト又はメリライト化合物であり得る。

30

【0062】

好ましくは前記混合金属酸化物（又はその組成物）は、実質的に図2に示されるX線回折パターンを持つ。

40

【0063】

本発明の前記混合金属酸化物（又はその組成物）は、化合物（例えば金属酸化物、水酸化物、硝酸塩又は炭酸塩）の形の構成金属成分又は湿式化学（例えばゾルゲル合成や金属共沈殿）で形成される金属前駆体の固体反応により製造され得る。本発明の前記混合金属酸化物（又はその組成物）は、水熱合成、燃焼、凍結乾燥、エアロゾル技術又はスプレードライ技術で製造され得る。

【0064】

本発明の前記混合金属酸化物（又はその組成物）は、バルク形状又は薄フィルム形状であり得る。前記薄フィルムは、スクリーン印刷、パルスレーザー堆積、化学蒸着、化学溶液堆積、原子層堆積、スパッタリング又は物理蒸着により製造され得る。本発明の前記混

50

合金属酸化物（又はその組成物）は膜であり得る。

【0065】

好ましい実施態様では、前記混合金属酸化物又はその組成物は：
(A) Ba、X、Z及びTのそれぞれの化合物の実質的に化学量論的量の緻密混合物を製造し；及び
(B) 前記緻密混合物を反応させて混合金属酸化物又はその組成物を製造する、ことを含む。

【0066】

好ましくは、Ba、X、Z及びTのそれぞれの化合物の実質的に化学量論的量は、カチオン比率a:b:c:dを与えるものであり：ここで
aは、1.6から2.2の範囲であり；
bは、1.8から2.8の範囲であり；
cは、0.2から1.2の範囲であり；
a+b+cは、5であり；かつ
dは5である。

【0067】

好ましくは、aは、1.7から2.0の範囲（例えば約1.7）である。

【0068】

好ましくは、bは、2.0から2.6の範囲、特に好ましくは2.3から2.5（例えば約2.4）である。

【0069】

好ましくは、cは、0.8から1.1の範囲、特に好ましくは0.9から1.1（例えば約0.9）である。

【0070】

他の好ましい、Ba、X、Z及びTのそれぞれの化合物の実質的に化学量論的量は、カチオン比率a':b':c':d'を与えるものであり：ここで
a'は、2.1から2.6の範囲であり；
b'は、3.1から3.7の範囲であり；
c'は、2.0から2.5の範囲であり；
a'+b'+c'は、8であり；かつ
d'は8である。

【0071】

好ましくは、a'は、2.2から2.4の範囲（例えば約2.3）である。

【0072】

好ましくは、b'は、3.3から3.5の範囲（例えば約3.4）である。

【0073】

好ましくは、c'は、2.1から2.3の範囲、（例えば約2.2）である。

【0074】

さらなる側面において、本発明は、前記の混合金属酸化物又はその組成物を製造するためのプロセスを提供し、前記プロセスは：
(A) Ba、X、Z、T及び前記場合による金属ドーパントの化合物の実質的に化学量論的量の緻密な混合物を製造し；及び
(B) 前記緻密な混合物を反応させて前記混合金属酸化物又はその組成物を製造することを含む。

【0075】

ステップ(A)での緻密な混合物は、前記定めた金属ドーパントの化合物（例えば酸化物）を含む。

【0076】

Ba、X、Z及びTのそれぞれの化合物は、独立して、酸化物、硝酸塩、水酸化物、重炭酸塩、イソプロポキシド、ポリマー及び炭酸塩からなる群から選択され、好ましくは酸

化物又は炭酸塩である。例は、 Z_2O_3 、 $BaCO_3$ 、 XCO_3 及び T_2O_3 である。

【0077】

前記緻密混合物は粉末、スラリー（例えは粉碎スラリー）、溶液（例えは水溶液）、懸濁物、分散物、ゾルゲル又は溶融フラックスであり得る。

【0078】

ステップ（B）は、加熱（例えは、増分、段階又は間隔加熱）及び場合により冷却間隔を含む。ステップ（B）は繰り返しであってよい。例えは、ステップ（B）は加熱粉碎の繰り返しを含み得る。

【0079】

前記プロセスはさらに：後処理ステップを含む。前記後処理ステップは、後熱処理（アニーリング）（例えは急速加熱後アニーリング）ステップ、酸化ステップ又は還元ステップを含み得る。後アニーリングは、500から1200の温度範囲で、数秒から60分の時間、空気流中で実施され得る。

【0080】

前記混合金属酸化物（又はその組成物）は、インクに処方され得る。前記インクは有機バインダーを含み得る。

【0081】

好ましくは、 Ba 、 X 、 Z 及び T のそれぞれの化合物の実質的に化学量論的量は、力チオン比率 $a : b : c : d$ を与えるものであり：ここで

a は、1.6から2.2の範囲であり；

b は、1.8から2.8の範囲であり；

c は、0.2から1.2の範囲であり；

$a + b + c$ は、5であり；かつ

d は5である。

【0082】

好ましくは、 a は、1.7から2.0の範囲（例えは約1.7）である。

【0083】

好ましくは、 b は、2.0から2.6の範囲、特に好ましくは2.3から2.5（例えは約2.4）である。

【0084】

好ましくは、 c は、0.8から1.1の範囲、特に好ましくは0.9から1.1（例えは約0.9）である。

【0085】

他の好ましい、 Ba 、 X 、 Z 及び T のそれぞれの化合物の実質的に化学量論的量は、力チオン比率 $a' : b' : c' : d'$ を与えるものであり：ここで

a' は、2.1から2.6の範囲であり；

b' は、3.1から3.7の範囲であり；

c' は、2.0から2.5の範囲であり；

$a' + b' + c'$ は、8であり；かつ

d' は8である。

【0086】

好ましくは、 a' は、2.2から2.4の範囲（例えは約2.3）である。

【0087】

好ましくは、 b' は、3.3から3.5の範囲（例えは約3.4）である。

【0088】

好ましくは、 c' は、2.1から2.3の範囲、（例えは約2.2）である。

【0089】

好ましくは前記混合金属酸化物又はその組成物は空気中（例えは、25から900の範囲の温度で安定）で安定である（例えは構造の完全性を維持）。

【0090】

10

20

30

40

50

さらなる側面において本発明は、前記混合金属酸化物又はその組成物の以下説明するカソードとしての使用を提供する。

【0091】

本発明による前記使用では好ましくは、前記カソードは、500 を超える温度、好ましくは500 から750 の範囲の温度で操作される。

【0092】

好ましくは、前記カソードは導電性である。

好ましくは前記カソードはイオン伝導性である。

【0093】

さらなる側面から、本発明は、前記カソード、アノード及び酸素 - イオン伝導性電解質を含む固体燃料電池を提供する。 10

【0094】

通常は前記電解質はセラミック電解質である。前記電解質は、イットリア安定化ジルコニア、サマリウムドープニ酸化セリウム（例えば $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ ）、ガドリニウムドープニ酸化セリウム（例えば $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ ）などのランタニドドープニ酸化セリウム、又は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-d}$ などのドープされたランタンガリウム組成物であり得る。前記本発明の混合金属酸化物は、ランタニドドープニ酸化セリウムと、高温度で、有用な化学的適合性である。

【0095】

前記電解質は、前記アノードとカソード間にサンドイッチされ得る。前記固体燃料電池は、対称的又は非対称的であってよい。前記固体燃料電池は、中間又はバッファ層を持ち得る。 20

【0096】

$\text{Ba}_{1.6}\text{Ca}_{2.3}\text{Y}_{1.1}\text{Fe}_5\text{O}_{13}$ については、前記サマリウムドープニ酸化セリウムを持つ対称的電池で観察される面積比抵抗は、700 で0.87 cm^2 であり、これは最良の既知材料と同等である。このことは、前記四角錐 Fe^{3+} 層の独特的構造的特徴から、優れたカソードを与えるための低導電性の制限を克服するために十分な酸化物イオン形成及び移動に有利に作用することに帰属される。さらに、前記対称的電池の種々のプロセス条件及び焼成温度で実施された予備的プロセス試験では、前記ASRは、750 で0.1 cm^2 未満に減少し、800 では0.05 cm^2 へ低減し得る、ということが示される。これらの非常に有望な結果は、SOFCカソードとしての材料との関連を強調し、一方で電池製造の粉末プロセス及び最適化においてさらなる改良が前記ASRをさらに容易に低下させ得ることを示唆している。 30

