(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2024-537690
(P2024-537690A)
(43)公表日　令和6年10月16日(2024.10.16)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
Ｈ０１Ｍ	*4/90 (2006.01)*	Ｈ０１Ｍ	4/90	Ｘ	５Ｈ０１８
Ｈ０１Ｍ	*8/1253(2016.01)*	Ｈ０１Ｍ	8/1253		５Ｈ１２６
Ｈ０１Ｍ	*8/126(2016.01)*	Ｈ０１Ｍ	8/126		
Ｈ０１Ｍ	*8/12 (2016.01)*	Ｈ０１Ｍ	8/12	１０１	

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全36頁）

(21)出願番号　特願2024-517492(P2024-517492)
(86)(22)出願日　令和4年9月29日(2022.9.29)
(85)翻訳文提出日　令和6年3月19日(2024.3.19)
(86)国際出願番号　PCT/GB2022/052479
(87)国際公開番号　WO2023/052780
(87)国際公開日　令和5年4月6日(2023.4.6)
(31)優先権主張番号　2114065.2
(32)優先日　令和3年9月30日(2021.9.30)
(33)優先権主張国・地域又は機関
英国(GB)
(31)優先権主張番号　2114064.5
(32)優先日　令和3年9月30日(2021.9.30)
(33)優先権主張国・地域又は機関
英国(GB)
(81)指定国・地域　AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA
最終頁に続く

(71)出願人　508359550
セレス インテレクチュアル プロパティー カンパニー リミテッド
イギリス国 アールエイチ１３ ５ピーエックス，ウェスト・サセックス，ホーシャム，ファウンドリー・レーン，バイキング・ハウス
(74)代理人　100114775
弁理士　高岡 亮一
(74)代理人　100121511
弁理士　小田 直
(74)代理人　100202751
弁理士　岩堀 明代
(74)代理人　100208580
弁理士　三好 玲奈
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　電極および電気化学セル

(57)【要約】
式Ｐｒ（１－ｘ）ＬｎｘＯ（２－０．５ｘ－δ）（式中、Ｌｎは、少なくとも１つの希土類金属から選択され、δは、酸素欠乏の度合いであり、０．０１≦ｘ≦０．４である）の第１の電極材料を含む第１の層を有する電気化学セル用の電極が開示される。希土類金属は、ランタニド、スカンジウムまたはイットリウムであり得る。また、そのような電極を有する電気化学セルおよびそのような電気化学セルを製造する方法も開示される。電気化学セルは、電解槽、酸素セパレータ、センサまたは燃料電池であり得る。また、式Ｐｒ（１－ｘ）ＬｎｘＯ（２－０．５ｘ－δ）およびＰｒ（１－ｘ）ＳｍｘＯ（２－０．５ｘ－δ）の材料も開示される。
【選択図】図１６

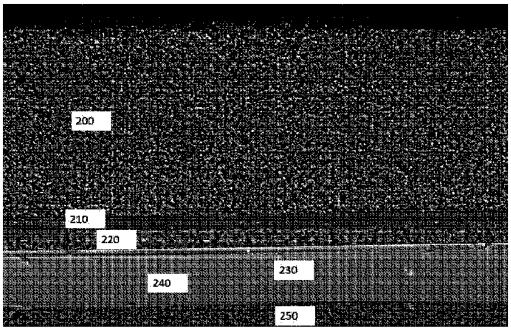


FIG. 16

【特許請求の範囲】
【請求項１】
電気化学セル用の電極であって、式$Pr_{(1-x)}Ln_xO_{(2-0.5x-\delta)}$
（式中、Ｌｎは、少なくとも１つの希土類金属から選択され、
δは、酸素欠乏の度合いであり、
０．０１≦ｘ≦０．４である）
の第１の電極材料を含む少なくとも１つの第１の層を含む、電極。
【請求項２】
前記希土類金属が、ランタノイド、Ｓｃ、Ｙおよびそれらの混合物から選択される、請求項１に記載の電極。
【請求項３】
前記希土類金属が、Ｌａ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕ、Ｓｃ、Ｙおよびそれらの混合物から選択される、請求項１または請求項２に記載の電極。
【請求項４】
前記希土類金属が、Ｌａ、Ｓｍ、Ｇｄ、およびＹｂ；好ましくはＳｍから選択される、請求項１から請求項３のいずれか一項に記載の電極。
【請求項５】
０．０２≦ｘ≦０．２５である、請求項１から請求項４のいずれか一項に記載の電極。
【請求項６】
前記第１の電極材料が、式$Pr_{0.9}Ln_{0.1}O_{(1.95-\delta)}$、$Pr_{0.85}Ln_{0.15}O_{(1.925-\delta)}$、$Pr_{0.8}Ln_{0.2}O_{(1.9-\delta)}$またはそれらの混合物である（式中、Ｌｎは、Ｌａ、Ｓｍ、Ｇｄ、またはＹｂ；好ましくはＳｍである）、請求項１から請求項５のいずれか一項に記載の電極。
【請求項７】
前記第１の層が、２０重量％またはそれより多い前記第１の電極材料；場合によっては３０重量％またはそれより多い前記第１の電極材料；場合によっては４０重量％またはそれより多い前記第１の電極材料；場合によっては５５重量％またはそれより多い前記第１の電極材料を含む、請求項１から請求項６のいずれか一項に記載の電極。
【請求項８】
前記第１の層が、１μｍから７μｍの範囲の厚みを有する、請求項１から請求項７のいずれか一項に記載の電極。
【請求項９】
第２の電極材料を含む少なくとも１つの第２の層を含む、請求項１から請求項８のいずれか一項に記載の電極。
【請求項１０】
電気化学セル用の電極であって、式$Pr_{(1-x)}Ln_xO_{(2-0.5x-\delta)}$
（式中、Ｌｎは、少なくとも１つの希土類金属から選択され、
δは、酸素欠乏の度合いであり、
０．０１≦ｘ≦０．４である）
の第１の電極材料を含む少なくとも１つの第１の層と、第２の電極材料を含む少なくとも１つの第２の層とを含む、電極。
【請求項１１】
前記第２の電極材料が導電性であり、場合によっては導電性セラミック材料である、請求項９または請求項１０に記載の電極。
【請求項１２】
前記第２の電極材料が、ランタンコバルタイト、ランタンフェライト、ランタンニッケルフェライト、$La_{0.99}Co_{0.4}Ni_{0.6}Co_0O_{(3-\delta)}$（ＬＣＮ６０）およびそれらの混合物から選択される、請求項９から１１のいずれか一項に記載の電極。
【請求項１３】

前記第２の層が、少なくとも１つの追加の第２の電極材料をさらに含む複合層であり、場合によっては、前記追加の電極材料が、場合によっては希土類ストロンチウムコバルタイト；希土類ストロンチウムフェライト、希土類ストロンチウムコバルトフェライトから選択される材料を含むストロンチウムを含み、前記希土類成分が、場合によってはＰｒ、Ｌａ、Ｇｄおよび／またはＳｍであり得る、請求項９から１２のいずれか一項に記載の電極。

【請求項１４】

前記複合層が、重量で１：１０から１０：１、場合によっては重量で１：５から５：１、場合によっては重量で１：１から５：１の比で前記第２の電極材料と前記追加の電極材料とを含む、請求項１３に記載の電極。

【請求項１５】

前記第２の層が、６０重量％またはそれより多い前記第２の電極材料；場合によっては６５重量％またはそれより多い前記第２の電極材料；場合によっては７０重量％またはそれより多い前記第２の電極材料；場合によっては７５重量％またはそれより多い前記第２の電極材料を含む、請求項１３または請求項１４に記載の電極。

【請求項１６】

場合によっては前記第１の層と前記第２の層との間に位置する第３の電極材料を含む第３の層をさらに含む、請求項９から１５のいずれか一項に記載の電極。

【請求項１７】

前記第３の電極材料が、場合によっては希土類ストロンチウムコバルタイト；希土類ストロンチウムフェライト、希土類ストロンチウムコバルトフェライトから選択される材料を含むストロンチウムを含み；前記希土類成分が、場合によってはＰｒ、Ｌａ、Ｇｄおよび／またはＳｍであってもよい、請求項９から１６のいずれか一項に記載の電極。

【請求項１８】

前記第３の層が、１μｍから５μｍの範囲内の厚みを有する、請求項９から１７のいずれか一項に記載の電極。

【請求項１９】

前記電極が、空気極である、請求項１から１８のいずれか一項に記載の電極。

【請求項２０】

電気化学セルであって、請求項１から１９のいずれか一項に記載の電極を含み；場合によっては１つまたは複数の電解質、第２の燃料極および基板をさらに含む、電気化学セル。

【請求項２１】

電極を含む電気化学セルであって、前記電極が、
式$Pr_{(1-x)}Ln_xO_{(2-0.5x-\delta)}$（式中、Ｌｎは、少なくとも１つの希土類金属から選択され、δは、酸素欠乏の度合いであり、０．０１≦ｘ≦０．４である）の第１の電極材料を含む少なくとも１つの第１の層を含み；
前記第１の電極材料を含む前記第１の層が、ジルコニアを含む材料と直接接触している、電気化学セル。

【請求項２２】

電解質をさらに含み、ジルコニアを含む前記材料が、前記電解質の層を形成する、請求項２０または請求項２１のいずれかに記載の電気化学セル。

【請求項２３】

ジルコニアを含む前記材料が、スカンディア安定化ジルコニア（ＳｃＳＺ）、イットリア安定化ジルコニア（ＹＳＺ）、イッテルビア安定化ジルコニア（ＹｂＳＺ），スカンディアセリア共安定化ジルコニア（ＳｃＣｅＳＺ）、スカンディアイットリア共安定化ジルコニア（ＳｃＹＳＺ）およびそれらの混合物から選択される、請求項２０から２２のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項２４】

場合によってはサマリウム－ドープセリア（ＳＤＣ）、ガドリニウム－ドープセリア（

ＧＤＣ）、プラセオジムドープセリア（ＰＤＣ）、サマリア－ガドリニアドープセリア（ＳＧＤＣ）およびそれらの混合物から選択されるドープされたセリアをさらに含む電解質層をさらに含む、請求項２０から２３のいずれか一項に記載の電気化学セル。
【請求項２５】
基板；場合によっては金属基板、好ましくは鋼基板をさらに含む、請求項２０から２４のいずれか一項に記載の電気化学セル。
【請求項２６】
電解槽、酸素セパレータ、センサまたは燃料電池であり、場合によっては、固体酸化物形電気化学セルを含む、請求項２０から２５のいずれか一項に記載の電気化学セル。
【請求項２７】
電気化学セルを生産する方法であって、
場合によっては燃料極および電解質を含む層の上に堆積されている基板を準備するステップ、
ＰｒおよびＬｎ（式中、Ｌｎは、少なくとも１つの希土類金属から選択される）の源を前記基板に適用して、空気極層を形成するステップ、
場合によっては乾燥させるステップ、および
場合によっては前記空気極層を焼結するステップ；
それによって、請求項１から１９のいずれか一項に記載の電極を形成するステップ
を含む、方法。
【請求項２８】
さらに、
材料を前記基板に適用して、少なくとも１つの電解質層を形成するステップ、
ＰｒおよびＬｎの前記源を前記電解質層の上に適用して、空気極層を形成するステップ、
場合によっては乾燥させるステップ、および
前記電解質層および前記空気極層を同時焼結するステップ
を含む、請求項２７に記載の方法。
【請求項２９】
式$Pr_{(1-x)}Ln_xO_{(2-0.5x-\delta)}$
（式中、Ｌｎは、少なくとも１つの希土類金属から選択され、
δは、酸素欠乏の度合いであり、
０．０１≦ｘ≦０．４である）
の材料。
【請求項３０】
式$Pr_{(1-x)}Sm_xO_{(2-0.5x-\delta)}$
（式中、δは、酸素欠乏の度合いであり、
０．０１≦ｘ≦０．４である）
の材料。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、電気化学セル用の電極、そのような電極を含む電気化学セル、そのような電気化学セルを生産する方法およびそのような電極で使用するための材料に関する。
【背景技術】
【０００２】
酸化物層（多くの場合、固体酸化物形電池：ＳＯＣとしても既知）で形成される電気化学セルは、燃料電池または電解セルとして使用される場合がある。
【０００３】
ＳＯＣ燃料電池ユニットは、燃料を酸化する電気化学変換プロセスを使用して電気を生成する。ＳＯＣ燃料電池ユニットは、また、もしくは代わりに、例えば水から水素と酸素とを分離するため、または二酸化炭素から一酸化炭素と酸素とを分離するために、多くの

場合、固体酸化物形電解槽燃料電池ユニットとして既知の再生燃料電池（またはリバース燃料電池）ユニットとして作動することができる。

【０００４】

固体酸化物形燃料電池（ＳＯＦＣ）は、燃料ガス（通常水素系）の電気化学的酸化を通じて電気エネルギーを生成し、その装置は、一般的にセラミック系であり、その電解質として酸素イオン伝導性金属酸化物含有セラミックを使用する。多くのセラミック製酸素イオン伝導体（例えば、ドープされた酸化ジルコニウムまたはドープされた酸化セリウム）は、５００℃（酸化セリウム系の電解質のため）または６５０℃（酸化ジルコニウム系のセラミックのため）を超える温度で有用なイオン伝導度を有しているので、ＳＯＦＣは、高温で操作される傾向にある。

