

(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2010-517246

(P2010-517246A)

(43) 公表日 平成22年5月20日 (2010.5.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 B 1/08 (2006.01)	H O 1 B 1/08	4 G O 4 8
H O 1 M 8/12 (2006.01)	H O 1 M 8/12	5 G 3 0 1
H O 1 M 4/86 (2006.01)	H O 1 M 4/86 T	5 H O 1 8
H O 1 B 1/06 (2006.01)	H O 1 B 1/06 A	5 H O 2 6
C O 1 G 51/00 (2006.01)	C O 1 G 51/00 B	

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2009-547583 (P2009-547583)	(71) 出願人	507018838
(86) (22) 出願日	平成20年1月25日 (2008.1.25)		テクニカル ユニヴァーシティー オブ
(85) 翻訳文提出日	平成21年9月18日 (2009.9.18)		デンマーク
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/000598		デンマーク, 101エー 2800コー
(87) 国際公開番号	W02008/092608		ゲーエス ラインバイ, アンケル エン
(87) 国際公開日	平成20年8月7日 (2008.8.7)		エルンズバイ 1
(31) 優先権主張番号	07002107.6	(74) 代理人	100094318
(32) 優先日	平成19年1月31日 (2007.1.31)		弁理士 山田 行一
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100123995
			弁理士 野田 雅一
		(74) 代理人	100107456
			弁理士 池田 成人
		(72) 発明者	ハンセン, ケント, カムメル
			デンマーク, ディーケー-3650 エ
			ルスティッケ, スケルベクバイ 83
			最終頁に続く

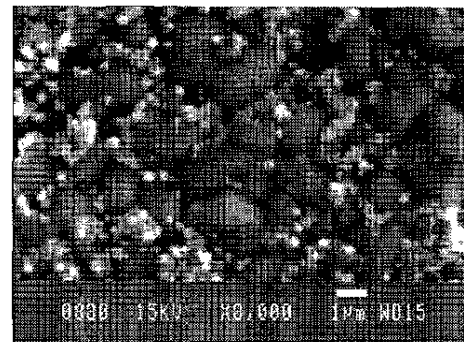
(54) 【発明の名称】 SOCにおける電極材料としての使用に適した複合材料

(57) 【要約】

本発明は、固体酸化物セルにおける電極材料としての使用に適した複合材料であって、少なくとも2つの非混和性の混合イオン電子伝導体からなる複合材料に関する。また、固体酸化物セルにおける電極材料としての使用に適した複合材料であって、 $(Gd_{1-x}Sr_x)_{1-s}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ 又は $(Ln_{1-x}Sr_x)_{1-s}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ (s は0.05以上) [式中、 Ln はランタニド元素、 Sc 又は Y である] に基づいており、非混和性である少なくとも2つの相を含み、グリシン硝酸塩燃焼方法によって得ることができる複合材料も提供する。前記複合材料を用いて、少なくとも二相系の形態の電極材料が約600において約0.1 Ωcm^2 の非常に低い面積比抵抗を示すことを証明することができる。

【選択図】 図1

Figure 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体酸化物セルにおける電極材料としての使用に適した複合材料であって、少なくとも 2 つの非混和性の混合イオン電子伝導体からなる複合材料。

【請求項 2】

少なくとも 2 つの非混和性の混合イオン電子伝導体のうち少なくとも 2 つが、組成式 ($Gd_{1-x}Sr_x$) $_{1-s}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ (s は 0.05 以上) を有する材料を含む、請求項 1 に記載の複合材料。

【請求項 3】

少なくとも 2 つの非混和性の混合イオン電子伝導体のうち少なくとも 2 つが、組成式 ($Ln_{1-x}Sr_x$) $_{1-s}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ (s は 0.05 以上) [式中、 Ln はランタニド元素、 Sc 又は Y である] を有する材料を含む、請求項 1 に記載の複合材料。

10

【請求項 4】

固体酸化物セルにおける電極材料としての使用に適した複合材料であって、($Gd_{1-x}Sr_x$) $_{1-s}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ 又は ($Ln_{1-x}Sr_x$) $_{1-s}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ (s は 0.05 以上) [式中、 Ln はランタニド元素、 Sc 又は Y である] に基づいており、非混和性である少なくとも 2 つの相を含み、グリシン硝酸塩燃焼方法によって得ることができる複合材料。

【請求項 5】

少なくとも 2 つの相のうち第 1 の相が 0.5 ~ 60 μm の粒径を有し、少なくとも 2 つの相のうち第 2 の相が 0.5 μm 未満の粒径を有し、ここで、第 2 の相の粒子が第 1 の相の粒子の表面に位置する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の複合材料。

20

【請求項 6】

粒子状固体電解質材料をさらに含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項 7】

電解質材料が、ドーブセリウムガドリニウム酸化物である、請求項 6 に記載の複合材料。

【請求項 8】

多孔質である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の複合材料。

30

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の複合材料を含む、固体酸化物セル用電極。

【請求項 10】

固体酸化物セル用電極材料としての請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の複合材料の使用。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の複合材料を含む電極を含む固体酸化物燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