【0097】

還元環境下での前記増加したDC導電性はまた、本発明の前記混合金属酸化物が有用なアノードである、ことを示す。

【0098】

さらなる側面で、本発明は、前記の混合金属酸化物又はその組成物をアノードとしての使用を提供する。

【0099】

迅速な酸素解離とバルク酸化物拡散は、本発明の前記混合金属酸化物をガス分離の技術分野と関連付ける。 40

【0100】

さらなる側面において、本発明は前記混合金属酸化物又はその組成物をガス分離膜としての使用を提供する。

【0101】

前記膜は、空気分離又は触媒反応装置において応用を持つ。

【0102】

さらなる側面において本発明は、前記本発明の混合金属酸化物又はその組成物からなるカソード及びアノードを提供する。 50

【0103】

さらなる側面において、本発明は、前記混合金属酸化物又はその組成物、又は前記カソード又はアノードの、固体酸化物燃料電池又は固体酸化物電解セル(SOEC)での使用を提供する。

【0104】

本発明は、T(例えばFe)の3つの区別される配位サイトを持つ構造が2つのカチオンで達成され得る、ということを認識する。

【0105】

従って、さらなる側面において、本発明は混合金属酸化物を提供し、これはペロブスカイト型構造的特徴を示し、この構造中にカチオン：

10

Ba:

X又はZの1つ(X及びZは上で定められたものであり)；及び
T(Tは上で定めたれたものであり、3つの異なる配位サイトに存在する)を含み、
前記1以上のカチオンが、場合により部分的に金属ドーパントで置換され、
前記ペロブスカイト型構造的特徴が、前記ペロブスカイト単位セルの容積に5倍以上の容
積を持つ単位セルで示される層状ペロブスカイト超構造に帰属される。

10

【0106】

本発明のこの側面でのX又はZの1つは、ここで一般的に又は具体的に開示されるX又
はZの1つである。

【0107】

20

X又はZの1つは、ストロンチウム、カルシウム又はイットリウムであり得る。

【0108】

20

本発明のこの側面の好ましい実施態様では、X又はZの1つがイットリウムである。

【0109】

20

本発明のこの側面の好ましい実施態様では、X又はZの1つはカルシウムである。

【0110】

30

本発明のこの側面では、Tは、ここで一般的に又は具体的の開示されたものである。
好ましくはTはFeである。

【0111】

30

好ましくは、本発明のこの側面では、前記層状化ペロブスカイト超構造は、前記ペロブ
スカイト単位セルの容積の10倍以上、好ましくは15倍以上、より好ましくは20倍以
上、さらに好ましくは32倍以上の容積で指數付けされる。

【0112】

30

好ましくは本発明のこの側面で、前記層状化ペロブスカイト超構造が5以上の層を持ち
、特に好ましくは8以上の層、特に好ましくは10以上の層、さらに好ましくは16以上
の層を持つ。

【0113】

30

本発明は、以下非限定的な意味で、実施例及び以下の図面を参照して説明される。

【図面の簡単な説明】

40

【0114】

【図1】図1は、 $YBa_2Fe_3O_8$ 、 $Ca_2Fe_2O_5$ の構造、及び理想的10層連晶
 $YBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$ の構造を示す。 $YBa_2Fe_3O_8$ 、 $Ca_2Fe_2O_5$ の構
成単位I及びII(カッコ内でマークされる)が規則的に1:1の比率で積み重なる。

40

【図2】

図2は、 $Ba_{1.6}Ca_{2.3}Y_{1.1}Fe_5O_{13}$ の室温での粉末シンクロト
ロンX線回折のリードベルト解析結果を示す。

40

【図3】

図3は、 $Ba_{1.6}Ca_{2.3}Y_{1.1}Fe_5O_{13}$ の単位セルパラメータの温
度依存性を示す。

40

【図4】

図4は、 $Ba_{1.6}Ca_{2.3}Y_{1.1}Fe_5O_{13}$ の485と500での
X線及び中性子線解析結果をまとめたものであり、(a)は後方散乱、(b)は中性子9
0°及び(c)はシンクロトロンX線を示す。

50

【図5】図5は、岩塩層の組成を示す $Ba_{1.6}Ca_{2.3}Y_{1.1}Fe_5O_{13}$ の構造であり、前記組み合わせ精密化により $Ba_{1.9}Ca_{2.1}Y$ の全Aサイト組成が与えられる。

【図6】図6は、 $Ba_{1.6}Ca_{2.3}Y_{1.1}Fe_5O_{13}$ の組み合わせ政務柄から導かれる鉄の多面体を示す。

【図7】図7は、 $Ba_{1.6}Ca_{2.3}Y_{1.1}Fe_5O_{13}$ の加熱及び冷却で得られるDC導電性を示す。挿入された $ln = f(1/T)$ 曲線の点線は、ニール転移温度を記す。

【図8】図8は、 $Ba_{1.6}Ca_{2.3}Y_{1.1}Fe_5O_{13} / SDC / Ba_{1.6}Ca_{2.3}Y_{1.1}Fe_5O_{13}$ の対称的電池についてのインピーダンススペクトル及びASRプロットを示す。

【図9】図9はSDC電解質との化学的適合性試験結果を示し、単相10層材料PXDパターンと、SDC電解質の存在下で12時間1150°でアニーリングされた前記10層材料の得られたPXDパターンを示す（上から下）。

【図10】図10は、 $Y_{2.24}Ba_{2.28}Ca_{3.48}Fe_{7.44}Cu_{0.56}O_{21.2}$ の結晶構造を示す。単位セルが示される。

【発明を実施するための形態】

【0115】

実施例1

実験：

多結晶性サンプルを、 Y_2O_3 、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ 及び Fe_2O_3 を用いて、表SI1に挙げられたカチオン比率を持つ組成物を、大気圧中でアルミナ坩堝中で1200°で直接反応させて製造した。

【表SI1】

：合成で試験されたカチオン組成

Ba	Ca	Y	Fe
2	2	1	5
2	2.25	0.75	5
2	2.5	0.5	5
2	2.75	0.25	5
1.81	2.32	0.87	5
1.7	2.4	0.9	5
1.6	2.5	0.9	5
1.7	2.5	0.8	5
1.6	2.6	0.8	5
1.7	2.3	1	5

加熱及び冷却速度は、それぞれ5°/分及び3°/分であり、加熱時間は12時間であった。一般的に粉碎及び加熱を何回か繰り返して、相均一性及び反応プロセスの完了を保証した。以下の「結果」で説明されるように好適な金属比率により、これらの3回の繰り返しが5gの単相サンプルが再現性よく製造された。相識別と純度は、プラッグ-ブレンタノ幾何形状を用いてCOOK-1放射線を用いてPanalyticalシステムで収集した粉末X線回折により試験した。熱重量分析(TGA)はTA instrumentsのQ600熱分析装置を用いて実施した。

10

20

30

40

50

【0116】

結晶構造分析は、粉末X線回折及び粉末中性子線回折により実施された。前記X線実験は、Diamond Light Sourceのステーション111で、2範囲が2.836から141.970°($\theta = 0.826789\text{A}$ (オングストローム))の範囲で行った。データは室温、及び100から100の段階で900まで収集した。高分解能中性子線粉末回折データは、ISIS Rutherford Appleton研究所のHRPDビームラインで収集された。データは最初室温で3時間収集し、その後5分間スキャンを、450、475、480及び485で実施した。前記後の温度では、磁気秩序ピークは観察されず、データはさらに3時間集められた。構造パラメータは、WINPLOTRパッケージ (J. Rodriguez-Carvajal, Fullprof, in: J. Galy (Ed.), Collected abstracts of powder diffraction meeting, Toulouse, France, p. 127) を含むソフトウェア FULL PROFを用いてリードベルト方法により解析した。結合価数合計は、文献「I. D. Brown, D. Altermat, Acta Cryst. 541 (1985), 244-247.」に基づき計算した。

10

【0117】

DC導電性データは、標準の4端子法で、寸法が約 $2 \times 2 \times 10\text{ mm}^3$ の棒状試験片で行った。Ptペーストを、Ptワイヤを4端子接続のために使用した。前記測定への粒界寄与を制限するために、前記材料は緻密物を得るように処理した。このようにして製造された、 $\text{Ba}_{1.6}\text{Ca}_{2.3}\text{Y}_{1.1}\text{Fe}_5\text{O}_{13}$ の単相サンプルをFRITSCH Pulverizette 7 classic instrumentに導入して、エタノール中48時間ボールミル粉碎した。得られた微粉末を2%のポリビニルアルコール(PVA)水溶液と混合し、一晩乾燥させた。前記PVAの量はサンプルの全量の3%へ調節された。前記サンプルを、圧力200MPaで冷間静水圧圧縮装置(CIP)によりペレット化し、最後に、1200で延長加熱時間24時間で繰り返した。この手順で得られたペレットは、理論的密度の90%を超える密度であった。相純度は、PXDによるdc導電性測定の前後でチェックした。