【０００５】

稼働中、ＳＯＦＣの電解質は、カソードからの酸素イオンを、電解質の反対側に位置するアノードに伝える。燃料、例えば、炭化水素またはアルコールの改質からもたらされる燃料は、アノード(通常「燃料極」として既知)に接触し、空気または酸素を多く含む流体などの酸化剤は、カソード(通常「空気極」として既知)に接触する。従来のセラミック支持型（例えばアノード支持型）ＳＯＦＣは、機械的強度が低く、破壊に対して脆弱である。したがって、金属基板の上に支持されたアクティブ型燃料電池コンポーネント層を有する金属支持型ＳＯＦＣが、近年、開発されている。これらの電池において、電気化学的機能を実行するだけなので、セラミック層は、非常に薄い可能性がある：すなわち、セラミック層は、自立型ではなく、むしろ金属基板の上に敷設され、それにより支持された薄いコーティング／フィルムである。 そのような金属支持型ＳＯＦＣスタックは、より頑強で、より低コストであり、セラミック支持型ＳＯＦＣよりも熱的性質が良好であり、従来の金属溶接技術を使用して密閉することができる。

【０００６】

出願人の以前の特許出願である国際公開第２０１５／１３６２９５号は、それぞれ（例えば薄いコーティング／フィルムとして）金属支持プレート（例えば箔）の上に堆積され、それにより支持された電気化学的活性層（またはアクティブ型燃料電池コンポーネント層）が、アノード、電解質およびカソード層を含む金属支持型ＳＯＦＣを開示している。金属支持プレートは、多孔質領域の上に堆積されている活性層を有する非多孔質領域により囲まれた多孔質領域を有しており、そのため、気体は、金属支持プレートの片面から反対面に細孔を通って通過して、その上にコーティングされた活性層にアクセスすることができる。多孔質領域は、支持プレートを通って延び、アノード（またはカソード、電気化学的活性層の方向に応じて）の上に重なっている小開口（金属箔基板を貫通した穴）を含む。

【０００７】

固体酸化物形電解セル（ＳＯＥＣ）は、ＳＯＦＣと同じ構造を有している場合があるが、実際には、水および／または二酸化炭素の電気分解を達成するために、逆方向、または再生モードで動作するＳＯＦＣである。

【０００８】

ＳＯＣの燃料極、電解質および空気極は、動作を最適化するために、それぞれ１つまたは複数の層で形成される場合がある。効果的な空気極材料は、酸素の空気極／電解質界面への拡散を可能にし、電解質と同様の熱膨張係数を有する。実用的な空気極材料は、多くの場合、ペロブスカイト構造ABX_3（式中、ＡおよびＢは、異なる金属イオンであり（１つより多くのＡおよびＢの金属イオンが存在する場合がある）、ＸはＯであり得る）を有している。ＳＯＦＣには、その空気極が、酸素の電気化学的還元のための高い活性を有する電解質に近い活性層および金属導体である場合があるバルク層で形成されるものもある。多数の既知のカソード材料がある。

【０００９】

Ｃｒｕｚ Ｐａｃｈｅｃｏ ｅｔ ａｌ．，（Ｊ．Ｐｈｙｓ：Ｃｏｎｆｅｒｅｎｃｅ Ｓｅｒｉｅｓ，ｖｏｌ．６８７，ｎｏ．１，２０１６）は、ＳＯＦＣデバイスにおけるア

ノード構成部分としての用途のための、重合燃焼法によるプラセオジムドープ酸化セリウムの合成を開示する。

【００１０】

ドープされた酸化プラセオジムは、ＳＯＣとは無関係の理由で調査されている。例えば、Ｚｏｅｌｌｎｅｒ ｅｔ ａｌ．（Ｊ．Ｃｒｙｓｔａｌ Ｇｒｏｗｔｈ，ｖｏｌ．３５５，ｎｏ．１，２０１２，ｐ．１５９－１６５）は、Ｓｉ（１１１）上のエピタキシャルなセリウムドープ酸化プラセオジムフィルムの化学量論－構造相関を開示する。Ｋｎａｕｔｈ ｅｔ ａｌ．（Ｊ．Ｅｕｒｏｐｅａｎ Ｃｅｒａｍｉｃ Ｓｏｃｉｅｔｙ，ｖｏｌ．１９，ｎｏ．６－７，１９９９，ｐ．８３１－８３６）は、ナノ結晶混合プラセオジム－酸化セリウムの非化学量論および緩和速度論を開示する。Ｐｏｐｅｓｃｕ Ｉｏｎｅ ｅｔ ａｌ．（Ａｐｐｌｉｅｄ Ｃａｔａｌｙｓｉｓ Ａ：Ｇｅｎｅｒａｌ，ｖｏｌ．５７８，２０１９，ｐ．３０－３９）は、Ｃｅ－Ｐｒ混合酸化物の触媒的酸化性能に対する研究を開示する。Ｓｉｍｏｎａ Ｓｏｍａｃｅｓｃｕ ｅｔ ａｌ．（Ｊ．Ｎａｎｏｐａｒｔｉｃｌｅ Ｒｅｓｅａｒｃｈ；ｖｏｌ．１４，ｎｏ．６，２０１２，ｐ．１－１７）は、ＣｅＰｒＯ構造、形態、界面化学、および触媒的性能を開示する。Ｋａｎｇ ｅｔ ａｌ．（Ｊ．Ａｌｌｏｙｓ ａｎｄ Ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ，ｖｏｌ．２０７－２０８，１９９４，ｐ．４２０－４２３）は、ＨＲＥＭにおいてｉｎ ｓｉｔｕで変更されたコロイド粒子における構造および構造上の欠陥を開示する。

【００１１】

米国特許第６，１１７，５８２号明細書は、$PrCoO_3$、または亜マンガン酸プラセオジムなどの遷移金属のペロブスカイトから作られたカソードを有する固体酸化物形燃料電池用のカソード組成物を開示する。Ｎｉｃｏｌｌｅｔ，Ｃ，ｅｔ ａｌ．，Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｈｙｄｒｏｇｅｎ Ｅｎｅｒｇｙ，Ｓｅｐｔｅｍｂｅｒ ２０１６，Ｖｏｌ．４１，Ｉｓｓｕｅ ３４，ｐａｇｅｓ １５５３８－１５５４４は、酸素還元反応用の電極触媒としてのPr_6O_{11}およびＳＯＦＣにおけるカソードとしてのその使用を開示する。ＣＮ－Ａ－１０６ ０５７ ６４１は、Ｌａ、ＮｄおよびＧｄドープＰｒ半導体酸化物を開示する。Ｗａｎｇ ｅｔ ａｌ ２０１７ Ｍｅｅｔ．Ａｂｓｔｒ．（ＭＡ２０１７－０２）１７３０は、固体酸化物形燃料電池用のカソードとして使用されるＰＮＮＯの活性および位相安定性を改善するために、$(Pr,Nd)_2NiO_4$（ＰＮＮＯ）と組み合わせた$Pr_{1-x}Nd_xO_{2-d}$を開示する。Ｂｉｓｗａｓ，Ｒ．ｅｔ ａｌ．（１９９７）Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ Ｓｃｉｅｎｃｅ Ｌｅｔｔｅｒｓ．１６．１０８９－１０９１は、$Pr_{1-x}La_xO_{2-\delta}$（ｘ＝０．０５、０．１、０．２）の調製、構造および電気伝導度を開示する。Ｚｈｕ，ｅｔ ａｌ．Ａｄｖａｎｃｅｄ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ Ｒｅｓｅａｒｃｈ，ｖｏｌ．１０６５－１０６９，（２０１４），ｐｐ．１９２１－１９２５は、$Ce_{0.8}Pr_{0.2-x}Nd_xO_{2-\delta}$（ｘ＝０．０２、０．０５、０．１）の調製および特性を開示する。国際公開第２００６／１０６３３４号A1は、固体酸化物形燃料電池（ＳＯＦＣ）を開示しており、ここで、カソード材料は、プラセオジムを含む場合があるペロブスカイト構造を有するドープされた材料を含む。この構造は、従来の表記であるABX_3を有しており、ここで、セリウムは、「Ｂ」部位上で置換されている。

【００１２】

しかし、電気化学セルにおける使用に適した特性を有する電極材料を提供する必要性が依然として存在する。

【００１３】

本発明の目的は、そのような必要性に対処することである。

【発明の概要】

【００１４】

したがって、本発明は、第１の態様において、電気化学セル用の電極であって、式$Pr_{(1-x)}Ln_xO_{(2-0.5x-\delta)}$（式中、Ｌｎは、少なくとも１つの希土類金属から選択され、δは、酸素欠乏の度合いであり、$0.01 \leqq x \leqq 0.4$である）の第１の電極

材料を含む少なくとも１つの第１の層を含む、電極を提供する。
【００１５】
δは、第１の電極材料の環境および前歴に応じて変更される場合がある。多くのプラセオジム含有酸化物における酸化環境では、プラセオジムは、温度および酸素分圧に応じて、その＋３から＋４の酸化状態の熱力学的平衡にある。Pr^{4+}が、Pr^{3+}に還元されると、酸素空孔が作成される。プラセオジム還元により誘導される酸素空孔は、付加空孔として既知である。クレーガービンク表記を使用すると、平衡は、以下のように表すことができる：
【００１６】
【数１】

$$Pr^{4+} + O_O \leftrightarrow Pr^{3+} + V_O^{"} + 0.5O_2(g)$$

【００１７】
（式中、$V_O^{"}$は、酸素空孔である。）
【００１８】
第１の電極材料において、δは、０．２５もしくはそれより小さい、適切には０．２もしくはそれより小さい、より適切には≦０．１５であり得る。
【００１９】
δは、０．０００１、場合によっては０．００１、場合によっては０．００５、場合によっては０．０１、場合によっては０．０５の下限値を有する場合がある。
【００２０】
（例えば三価の）ドーパントカチオンの酸化プラセオジムへの付加により、構造内に固有酸素空孔が作成される。第１の電極材料において、適切には、希土類金属は、ドーパントとして機能する場合がある。
【００２１】
希土類金属は、ランタノイド、Ｓｃ、Ｙおよびそれらの混合物から選択され得る。
【００２２】
適切には、希土類金属は、セリウムではない。
【００２３】
適切には、希土類金属は、Ｌａ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕ、Ｓｃ、Ｙおよびそれらの混合物から選択され得る。
【００２４】
より適切には、希土類金属は、Ｌａ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕ、Ｓｃ、Ｙおよびそれらの混合物から選択され得る。
【００２５】
最も適切には、希土類金属は、Ｌａ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、およびＹｂ；好ましくはＮｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、より好ましくはＧｄまたはＳｍ、最も好ましくはＳｍから選択され得る。
【００２６】
本明細書で使用されるように、Ｌｎは、ドーパントを示し、したがって、Ｌｎは、Ｐｒを除外する。
【００２７】
プラセオジムの酸化物は、組成が多少変化する相の系を表している。単相PrO_2は、一般的に純酸素中、高圧（＞２０，０００ｋＰａ）で形成される。様々な酸化物の中で、Pr_6O_{11}は、特に安定である。周囲温度および圧力で、Pr_6O_{11}は、付加酸素空孔を有するＰｒ（ＩＩＩ）およびＰｒ（ＩＶ）の混合原子価状態であり、酸素イオン伝導性を促進するPr_6O_{11}の中でプラセオジムイオンを有する立方晶系蛍石型構造をとり、触媒的活性を提供する（縛られることを望むものではないが）と考えられる。

【００２８】
有利なことに、第１の電極材料における希土類金属ドーパントの存在は、結果として、追加の固有酸素空孔の形成となる場合があり、材料の立方晶系蛍石型構造を安定化させる場合がある。
【００２９】
適切には、Ｌｎのイオン半径は、プラセオジム（ＩＶ）のイオン半径と同様であり得る。これは、格子歪みを低減し、結果として、より安定な構造となり得るので、有利である。Ｐｒ（ＩＶ）のイオン半径（８座標）は、１１０ピコメートルである。
【００３０】
したがって、本明細書で開示されるように、特に適した希土類には、Ｌａ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、およびＧｄ、またはそれらの混合物が含まれる。選択されたＬｎ（ＩＩＩ）のイオン半径は、以下の表１に示される。
【００３１】
【表１】

表１

元素	M(III)三価イオン半径/pm
ネオジム(Nd)	112.3
サマリウム(Sm)	109.8
ユウロピウム(Eu)	108.7
ガドリニウム(Gd)	107.8