40

[技術分野]

本発明は、固体酸化物セル (SOC)、特に固体酸化物燃料電池 (SOFC) 又は固体酸化物電解槽セル (SOEC) における電極材料としての使用に適した複合材料に関する。SOFC 又は SOEC は固体酸化物電解質及び 2 つの電極からできており、当該電極のうち少なくとも 1 つは前記複合材料を含む。

【0002】

[背景技術]

固体酸化物セルとして、一般には、種々の用途のために設計されたセル、例えば、固体酸化物燃料電池又は固体酸化物電解槽セルが挙げられる。これらのタイプのセルは当該技術分野で公知である。典型的には、固体酸化物セルは 2 つの電極層に挟まれた電解質層を

50

含む。動作の間、約 400 ~ 約 1100 の温度が用いられる。一方の電極は空気と接触しており、他方の電極は燃料ガスと接触している。

【0003】

費用の理由から、セルの支持構造にはステンレス鋼などの安価な材料を使用することが望まれる。しかし、そのような材料は、800 未満でのみ長時間安定である。そのような温度では、LSM (ストロンチウム置換ランタンマンガンナイト) から形成される最も一般的なカソードが十分な活性を有さないため、他の材料が必要とされている。W. G. Wang、R. Barfod、P. H. Larsen、K. Kammer、J. J. Bentzen、P. V. Hendriksen、M. Mogensen、2003 年 4 月 27 日 ~ 5 月 2 日、パリでの固体酸化物燃料電池 (SOFC - VII) についての第 8 回国際シンポジウムの声明、S. C. Singhal、M. Dokiya (編)、p. 400 - 408 (The Electrochemical Society, Pennington, NJ) (Proceedings volume PV 2003 - 07) を参照のこと。

10

【0004】

LSM より高い活性を有する他の電極材料が知られている。そのようなカソードの例は、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ とセリウムガドリニウム酸化物 (CGO) の複合体である。そのようなカソードの面積比抵抗 (ASR) は、600 で約 $0.3 \Omega \text{cm}^2$ である。E. P. Murray、M. J. Sever、S. A. Barnett、Solid State Ionics、148 27 (2002) を参照のこと。20 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ の円錐形電極について測定すると、ASR は、600 で約 $100 \Omega \text{cm}^2$ である。K. Kammer、Solid State Ionics、177 1047 (2006) を参照のこと。

20

【0005】

$\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < y < 1.0$) 系の組成物では、安定な二相ペロブスカイト系を示すこともあり得る - 前記材料は、固体酸化物燃料電池用に提案されている。C. R. Dyck、R. C. Peterson、Z. B. Yu、V. D. Krstic、Solid State Ionics、176 103 - 108 (2005) を参照のこと。

30

【0006】

Yuan Ji、Jiang Liu、Tianmin He、Ligong Cong、Jinxia Wang、Wenhui Su、Journal of Alloy and Compounds、353 257 - 262 (2003) は、単一の中温 SOFC に関する。燃焼合成法であるグリセリン - 硝酸塩プロセスを用いて、単一 SOFC で用いられる全てのナノサイズ of 材料を調製した。

30

【0007】

CGO 電解質において 600 で $0.19 \Omega \text{cm}^2$ 及び 700 で $0.026 \Omega \text{cm}^2$ の R_p が得られる高性能の LSCF / CGO 複合体カソードが製造されてきた。Wei Guo Wang、Mogens Mogensen、Solid State Ionics、176 457 - 462 (2005) を参照のこと。

40

【0008】

G. Ch. Kostoglou、G. Tsiniarakis、Ch. Ftikos、Solid State Ionics、135 529 - 535 (2000) は、ペロブスカイト酸化物である SOFC カソードとイットリア安定化ジルコニアとの化学反応性に関する。

【0009】

従来技術によって得ることができる複合体 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ / CGO の ASR 値は常套の LSM カソードの値の $1/3$ 未満であるが、600 での ASR は多くの用途にとって依然として高すぎるため、より低い ASR 値を有する新規の電極を開発することが強く望まれる。

50

【 0 0 1 0 】

[発明の概要]

本発明は、S O Cにおける電極材料として適した複合材料に関する。複合材料は、少なくとも2つの非混和性の混合イオン電子伝導体 (M I E C) からなる。

【 0 0 1 1 】

本発明は、さらに、固体酸化物セルにおける電極材料としての使用に適した複合材料であって、 $(Gd_{1-x}Sr_x)_{1-s}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ 又は $(Ln_{1-x}Sr_x)_{1-s}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ (s は 0 . 0 5 以上) [式中、Ln はランタニド元素、Sc 又は Y である] に基づいており、非混和性である少なくとも2つの相を含み、グリシン硝酸塩燃焼方法によって得ることができる複合材料に関する。