20

【0118】

前記カソードと前記電解質、サマリウムドープニ酸化セリウム(SDC、 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$)及びイットリウム安定化ジルコニア(YSZ、8mol% Y_2O_3 -ドープ ZrO_2)との化学的適合性試験が実施された。前記材料と電解質を、重量比1:1で混合し、圧縮してペレット化し、1150で12時間焼成した後、得られたサンプルを粉末X、線回折で分析した。 $\text{Ba}_{1.6}\text{Ca}_{2.3}\text{Y}_{1.1}\text{Fe}_5\text{O}_{13}$ / SDC / $\text{Ba}_{1.6}\text{Ca}_{2.3}\text{Y}_{1.1}\text{Fe}_5\text{O}_{13}$ からなる対称性セルを作成した。SDCの緻密(理論値の98%を超える)単相ペレットを、一軸等圧の市販粉末(Fuel Cell Materials)をグリーンペレットにした後1400で5時間焼成して得た。前記SDC表面は、SiC紙で研磨して平坦な表面とし、その後カソードインクでスクリーン印刷した。前記インクは、 $\text{Ba}_{1.6}\text{Ca}_{2.3}\text{Y}_{1.1}\text{Fe}_5\text{O}_{13}$ 粉末を有機バインダー(Heraeus V006)とボールミル粉碎して混合して調製し、前記円筒状SDC電解質の両表面にスクリーン印刷した。前記インクのSDCへの接着は、1150

30

で空気中3時間焼成して達成された。金ペーストを用いて固定された金格子を前記電気的測定のための集電体として使用した。ACインピーダンススペクトルは、前記対称的セルを用いて、周波数範囲1MHzから0.1Hzまで、Solartron 1260 FRAを用いて、10mVの変調電位で、873Kから1073Kまで静止空気中で行った。前記測定はZPlot v.2.9b (Scribner Associates)を用いて行い、等価回路モデルはZView v.2.8 (Scribner Associates)を用いて行った。

前記カソードの面積比抵抗(ASR)は、前記電極面積につき測定された抵抗値を、前記セルの対称性を考慮して2で割り算して標準化することで計算した。

40

50

【0119】

結果：

化合物の単離

10層ペロブスカイトを合成する最初の試みは、 $Ba_2Ca_2YFe_5$ 組成のカチオン比率を調節する $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 Y_2O_3 及び Fe_2O_3 の化学量論的量を用いて、 $Ca_2Fe_2O_5$ ブラウンミリエライト及び $YBa_2Fe_3O_8$ との間の理想的連晶を目的とした。1200での焼成により、前記粉末X線回折で小角ピーク $d_{hkl} = 9.5$ オングストロームが観察でき、これは長結晶繰り返しを持つ相に帰属された。既に報告された $Ba_2Ca_2Nd_2Fe_6O_{15.6}$ を参照して、大部分の回折ピークは、斜方晶系ペロブスカイト超構造に基づき、 $Imma$ 空間群の単位セル $a_p = 2 \times 10 a_p \times a_p = 2$ で指數づけされ得る。主な不純物は $BaFeO_3$ であり、数回に再粉碎と焼成後でもなお残留していた。このことは、合成条件の可能な変更の前に、前記主な相組成を決定するためにEDS研究を促した。前記EDS研究は、前記目標相の20結晶で実施され、Aサイトで $Ba_{1.81}Ca_{2.32}Y_{0.87}$ の平均カチオン含有量が明らかとなり、そこで合成は、このBa、Y不足及びCa過剰の組成範囲が目標とされた。

10

【0120】

$Ba_{1.7}Ca_{2.4}Y_{0.9}Fe_5$ 正常な化学量論は、単一相サンプルが、粉末X線回折に関して再現可能に得られることを可能にし、これは全体として大きいペロブスカイト超構造の前記の結晶学的単位セルに特徴的なものとされる。前記材料は、通常の条件下ではこのカチオン含有についてのみ再現可能に単離され得るものであり、このことは、前記合成条件下で狭い範囲（但し固定されているものではない）の組成を示唆した。従って、 $Ba_{1.7+x}Ca_{2.4-y}Y_{0.9-z}$ 、 $Ba_{1.7-y}Ca_{2.4+x}Y_{0.9-z}$ 、 $Ba_{1.7-z}Ca_{2.4-y}Y_{0.9+x}$ ($x, y, z > 0$; $x = y + z$) を形成するAサイト組成を持つサンプルは、それぞれ、 $BaFeO_3$ 又は $BaFe_2O_4$ 、 $Ca_2Fe_2O_5$ 及び Y_2O_3 第2相の観察に導いた。最後に、粉末中性線回折のための5gの調製サンプルに実施されたEDSは、組成物 $Ba_{1.62}Ca_{2.32}Y_{1.06}Fe_{5.10}$ を与える、これは0.2までの変動を1つの結晶から他の結晶のこれらの式单位で観察された。

20

【0121】

構造分析

30

室温シンクロトロン粉末X線回折を最初、前記新規材料の結晶構造研究のために実施した。前記単位セル指數及び相純度は、最初、 $\theta = 1.81$ を与える半-Voigtピーク形状を用いてLe Bailフィッティングで確認された。次に $Ba_2Ca_2Nd_2Fe_6O_{15.6}$ の10層タイプモデルを導入し、セルパラメータ、原子位置及び異方性熱因子を精密化した。最終的信頼性因子は、 $R_{exp} = 4.54\%$ について、 $R_{Bragg} = 4.19\%$ 、 $R_p = 5.39\%$ 、 $R_{wp} = 6.99\%$ 、 $\chi^2 = 2.37$ であった。最終的な計算値、実測値及び差曲線を図2に示し、構造パラメータを表S12にまとめた。

【0122】

Aサイト配列はX線回折のみでは十分決定することはできず、組み合わせた分析を必要とするけれども、フーリエ観察マップは、Aサイト散乱中心での電子密度に強い不一致を明確に示す。 Ba^{2+} 占有率についての精密化（それぞれのAサイトサイトでの電子密度の推定）で、前記8、9及び12配位サイトでそれぞれ0.517(2)、0.410(2)、0.907(3)となった（表S12）。

40

【表 S I 2】

: シンクロトロンX線回折データの精密化からの構造パラメータ

原子	#位	X	y	z	B_{iso} (オングストローム)	占有
Fe1	8h	0.00000	0.04933(4)	0.5027(6)	0.32(3)	8.000
Fe2	8h	0.00000	0.15279(4)	0.5037(6)	0.42(3)	8.000
Fe3	8i	0.0553(7)	0.25000	0.5733	(6)0.77(7)	4.000
Ba1(Y)	4a	0.00000	0.00000	0.00000	0.84(5)	2.067(9)
Ba2(Ba)	8h	0.00000	0.59964(2)	-0.0043(3)	0.63(2)	7.25(3)
Ba3(Ca)	8h	0.00000	0.69344(3)	-0.0246(5)	1.05(4)	3.28(2)
O1	8g	0.25000	0.0388(3)	0.25000	0.53(3)	8.000
O2	8g	0.25000	0.9646(3)	0.25000	0.9(3)	8.000
O3	8g	0.25000	0.1504(3)	0.25000	0.1(2)	8.000
O4	8g	0.25000	0.6577(3)	0.25000	0.5(2)	8.000
O5	8i	0.390(3)	0.25000	0.617(3)	0.8(4)	4.000
O6	8g	0.00000	0.0983(2)	0.514(2)	1.1(2)	8.000
O7	8g	0.00000	0.2068(3)	0.425(2)	1.6(3)	8.000

空間群: I mma $R_{exp} = 4.54\%$ について、 $R_{Bragg} = 4.19\%$ 、 $R_p = 5.39\%$ 、
 $R_{wp} = 6.99\%$ 、 $\chi^2 = 2.37$

これらの分析は、酸素欠損10層のペロブスカイト積層で、前記b軸に沿って鉄の環境の3つのタイプ、即ち四面体、四角錐及び八面体環境をそれぞれ1:2:2で生成し、結合価数和計算で2.87、2.79及び3.15を持つ(Fe³⁺に近いことに注意)よう配列する。余分の酸素は、四面体層にも、先端空隙サイトにも検出されず、これにより四角錐配位となる。この001/2サイト内に酸素位置を持ってくると、占有率は-0.013の値に精密化された。

【0123】

3つの区別されるAサイトサイトはまた、8、9及び12配位数でそれぞれ1:2:2で観察された。この段階で、Ba、Ca及びYのこのサイトのそれぞれでの占有率は、情報が不足していて精密化できず、X線/中性子線分析の組み合わせが、結晶構造内の配列を議論するために必要であった。しかし、バリウム部分占有率では、散乱強度の推定から、8、9及び12配位サイトそれぞれで0.517(2)、0.410(2)、0.907(3)となった。これは、単位セルのフーリエ観察マップで明瞭に見られ、Aサイトカチオンの主要な配列が前記積層軸bに沿って生じる異なる岩塩層内であることを示唆する。