【００３２】
第１の電極材料において、ｘは、酸素空孔濃度とイオン移動度との間のバランス、例えば０．０２～０．２５を達成するように選択され得る。有利なことに、ｘは、０．０２≦ｘ≦０．３；０．０３≦ｘ≦０．３；０．０４≦ｘ≦０．３；０．０５≦ｘ≦０．３；０．０５≦ｘ≦０．２７；０．０５≦ｘ≦０．２５；０．０５≦ｘ≦０．２５；または０．０５≦ｘ≦０．３の範囲内であり得る。適切には、ｘは、０．０８～０．２または０．０８～０．１２であり得、より適切には、ｘは、約０．１；約０．１５；または約０．２であり得る。
【００３３】
したがって、好適には、第１の電極材料は、式$Pr_{0.9}Ln_{0.1}O_{(1.95-\delta)}$、$Pr_{0.85}Ln_{0.15}O_{(1.925-\delta)}$、$Pr_{0.8}Ln_{0.2}O_{(1.9-\delta)}$またはそれらの混合物であり得る（式中、Ｌｎは、Ｌａ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、またはＹｂであり；好ましくはＳｍである）。
【００３４】
電極の第１の層は、本質的に第１の電極材料からなり得る。場合によっては、第１の層は、第１の電極材料および少なくとも１つのさらなる材料を含む複合層を含んでいてもよい。さらなる材料は、例えば、ドープされたセリアもしくはドープされたジルコニアまたはそれらの混合物を含んでいてもよい。ドープされたセリアは、セリウムガドリニウム酸化物（ＣＧＯ）を含んでいてもよい。ドープされたジルコニアは、式$Zr_{(1-x)}Y_xO_{(2-0.5x\ \delta)}$（式中、０＜ｘ≦０．２）に一致する固溶体であり得る。
【００３５】
したがって、第１の層は、２０重量％以上の第１の電極材料；場合によっては２５重量％以上の第１の電極材料；場合によっては３０重量％以上の第１の電極材料；場合によっては３５重量％以上の第１の電極材料；場合によっては４０重量％以上の第１の電極材料；場合によっては４５重量％以上の第１の電極材料；場合によっては５０重量％以上の第

１の電極材料；場合によっては５５重量％以上の第１の電極材料；場合によっては６０重量％以上の第１の電極材料を含んでいてもよい。

【００３６】

代わりに、第１の層は、８０重量％以上の第１の電極材料；場合によっては８５重量％以上の第１の電極材料；場合によっては９０重量％以上の第１の電極材料；場合によっては９５重量％以上の第１の電極材料を含んでいてもよい。

【００３７】

有利なことに、第１の電極材料は、立方晶系微結晶構造；好ましくは蛍石型微結晶構造を有していてもよい。したがって、第１の電極材料の少なくとも１つの相は、蛍石型結晶構造を有していてもよく、ａ＝５．４～５．５Ａの範囲内の格子定数を有していてもよい；および／または例えば、２０～８５ｎＭの微結晶サイズを有していてもよい。第１の電極材料は、本質的に、立方晶系蛍石型構造を有する単相を含むか、またはそれからなる。そのような構造は、より安定であり、それぞれ酸素不定比性の様々な度合いを有する複数の異なる相よりもより予測可能な酸素イオン輸送特性を有する場合がある。

【００３８】

第１の電極材料は、０．５μｍ～１．５μｍの範囲内のサイズd_{90}を有するように粉砕されてもよい。本明細書で使用されるように、d_{90}、ｄ９０、ｄ（９０）またはＤ９０は、テストされた試料中の粒子の９０％がd_{90}粒径より小さいか、またはd_{90}より小さい粒子の百分率が９０％であるような粒径である。

【００３９】

第１の電極材料は、≧７m^2／ｇの範囲内；適切には１０m^2／ｇより大きい、より適切には１２m^2／ｇより大きい、最も適切には２０m^2／ｇ以上の比表面積（例えばＢＥＴ：ブルナウアー、エメット、テラー、比表面積）を有していてもよい。

【００４０】

第１の電極層は、有利には、６００℃で≦１００ｍΩｃm^2または５００℃で＜３００ｍΩｃm^2の電流フローの方向に応じて酸素還元／排出のための面積比抵抗を有していてもよい。酸素還元／排出のための活性化エネルギーは、約１００～１１０ｋＪｍｏｌ$^{-1}$の範囲内であり得る。

【００４１】

第１の層は、１μｍ～７μｍ、場合によっては１μｍ～６μｍ；１μｍ～５μｍ；１～４μｍの範囲内または約３μｍの厚みを有していてもよい。

【００４２】

電極は、電気化学セルのための追加のおよび／または改善された特性を与える多層の電極系であり得る。例えば、電極は、２層、３層、４層または５層の系であり得るか、または５層より多くを有していてもよい。一般的に、電極系の各層は、同じであっても異なっていてもよく、異なっている場合、異なる材料で形成されていてもよく、電極系全体として、異なる特性および用途を有していてもよい。

【００４３】

したがって、電極は、第２の電極材料を含む少なくとも第２の層を含んでいてもよい。場合によっては、第２の電極材料は、導電性であり得、場合によっては、導電性セラミック材料であり得る。

【００４４】

第２の層は、１０μｍ～８０μｍ；１５μｍ～７５μｍ；１７μｍ～７３μｍ；２０μｍ～７０μｍ；２０μｍ～６５μｍ；２０μｍ～６０μｍ；２５μｍ～５５μｍ；３０μｍ～５０μｍ；または３５μｍ～４５μｍの範囲内の厚みを有していてもよい。

【００４５】

第１の電極層と第２の電極層との厚みの比は、１～２０；適切には１～１０、より適切には１～６、場合によっては１～５の範囲内であり得る。

【００４６】

したがって、第２の態様において、本発明は、電気化学セル用の電極であって、式Ｐｒ

（１－ｘ）ＬｎｘＯ（２－０．５ｘ－δ）（式中、Ｌｎは、少なくとも１つの希土類金属から選択され、δは、酸素欠乏の度合いであり、０．０１≦ｘ≦０．４である）の第１の電極材料と、第２の電極材料を含む少なくとも１つの第２の層とを含む少なくとも１つの第１の層を含む、電極を提供する。

【００４７】

一例として、電極系の第１および第２の層は、それぞれ、空気極活性層（ＳＯＦＣにおけるカソード活性層ＣＡＬとしても既知）として使用するための前述の第１の層、および空気極バルク層（ＳＯＦＣにおけるカソードバルク層ＣＢＬとしても既知）としての第２の層を含んでいてもよい。空気極バルク層は、第１の層よりも大きい電気（すなわち電子）伝導度を有していてもよく、そのため集電体として機能する場合がある。

【００４８】

第１の層は、電極の第１の層と電解質との間の中間層（例えば電極のさらなる層）のいずれかを有する電解質（それ自体、多数の層で構成される電解質系であり得る）の隣に位置していてもよいか、または第１の層は、電解質の層と直接接触している（すなわち、すぐ隣にある）。

【００４９】

第２の層（例えば空気極バルク層）は、有利には、導電性である第２の電極材料、例えば電気化学セルの動作温度で金属導体であり得、それらの温度で比較的高い電子伝導度を有する可能性がある第２の電極材料で形成され得るか、またはそれを含む。第２の層の材料は、好ましくは化学的に、また機械的に安定である。第２の層、例えば空気極バルク層は、セルの空気側で酸素との良好な相互作用を可能にするように、通常、多孔質である（通常、第１の層がそうであるように）。第２の層（例えば空気極バルク層）の電極触媒活性は、第１の層（前述したように高い電極触媒活性を有する可能性がある）のものより小さい可能性がある。

【００５０】

第２の電極材料は、好ましくはペロブスカイト構造、ABX_3を有する電子導電性のセラミック材料を含んでいてもよい。

【００５１】

適切な第２の電極材料には、ランタンコバルタイト、ランタンフェライト、ランタンニッケルフェライト、$La_{0.99}Co_{0.4}Ni_{0.6}O_{(3-\delta)}$（ＬＣＮ６０）およびそれらの混合物が含まれる。

【００５２】

場合によっては、第２の層は、少なくとも１つの追加の第２の電極材料をさらに含む複合層であり得る。追加の電極材料は、場合によっては希土類ストロンチウムコバルタイト；希土類ストロンチウムフェライト、希土類ストロンチウムコバルトフェライトから選択される材料を含むストロンチウムを含んでいてもよく、希土類成分は、場合によってはＰｒ、Ｌａ、Ｇｄおよび／またはＳｍ、好ましくはＰｒであり得る。

【００５３】

複合の第２の電極層は、第２の電極材料および追加の電極材料を、重量で１：１０～１０：１、場合によっては重量で１：５～５：１、場合によっては重量で１：１～５：１の比で含んでいてもよい。場合によっては、複合の第２の電極層は、６０重量％またはそれより多い第２の電極材料；場合によっては６５重量％またはそれより多い第２の電極材料；場合によっては７０重量％またはそれより多い第２の電極材料；場合によっては７５重量％またはそれより多い第２の電極材料を含んでいてもよい。

【００５４】

電極は、第３の電極材料を含んでいてもよい第３の層をさらに含んでいてもよい。

【００５５】

第１の電極層と第２の電極層との間の接着を改善するために、必要であれば、第３の層は、場合によっては第１の層と第２の層との間に位置していてもよい。

【００５６】

場合によっては、第３の電極材料は、酸素イオン伝導体を含んでいてもよい。酸素イオン伝導体は、好ましくはドープされたセリア、もしくはドープされたジルコニアまたはそれらの混合物を含んでいてもよい。ドープされたセリアは、好ましくは、式$Ce_{(1-x)}Gd_xO_{(2-0.5x-\delta)}$（式中、$0<x\leqq 0.5$である）を有する固溶体であるセリウムガドリニウム酸化物（ＣＧＯ）を含んでいてもよい。ドープされたジルコニアは、式$Zr_{(1-x)}Y_xO_{(2-0.5x-\delta)}$（式中、$0<x\leqq 0.2$）に一致する固溶体であり得る。

【００５７】

さらにまたは代わりに、第３の電極材料は、場合によっては希土類ストロンチウムコバルタイト；希土類ストロンチウムフェライト、希土類ストロンチウムコバルトフェライトから選択される材料を含むストロンチウムを含んでいてもよく、希土類成分は、場合によってはＰｒ、Ｌａ、Ｇｄ、および／またはＳｍ；好ましくはＰｒであり得る。

【００５８】

場合によっては、第３の電極材料は、希土類ストロンチウムコバルタイトまたは希土類ストロンチウムフェライトおよび希土類ドープセリア（ＲＥＤＣ）の混合材料を含んでいてもよい。そのような混合物の比は、重量で７０：３０～重量で３０：７０、例えば重量で６０：４０の希土類ストロンチウムコバルタイト、希土類ストロンチウムフェライトまたは希土類ストロンチウムコバルトフェライト対ＲＥＤＣ、例えば６０：４０の希土類ストロンチウムコバルタイト対ＲＥＤＣであり得る。特に適切な第３の電極材料は、重量で６０：４０のプラセオジムストロンチウムコバルタイト（例えばＰＳＣ　５５１：$Pr_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$）およびＣＧＯの混合物を含んでいてもよい。

【００５９】

第３の電極材料は、第１の電極層と第２の電極層との間の良好な接着を促進することが可能であり、二次相の形成をもたらす可能性がある第２の電極材料（例えばＬＣＮ６０）と第１の電極材料との間のセルの状態における反応をいずれも低減することが可能であり、接着が悪くなり、潜在的にオーム抵抗が増す可能性がある。

【００６０】

セル内の汚染物質が、第１の電極層に接触する前に、第３の電極材料（例えばストロンチウムコバルタイト／コバルトフェライトを含む）と反応する可能性があるので、さらに、第３の電極層は、第１の電極層のためのポイズンゲッターとして機能する可能性がある。これは、有利に、第１の電極材料および層を分解から保護する。そのような汚染物質には、高温でステンレス鋼成分を蒸発させ、空気極の有効表面全体で安定なクロメート相を形成するように反応する傾向があるクロム；空気極の有効表面を物理的にブロックするケイ素；ならびに硫酸塩を形成するように反応する傾向がある空気中のSO_2由来の硫黄が含まれる場合がある。

【００６１】

第３の層は、１μｍ～５μｍ；１μｍ～４μｍ；２μｍ～５μｍ；または２μｍ～４μｍの範囲内の厚みを有していてもよい。

【００６２】

したがって、電極は、有利に、式$Pr_{(1-x)}Ln_xO_{(2-0.5x-\delta)}$の第１の電極材料を含む第１の層、および前述した通りの第３の電極材料を含む少なくとも第３の層を含む場合がある。

【００６３】

電極は、有利には、少なくとも式$Pr_{(1-x)}Ln_xO_{(2-0.5x-\delta)}$の第１の電極材料を含む第１の層、前述した通りの第３の電極材料を含む第３の層，および前述した通りの第２の電極材料を含む第２の層の複数の層を含む場合がある。