10

【 0 0 1 2 】

本発明は、第2の態様において、前記複合材料を含む、S O Cでの使用に適した電極に関する。

【 0 0 1 3 】

第3の態様において、本発明は、S O Cにおける電極材料のための前記複合材料の使用に関する。

【 0 0 1 4 】

第4の態様において、本発明は、前記複合材料の電極材料を含むS O Cに関する。

【 0 0 1 5 】

好ましい実施形態は、下位請求項及び以下の詳細な説明に記載する。

20

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 6 】

【図1】本発明による二相 $(Gd_{0.6}Sr_{0.4})_{0.99}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ 系複合電極の微細構造を示す。

【図2】円錐形電極の $(Gd_{1-x}Sr_x)_{0.99}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ 系カソードの A S R 値を 6 0 0 において空気中で測定した x の関数として示す。

【図3】6 0 0 において空気中で円錐形電極について測定した二相 $(Gd_{0.6}Sr_{0.4})_{1-s}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ カソードの A S R に対する A 部位の非化学量論量の効果を示す。

【図4】6 0 0 において空気中で円錐形電極について測定した二相 $(La_{0.6}Sr_{0.4})_{1-s}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ カソードの A S R に対する A 部位の非化学量論量の効果を示す。0 . 0 5 以上の s を有する化合物は、少なくとも二相の化合物である。

30

【図5】6 0 0 において空気中で測定した $(Gd_{0.6}Sr_{0.4})_{0.99}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ / C G O 複合カソードの電気化学インピーダンススペクトルの例を示す。A S R は非常に低いことが分かる。

【図6】粒子状ペロブスカイト相 (P) 及び粒子状電解質相 (I) を含む構造を模式的に示す。三相境界を追加の線によって示す。

【図7】2つの相の混合イオン電子伝導体 (P 1 及び P 2) を含む粒子状ペロブスカイトを含む本発明による構造を模式的に示す。三相境界を追加の線によって示す。

40

【 0 0 1 7 】

[発明の詳細な説明]

本発明は、固体酸化物セルにおける電極材料としての使用に適した複合材料であって、少なくとも2つの非混和性の混合イオン電子伝導体 (M I E C) からなる複合材料に関する。本発明において、M I E C は、S O F C 電極動作条件下で $10^{-3} S / cm$ 以上の比イオン伝導率及び $10^{-2} S / cm$ 以上の比電子伝導率の両方を有する材料を意味する。

【 0 0 1 8 】

本発明の複合材料は、有利にも、約 $0.1 \Omega cm^2$ の非常に低い面積比抵抗を有し、約 6 0 0 の低い動作温度でのS O Cにおける電極材料としての使用に特に適している。

【 0 0 1 9 】

50

したがって、本発明の複合材料の性能は従来技術から現在まで知られている材料の性能よりも優れており、また、有利にもSOCの動作温度の低下を可能にするため、結果として長寿命のSOCをもたらす。さらに、温度抵抗の要件が低くなるため、より多数の材料をSOCに用いることができる。

【0020】

本発明の複合材料は、当業者に周知されているグリシン硝酸塩燃焼方法によって得ることができる。一般に、前記方法において、前駆体溶液を各々の金属硝酸塩及びグリシンから調製し、次いで自己発火点まで加熱する。グリシンは燃焼用燃料及び錯化剤として機能して、燃焼前の個々の成分の不均一な沈殿を防止する。

【0021】

グリシン硝酸塩燃焼方法についての詳細は、とりわけ、L. A. Chick、L. R. Pederson、G. D. Maupin、J. L. Bates、L. E. Thomas、G. J. Exarhos、Materials Letters、106(1990)；及びL. R. Pederson、G. D. Maupin、W. J. Weber、D. J. McReady、R. W. Stephens、Materials Letters、10437(1991)に見出すことができる。

【0022】

有利にも、本発明の複合材料において、少なくとも2つの相のうち第1の相が相対的に大きい粒径を有し、少なくとも2つの相のうち第2の相が相対的に小さい粒径を有することが見出された。第2の相のより小さい粒子は、第1の相の相対的により大きい粒子の表面に位置する。より具体的には、少なくとも2つの相のうち第1の相の粒径は、約0.5～60μm、好ましくは約1～50μm、より好ましくは約2～40μmの粒径を有する。少なくとも2つの相のうち第2の相は0.5μm未満の粒径を有し、ここで、第2の相の粒子は第1の相の粒子の表面に位置する。

【0023】

図6及び7に示すように、本発明の複合材料の特有の微細構造は三相境界の面積を増大させて、電極の電気化学性能の向上をもたらす。三相境界は、2つの固体混合イオン電子伝導体が互い及び気相に接する境界として定義される。また、酸素の還元を利用可能な活動面積は、第2の相の小さい粒径により増大する。

【0024】

本発明をいずれの特定の理論にも限定することなく、本発明のカソードが少なくとも2つの相の混合伝導体を含む材料からなると考えられており、ここで、前記相のいずれも電子及びイオンの両方を伝導することができ、前記相の少なくとも2つは、プロトン又は酸化物イオンなどのイオン及び電子の優れた伝導体であり、また、微細構造が大きな三相接触表面及びより大きな表面積を与える。図6には、粒子状ペロブスカイト相(P)及び粒子状電解質相(I)を含む構造が示されており、また活性ペロブスカイト粒子の三相境界領域長さ及び幅も示している。