【0124】

粉末X、線回折パターンは100のステップで900まで収集し(前記材料は前記石英キャピラリーと反応後)、この温度範囲で可能な構造変化を評価した(図3参照)。熱膨張及びピークの広がりを除いて、900のパターンは、室温でのパターンと驚くべき類似を示し、かつ前記a、b及びcパラメータは加熱に対して直線的に増加した。異方性熱膨張が観察され、即ち、aとcパラメータはほぼ平行に大きくなつたが、長b軸はほとんど2倍で増加し、このことは、前記異なる連続層が、お互いに基本面(a c)では制約するが、一方積層軸bにそつては容易に緩和される、ことを示唆する。この基本面と積層軸での異方性熱膨張は、Na_xCoO₂やYBa₂Cu₃O₇について他の積層構造で見られるものである。前記単位セル容積膨張はまた直線的であり、これらの観察された効果は、室温から900まで構造変化、又は酸素含有量の大きな変化はないことを示す。大気中でのTGAはこれらの性質を確認し、前記サンプルは、室温から1000まで加熱及び冷却の際に、測定の誤差範囲内(式単位当たり0.1酸素、即ちABO₃式単位に標準化して0.02)で重量損失や重量取得を示さなかった。従つて、熱膨張の直交テンソルは、a、b及びcそれぞれに沿つて、係数₁₁=9.8×10⁻⁶K⁻¹、₂₂=15.4×10⁻⁶K⁻¹及び₃₃=10.2×10⁻⁶K⁻¹であり、これは、25から900の範囲にわたり、体積熱膨張係数_v=₁₁+₂₂+₃₃=35.4×10⁻⁶K⁻¹となる。CO₂中の相安定性は、純粋CO₂下で700で24

時間加熱することで評価された。前記材料はこの処理の後でも変化せず、これは Ba 含有の他の候補材料とは対照的であった。

【0125】

粉末中性子線回折パターンがまた、種々の温度で収集された。室温データは、X線回折パターンで決定されたモデルを用いて解析され、前記d空間が前記単位セルに特徴づけられたけれど前記強度がフィッティングされなかつたいくつかのピークを示した。450で収集されたデータは、前記回折図の残りに関してこれらのピークの強度において明瞭な減少を示し、5ステップで収集されたデータは、480までこの傾向を示し、この温度後は前記減少は停止した。室温での計算値と実測値との強度の不一致は従って、磁気散乱に帰属され、磁気転移温度は480から485の範囲であった。

10

【0126】

前記構造中のカチオン配列を評価するために、磁気ブレーキ散乱効果は、前記磁気配列温度についておのデータを分析すること、及び485粉末中性子線回折パターンでのX線/中性子線分析及び500粉末X線回折パターンとを組み合わせて実施することで除去された。単位セルパラメータは、前記2つの組みのデータ間で自由に精密化することを可能にするが、一方全ての原子パラメータは同じであると考えられるが、これは前記小さい温度差及び温度変化PXD実験の間になされた観察の下では微妙な仮定であると考えられた。前記構造モデルは前記特徴の結果を用いて精密化されたが、今回は全てのAサイトカチオンの導入と共に行った。前記Imma空間群は、それぞれが50%の率で2つの可能な配向を持つ鉄の四面体鎖についての平均モデルを導く。中性子回折による酸素散乱のより敏感な検出により、前記秩序的四面体配向を持つI2mb空間群がまた、前記構造決定について試験された。しかし、前記精密化は、ImmaからI2mbへの変化を伴う特定から一般的な位置へ変化する7酸素位置の6を精密化する場合に安定化できなかった、さらに、フーリエ差マップは、平均非配向性構造へ導く、I2mbモデルでの2つの異なる四面体配列を示した。これらの2つの配向により生じる2つの鉄サイトのいずれも安定して精密化されなかった。これらの考察は、前記Imma空間群は、前記構造中のカチオン配列の決定のために好ましいということを示す。

20

【0127】

最初、より弱い及びより強い散乱をそれぞれ示すサイト内に最初導入されたCa及びBaを持つ前記異なるAサイトに、Ba、Ca及びYは任意占有で固定された。熱パラメータ同様原子パラメータは全ての位置で精密化することができた。それぞれのサイトにつき全部で1つの占有を制限的に適用することで、それぞれのAサイトサイトでの前記カチオン占有を精密化することができた。8つの配位サイトについての結果は、組成Ba_{0.03}Ca_{0.40}Y_{0.63}を与え、及びこの層は最終結果、

30

- 8配位サイトでCa0.34(1)Y0.66(1)
- 9配位サイトでBa0.05(1)Ca0.80(1)Y0.15(1)
- 12配位サイトでBa0.90(1)Ca0.08(1)Y0.02(1)

を得るためにBaなしが考慮された。

【0128】

これは、X線回折研究で示された強い配列秩序を確認する。バリウムはほとんど独占的に前記12配位サイトに位置し、これはより長いA-O距離(表2)の観察を伴い、これはCa²⁺やY³⁺に比較してより大きいBa²⁺イオン半径と一致する。一方で、前記9配位サイトはカルシウムの存在が主であり、前記8配位サイトは酸素及びバリウムが存在せず、多くの銅酸化物内に観察されるような混合Ca/Y層が主である(図5参照)。同様に、酸素サイトが精密化され、O1、O2、O3、O4、O5、O6及びO7それぞれ、0.97(1)、1.05(1)、0.95(1)、1.02(1)、0.50(1)、1.01(1)及び0.97(1)であり、及びかかる小さい変動については、O5以外は完全に占有していると考えられ、O5については上で議論した四面体差非秩序を伴い半分占有と考えられる。前記フーリエ差マップでは余分の酸素は検出できなかった。この意味で、この化合物は、Ba₂Ca₂Nd₂Fe₆O_{15.6}と比較して区別される挙

40

50

動を示し、これは前記四面体の赤道面で酸素サイト（前記完全連晶で理想的には完全空）の部分的占有が、500で観察され、これはこれらの四面体の先端酸素の濃度での酸素欠乏を伴う／相殺する。この現象は、ブラウンミラライト材料で報告されているものに類似する高温配列・非配列転移を伴っていた。この場合、この転移がないことは、前記精密化占有及びフーリエ差マップにより証明されるばかりでなく、上で議論したように室温から900の範囲でセルパラメータが直線的に増加することで証明される。構造パラメータ及び連晶距離が表1及び表2にまとめられ、一方実測値、計算値及び差曲線もまた、それぞれのデータバンクについて信頼性因子と共に図4でそれぞれの高温精密化が示される。

【表1】

10

：ニール転移温度にわたる組み合わせ精密化からのBa_{1.6}Ca_{2.3}Y_{1.1}Fe₅O₁₃の構造パラメータ

前記の通り、前記A-Oサイトカチオントリニ酸化物について前記非制約精密化含有量はBa_{1.9}Ca_{2.1}Yである。

20

原子	多重度	占有	x	y	z	B _{iso} (オング・ストローク)
Fe1	8h	1	0	0.04934(1)	0.5055(3)	0.61(2)
Fe2	8h	1	0	0.15307(1)	0.5066(2)	0.84(2)
Fe3	8i	0.5	0.0611(3)	1/4	0.5740(3)	0.33(3)
O1	8g	1	1/4	0.03914(3)	1/4	2.28(5)
O2	8g	1	1/4	0.96318(3)	1/4	1.14(4)
O3	8g	1	1/4	0.15099(4)	1/4	1.27(4)
O4	8g	1	1/4	0.65833(3)	1/4	1.31(4)
O5	8i	0.5	0.4001(5)	1/4	0.6093(6)	1.54(6)
O6	8h	1	0	0.09801(3)	0.5179(4)	1.66(3)
O7	8h	1	0	0.20811(3)	0.4391(4)	2.48(5)
Ba1	4a	0 ^a	0	0	0	1.38(4)
Ca1	4a	0.34(1)	0	0	0	1.38(4)
Y1	4a	0.66(1)	0	0	0	1.38(4)
Ba2	8h	0.90(1)	0	0.59981(1)	-0.0043(3)	1.92(2)
Ca2	8h	0.08(1)	0	0.59981(1)	-0.0043(3)	1.92(2)
Y2	8h	0.02(1)	0	0.59981(1)	-0.0043(3)	1.92(2)
Ba3	8h	0.05(1)	0	0.69313(2)	-0.0232(4)	1.32(4)
Ca3	8h	0.80(1)	0	0.69313(2)	-0.0232(4)	1.32(4)
Y3	8h	0.15(1)	0	0.69313(2)	-0.0232(4)	1.32(4)