【００６４】

電極の層は、接着および他の特性を改善するように焼結している間、プレスされてもよく、場合によっては静水圧プレスされてもよい。

【００６５】

通常、電極は、電気化学セル内の空気極、例えばＳＯＣ、ＳＯＦＣまたはＳＯＥＣであり得る。

【００６６】

したがって、第３の態様において、本発明は、前述の請求項のいずれか一項に記載の電極を含み、場合によっては１つまたは複数の電解質、第２の電極および基板をさらに含む電気化学セルを提供する。第２の電極は、第２の燃料極であり得る。

【００６７】

第１の電極材料は、いくらかの電極材料とは対照的に、優れた活性および他の特性を有しており、アルカリ土類金属酸化物（例えば酸化ストロンチウム）を含む必要がない。アルカリ土類金属酸化物は、特にジルコニア系の電解質と反応することができるので、電気化学セルにおいて問題がある可能性がある。

【００６８】

したがって、第４の態様において、本発明は、電極を含む電気化学セルを提供し、その電極は、式$Pr_{(1-x)}Ln_xO_{(2-0.5x-\delta)}$（式中、Ｌｎは、少なくとも１つの希土類金属から選択され、δは、酸素欠乏の度合いであり、$0.01 \leqq x \leqq 0.4$である）の第１の電極材料を含む少なくとも１つの第１の層を有しており；第１の電極材料を含む第１の層は、ジルコニアを含む材料と直接接触している。

【００６９】

ジルコニアを含む材料は、電気化学セル内の電解質の層であり得る。

【００７０】

したがって、電気化学セルは、通常、電解質をさらに含み、ジルコニアを含む材料は、電解質の層を形成する場合がある。

【００７１】

ジルコニア含有層を有する層は、別の主電解質層（例えば、セリアを含む場合がある）の上の主電解質層または中間層（特に薄い中間層）であり得る。セリア系の電解質のある程度の電気伝導度のため、薄いジルコニア電子ブロッキング層は、電解質の電気絶縁層としてＳＯＣに適用される場合がある。

【００７２】

したがって、ジルコニアを含む材料は、電解質の実質的な電子絶縁層を形成する場合がある。

【００７３】

既知の電気化学セルにおいて、ジルコニアとアルカリ土類金属酸化物との間の反応を回避するために、空気極とジルコニア層との間のドープされたセリア（例えばＣＧＯ）の緩衝（または保護）層は、多くの場合堆積される。

【００７４】

場合によっては処理温度がより低く、全体としてセルの焼結／堆積ステップが少ないために、セルの製造コストを大幅に削減することができ、また処理後の最終のジルコニア含有層の質を改善することができるので、緩衝層の必要性を回避することは非常に有利である。

【００７５】

ジルコニアを含む材料は、スカンディア安定化ジルコニア（ＳｃＳＺ）、イットリア安定化ジルコニア（ＹＳＺ）、スカンディアセリア共安定化ジルコニア（ＳｃＣｅＳＺ）、イッテルビア安定化ジルコニア（ＹｂＳＺ）、スカンディアイットリア共安定化ジルコニア（ＳｃＹＳＺ）およびそれらの混合物から選択され得る。

【００７６】

電気化学セルは、多層の電解質を含んでいてもよく、そのため、場合によってはサマリウム－ドープセリア（ＳＤＣ）、ガドリニウム－ドープセリア（ＧＤＣまたはＣＧＯ）、サマリア－ガドリニアドープセリア（ＳＧＤＣ）およびそれらの混合物から選択されるドープされたセリアを含む電解質層をさらに含んでいてもよい。

【００７７】

電気化学セルは、基板；場合によっては金属基板、好ましくは鋼基板をさらに含んでいてもよい。基板は、多孔質であり得る。

【００７８】

金属基板は、開口が与えられる金属箔（すなわち固体金属）であり得る。これは、多孔性を適合し、基板の特定の領域に配置することができる利点を有する。代わりにまたはさらに、 金属基板は、例えばフィルムを粉末堆積し、その後、焼結して多孔質基板を形成することにより成形されたテープとして形成された固有の多孔性（例えば等方性の多孔性）を有している場合がある。本明細書における金属基板または多孔質鋼板への言及は、これらのいずれかを指す場合がある。

【００７９】

電気化学セルは、電解槽、酸素セパレータ、センサもしくは燃料電池、または電解セル、好ましくはＳＯＦＣであり得る。

【００８０】

したがって、電気化学セルは、燃料電池、または電解セルであり得る。セルは、固体酸化物電解質、場合によっては金属支持型固体酸化物形電池に基づいている場合がある。燃料電池モードでは、燃料は、アノード（燃料極）に接触し、空気または酸素を多く含む流体などの酸化剤は、カソード（空気極）に接触し、そのため、燃料電池モード動作において、空気極は、カソードである。固体酸化物形電解セル（ＳＯＥＣ）は、ＳＯＦＣと同じ構造を有する場合があるが、本質的にＳＯＦＣが逆にまたは再生モードで稼働され、水素ガスおよび／または一酸化炭素および酸素を生成するために固体酸化物電解質を使用することにより水および／または二酸化炭素の電気分解を達成する。

【００８１】

したがって、第５の態様において、本発明は、電気化学セルを生産する方法であって、場合によっては、その上に堆積した燃料極層および電解質を含む層を有する基板を準備するステップ、ＰｒおよびＬｎの源を基板（燃料極層および１つまたは複数の電解質層を含むオプションの層の有無に関わらず）に適用して、空気極層を形成するステップ（式中、Ｌｎは、少なくとも１つの希土類金属から選択される）、場合によっては乾燥させるステップ、および場合によっては空気極層を焼結するステップ；それによって空気極を形成するステップを含む方法を提供する。

【００８２】

場合によっては、方法は、材料を前記基板に適用して、少なくとも１つの電解質層を形成するステップ、ＰｒおよびＬｎの源を電解質層の上に適用して、空気極層を形成するステップ、場合によっては乾燥させるステップ、ならびに電解質層および空気極層を同時焼結するステップをさらに含んでいてもよい。

【００８３】

例えば、空気極層（例えば活性空気極層、ＣＡＬ）は、下にある電解質材料層と一緒に同時焼成（すなわち同時焼結）される場合があり、ここで両方の層は、緑色の層として順次敷設（そして場合によってはプレス）されていた。少なくとも１つの電解質層（もちろん他の電解質層がある場合がある）は、ジルコニアを含む層（例えば電子ブロッキング層）であり得る。より少ないステップでの生産を可能にするので、同時焼結は非常に有利である。

【００８４】

第６の態様において、本発明は、式$Pr_{(1-x)}Ln_xO_{(2-0.5x-\delta)}$（式中、Ｌｎは、少なくとも１つの希土類金属から選択され、δは、酸素欠乏の度合いであり、０．０１≦ｘ≦０．４である）の材料を提供する。

【００８５】

第７の態様において、本発明は、式$Pr_{(1-x)}Sm_xO_{(2-0.5x-\delta)}$（式中、δは、酸素欠乏の度合いであり、０．０１≦ｘ≦０．４である）の材料を提供する。

【００８６】

本発明の第６または第７の態様による材料を製造する方法は：

（ａ）可溶性のＰｒ塩、好ましくはＰｒ硝酸塩、および可溶性のＬｎ塩、好ましくはＬｎ硝酸塩を含む第１の溶液を製造するステップ；
（ｂ）（ａ）の第１の溶液を、（ａ）の塩と反応して、不溶性沈殿物を形成することができる第２の溶液と混合するステップであって、不溶性沈殿物が熱分解され得るステップ；
（ｃ）不溶性沈殿物を焼結して不溶性沈殿物を分解し、本発明の第１の態様による材料を生成するステップ
を含んでもよい。

【００８７】

少なくとも第１の電極層を含む電極を形成する方法は、第１の電極層材料の担体中で適切な分散体を準備するステップ、分散体のコーティングを基板に適用するステップ；およびコーティングを焼結して空気極を形成するステップを含んでもよい。

【００８８】

焼結は、７５０℃～９００℃、好ましくは８００℃～８７０℃の範囲内の温度で実行され得る。焼結は、空気雰囲気中で実行され得る。

【００８９】

定義

本明細書において、用語「ランタノイド」、および「ランタニド」は、交換可能に使用され、原子番号５７～７１の金属化学元素を意味する。

【００９０】

本明細書で使用される用語「ドーパント」は、化学構造に追加される元素、イオンまたは化合物の最大パーセンテージに制限することを意図するものではない。同様に、用語「ドープ処理」は、ある特定の量の元素、イオンまたは化合物の材料への追加を意味することを意図する。材料の最大量は制限されず、それ以降は材料をさらに追加してもドーピングとはみなされない。

【００９１】

本明細書で使用される用語「ペロブスカイト構造」は、一般的にペロブスカイト（ABX_3）構造を有する化学的に結合した結晶構造の単一のネットワークを指す。これはこの単一のネットワークが、全構造にわたって単一の均一な結晶構造を保持することを必要とすることを意味しない。しかし、異なる結晶構造が、ネットワークの異なる領域間で生じると、これらの領域が、化学結合がその間にさらに容易に形成するのを可能にする相補的構造を有する場合が多い。

【００９２】

用語「固体酸化物形電池」（ＳＯＣ）は、固体酸化物形燃料電池（ＳＯＦＣ）および固体酸化物形電解セル（ＳＯＥＣ）の両方を包含することを意図している。

【００９３】

用語「原子パーセント」または「原子百分率」（本明細書では「ａｔ．％」と略される）は、指定のドーパントサイトに対する原子の百分率を指す。

【００９４】

元素、化合物または他の材料「の源」という用語は、その源に化学的に結合しているかどうかに関係なくその元素、化合物または他の材料を含む材料を指す。元素、化合物または他の材料の源は、元素源（例えばＬｎ、Ｓｍ、ＰｒまたはＯ$_2$）であり得るか、化合物または１つもしくは複数のそれらの元素、化合物もしくは材料を含む元素、化合物もしくは他の材料を含む混合物の形であり得る。

【００９５】

本明細書において電気化学セル、ＳＯＣ、ＳＯＦＣおよびＳＯＥＣへの言及は、円筒型または平板型セルを指す場合がある。電気化学セルユニットは、構成が円筒型または平板型であり得る。平板型燃料電池ユニットは、スタック配置で互いに重なって配置される場合があり、例えば個々の燃料電池ユニットを有するスタック内の１００～２００個の燃料電池ユニットは、直列で電気的に配置される。

【００９６】

電気化学セルは、燃料電池、可逆性燃料電池または電解セルであり得る。一般的に、これらのセルは、同じ構造を有する場合があり、電気化学セルへの言及は、（文脈上特にそうでないことが示唆されていない限り）これらのタイプのセルのいずれかを指す場合がある。

【００９７】

「酸化剤極」または「空気極」および「燃料極」は、本明細書で使用され、燃料電池と電解セルとの間で混同される可能性があるので、それぞれＳＯＦＣのカソードおよびアノードを指すために、交換可能に使用される場合がある。

【００９８】

本明細書において、燃料極（例えばアノード）が基板の上に最初に敷設されるセルが説明されるが、本発明はまた、空気極が基板の上に最初に敷設されるセルを包含する。

【００９９】

本明細書に記載のセルは、金属支持型セルを含み、そのセルの層は、金属基板により支持されるが、本発明はまた、各層がその上にコートされたすべての他の層のための構造上の支持を与える、アノード支持型、電解質支持型またはカソード支持型セルを包含する。

【０１００】

本発明により包含される電気化学セルは、

ａ）（例えば電気化学層を有する基板と相互接続したもの（別個のプレート）との）間に流体の体積を挟んで一緒に溶接された２枚の平板型部品

ｂ）（例えば電気化学層を有する基板と相互接続したもの（別個のプレート）と流体の量を与えるスペーサーとの）間に流体の体積を挟んで一緒に溶接された３枚の平板型部品

を含んでもよい。

【０１０１】

本明細書に記載の本開示の態様の種々の特徴は、当業者により理解されるように、必要に応じて適切な修正を加えて、本開示の同じまたは他の態様における任意の他の特徴と組み合わせて使用されてもよい。

【０１０２】

さらに、本発明または本開示のすべての態様が、好ましくはその態様に関連して説明された特徴を「含む」が、特許請求の範囲で概説されたそれらの特徴「からなる」または「から本質的になる」場合があることが特に想定されている。