【0025】

図7には、2つの相の混合伝導体(P1及びP2)を含む粒子状ペロブスカイトを含む構造が示されており、ここで、前記相のいずれも電子及びイオンの両方を伝導することができ、前記相の少なくとも2つは、プロトン又は酸化物イオンなどのイオン及び電子の優れた伝導体であり、また、活性ペロブスカイト粒子の三相境界領域長さ及び幅が図6に示す実施形態の三相接触表面より明らかに大きいことも示している。

【0026】

好ましくは、少なくとも2つの非混和性の混合イオン電子伝導体のうち少なくとも2つが組成式 $(Gd_{1-x}Sr_x)_{1-s}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ を有する材料を含む。式中、xは好ましくは約0～1、より好ましくは約0.1～0.5、最も好ましくは0.2～0.3である。Yは、好ましくは約0～1、より好ましくは約0.1～0.5、最も好ましくは0.2～0.3である。

【0027】

また、好ましくは、少なくとも2つの非混和性の混合イオン電子伝導体のうち少なくとも2つが組成式 $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-s}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ [式中、Lnはランタニド元素、Sc又はYである] を有する材料を含む。式中、xは好ましくは約0~1、より好ましくは約0.1~0.5、最も好ましくは0.2~0.3である。Yは、好ましくは約0~1、より好ましくは約0.1~0.5、最も好ましくは0.2~0.3である。

【0028】

本発明はまた、固体酸化物セルにおける電極材料としての使用に適した複合材料であって、 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-s}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ 又は $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-s}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ (sは0.05以上) [式中、Lnはランタニド元素、Sc又はYである] に基づいており、非混和性である少なくとも2つの相を含み、グリシン硝酸塩燃焼方法によって得ることができる複合材料も提供する。式中、xは好ましくは約0~1、より好ましくは約0.1~0.5、最も好ましくは0.2~0.3である。Yは、好ましくは約0~1、より好ましくは約0.1~0.5、最も好ましくは0.2~0.3である。

10

【0029】

本発明の複合体を得るためにグリシン硝酸塩燃焼方法を使用することにより、上記に概説した特有の構造が得られる。

【0030】

さらに好ましい実施形態において、複合材料は、 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-s}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ 、より好ましくは $(\text{Gd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{1-s}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ に基づいている。

20

【0031】

本発明による複合材料は、さらに好ましくは多孔質材料であってよい。このことは、高性能が望まれる場合に特に有利である。

【0032】

また、複合材料が、ドーブセリウムガドリニウム酸化物などの粒子状固体電解質材料をさらに含むことが好ましい。特に好ましい材料は、 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO10、ローディア(Rhodia)) である。

【0033】

第2の態様において、本発明は、SOC用電極として使用するための電極に関し、ここで、当該電極は、上記複合材料を含む。電極に複合材料を用いることにより、SOCの動作温度を600 又はさらに低い動作温度にまで低下させることができる。

30

【0034】

また、本発明の特定の複合材料により、電極が、有利にも、各々2つ(又はそれより多く)の単相ペロブスカイトと比較して優れた電気化学性能を有する。したがって、本発明の複合材料の特有の微細構造は、SOCにおける酸素の還元又は水素の酸化に関して高い電気化学性能を達成するのに必須である。

【0035】

別の態様において、本発明は、SOC、特にSOF C用の電極材料としての前記複合材料の使用に関する。

40

【0036】

本発明はまた、前記複合材料を含む電極を含むSOCにも関する。有利なことに、本発明の複合材料を電極用材料として用いるとき、動作温度を低下させることができる。結果として、高温による材料の変性を低減することができる。さらに、複合材料は、他の要素のための材料の選択をより自由にし、低コスト材料の使用を容易にし、さらにセルの全体としてのコスト低減に寄与する。

【0037】

以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明がこれらに限定されることを意図していない。

50

【0038】

材料及び方法

実施例 1

本発明による「 $(Gd_{0.6}Sr_{0.4})_{0.99}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ 」ペロブスカイトの調製

組成 $(Gd_{0.6}Sr_{0.4})_{0.99}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ を有する鉄コバルト系ペロブスカイトの粉末を、L. A. Chick、L. R. Pederson、G. D. Maupin、J. L. Bates、L. E. Thomas、G. J. Exarhos によって Materials Letters、106 (1990) に開示されているグリシン硝酸塩燃焼経路を用いて調製した。

10

【0039】

出発材料として金属硝酸塩の水溶液を用いた。用いた全ての硝酸塩は、99%以上の純度を有した。適切な金属硝酸塩溶液を適切な比でピーカーにおいて混合し、次いで当該溶液にグリシンを添加した。次いで溶液が発火するまで溶液をホットプレート上で加熱した。最後に、得られた粉末を1100 / 12時間で焼成した。粉末XRDを実施して、 $Cu_{K\alpha}$ 放射によるStoe粉末回折計を用いて合成化合物の純度を検証した。