空間群：I mma a：精密化される場合は-0.03

30

【表2】

a) 前記異なるサイトについて主Fe-O及びA-O距離(A(オングストローム))、
 b) 前記ニール転移温度を超える温度で、 $Ba_{1.6}Ca_{2.3}Y_{1.1}Fe_5O_{13}$ の組み合わせ精密化からのFe多面体での主O-Fe-O角度及び架橋Fe-O-Fe角度を示す。

a)	nx 距離(オングストローム)		nx 距離(オングストローム)
(Fe1)-(01)	2x2.0243(8)	(A2)-(01)	2x3.0440(14)
(Fe1)-(02)	2x2.0015(8)	(A2)-(02)	2x3.1347(14)
(Fe1)-(06)	1.8784(17)	(A2)-(03)	2x2.7726(13)
		(A2)-(04)	2x3.0031(14)
(Fe2)-(03)	2x1.9918(7)	(A2)-(06)	2x2.76952(10)
(Fe2)-(04)	21.9485(7)	(A2)-(06)	2.865(2)
(Fe2)-(06)	2.1247(17)	(A2)-(06)	2.714(2)
(Fe2)-(07)	2.1558(14)		
		(A3)-(03)	2x2.4808(15)
(Fe3)-(05)	1.885(3)	(A3)-(04)	22.4568(15)
(Fe3)-(05)	1.979(3)	(A3)-(05)	2x2.3796(16)
(Fe3)-(07)	21.8141(13)	(A3)-(07)	2x2.8334(4)
		(A3)-(07)	2.391(2)
(A1)-(01)	42.4770(9)		
(A1)-(02)	42.4235(9)		
b)	nx 角度(°)		nx 角度(°)
(01)-(Fe1)-(01)	86.18(3)	(05)-(Fe3)-(05)	110.8(2)
(01)-(Fe1)-(02)	2x154.80(3)	(05)-(Fe3)-(07)	2x103.23(16)
(01)-(Fe1)-(02)	287.75(3)	(05)-(Fe3)-(07)	2x106.63(17)
(01)-(Fe1)-(06)	2x102.72(10)	(07)-(Fe3)-(07)	125.90(11)
(02)-(Fe1)-(02)	87.41(3)		
(02)-(Fe1)-(06)	2x102.47(10)	(Fe1)-(01)-(Fe1)	157.58(7)
		(Fe1)-(02)-(Fe1)	152.07(7)
(03)-(Fe2)-(03)	87.94(3)	(Fe2)-(03)-(Fe2)	175.37(6)
(03)-(Fe2)-(04)	2x90.69(3)	(Fe2)-(04)-(Fe2)	168.06(6)
(03)-(Fe2)-(04)	2x176.04(3)	(Fe3)-(05)-(Fe3)	122.77(6)
(03)-(Fe2)-(06)	2x88.91(9)	(Fe1)-(06)-(Fe2)	176.19(9)
(03)-(Fe2)-(07)	2x85.08(7)	(Fe2)-(07)-(Fe3)	143.56(7)
(04)-(Fe2)-(04)	90.43(3)		
(04)-(Fe2)-(06)	2x94.78(9)		
(04)-(Fe2)-(07)	2x91.10(8)		
(06)-(Fe2)-(07)	171.64(12)		

10

20

30

40

50

これらの精密化から、前記相の組成は $Ba_{1.90}Ca_{2.10}Y_{1.00}Fe_5O_1$ であり、ペロブスカイト超構造を持つ純粋な Fe^{3+} 化合物を導く。留意されるべきことは、前記精密化 A サイト組成へ適用された制約は、それぞれのサイトの全占有率のみであり、従って、この式は、EDS結果の $Ba_{1.62}Ca_{2.32}Y_{1.06}Fe_5.1$ 又は正常組成 $Ba_{1.7}Ca_{2.4}Y_{0.9}Fe_5$ とよい一致を示す。さらに、前記EDS又は正常含有量に固定された組成の試験は、前記構造精密化の信頼性因子に大きな影響は与えず、導かれた組成での観察された差を説明することができた。X線及び中性子線回折は化学組成分析に最も信頼性のある技術ではないことから、前記 A サイト組成は、EDS分析に付されその結果式 $Ba_{1.6}Ca_{2.3}Y_{1.1}Fe_5O_{1.3}$ ($Fe^{+2.98}$) が得られ、この技術によりこれらの式単位数で最大 0.2 の変動が観察された。

【0129】

鉄配位多面体が図6に示される。高温組み合わせ精密化から、結合価数和(BVS)計算値は、四面体、四角錐及び八面体サイトそれぞれで 2.99、2.75 及び 2.98 となった。先端 Fe-O 距離が顕著に短いことが、4 及び 5 配位サイトで観察され(1.81 及び 1.88 オングストローム)、これは 6 配位サイト(2.12 及び 2.18 オングストローム)とは反対であった。この差は、赤道方向距離の限定的な値 1.88(四面体) 及び 2.02 オングストローム(四角錐)のレベルでは見られなかった。この現象はまた $YBa_2Fe_3O_8$ 及び $Ca_2Fe_2O_5$ でも観察され、前記ペロブスカイト構造の柔

軟性を強調し、前記10層積層の安定性における重要な役割を演じている。一方で、高還元性条件下で得られた $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Fe}_6\text{O}_{15.6}$ では、 Fe^{2+} を含む平面三角環境が、大きな結合距離及び角度の不一致により、前記理想的四面体配置のため示唆された。この場合では、前記精密化モデルのこの可能な解釈は、1つの非常に短い $\text{Fe}-\text{O}$ 赤道方向距離(1.78オングストローム)を導き、一方で前記BVSを2.66と減少させることを可能にする。前記四面体構成は、 Fe^{3+} 化合物においては好ましく、このことは $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Fe}_6\text{O}_{15.6}$ の場合と比較してより歪みの少ない四面体形状(主に結合角度のレベルで)により支持され、 $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Fe}_6\text{O}_{15.6}$ の場合にはこのサイトで非球状 Fe^{2+} の存在は前記多面体の対称性を下げる事となる。例えば、 $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Fe}_6\text{O}_{15.6}$ の場合の四面体サイトで、結合角97°と115°が最も短い接触について観察され、一方 $\text{Ba}_{1.6}\text{Ca}_{2.3}\text{Y}_{1.1}\text{Fe}_5\text{O}_{13}$ での対応する結合角は103°及び107°であり、2つの距離環境を確認するものである。前記四面体及び八面体については、かかる大きな差は、前記2つの化合物間では観察されず、これらはNd-含有化合物ではそれぞれ結合価数和2.64と3.11を持つ(今回の場合は2.75及び2.98と比較して)。これらの四角錐及び八面体の形状は、両方の構造で、四角錐及び八面体の2つのより長い先端結合で見られるより短い結合と十分匹敵する。これらの知見は、最も少ない配位サイトは $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Fe}_6\text{O}_{15.6}$ での Fe^{2+} についてのホストであり得ること、及びこのサイトは $\text{Ba}_{1.6}\text{Ca}_{2.3}\text{Y}_{1.1}\text{Fe}_5\text{O}_{13}$ では Fe^{3+} で占有されていること、一方 $\text{Fe}1$ 及び $\text{Fe}2$ は類似の環境にあり両方の化合物は Fe^{3+} を含む、ということを確認する。

10

20

30

40

50

【0130】

物理的特徴付け

前記材料の移送性質を温度の関数として研究された。半導体的挙動が、300から900の範囲で観察され、導電率は0.53から2.59S·cm⁻¹へ増加した(図7参照)。これらの値は、電気的性質が Fe^{3+} の優位性で支配される前記化合物中の電荷キャリアの欠乏を意味する。対1/T曲線での傾きの変化が、約480で観察され、これは前記磁気転移温度Tと関連付けられる。この効果は、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$ 系で報告され、スピン配列の変化後の電気的活性化エネルギーの変化に帰属される。前記活性化エネルギーは、前記材料のTの上下200及び111meVとそれぞれ計算され、これは Fe^{3+} の $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ 及び $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 系(それぞれ420meV及び280meV)によく匹敵する。前記サンプルの導電性はまた、冷却加熱サイクルにつき全可逆性を示し、このことはサンプルの、研究された温度範囲にわたる高い安定性と固定された酸素含有量と一致する。