【０１０３】

本発明は、ここで、添付の図面および実施例を参照して説明される。

【図面の簡単な説明】

【０１０４】

【図１】図１は、本発明による材料を含む空気極活性層（ＣＡＬ）を含むＳＯＦＣの走査型電子顕微鏡写真（ＳＥＭ）断面を説明する。

【図２】図２は、$Pr_{0.9}Gd_{0.1}O_{(1.95-\delta)}$のＸ線回折（ＸＲＤ）スペクトル（Ｃｕ　Ｋ－α放射線）を説明する。

【図３】図３は、$Pr_{0.8}Gd_{0.2}O_{(1.90-\delta)}$のＸＲＤスペクトル（Ｃｕ　Ｋ－α放射線）を説明する。

【図４】図４は、$Pr_{0.9}Sm_{0.1}O_{(1.95-\delta)}$のＸＲＤスペクトル（Ｃｕ　Ｋ－α放射線）を説明する。

【図５】図５は、$Pr_{0.85}Sm_{0.15}O_{(1.925-\delta)}$のＸＲＤスペクトル（Ｃｕ Ｋ－α放射線）を説明する。

【図６】図６は、$Pr_{0.9}La_{0.1}O_{(1.95-\delta)}$のＸＲＤスペクトル（Ｃｕ　Ｋ－α放射線）を説明する。

【図７】図７は、$Pr_{0.8}La_{0.2}O_{(1.90-\delta)}$のＸＲＤスペクトル（Ｃｕ　Ｋ－α放射線）を説明する。

【図８】図８は、$Pr_{0.9}Yb_{0.1}O_{(1.95-\delta)}$のＸＲＤスペクトル（Ｃｕ　Ｋ－α放射線）を説明する。

【図９】図９は、$Pr_{0.8}Yb_{0.2}O_{(1.90-\delta)}$のＸＲＤスペクトル（Ｃｕ　Ｋ－α放射線）を説明する。
【図１０】図１０は、非ドープPr_6O_{11}のＸＲＤスペクトル（Ｃｕ　Ｋ－α放射線）を説明する。
【図１１】図１１は、ドーパントおよびドーパントレベルの関数としてＸＲＤから算出された立方晶系格子定数の曲線を示す。
【図１２】図１２は、１７層スタックにおけるセルについての温度の関数として正規化された分極抵抗の曲線を示す。多種多様の空気極の変形は、標準の複合空気極と比較される。
【図１３】図１３は、１７層スタックにおけるセルについての温度の関数として正規化された分極抵抗の曲線を示す。種々の空気極の変形のより大きい選択（図１２よりも）は、標準の複合空気極と比較される。
【図１４】図１４は、５７０℃で標準セルと比較した実施例６におけるセルのＯＣＶの箱ひげ図を示す。
【図１５】図１５は、標準セルおよび理論値と比較した温度の関数として実施例６のセルの平均ＯＣＶを示す。
【図１６】図１６は、実施例５によるＳＯＣの走査型電子顕微鏡写真（ＳＥＭ）断面を示す。
【図１７】図１７は、実施例５によるＳＯＣの空気極－電解質界面のＳＥＭ断面の詳細を示す。
【図１８】図１８は、実施例６によるＳＯＣの空気極－電解質界面のＳＥＭ断面を示す。
【図１９】図１９は、５７０℃で標準セルと比較した実施例７のセルの平均ＯＣＶを示す。
【図２０】図２０は、ＰＳＣ／ＣＧＯ複合カソード活性層（標準セル＝１．０）を有する標準セルに正規化された実施例９における複合ＣＡＬを使用するセルについての温度の関数として分極抵抗のグラフを示す。
【図２１】図２１（ａ）および図２１（ｂ）は、セリア界面層と同時焼成されたカソードを有する実施例９によるＳＯＣの異なる倍率での走査型電子顕微鏡写真（ＳＥＭ）断面を示す。
【図２２】図２２は、セリア界面層と別個に焼結されたカソードを有する実施例９によるＳＯＣの走査型電子顕微鏡写真（ＳＥＭ）断面を示す。
【発明を実施するための形態】
【０１０５】
図１は、アノード（１０）、ドープされたセリア電解質層（２０）、ジルコニア層（３０）、ＰＧＯ１０（$Pr_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95-\delta}$）空気極活性層、ＣＡＬ（４０）およびペロブスカイト空気極バルク層（５０）、ＣＢＬを含むＳＯＣを説明する。示してはいないが、図１におけるＳＯＣは、金属表面、例えば金属、特に鋼鉄、より特別にはフェライト系ステンレス鋼層、通常はホイル層の表面上に堆積される可能性がある。
【０１０６】
ＣＡＬ（４０）は、本発明による材料を含む。アノード（１０）、ドープされたセリア中間層（２０）、ジルコニア中間層（３０）および空気極バルク層（５０）は、その組成が当業者に既知であるタイプの層であり、製造および適用の方法も同様である。例えば、これらのタイプの層の敷設のための方法、およびそれらの代表的な組成を、そのような層を金属基板上、特にステンレス鋼基板の上に敷設する方法とともに論じている、国際公開第２００９／０９０４１９号（Ａ２）を参照されたい。層（空気極層を含む）は、良好な接着を示すか、または接着を改善するためにアイソプレス（isopressed）される場合がある。
【０１０７】
本発明による材料は、調製、分析およびテストされている。図２～図９は、本発明の第１の態様による以下の材料：$Pr_{0.9}Gd_{0.1}O_{(1.95-\delta)}$、$Pr_{0.8}Gd_{0.}$

$_2$Ｏ（１．９０－δ）、Ｐｒ$_{0.9}$Ｓｍ$_{0.1}$Ｏ（１．９５－δ）、Ｐｒ$_{0.85}$Ｓｍ$_{0.15}$Ｏ（１．９２５－δ）、Ｐｒ$_{0.9}$Ｌａ$_{0.1}$Ｏ（１．９５－δ）、Ｐｒ$_{0.8}$Ｌａ$_{0.2}$Ｏ（１．９０－δ）、Ｐｒ$_{0.9}$Ｙｂ$_{0.1}$Ｏ（１．９５－δ）、Ｐｒ$_{0.8}$Ｙｂ$_{0.2}$Ｏ（１．９０－δ）のＸＲＤスペクトル（Ｃｕ　Ｋ－α放射線）を説明する。

【０１０８】

これらのＸＲＤスペクトルはそれぞれ、単相立方晶系蛍石型構造の存在を示す。これは、材料が、両方とも同じ立方晶系蛍石型構造を有しているが、わずかに異なる格子定数を有している２つの結晶相に結晶化していることを示す、図１０のＸＲＤスペクトル（非ドープＰｒ$_6$Ｏ$_{11}$のＸＲＤスペクトル（Ｃｕ　Ｋ－α放射線））と対比されるものである。より大きい格子定数（したがって、すべてのピークについてより小さい回折角）を有する相は、三価プラセオジムの割合が高い。この情報は、各ピークが、図２～図９の場合のような単一ピークではなく、２つの密に隣接するピークを含むダブレットであるという事実から導き出せる。この相不安定性は、上に述べたように、Ｐｒ$_6$Ｏ$_{11}$に特有である。

【０１０９】

図１１は、Ｐｒ$Ｏ_2$を参考として提供して、ドーパントおよびドーパントレベルの関数としてＸＲＤから算出された立方晶系格子定数の曲線を示す。すでに説明したように、Ｐｒ$^{3+}$イオンは、Ｐｒ$^{4+}$イオンよりも大きい（１１３ピコメートル対１１０ｐｍ）。Ｐｒ$_6$Ｏ$_{11}$が、熱力学的平衡でこれらのイオンの両方を含むので、Ｐｒ$_6$Ｏ$_{11}$は、Ｐｒ$Ｏ_2$よりも大きい格子定数を有する。図１１において観察された影響は、これと一致している。例えば、小型のＹｂ$^{3+}$イオン（イオン半径：１００．８ｐｍ）が添加されると、その存在は、特大のＰｒ$^{3+}$イオンの影響を無効にし、その格子定数は減少し、純Ｐｒ$Ｏ_2$の格子定数に向かう傾向がある。逆に、特大のＬａイオン（イオン半径：１１７ｐｍ）の存在は、ドーパントレベルの増加に伴って格子定数の増加を引き起こす。ＧｄおよびＳｍイオンでのドープ処理は、これらの材料のイオン半径（それぞれ１０７．８ｐｍおよび１０９．８ｐｍ）がＰｒ$^{4+}$のイオン半径（１１０ｐｍ）に近いので、ＹｂおよびＬａイオンでのドープ処理よりも影響が小さい。

【０１１０】

図１２は、多種多様の空気極の変形を有する１７層スタックにおけるセルについての温度の関数として正規化された分極抵抗の曲線を、標準の複合空気極（高い触媒的活性を有する希土類ストロンチウムコバルタイト／ＣＧＯ複合体）と比較して示しており、その中で：

ＰＧ０１０は、Ｐｒ$_{0.9}$Ｇｄ$_{0.1}$Ｏ$_{1.95-δ}$）を指し、

ＰＧ０２０は、Ｐｒ$_{0.8}$Ｇｄ$_{0.2}$Ｏ$_{1.90-δ}$）を指し、

ＰＬａ０１０は、Ｐｒ$_{0.9}$Ｌａ$_{0.1}$Ｏ$_{1.95-δ}$）を指し、

ＰＬａ０２０は、Ｐｒ$_{0.8}$Ｌａ$_{0.2}$Ｏ$_{1.90-δ}$）を指す。

【０１１１】

動作スタック（この例では、ＳＯＦＣモードで作動している）における分極抵抗を測定するため、スタックに部分的に外部から水蒸気改質した天然ガスを模倣する燃料混合物を、酸化しやすい燃料の７５％が、そのスタック内での電気化学反応により消費される流量で供給した。内部温度勾配を最小化するために、酸素のための化学量論的要件を相当上回る流量で、空気をスタックの空気極側に供給した。１３４ｍＡｃｍ$^{-2}$の一定の電流密度があった。テストが実行される炉の温度を制御することにより、スタックの温度を変化させた。

【０１１２】

各温度で、スタックが熱平衡に到達すると、ＡＣインピーダンス分光を使用して全１７セルのインピーダンスを測定した。この技術は、内部セルインピーダンスをオーム性成分（非周波数の変形）と非オーム性の成分とに分離することを可能にする。空気極の電気化学インピーダンスは、この後、分極抵抗として記載される、インピーダンスの非オーム性部分に分類される。完全な燃料電池における燃料極から空気極の寄与を分離することは一般的には可能ではないので、分極抵抗は、セル全体のものである。分極抵抗は、開回路か

らの電圧降下からオーム抵抗に寄与する電圧降下を差し引いた値に基づいて算出される（所定温度では電流を流してもあまり変化しない）。引用された値は、６２５℃で標準の空気極を有する電池の値に正規化されたものであり、少なくとも３つのセルからの全平均値である。燃料極およびセルの外部環境がすべて同じであったので、分極抵抗における何らかの差異は、酸素還元のための空気極の電気化学活性における変化に寄与され得る。１未満の値はいずれも、空気極が、標準の空気極よりも酸素還元にとってより活性であることを意味する。

【０１１３】

これらの曲線は、すべて本発明による４つのテストされた材料が、電極（空気極）材料として機能することを示す。

【０１１４】

図１３は、標準の複合空気極と比較して（図１２よりも）より多様な空気極の変形を有する１７層スタックにおけるセルについての温度の関数として正規化された分極抵抗（図１２に関連して上述したものと同じ方法で測定された）の曲線を示し、その中で：

ＰＧＯ１０は、$Pr_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95-\delta}$）を指し、

ＰＧＯ２０は、$Pr_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.90-\delta}$）を指し、

ＰＬａＯ１０は、$Pr_{0.9}La_{0.1}O_{1.95-\delta}$）を指し、

ＰＬａＯ２０は、$Pr_{0.8}La_{0.2}O_{1.90-\delta}$）を指し、

ＰＹｂＯ１０は、$Pr_{0.9}Yb_{0.1}O_{1.95-\delta}$）を指し、

ＰＹｂＯ２０は、$Pr_{0.8}Yb_{0.2}O_{1.90-\delta}$）を指し、

ＰＳｍＯ１５は、$Pr_{0.85}Sm_{0.15}O_{1.925-\delta}$）を指す。

【０１１５】

本発明にしたがってドープされたプラセオジミアを合成するため（実施例１および２）、そのようなドープされたプラセオジム粉末を使用する印刷可能なインクを合成するため（実施例３）およびＣＡＬを印刷するためのそのようなインクを使用するため（実施例４）の一般的な方法である実施例１～４を以下に示す。

【０１１６】

実施例５は、多層の空気極系における本発明による電極層の使用に関する。

【０１１７】

実施例６は、電解質系のスカンディア－イットリア安定化ジルコニア含有層と直接接触する本発明による電極層の使用に関する。

【０１１８】

実施例７は、電解質系のイッテルビア安定化ジルコニア含有層と直接接触する本発明による電極層の使用に関する。

【０１１９】

実施例８は、複合空気極バルク層の使用に関する。

【０１２０】

<u>実施例１：ドープされた酸化プラセオジム粉末の合成</u>

<u>溶液の調製</u>

硝酸プラセオジム六水和物と望ましいドーパントの硝酸塩との化学量論的混合物を脱イオン（ＤＩ）水に溶解して、モル濃度が０．４Ｍの溶液を与える。

【０１２１】

換気フード下、別の容器で、シュウ酸二水和物を、硝酸塩を溶解するのに使用した同量のＤＩ水に溶解して、シュウ酸対硝酸塩のモル比１．７（金属イオンがすべて沈殿するのを確実にする化学量論的要件１．５をわずかに超える）を与える。