【0040】

円錐形電極の調製

錐体の製造のために、10mmの直径を有するシリンダを、適切なダイを用いて単軸方向に押した。シリンダを60~65トンの圧力で平衡に押した。その後シリンダを1250 / 12時間で焼結した後、ダイヤモンド工具を用いることにより機械加工して錐体にした。焼結後のシリンダの密度をアルキメデスの方法によって決定した。シリンダの密度はXRDから測定した値の90%を超えた。

20

【0041】

電気化学測定用の錐体を、ダイヤモンド工具でシリンダを機械加工することによって作製した。

【0042】

電解質として、 $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (CGO10、ローディア) のペレットを用いた。CGO10ペレットを以下のように製造した：CGO10粉末をボールミルにおいてエタノールを用いてステアリン酸及びグリセリンと共に一晚混合した。混合物を乾燥させた後にダイで押した。ペレットを1500 / 2時間で焼結させた。

30

【0043】

対/参照電極として銀電極を用いた。電気化学測定には、ソーラートロン (Solartron) 1260 ゲインフェーズアナライザを用いた。

【0044】

電気化学インピーダンス分光法 (EIS) により1MHz~0.05Hzの周波数範囲で10進ごとに5点を測定して記録した。測定を、最も高い温度から始めて800、700及び600 で実施した。データの記録の前に、サンプルを所定の温度で24時間平衡化した。EISにより得られたデータをPC-DOSプログラムequivcrt (B. A. Boukamp、「equivcrt」、University of Twente (1996)) において処理した。高周波での切片から、接触面積をニューマン (Newman) 式 (J. Newman、J. Electrochem. Soc.、113 501 (1966)) :

40

【数1】

$$r = \frac{1}{4R_s\sigma^*}$$

(式中、 R_s は高周波での実軸との切片であり、 σ^* は、電解質の比伝導率である) を用いて決定した。円錐形電極の微細構造を、JEOL JSM-840 走査型電子顕微鏡 (

50

SEM)を用いて調べた。

【0045】

組成物の粉末X線回折(XRD)を行い、 $(\text{Gd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.99}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 化合物が少なくとも二相系であり、一方が斜方晶相、一方が立方ペロブスカイト相であることを示した。

【0046】

この複合カソードの電気化学性能は、単相材料 $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.99}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ の約 $100\Omega\text{cm}^2$ と比較して非常に高い、すなわち円錐形電極について空气中600で測定して約 $0.89\Omega\text{cm}^2$ であることが見出された。

【0047】

組成 $(\text{Gd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.99}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ を有する錐体のSEM写真を図1に示す。得られた錐体は特有の微細構造を有しており、一方の相は相対的に大きい粒径を有し、他方の相は相対的に小さい粒径を有し、第2の相のより小さい粒子は、第1の相の相対的により大きい粒子の表面に位置する。2つの相はよく分離していることが分かる。

【0048】

エネルギー分散型X線分析(EDX)を用いて2つの相の組成を決定した。2つの相の組成は、それぞれ以下の通りであった： $\text{Gd}_{0.49}\text{Sr}_{0.51}\text{Fe}_{0.79}\text{Co}_{0.24}\text{O}_{3-\delta}$ 及び $\text{Gd}_{0.76}\text{Sr}_{0.24}\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.22}\text{O}_{3-\delta}$ 。

【0049】

2つの個々の相の電気化学性能を評価するために、純相を合成した。得られた2つの相は粉末XRDによって検証されるように単相材料であった。これら2つの相を合成した後、2つの相の電気化学性能を、ASRの決定により円錐形電極技術を用いて評価した。これら2つの相及び個々の組成を有する錐体の電気化学性能は、以下の表1に記載のASR値から明らかであるように、複合カソードの性能よりもかなり低かった。

【0050】

結果は、複合ペロブスカイトを作製するときに形成される特有の微細構造がこのタイプのSOFCカソードの優れた電気化学性能に必須であることを示す。

【0051】

【表1】

表1

サンプル	800°CでのASR/ Ωcm^2
" $(\text{Gd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.99}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ "	0.04
$\text{Gd}_{0.49}\text{Sr}_{0.51}\text{Fe}_{0.79}\text{Co}_{0.24}\text{O}_{3-\delta}$	0.41
$\text{Gd}_{0.76}\text{Sr}_{0.24}\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.22}\text{O}_{3-\delta}$	10.0

【0052】

得られたカソードが少なくとも2つのペロブスカイト相からなること及び複合カソードが2つの個々の相よりもかなり優れた特性を有することを検証することができ、二相系の特有の微細構造が、SOFCにおける酸素の還元のための高い電気化学性能を得るのに必須であることを示している。