30

40

50

【0131】

ACインピーダンススペクトルを、対称セルを用いて、電解質としてSm-ドープニ酸化セリウムを用いて、前記材料が反応しないことを示すことをチェックした後前記ORRへのこの相の電気化学活性を評価するために実施した(図8、図9参照)。700以下で、ACインピーダンスアーカーは、2つの抵抗をそれぞれ一定相要素(CP)(質量輸送及び電荷輸送の電極プロセスを表す)で平行に、直列したオーミック抵抗(前記電解質とケーブルに伴う抵抗を表す)からなる等価回路でモデル化された。700を超える温度で、インピーダンスアーカーは、単一の抵抗-CP-Eを平行にして直列のオーミック抵抗によりモデル化し、これはこれらの温度では前記カソード律速ステップは単一のプロセスが優勢であることを示す。DC導電性測定は、前記10層材料の導電性が700で0.5S·cm⁻¹であり、通常のSOFCAカソード材料で広く使用されている鉄富化カソード $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ の同じ温度の値320S·cm⁻¹と比べて数桁小さいことを示す。このことは、カソード性能(ASR)は同様に、この材料では電荷キャリアの欠失に関連して低導電性により限定され得る、ということを示唆する。しかし、700での0.87·cm²の面積比抵抗値(図7)は、コバルト無し $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_3$ (700で0.22·cm²)と、又は広く使用される鉄富化カソード $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$

の (Gd - ドープセリアで 690 で 0.44 . cm²) の値と同程度であるが、一方 SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co₂O₅₊ (Gd - ドープセリアで 700 で 0.019 cm²) などのコバルト化合物につき得られた最良値よりも 1 枝高い。この低導電性材料の律速段階が電荷移動であり、それにより吸着酸素種が電荷キャリアと結合して O²⁻ イオンを形成すると仮定すると、前記相対的に低い ASR は、酸素吸収及び挿入の質量移動が、全体の挙動をバランスさせるための前記バルク内での酸素イオン同様に、前記寄与のために強化された活性を示す。この意味で、前記 10 層配列構造は、原子拡散にとって好ましい完全な酸素欠失層を持つことが、これらの現象の直接の原因となり得る。実際、FeO₅ 四角錐層の存在により、この材料は、前記 ORR プロセスへの優れた活性を示す混合導電体 ((LnBa₂Co₂O_{5+x} (Ln = ランタニド) 材料) の最も有望なクラスの 1 つへの共通の構造的特徴を持つ。さらには、前記複合原子配列は、前記カソード表面で特異的遷移金属多面体の存在を誘導し得るものであり、これは単純なペロブスカイト型材料と比較して触媒活性を改善し得るものである。強調すべきことは、前記 10 層 Ba_{1.6}Ca_{2.3}Y_{1.1}Fe₅O₁₃ (Ea = 138 kJ · mol⁻¹) で、La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃ (Ea = 164 kJ · mol⁻¹)、La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃ (Ea = 183 kJ · mol⁻¹) 又は La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ (Ea = 202 kJ · mol⁻¹) などの立方相よりも低い活性エネルギーを持つことが見出されたことである。また留意すべきことは、この ASR は、カソードミクロ構造を最適化することなく、及び 1150 の比較的高いセル焼成温度を用いることなく得られたこと、である。前記カソードミクロ構造を改善し、セル焼成温度を現象させることは、ASR 値を大きく低減させることとなることはよく知られており、このことは ASR 値のさらなる改善がなされ得ることを示唆する。

【0132】

議論

Ba_{1.6}Ca_{2.3}Y_{1.1}Fe₅O₁₃ は、Ba₂Ca₂Nd₂Fe₆O_{15.6} と同構造であり、Ca₂Fe₂O₅ と YBa₂Fe₃O₈ との規則的連晶として説明でき、古典的な立方ペロブスカイト型 (図 1) の単位セル容積の 20 倍を示す複合超構造である。しかし、前記 3 倍 A サイトカチオンの区別された組成と傾向は、前記 A サイト配列に大きな変化を生じる。事実、Ba_{1.6}Ca_{2.3}Y_{1.1}Fe₅O₁₃ は、前記 8 配位サイトは Y³⁺ (Nd³⁺) で占有され、前記 9 配位は Ca²⁺ で占有され、12 配位サイトは Ba²⁺ で専有される理想的な (Y, Nd) Ba₂Ca₂Fe₅O₁₃ 連晶と比較する場合、Ba₂Ca₂Nd₂Fe₆O_{15.6} よりも桁違いに優れている。この完全な配列は、前記 2 つの化合物のいずれも達成されず、Ba_{1.6}Ca_{2.3}Y_{1.1}Fe₅O₁₃ では明らかにより強く、これは、理想的連晶でこれらのカチオンのそれぞれにより完全に占有されるべき前記サイトで 66% の Y³⁺、80% の Ca²⁺ 及び 90% の Ba²⁺ で占有されることからも説明され得る。Y³⁺ と Ca²⁺ サイトの非配列を避けることは、これらのイオン半径が近いことから困難であり、前記理想配列からのずれを生じるものである。これらを考慮して、留意するべきことは、前記 8 又は 9 配位サイトはほとんど独占的により小さい Y³⁺ 及び Ca²⁺ カチオンでそれぞれ 100% と 95% 占有され、一方より大きい Ba²⁺ はなお、12 配位サイトの 90% を占有する、ということである。Ba₂Ca₂Nd₂Fe₆O_{15.6} では、類似の占有数は、75% の Nd³⁺、43% の Ca²⁺、40% の Ba²⁺ で予想されるサイトに存在し、このことは明らかに、9 及び 12 配位サイトでの配列は同様に達成されないことを示す (優位な配列はなお観察されるが)。このことはまた、Nd³⁺ が Y³⁺ より大きいイオン半径を持ち、Ba/Nd 混合層の可能性がより強く優勢となるという事実に加えて、理想的 LnBa₂Ca₂Fe₅O₁₃ (Ln = ランタニド又は Y) からわずかにはずれた化合物の結果としてまた理解され得る。

【0133】

さらに強い差は、前記 2 つの 10 層構造の化学的挙動で観察される。Ba₂Ca₂Nd₂Fe₆O_{15.6} は、数回の熱処理サイクルを種々の雰囲気下で行い、最終的に、Zr

10

20

30

40

50

ゲッターの存在下で高度に還元処理を行うことでのみ空気感受性材料が得られるが、これは $+2.66$ の低鉄酸化状態のためであり得る。対照的に、前記カチオン組成の注意深い選択により、 $Ba_{1.6}Ca_{2.3}Y_{1.1}Fe_5O_{13}$ が、より直接的合成プロセスにより通常条件下で安定化され得る。いくつかの特徴付け技術は、 Fe^{3+} 酸化状態の存在と整合し、これが前記2つの10層ペロブスカイト型の異なる安定性をもたらす。

【0134】

事実、前記構造は加熱に対して明確な耐性を示す(X線熱回折測定から見られる)。前記、 $Ba_{1.6}Ca_{2.3}Y_{1.1}Fe_5O_{13}$ の10層構造は、 $Ba_2Ca_2Nd_2Fe_6O_{15.6}$ よりも酸化条件下で得られるだけでなく、広い範囲の温度で安定である。通常温度安定性に適合する Fe^{3+} 酸化状態と共に、それぞれのAサイトにつき優位な配位数を持つカチオン配列は、前記積層配列に沿った特異的な酸素副格子を負荷する。この「カチオン負荷された」酸素配列が、前記超構造が高温でも維持される理由であり、一方で前記より低配列(Aサイトレベルで)還元 $Ba_2Ca_2Nd_2Fe_6O_{15.6}$ において、前記酸素副格子が500の低温度から始まる配列-非配列転移を起こす、理由であり得る。

【0135】

$Ba_{1.6}Ca_{2.3}Y_{1.1}Fe_5O_{13}$ は、その熱安定性及び共通の電解質及び CO_2 への反応性欠如により高温応用についていくつかの利点を持つ。観察されたASRは、前記低いdc導電性に基づき予想されるよりも非常に低く、これはイオン移動及び酸素還元触媒性能の組み合わせが優れていることを示唆する。良好な導電性は、112ペロブスカイト型 $LnBaCo_2Co_2O_{5+}$ (Ln =ランタニド又はY)などの最も有望な固体酸化物燃料電池セルカソードのいくつかで見られる無酸素岩塩層の構造内で存在することで説明され得る。四角錐が遷移金属について酸素分子解離を触媒するために優位な環境であること(一方で四面体 Fe^{3+} は O_2 攻撃から隔離されている)が提案され、かつ特定のASRサイト配列がまた前記材料表面でこれらの多面体を形成し得ることを仮定すると、前記112タイプ層はまた触媒拳動について重要であり得る。前記解離プロセスが生じると、酸化物イオンは、前記結晶構造の同じレベルで利用可能な完全に酸素欠失層を通じて容易に拡散し得る。この考察は、単純な立方ペロブスカイト型に比較して $Ba_{1.6}Ca_{2.3}Y_{1.1}Fe_5O_{13}$ での前記ORRプロセスにつき見出された低活性化エネルギーを説明する。