【０１２２】

シュウ酸が完全に溶解すると、ｐＨをモニターしながら、シュウ酸アンモニウムの溶液を残して酸が中和される（ｐＨ７）まで、濃水酸化アンモニウム溶液を添加する。

【０１２３】

<u>沈殿</u>

混合物を激しく撹拌しながら、硝酸塩の溶液をシュウ酸アンモニウム溶液に添加すると、結果として不溶性のプラセオジムとドーパントのシュウ酸塩との薄緑色の沈殿物となる。

【０１２４】

濾過

高強度濾紙と水槽ポンプとを備えたブフナー漏斗を準備する。水槽ポンプを稼働して、沈殿混合物をフィルター上に注ぎ、濾紙上に沈殿物のケークを残して大部分の上清溶液が除去されるまで十分な時間通過させた。

【０１２５】

洗浄

沈殿物を３回ＤＩ水で、その後１回エタノールで洗浄する。

【０１２６】

乾燥

湿った濾過ケークを、漏斗から適切な容器に移し、溶剤対応（solvent-rated）オーブンで一晩、７０℃で乾燥させる。

【０１２７】

微粉化

乳棒と乳鉢とを使用して、乾燥させた沈殿ケークを微粉化し、その後、得られた粉末をアルミナるつぼに移す。

【０１２８】

焼結

微粉砕された沈殿物をアルミナるつぼに移し、様々な気体混合物が中を通って供給され得る気密の管状炉に置く。水バブラー（water bubbler）は、炉からガス排気ラインに提供され、両方とも気体が炉を通って流れることを示唆し、冷却中に気体の供給が遮断される場合でも空気の炉への逆流を防止する。

【０１２９】

Ａｒ中の５％H_2の混合物の流れが与えられ、炉の排気から気体が湧き上がったことを確認する。炉は、１時間の滞留で７１０℃まで５℃／分で加熱される。その後、炉は、還元雰囲気下で＜３００℃に冷却され、その後１０分間窒素でパージされる。

【０１３０】

完成した材料が望ましい酸化物相であることを確実にするために、空気の流れが与えられる。炉の排気から気体が湧き上がったことを確認する。炉は、１時間の滞留で７１０℃まで５℃／分で加熱される。その後、炉は、室温まで冷却される。

【０１３１】

実施例２：ドープされた酸化プラセオジム粉末の代替の合成

溶液の調製

硝酸プラセオジム六水和物と望ましいドーパントの硝酸塩との化学量論的混合物を脱イオン（ＤＩ）水に溶解して、０．１５Ｍのモル濃度の溶液を与える。

【０１３２】

換気フード下、別の容器で、濃水酸化アンモニウム溶液をＤＩ水に希釈して、硝酸塩溶液として同量の０．４５Ｍ溶液を与える。

【０１３３】

沈殿

混合物を激しく撹拌しながら、硝酸塩の溶液を水酸化アンモニウム溶液に添加すると、結果として不溶性のプラセオジムとドーパントの水酸化物との薄緑色のゼラチン質の沈殿物となる。

【０１３４】

濾過

高強度濾紙と水槽ポンプとを備えたブフナー漏斗を準備する。水槽ポンプを稼働して、沈殿混合物をフィルター上に注ぎ、濾紙上に沈殿物のケークを残して大部分の上清溶液が

除去されるまで十分な時間通過させる。
【０１３５】
洗浄
沈殿物を３回ＤＩ水で、その後１回エタノールで洗浄する。
【０１３６】
乾燥
湿った濾過ケークを、漏斗から適切な容器に移し、溶剤対応（solvent-rated）オーブンで一晩、７０℃で乾燥させる。
【０１３７】
微粉化
乳棒と乳鉢とを使用して、乾燥させた沈殿ケークを微粉化し、その後、得られた粉末をアルミナるつぼに移す。
【０１３８】
焼結
微粉砕された沈殿物をアルミナるつぼに移し、それを適切な炉に置き、空気中、６５０℃の温度まで加熱して、水酸化物沈殿物を望ましい混合酸化物に分解する。
【０１３９】
実施例３：印刷可能なインクの合成
ドープされた酸化プラセオジム粉末の分散および破砕
実施例１または２で議論されたように製造された、ドープされた酸化プラセオジム粉末を計量し、担体、分散剤および消泡剤と混合して、目標量の４６ｗｔ％の粉末を含むスラリーを形成する。
【０１４０】
スラリーをバスケットミルに移し、そこにスラリーの重量の２倍の１ｍｍ　ＹＳＺ粉砕媒体も添加する。
【０１４１】
＜０．９μｍのd_{90}が達成されるまで、スラリーを約７０００ｒｐｍで粉砕する。粒度分布は、マルバーンマスターサイザー（登録商標）２０００レーザー回折粒度分析装置を使用して測定され得る。
【０１４２】
その後、スラリーをバスケットミルから取り出す。
【０１４３】
インクの製造
前のセクションで製造された、分散させ粉砕された酸化プラセオジム粉末のスラリーを、小さい高せん断分散機（ＨＳＤ）のポットに移し、ＨＳＤ上に置く。
【０１４４】
完成したインクの２．５～３．５ｗｔ％に相当する量のバインダ粉末を計量する。
【０１４５】
バインダを、ＨＳＤ上で積極的に分散されているスラリーに添加する。
【０１４６】
バインダがインクに完全に溶解するまで、インクをＨＳＤ上に放置する。
【０１４７】
最終の均質化のためにインクを３本ロールミル（ＴＲＭ）に移し、５μｍのフロントニップを用いてミルに４回通し、バインダがインクに完全に均質化され、５μｍより大きい粒子が完成したインクに残っていないことを確認する。
【０１４８】
実施例４：インクの印刷および活性層の形成
当該基板は、金属支持型ＳＯＦＣの上に堆積された電解質層を含んでいた。金属支持型ＳＯＦＣの電解質層の上に単回通過で、自動化スクリーン印刷機を使用してインクをスクリーン印刷した。その後、乾燥器内で乾燥させた。およそ３μｍの薄い印刷を与えるよう

に、インク固形分とスクリーンメッシュとの組み合わせを選択した。ＣＢＬの添加に続いて、次にＣＢＬと一緒に、８２０～８７０℃の温度で層を焼結して、ＣＡＬを形成した。焼結に続いて、Ｘ線回折およびＢＥＴ分析を繰り返した。焼結後、微結晶サイズにおける僅かな増大およびＢＥＴ表面領域における減少があったが、結晶構造における変化はなかった。層は、依然として、立方晶系蛍石型構造を有する単相からなっていた。

【０１４９】

実施例５：ＰｒＬｎＯのＣＡＬの層およびさらなる層を使用する空気極。

本明細書に記載され、上記実施例１～４に例示される第１の電極材料は、標準と同等またはそれよりも良好な性能を有し、空中の汚染物質、特に空気中の硫黄および水蒸気による中毒の影響を受けにくい。性能をより一層改善するため、３層からなるＳＯＦＣ空気極を生産した。３層電極は、クロム汚染の影響を有利に低減し（酸化プラセオジムはクロミアと反応して、ペロブスカイトを形成する可能性がある）、バルク層と活性層との間のさらに良好な接着を確実にする。

【０１５０】

電極の３層は、優れた安定性および熱膨張を与えるＬＣＮ６０のバルク層であり、残りのセル、希土類ストロンチウムコバルタイト（またはＬＳＣＦ）／ＣＧＯの界面複合層および希土類ドープ酸化プラセオジムの触媒活性層と一致していた。界面層は、活性層とバルクとの間の良好な接着を確実にすると同時に、クロムおよび硫黄などの毒が、ストロンチウムがない活性層（クロム中毒の影響を受けやすい可能性がある）を得る前に希土類ストロンチウムコバルタイト／コバルトフェライトと反応する活性層のためのポイズンゲッターとしても作用する。界面層は、空気極バルク層と類似の熱係数を有する。これは活性層を分解から保護する（水蒸気、二酸化炭素または二酸化硫黄により影響を受けない）。

【０１５１】

空気極は、第１の電極材料（例えばＰＳｍＯ１０）の薄層（約３ミクロン）、希土類ストロンチウムコバルタイト／ＣＧＯ（例えばＲｅＳＣ／ＣＧＯ１０　６０：４０（式中、「Ｒｅ」は希土類を指す））の薄層（約３ミクロン）、および最後のさらに厚みがある（約４０ミクロン）のバルク層（ＬＣＮ６０）の３層としてスクリーン印刷されることにより生産された。

【０１５２】

場合によっては、これらの層を焼き尽くし、静水圧にまたは一軸的にプレスして、それらの圧粉密度を高め、その後、最後に空気中、８００～８５０℃で焼結して、完成した空気極を形成することができる。

【０１５３】

一般的に、粘着性は、電気化学的活性層がＰＬｎＯ、例えばＰＧＯ１０またはＰＳｍＯ１０であり、この最上部にＰＳＣ／ＣＧＯの界面層がある２層を印刷することにより層をアイソプレスする（isopressing）必要なしで改善され得る。

【０１５４】

説明された空気極は、標準の金属支持型ＳＯＦＣに提供され、１７のセルスタックに組み込まれた。各セルについてアノードは、セリア－ニッケルサーメットであり、電解質は、ドープされたジルコニア電子ブロッキング層を有するＣＧＯを含んでいた。以下の実施例５で議論されるように、活性層は、ジルコニア電子ブロッキング層と直接接触している可能性があるか、または例えばＣＧＯの層は、活性層とジルコニア電子ブロッキング層との間に挟まれている可能性がある。

【０１５５】

空気側に気流、燃料側に模擬水蒸気改質天然ガスの燃料を用いて、２．１９ｋｈの経過時間、５７０℃（スタック空気出口温度）の温度、および１７．８１（２２７ｍＡｃｍ$^{-2}$）の電流で、燃料使用率（Ｕｆ）が８０％、空気使用率（Ｕａ）が２０％、空気中の水蒸気が１．５％でスタックを稼働させた。

【０１５６】

標準セル（上述した通りであるが標準の複合空気極を有する）と、８００℃または８２

０℃で焼成され、プレスされた（３００ＭＰａの圧力でアイソプレス（isopressing）された）か、またはプレスされていないＰＳｍＯ１０とについて、経過時間に対する電圧およびＡＳＲ劣化率についての結果を表２に示す。

【０１５７】

【表２】

セルタイプ	電圧劣化率/ %kh (1.5-2.2kh)	ASR 劣化率/ mΩ cm²/kh (1.5-2.2kh)
標準セル	-0.31	16.0
800℃で焼成のプレスされていない PSmO10	-0.35	18.5
800℃で焼成のプレスされた PSmO10	-0.38	20.2
820℃で焼成のプレスされていない PSmO10	-0.19	9.8

表２.

【０１５８】

結果から、テストされたＰＳｍＯ１０空気極活性層（ＣＡＬ）がすべて、１．５ｋｈで２２００時間後に低いまたは非常に低い劣化を示すことが示される。スタックは、重大な性能変化なしで数回のディープ熱サイクルを受けた。実施例による空気極が優れており、優れた活性、粘着力を示し、汚染の影響をほとんど受けないことが結論である。

【０１５９】

実施例５のＳＯＣの断面を図１６に示し、詳細は図１７に示す。図１６および図１７において、ＳＯＣの層は、バルク空気極層（ＣＢＬ）２００、ＲｅＳＣ／ＣＧＯの界面空気極層２１０、ＰＳｍＯ１０の空気極活性層（ＣＡＬ）２２０、ジルコニア電子ブロッキング層２３０、ドープされたセリアバリア層２３５、ドープされたセリアの電解質層２４０および燃料極２５０である。燃料極は、金属基板（示さず）の上に支持される。

【０１６０】

実施例６．電解質のスカンディア－イットリア安定化ジルコニア含有層と直接接触したＰｒＬｎＯ電極材料。

この実施例は、電解質系でジルコニア電子ブロッキング層と直接接触したＰｒＬｎＯＣＡＬの性能を調査する。

【０１６１】

空気極は、第１の電極材料（例えばＰＳｍＯ１０）の薄層（約３ミクロン）、希土類ストロンチウムコバルタイト／ＣＧＯ（例えばＲｅＳＣ／ＣＧＯ１０　６０：４０）の薄層（約３ミクロン）、および最後のさらに厚みがある（約４０ミクロン）のバルク層（ＬＣＮ６０）の３層として電解質の上にスクリーン印刷されることにより生産された。

【０１６２】

説明された空気極は、標準の金属支持型ＳＯＦＣに与えられ、スタックに組み込まれた。各セルについてアノードは、セリア－ニッケルサーメットであり、電解質は、スカンディア－イットリア安定化ジルコニア電子ブロッキング層を有するＣＧＯを含んでいた。

【０１６３】

２種類のセルが生産された：セル１は、ジルコニア電子ブロッキング層の上に直接堆積

した、ドープされたセリア保護層を有していた。セル２は、ドープされたセリア保護層を有しておらず、そのため、ＰＳｍＯ１０のＣＡＬは、ジルコニア電子ブロッキング層と直接接触していた。