【0053】

実施例2

本発明による鉄コバルト系ペロブスカイトの調製

実施例1のグリシン硝酸塩燃焼経路を用いて、以下の組成を有するさらなるペロブスカイト粉末を調製及び試験した。

粉末2： $(\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.99}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ （式中、 $x=0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ）

【0054】

全てのサンプルの相純度を、粉末XRDを用いて検証した。

10

20

30

40

50

($Gd_{1-x}Sr_x$) $_{0.99}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ 系が二相系(2つのペロブスカイト相)であることが見出された。

【0055】

実施例1で説明したように、測定を円錐形電極について実施した。結果は図2で見ることができる。図2は、円錐形電極の($Gd_{1-x}Sr_x$) $_{0.99}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ 系カソードのASR値を600において空気中で測定したxの関数として示す。ASR値は、全ての化合物について相対的に低い。

【0056】

実施例3

本発明による鉄コバルト系ペロブスカイトの調製

実施例1のグリシン硝酸塩燃焼経路を用いて、以下の組成を有するさらなるペロブスカイト粉末を調製及び試験した。

粉末3: ($Gd_{0.6}Sr_{0.4}$) $_{1-s}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ (式中、 $s = 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.20$)

【0057】

全てのサンプルの相純度を、粉末XRDを用いて検証した。

($Gd_{0.6}Sr_{0.4}$) $_{1-s}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ 系が二相系(2つのペロブスカイト相)であることが見出された。

【0058】

実施例1で説明したように、測定を円錐形電極について実施した。結果は図3で見ることができる。全ての組成物が、単相化合物($La_{0.6}Sr_{0.4}$) $_{0.99}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ のASRをはるかに下回って低いASRを有することが観測される。しかしながら、強いA部位の不完全なペロブスカイトは、 $s = 0.01$ を有するペロブスカイトより高いASRを有した。

【0059】

図3は、600において空気中で円錐形電極について測定した二相($Gd_{0.6}Sr_{0.4}$) $_{1-s}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ カソードのASRに対するA部位の非化学量論量の効果を示す。ASRは当該材料のA部位の非化学量論量に非常に敏感であり、ASRは $s = 0.01$ を有する化合物について最も低い。しかしながら、全ての化合物のASR値は、単相化合物($La_{0.6}Sr_{0.4}$) $_{0.99}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ のASR値より低い。

【0060】

実施例4

本発明による鉄コバルト系ペロブスカイトの調製

実施例1のグリシン硝酸塩燃焼経路を用いて、以下の組成を有するさらなるペロブスカイト粉末を調製及び試験した。

粉末4: ($La_{0.6}Sr_{0.4}$) $_{1-s}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ (式中、 $s = 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$)

【0061】

全てのサンプルの相純度を、粉末XRDを用いて検証した。

($La_{0.6}Sr_{0.4}$) $_{1-s}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ 系が、sが0.05以上の二相系(2つのペロブスカイト相)であることが見出された。

【0062】

実施例1で説明したように、測定を円錐形電極について実施した。結果は図4で見ることができる。全ての組成が、単相化合物($La_{0.6}Sr_{0.4}$) $_{0.99}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ のASRをはるかに下回って低いASRを有することが観測される。しかしながら、強いA部位の不完全なペロブスカイトは、 $s = 0.05$ を有するペロブスカイトより高いASRを有した。

【0063】

図4は、600において空気中で円錐形電極について測定した二相($La_{0.6}Sr$

10

20

30

40

50

$0.4)_{1-s} \text{Fe}_{0.8} \text{Co}_{0.2} \text{O}_{3-\delta}$ カソードの A S R に対する A 部位の非化学量論量の効果を示す。s が 0.05 以上である化合物は、少なくとも二相の化合物である。これらの化合物は、単相化合物 ($\text{La}_{0.6} \text{Sr}_{0.4})_{0.99} \text{Fe}_{0.8} \text{Co}_{0.2} \text{O}_{3-\delta}$ の A S R 値より低い A S R 値を有することが分かる。

【0064】

実施例 5

本発明による鉄コバルト系ペロブスカイトの調製

実施例 1 のグリシン硝酸塩燃焼経路を用いて、以下の組成を有するさらなるペロブスカイト粉末を調製及び試験した。

粉末 5 : ($\text{Gd}_{0.6} \text{Sr}_{0.4})_{0.99} \text{Fe}_{0.8} \text{Co}_{0.2} \text{O}_{3-\delta}$

10

【0065】

全てのサンプルの相純度を、粉末 X R D を用いて検証した。

($\text{Gd}_{0.6} \text{Sr}_{0.4})_{0.99} \text{Fe}_{0.8} \text{Co}_{0.2} \text{O}_{3-\delta}$ 系が二相系 (2 つのペロブスカイト相) であることが見出された。

【0066】

($\text{Gd}_{0.6} \text{Sr}_{0.4})_{0.99} \text{Fe}_{0.8} \text{Co}_{0.2} \text{O}_{3-\delta}$ と C G O 1 0 との混合物を含む対称セルを以下のように調製した。前記ペロブスカイト及び C G O 1 0 の粉末をボールミルにおいて溶媒及び有機化合物と混合した。得られたスラリーを C G O 1 0 テープの両側に噴霧し、加熱炉で焼結させた。