【0136】

前記SOFCA安定性に関するパラメータに関しては、 $GdBaCo_2O_{5+}$ の $4.9 \times 10^{-6} K^{-1}$ 又は立方ペロブスカイト型 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ の $57.6 - 68.7 \times 10^{-6} K^{-1}$ と比較した場合、 $Ba_{1.6}Ca_{2.3}Y_{1.1}Fe_5O_{13}$ の前記体積熱膨張係数($\alpha_v = 35.4 \times 10^{-6} K^{-1}$)は前記SDC電解質($\alpha_v = 37.5 \times 10^{-6} K^{-1}$)と非常に類似する(これらの値は、「A. Tarancón, D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, J. C. Ruiz-Morales, P. Núñez, Solid State Ionics 179 (2008), 611-618; 及びQ. Zhu, T. Lin, Y. Wang, Solid State Ionics 111 (2006) 1199-1204」に記載された直線熱膨張係数から外挿して得た)。

【0137】

さらに、前記化合物安定性の相補的試験として、サンプルを純粋な CO_2 下で24時間700で加熱処理した。この処理は、 $GdBaCo_2O_{5+}$ などのいくつかの関連するBa-含有ペロブスカイトが全体的に相分解して $BaCO_3$ を形成することが知られているが、前記サンプルは処理後に変化なく $BaCO_3$ の痕跡も観察されなかつた。前記材料はなお、バリウム富化と考えられ全ASRサイト組成の約1/3である。さらに、 $Ba_{1-x}Sr_xCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ は、 $x = 0.5$ 化合物及び $x = 0.8$ 化合物で炭酸塩形成を示し、ここでBaはAサイト組成のわずか1/5を表す。このことは本発明の10層化合物の丈夫さを強調する。

10

20

30

40

50

【0138】

実施例2

多結晶性サンプルを、 Y_2O_3 (99.999%)、 $BaCO_3$ (99.95%)、 $CaCO_3$ (99.95%)、 Fe_2O_3 (99.945%) 及び CuO (99.95%) (すべて Alfa Aesar から入手) を望ましいカチオン比率で混合して手動で粉碎し、白金箔で内張りしたアルミナルツボ内に通常の大気下で 1200 で焼成することで、直接固体反応させて製造した。加熱及び冷却は、加熱時間 18 時間とした。再粉碎と焼成を繰り返し、相均一性を保証し、反応プロセスを完了した。相及び純度は、Panalytical システムで、CoK 1 放射線を用いて、プラグ - ブレンタノ形状で粉末 X 線回折により実施して決定した。

10

【0139】

$Y_{2.24}Ba_{2.28}Ca_{3.48}Fe_{7.44}Cu_{0.56}O_{2.1\pm}$ 組成での反応は、単位セル寸法 $a = 5.479\text{ \AA}$ (オングストローム)、 $b = 61.29$ オングストローム、及び $c = 5.547$ オングストローム (空間群 $Imma$) を持つ材料を与えた。得られた構造は図 10 に示され、基本的ペロブスカイト単位セルの 32 倍の容量を持つ。前記構造は、Fe の 3 つの異なる配位環境からなり、即ち四角錐 (S)、八面体 (O) 及び四面体 (T) である。Y、Ba 及び Ca カチオンにつき 4 つの結晶学的に異なるサイトが存在する。Y カチオンは優位に 8 配位サイト (SFe 層間) 及び 12 配位サイト (OFe 層間) を占有し、一方 Ba は優位に 12 配位サイト (S 及び OFe 層間) を専有する。Ca カチオンは優位に 2 つの化学的に類似する 8 配位サイト (O 及び TFe 層間) を専有する。実施例 1 の材料は、鉄配位環境順序 SOTOS を持ち、この実施例では前記組成物は SOTOOTOS を持つ。言い換えれば、余分の OOT 順序が、実施例 1 の前記 T と O の間に挿入されている。この $16a_p$ 構造が主な相 (90% 以上) である組成範囲は、 $Y_{2.16-2.32}Ba_{2.36-2.48}Ca_{3.28-3.52}Fe_{7.44}Cu_{0.56}O_{2.1\pm}$ である。

20

【0140】

前記カソード ($Y_{2.32}Ba_{2.16}Ca_{3.52}Fe_{7.44}Cu_{0.56}O_{2.1\pm}$) 及び電解質サマリウムドープセリア (SDC、 $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$)、ガドリニウムドープセリア (GDC、 $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_2$) 及びランタンストロンチウムガリウムマグネシウム酸化物 (LSGM、 $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$) との間の安定性及び化学的整合性試験を行った。前記カソード及び電解質を 1:1 比率で混合し、ペレット化して 750 で 5 日間焼成し、同様に PXRD で分析する前に別のサンプルを 950 で 5 時間焼成した。新たな相の存在は見られず、格子パラメータは安定を維持し、このことはこの相が通常使用される電解質では安定であることを示す。 $Y_{2.32}Ba_{2.16}Ca_{3.52}Fe_{7.44}Cu_{0.56}O_{2.1\pm} / SDC / Y_{2.32}Ba_{2.1}Ca_{3.52}Fe_{7.44}Cu_{0.56}O_{2.1\pm}$ からなる対称セルを、緻密 SDC ペレットのいずれかの側に $Y_{2.32}Ba_{2.16}Ca_{3.52}Fe_{7.44}Cu_{0.56}O_{2.1\pm}$ をスクリーン印刷し、前記層を 950 で 1 時間焼成することで付着させることで製造した。製造された SOFC カソードとしての拳動評価は、面積比抵抗値につき表 3 で $\text{m}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ の単位で示される。

30

40

【表 3】

温度	
500	39.23
550	9.15
600	2.21
650	0.79
700	0.28
750	0.12
800	0.07

10

【図 1】

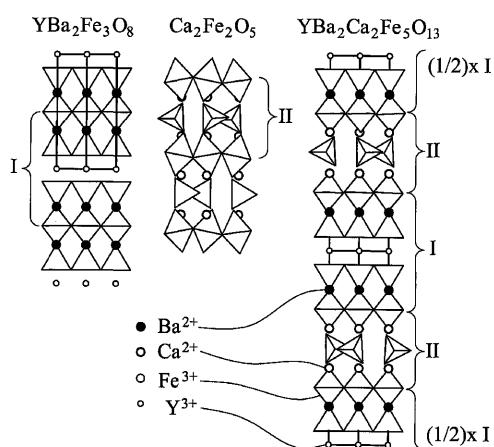
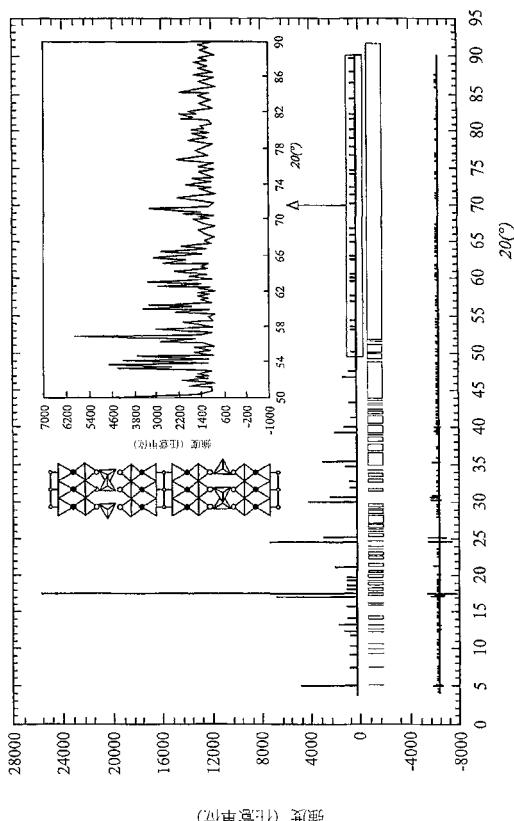
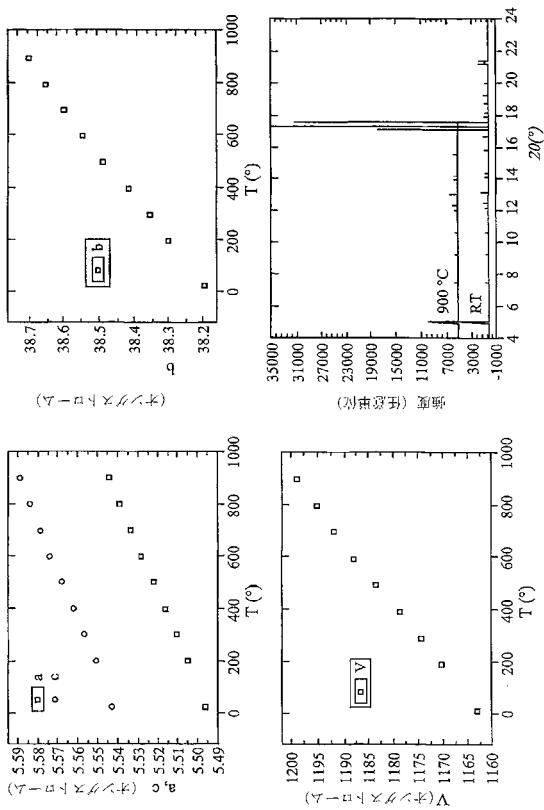