【０１６４】

セルは、空気側で気流、燃料側でN_2中４４％H_2の燃料を用いる開回路で、５７０℃の温度でテストされた。

【０１６５】

セルを標準セルと比較した。

【０１６６】

図１４は、５７０℃で標準セルと比較したセルの開回路電圧（ＯＣＶ）の箱ひげ図を示す。

【０１６７】

変形はすべて、標準セルよりもさらに高いＯＣＶを示し、セルの２つの変形も、わずかな変動を示した。

【０１６８】

図１５は、標準セルと比較した温度の関数としてセルの平均ＯＣＶを示す。テストされたセルであるセル１およびセル２はそれぞれ良好な結果を示す。ドープされたセリア層を有するセル（ＳＴＤおよびセル１）は、温度に伴うＯＣＶ減衰が加速する傾向を示すが、セル２の結果は、適度に線形である。

【０１６９】

セル１およびセル２の電気化学的性能も評価し、標準セルに匹敵することが認められ、セル２におけるドープされたセリア緩衝層の省略が性能に悪影響を及ぼさなかったことを示した。

【０１７０】

テストされたセルについての優れた結果は、保護層を除去することによるセルデザインの単純化が可能であることを示す。したがって、希土類ドーププラセオジミア空気極電極触媒、例えばＰＳｍＯ１０は、セルのジルコニア電子ブロッキング層の上に直接堆積されたＣＡＬと少なくとも等価のセル性能を与える可能性があり、ドープされたセリアのバリア層の必要性を回避する。ジルコニアとプラセオジミアとの間の少量の相互拡散が、境界面の両側にイオン伝導性の相をもたらす可能性が高いので、非導電性界面層が、これらの材料間に形成すされる可能性が低い。これは、セルの製造コストを大幅に削減する可能性がある。

【０１７１】

実施例６のＳＯＣの断面詳細を図１８に示し、その中で、ＳＯＣの層は、バルク空気極層３００、ＲｅＳＣ／ＣＧＯの界面空気極層３１０、ＰＳｍＯ１０の空気極活性層３２０、ジルコニア電子ブロッキング層３３０およびドープされたセリアの電解質層３４０である。燃料極層および基板は示していない。

【０１７２】

電解質のドープされたジルコニア含有層およびＰｒＬｎＯ電極材料の同時焼結を評価するために、他のテストを実行した。同時焼結は、生産を単純化し、焼結ステップの数が少なくなる。ＳｃＹＳＺ層およびＰｒＬｎＯ層は、基板の上に緑色層として順次堆積され、８００℃～８５０℃で同時焼結された（層は、場合によってはプレスされてもよい）。セルのＯＣＶ結果は、許容範囲であった。

【０１７３】

実施例７．電解質のイッテルビア安定化ジルコニア含有層と直接接触したＰｒＬｎＯ電極材料。

この実施例は、電解質系でジルコニア電子ブロッキング層と直接接触したＰｒＬｎＯＣＡＬの性能を調査する。

【０１７４】

空気極は、第１の電極材料（例えばＰＳｍＯ１０）の薄層（約３ミクロン）、希土類ス

トロンチウムコバルタイト／ＣＧＯ（例えばＲｅＳＣ／ＣＧＯ１０　６０：４０）の薄層（約３ミクロン）、および最後のさらに厚みがある（約４０ミクロン）のバルク層（ＬＣＮ６０）の３層として電解質の上にスクリーン印刷されることにより生産された。

【０１７５】

説明された空気極は、標準の金属支持型ＳＯＦＣに与えられ、スタックに組み込まれた。各セルについてアノードは、セリア－ニッケルサーメットであり、電解質は、イッテルビア安定化ジルコニア（ＹｂＳＺ）電子ブロッキング層を有するＣＧＯを含んでいた。

【０１７６】

図１９は、５７０℃で標準セルと比較したセル（セル３として記載）の開回路電圧（ＯＣＶ）の箱ひげ図を示す。実施例６と同様に、この実施例にしたがって製造されたセルのＯＣＶが、標準セルよりも有意に高いことを確認することができる。

【０１７７】

セル３の電気化学的性能も評価し、標準セルに匹敵するか、またはいくらかの条件下ではそれより良好であることが認められ、ドープされたセリア緩衝層の省略が性能に悪影響を及ぼさなかったことが示された。

【０１７８】

実施例８．ＰＬｎＯ活性空気極および複合バルク空気極の２層空気極

第１の層と第２の層との間に緩衝層がない、ＰＳｍＯ１０の第１の層と２５ｗｔ％のＰＳＣ／７５ｗｔ％のＬＣＮ６０の複合体の第２の層との２層空気極を、上記の実施例５に記載の通りの他の標準構成のセルの上に印刷した。その後、印刷された層を焼結して、完成したセルを形成した。

【０１７９】

この場合の２層の粘着力が、図１で説明された単一成分のバルクカソード層と比較して改善され、十分な界面結合を達成するために静水圧プレスする必要がなかったことが分かった。

【０１８０】

実施例９．ＰＳｍＯ１０／ＣＧＯ１０の複合カソード活性層。

それぞれ、ＰＳｍＯ１０／ＣＧＯ１０（重量で６０％：４０％）の第１の電極複合材料の薄層、希土類ストロンチウムコバルタイト／ＣＧＯ（例えばＲｅＳＣ／ＣＧＯ１０　６０：４０（式中、「Ｒｅ」は希土類を指す））の薄層、および最後のさらに厚みがあるバルクカソード層（ＬＣＮ６０）の３層としてスクリーン印刷されることにより生産された空気極を有する二種類のセルを調査した。

【０１８１】

各セルについてアノードは、セリア－ニッケルサーメットであり、電解質は、ドープされたジルコニア電子ブロッキング層およびジルコニアブロッキング層の上に界面のドープされたセリア層を有するＣＧＯを含んでいた。第１の電極複合材料の薄層は、セリア層の上に印刷された。

【０１８２】

図２０は、１３３ｍＡｃｍ$^{-2}$および７５％の燃料使用率で稼働する１７層スタック内のセルからのテストデータのグラフを示す。グラフは、ＰＳＣ／ＣＧＯ複合カソード活性層を有する標準セルに正規化された温度の関数としての分極抵抗を示す（標準セル＝１．０）。結果は、ＰＳｍＯ１０／ＣＧＯ１０複合体について改善された電極性能（より低い分極抵抗）を示す。

【０１８３】

図２１（ａ）および図２１（ｂ）は、セリア界面層と同時焼成されたカソードを有するＰＳｍＯ１０－ＣＧＯ（６０：４０）複合カソード活性層（ＣＡＬ）およびスタックの他の層の２倍の断面ＳＥＭ像を示す。

【０１８４】

図２１（ａ）および図２１（ｂ）において、ＳＯＣの層は、バルク空気極層（ＣＢＬ）４００、ＲｅＳＣ／ＣＧＯの界面空気極層４１０、ＰＳｍＯ１０／ＣＧＯ１０（６０：４

０ｗｔ％）の空気極活性層（ＣＡＬ）４２０、ジルコニア電子ブロッキング層４３０、ドープされたセリアのバリア層４３５、ドープされたセリアの電解質層４４０および燃料極４５０である。燃料極４５０は、金属基板（示さず）の上に支持されている。

【０１８５】

図２２は、セリア界面層とは別個に焼結されたカソードを有するＰＳｍＯ１０－ＣＧＯ（６０：４０）複合カソード活性層（ＣＡＬ）およびスタックの他の層の断面ＳＥＭ像を示す。

【０１８６】

図２２において、ＳＯＣの層は、バルク空気極層（ＣＢＬ）５００、ＲｅＳＣ／ＣＧＯの界面空気極層５１０、ＰＳｍＯ１０／ＣＧＯ１０（６０：４０ｗｔ％）の空気極活性層（ＣＡＬ）５２０、ジルコニア電子ブロッキング層５３０、ドープされたセリアのバリア層５３５、ドープされたセリアの電解質層５４０および燃料極５５０である。燃料極５５０は、金属基板（示さず）の上に支持されている。

【０１８７】

図２１および図２２において、材料の密度および形態が非常に類似しているため、ＣＡＬ内の２つの相は、ＳＥＭイメージングではほとんどコントラストがない。

【符号の説明】

【０１８８】

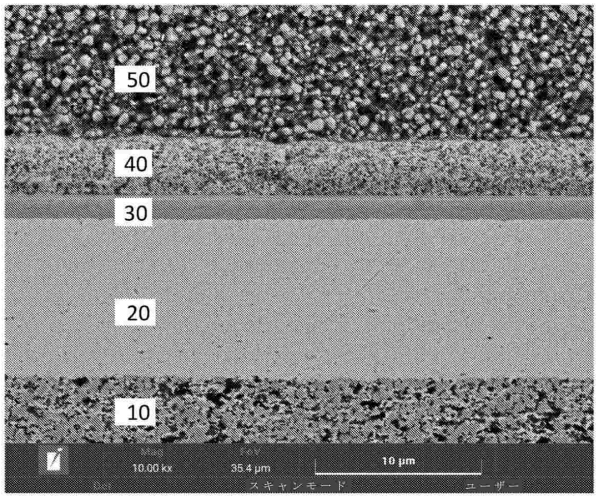
１０－アノード（燃料極）
２０－ドープされたセリアの電解質層
３０－ジルコニアの電子ブロッキング層
４０－空気極活性層（カソード活性層、ＣＡＬ）
５０－バルクカソード層
２００－バルク空気極層（ＣＢＬ）
２１０－ＲｅＳＣ／ＣＧＯの界面空気極層
２２０－ＰＳｍＯ１０の空気極活性層（ＣＡＬ）
２３０－ジルコニアと空気極活性層との間に薄いドープされたセリアのバリア層を有するジルコニア電子ブロッキング層
２３５－薄いドープされたセリアの界面層
２４０－ドープされたセリアの電解質層
２５０－燃料極
３００－バルク空気極層
３１０－ＲｅＳＣ／ＣＧＯの界面空気極層
３２０－ＰＳｍＯ１０の空気極活性層
３３０－ジルコニア電子ブロッキング層
３４０－ドープされたセリアの電解質層
４００－バルク空気極層
４１０－ＲｅＳＣ／ＣＧＯの界面空気極層
４２０－ＰＳｍＯ１０／ＣＧＯの空気極活性複合層
４３０－ジルコニア電子ブロッキング層
４３５－薄いドープされたセリアのバリア／界面層
４４０－ドープされたセリアの電解質層
４５０－燃料極
５００－バルク空気極層
５１０－ＲｅＳＣ／ＣＧＯの界面空気極層
５２０－ＰＳｍＯ１０／ＣＧＯの空気極活性複合層
５３０－ジルコニア電子ブロッキング層
５３５－薄いドープされたセリアのバリア／界面層
５４０－ドープされたセリアの電解質層
５５０－燃料極

【０１８９】

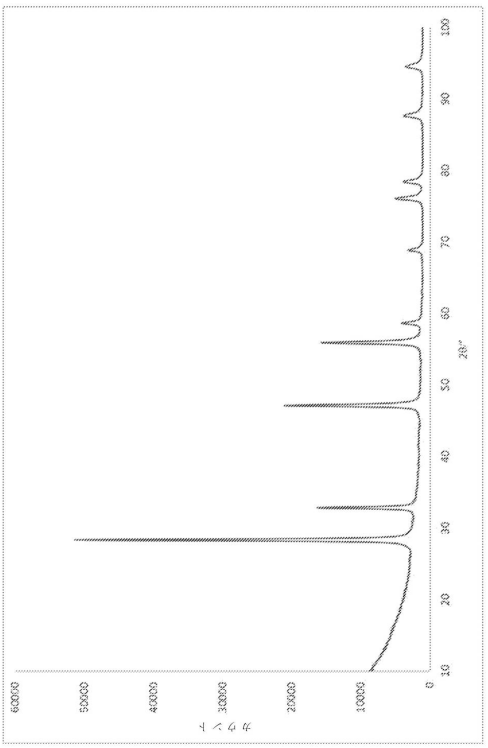
上記明細書で言及されたすべての刊行物は、本明細書に参照により組み込まれる。本発明の例証的実施形態は、添付の図面を参照して本明細書で詳細に説明されているが、本発明が正確な実施形態に限定されず、種々の変更および改変が、添付の特許請求の範囲およびそれらと同等のものにより定義される本発明の範囲から逸脱することなく、当業者によりその中で実行することができることが理解される。