【0067】

20

得られたサンプルの測定を以下のように実施した。P t ペーストを集まった電流としてセルの両側に添加した。次いでセルを、P t メッシュを有する装置 (s e t u p) に置き、ばねで荷重をかけた。次いで実施例 1 に説明したように測定を開始した。

【0068】

図 5 に、($\text{Gd}_{0.6} \text{Sr}_{0.4})_{0.99} \text{Fe}_{0.8} \text{Co}_{0.2} \text{O}_{3-\delta} / \text{C G O 1 0}$ 複合カソードにおいて 6 0 0 で記録したインピーダンススペクトルを示す。A S R は約 $0.16 \Omega \text{cm}^2$ であり、さらにより低い値が他の組成の ($\text{Gd}_{0.6} \text{Sr}_{0.4})_{0.99} \text{Fe}_{0.8} \text{Co}_{0.2} \text{O}_{3-\delta} / \text{C G O 1 0}$ 複合カソードについて見られた。これは、 $\text{La}_{0.6} \text{Sr}_{0.4} \text{Fe}_{0.8} \text{Co}_{0.2} \text{O}_{3-\delta} / \text{C G O 1 0}$ カソードの A S R より低い。

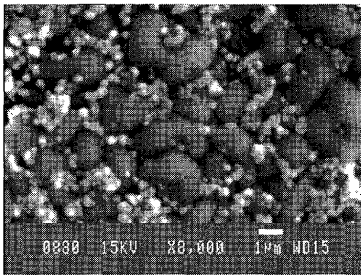
30

【0069】

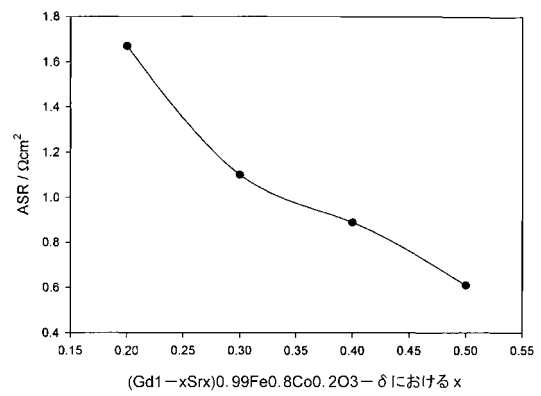
図 5 は、6 0 0 において空気中で測定した ($\text{Gd}_{0.6} \text{Sr}_{0.4})_{0.99} \text{Fe}_{0.8} \text{Co}_{0.2} \text{O}_{3-\delta} / \text{C G O}$ 複合カソードの電気化学インピーダンススペクトルの例を示す。A S R が非常に低いことが分かる。

【図 1】

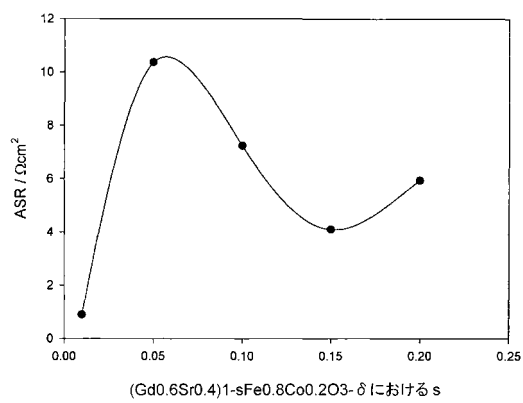
Figure 1



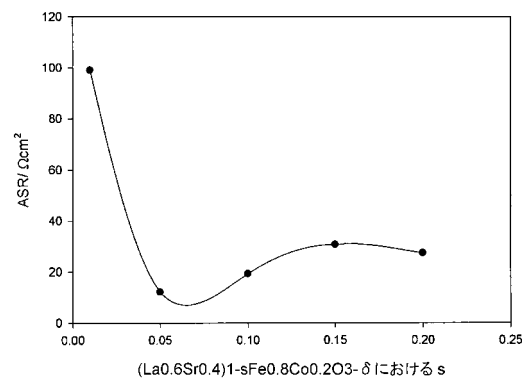
【図 2】



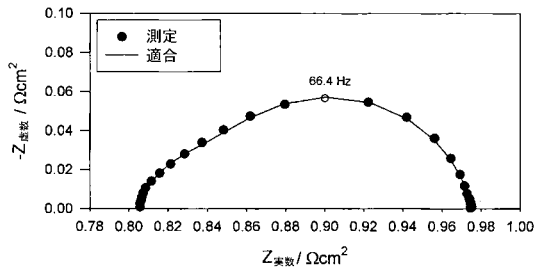
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【図 6】