FIG. 1

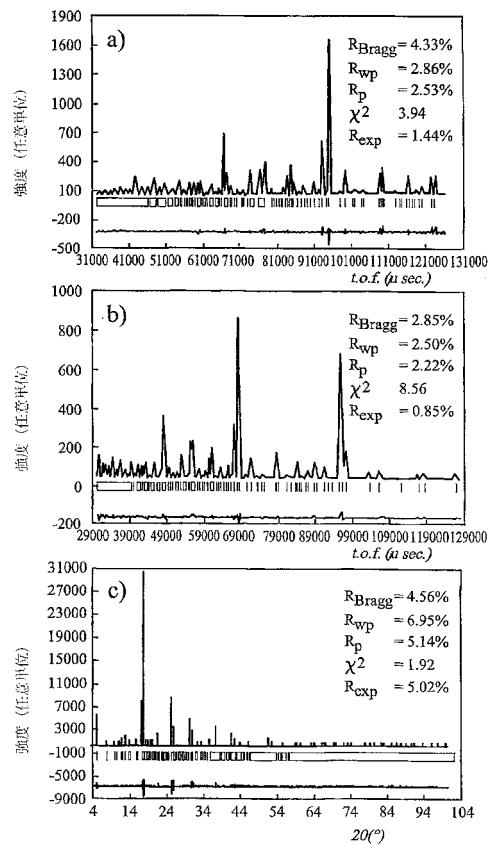
【図 2】



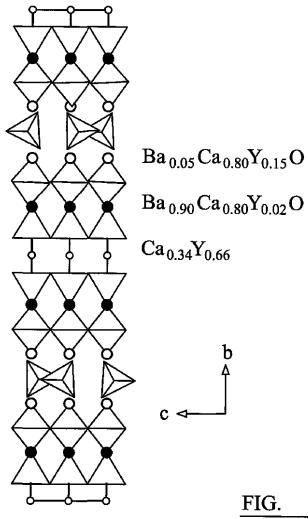
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

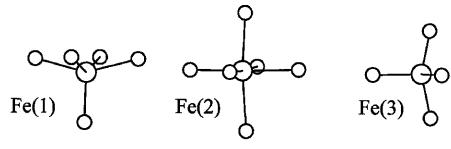
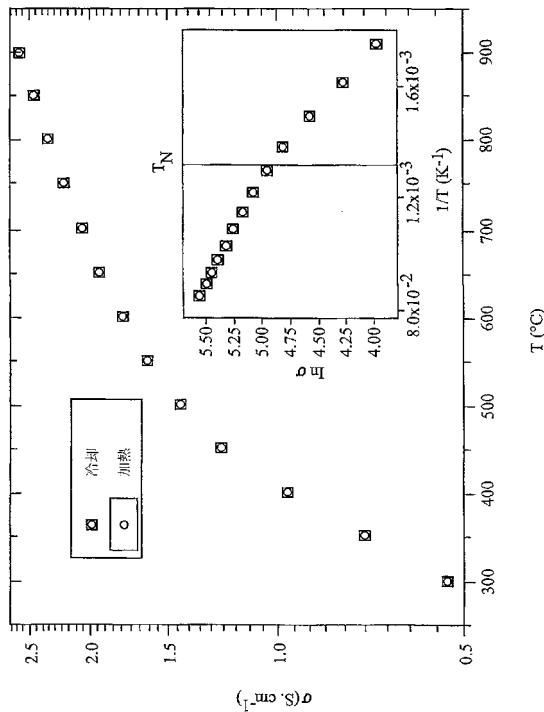
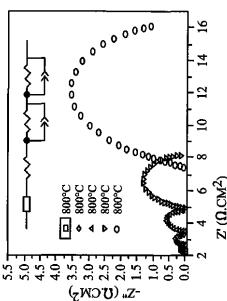
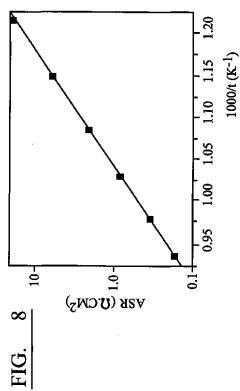


FIG. 6

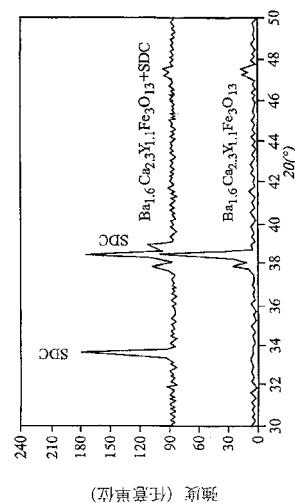
【図7】



【図 8】



【図 9】



【図 10】

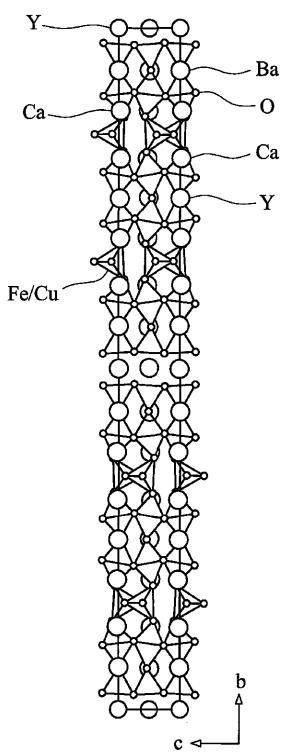


FIG. 10

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				
				International application No PCT/GB2011/052213
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C04B35/26 C04B35/42 C04B35/45 H01M8/12 H01L39/12 C04B35/01				
ADD. 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) C04B H01M H01L				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	TENAILLEAU: "Modular Construction of Oxide Structures-Compositional Control of Transition Metal Coordination Environments", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC; US, vol. 130, 1 January 2008 (2008-01-01), pages 7570-7583, XP009156201, ISSN: 0002-7863 cited in the application Chapter "Introduction"; page 7571; figure 5; tables 1,2 page 7578	1-8,10, 20,21		
Y	----- -----	9,11-19		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input type="checkbox"/> 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 document but published on or after the international filing date "L" 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				
Date of the actual completion of the international search 8 February 2012		Date of mailing of the international search report 28/02/2012		
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Bonneau, Sébastien		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2011/052213

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>ARTEM M. ABAKUMOV ET AL: "Slicing the Perovskite Structure with Crystallographic Shear Planes: The $A_n B_n O_{3n-2}$ Homologous Series", INORGANIC CHEMISTRY, vol. 49, no. 20, 18 October 2010 (2010-10-18), pages 9508-9516, XP55018715, ISSN: 0020-1669, DOI: 10.1021/ic101233s Chapters "Introduction" and "Conclusions"</p> <p>-----</p>	9,11-19
A	<p>MARK T. WELLER ET AL: "New directions in synthetic and structural solid state chemistry: the legacy of high temperature superconductivity beyond cuprate chemistry", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 11, no. 3, 1 January 2001 (2001-01-01), pages 701-712, XP55018571, ISSN: 0959-9428, DOI: 10.1039/b009457i the whole document</p> <p>-----</p>	1-21

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,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,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,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,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN

(72)発明者 ロッセインスキー, マシュー

イギリス国, リヴァプール マーセイサイド エル69 7ゼットディー, クラウンストリート,
ユニバーシティ オブ リバプール, デパートメント オブ ケミストリー

(72)発明者 クラリッジ, ジョン

イギリス国, リヴァプール マーセイサイド エル69 7ゼットディー, クラウンストリート,
ユニバーシティ オブ リバプール, デパートメント オブ ケミストリー

(72)発明者 デモン, アントワーヌ

イギリス国, リヴァプール マーセイサイド エル69 7ゼットディー, クラウンストリート,
ユニバーシティ オブ リバプール, デパートメント オブ ケミストリー

(72)発明者 セイヤーズ, ルース

イギリス国, リヴァプール マーセイサイド エル69 7ゼットディー, クラウンストリート,
ユニバーシティ オブ リバプール, デパートメント オブ ケミストリー

F ターム(参考) 4G030 AA08 AA09 AA10 AA11 AA12 AA13 AA22 AA25 AA27 AA28

AA31 BA03 CA01 GA03 GA04 GA25 GA27 GA31 GA33 GA34

5H018 AA06 AS03 EE13 HH05

5H026 AA06