Figure 6



【図 7】

Figure 7



【手続補正書】

【提出日】平成20年7月18日(2008.7.18)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体酸化物セルにおける電極材料としての使用に適した複合材料であって、 $(Gd_{1-x}Sr_x)_{1-s}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ 又は $(Ln_{1-x}Sr_x)_{1-s}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ [s は 0.05 以上であり；x は 0 ~ 1 であり；y は 0 ~ 1 であり；式中、Ln はランタニド元素、Sc 又は Y である] に基づいており；非混和性である少なくとも 2 つの相を含む複合材料において、

少なくとも 2 つの相のうち第 1 の相が 0.5 ~ 60 μm の粒径を有し、少なくとも 2 つの相のうち第 2 の相が 0.5 μm 未満の粒径を有し、

第 2 の相の粒子が第 1 の相の粒子の表面に位置する複合材料。

【請求項 2】

粒子状固体電解質材料をさらに含む、請求項 1 に記載の複合材料。

【請求項 3】

電解質材料が、ドーブセリウムガドリニウム酸化物である、請求項 2 に記載の複合材料。

【請求項 4】

多孔質である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の複合材料を含む、固体酸化物セル用電極。

【請求項 6】

固体酸化物セル用電極材料としての請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の複合材料の使用。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の複合材料を含む電極を含む固体酸化物燃料電池。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/000598

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M4/86 H01M4/90 H01M8/12		
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) H01M		
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, WPI Data.		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	J. BAE, B.C.H. STEELE: "Properties of La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O ₃ ?? (LSCF) double layer cathodes on gadolinium-doped cerium oxide (CGO) electrolytes I. Role of S102" SOLID STATE IONICS, vol. 106, 27 March 1998 (1998-03-27), pages 247-253, XP002480456 online page 249; figure 3	1-11
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 May 2008		Date of mailing of the international search report 02/06/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Martín Fernández, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/000598

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	B. C. H. STEELE, JOONG-MYEON BAE: "Properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-x}$ (LSCF) double layer cathodes on gadolinium-doped cerium oxide (CGO) electrolytes II. Role of oxygen exchange and diffusion" SOLID STATE IONICS, vol. 106, 27 March 1998 (1998-03-27), pages 255-261, XP002480457 online abstract	1-4, 6-11
A	----- RIZA F ET AL: "Preparation and characterization of $\text{Ln}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, vol. 21, no. 10-11, 1 January 2001 (2001-01-01), pages 1769-1773, XP004301768 ISSN: 0955-2219	1-11
A	----- ANDREAS MAI, VINCENT A.C. HAANAPPEL, SVEN UHLENBRUCK, FRANK TIETZ, DETLEV STÖVER: "Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells Part I. Variation of composition" SOLID STATE IONICS, vol. 176, 4 May 2005 (2005-05-04), pages 1341-1350, XP002480458 online	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2008/000598

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☒ Claims Nos.: —
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210
2. ☒ Claims Nos.: —
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210
3. ☐ Claims Nos.: —
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/SA/ 210

Continuation of Box II.1

Claims Nos.: -

The present claims 1-4 relate to an extremely large number of possible compounds. This would require an unquantifiable and thus unreasonable amount of experimentation, imposing a severe and undue burden on all those wishing to ascertain the scope of the claim, which is not in compliance with the clarity requirement of Article 6 PCT.

The lack of clarity is to such an extent, that the search was performed taking into consideration the non-compliance in determining the extent of the search of claims 1-4 (PCT Guidelines 9.19 and 9.24).

The extent of the search of claims 1-4 was consequently limited to the preferred embodiments, wherein $x=0.1$ to 0.5 and $y=0.1$ to 0.5 (see description of the present application, page 6).

Continuation of Box II.2

Claims Nos.: -

The present claims 1-4 relate to an extremely large number of possible compounds. This would require an unquantifiable and thus unreasonable amount of experimentation, imposing a severe and undue burden on all those wishing to ascertain the scope of the claim, which is not in compliance with the clarity requirement of Article 6 PCT.

The lack of clarity is to such an extent, that the search was performed taking into consideration the non-compliance in determining the extent of the search of claims 1-4 (PCT Guidelines 9.19 and 9.24).

The extent of the search of claims 1-4 was consequently limited to the preferred embodiments, wherein $x=0.1$ to 0.5 and $y=0.1$ to 0.5 (see description of the present application, page 6).

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure. If the application proceeds into the regional phase before the EPO, the applicant is reminded that a search may be carried out during examination before the EPO (see EPO Guideline C-VI, 8.2), should the problems which led to the Article 17(2)PCT declaration be overcome.

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, 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, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 セーゴー, マーチン

デンマーク, ディーケイ - 5 7 5 0 リンゲ, ソファルドバイ 1 1

(72)発明者 モーエンセン, モーエンス

デンマーク, ディーケイ - 3 5 4 0 ラインゲ, クロゲンエンルンバイ 1 0

Fターム(参考) 4G048 AA05 AB02 AC06 AD03 AD08 AE07 AE08

5G301 CA02 CD01 CD02

5H018 AA06 EE13 HH01

5H026 AA06 EE13 HH01