【図面】

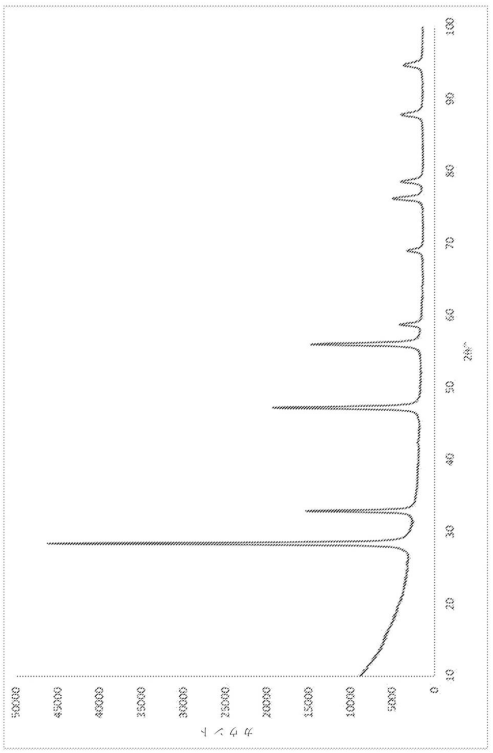
【図１】



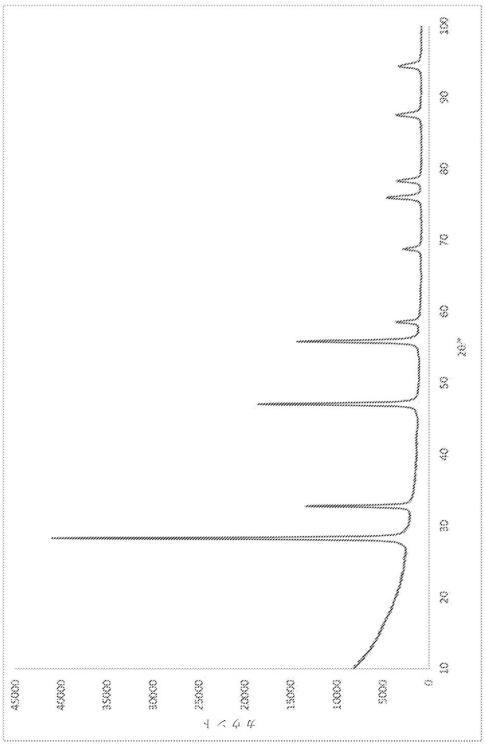
【図２】



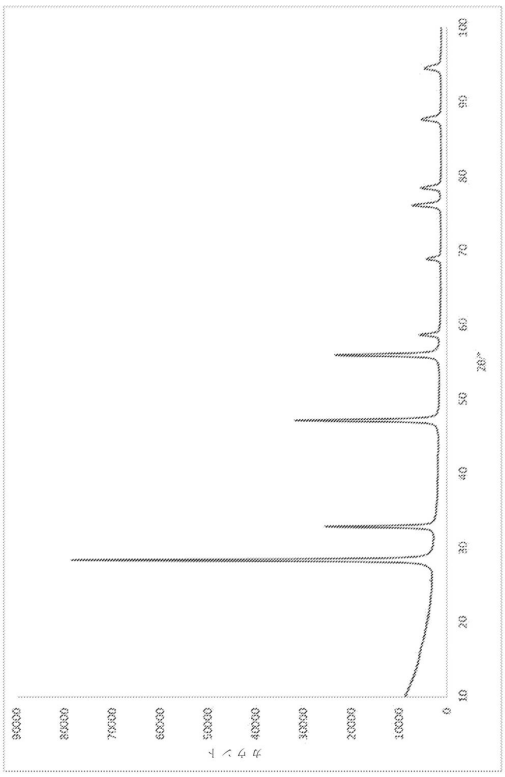
【図３】


500000
450000
400000
350000
300000
250000
200000
150000
100000
50000
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
2θ°
カウント

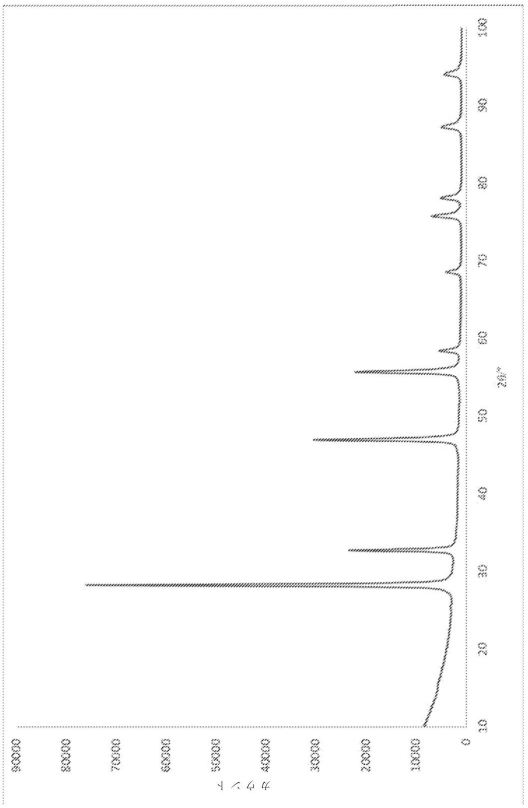
【図４】


450000
400000
350000
300000
250000
200000
150000
100000
50000
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
2θ°
カウント

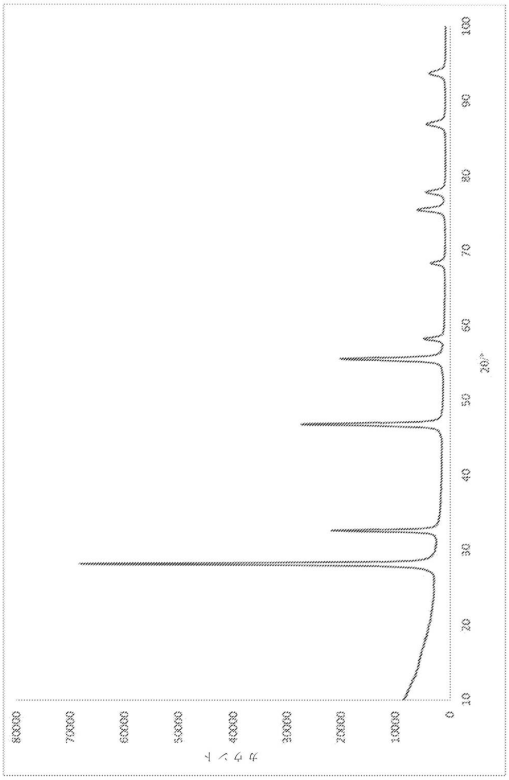
【図５】


900000
800000
700000
600000
500000
400000
300000
200000
100000
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
2θ°
カウント

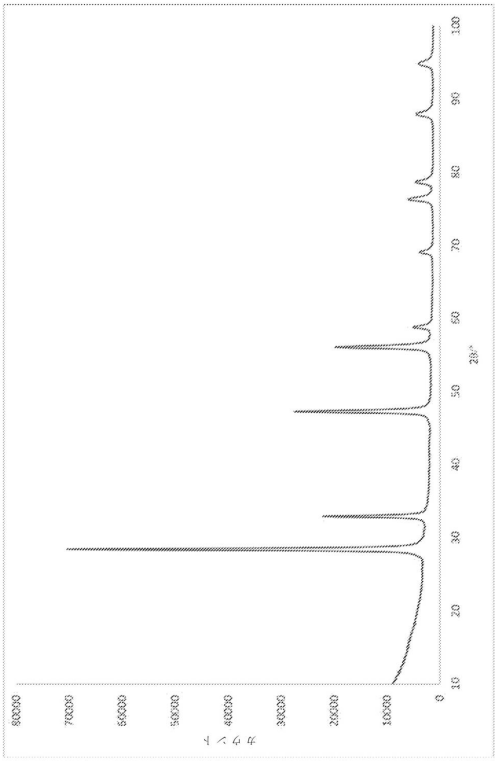
【図６】


900000
800000
700000
600000
500000
400000
300000
200000
100000
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
2θ°
カウント

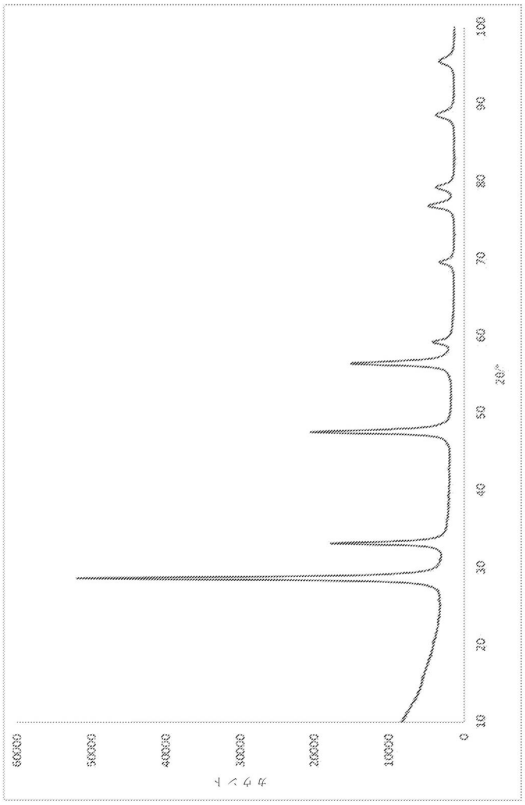
【図７】


80000
70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
2θ/°
カウント

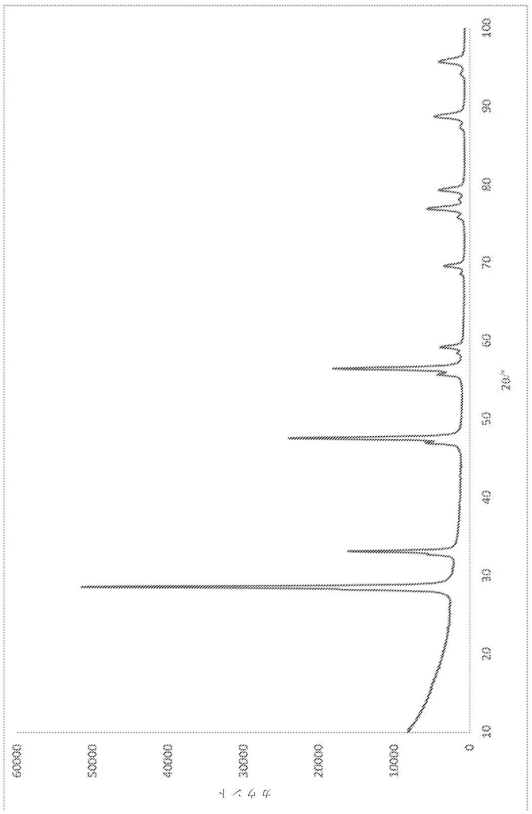
【図８】


80000
70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
2θ/°
カウント

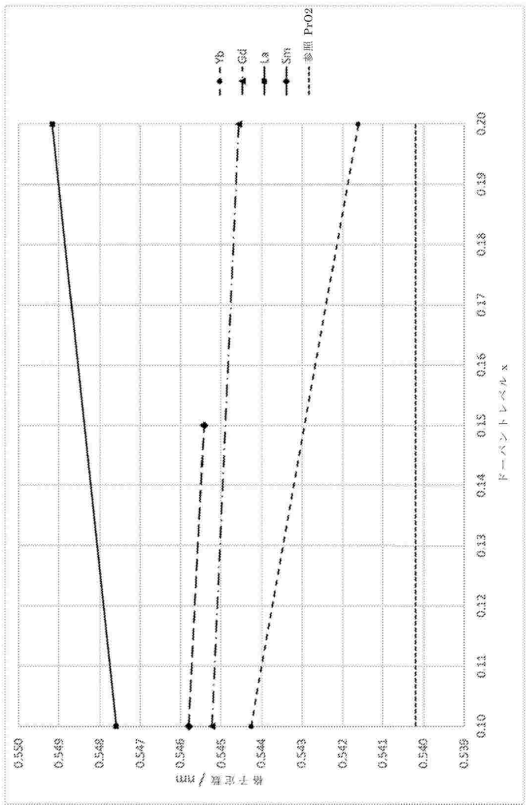
【図９】


60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
2θ/°
カウント

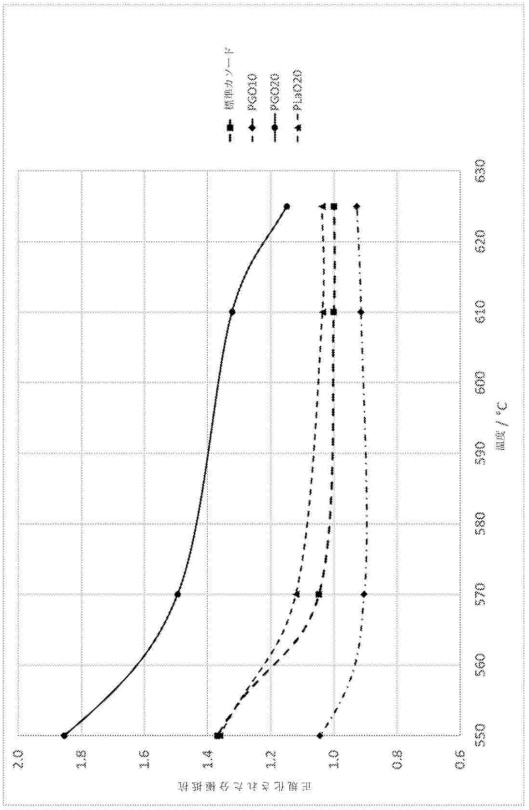
【図１０】


60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
2θ/°
カウント

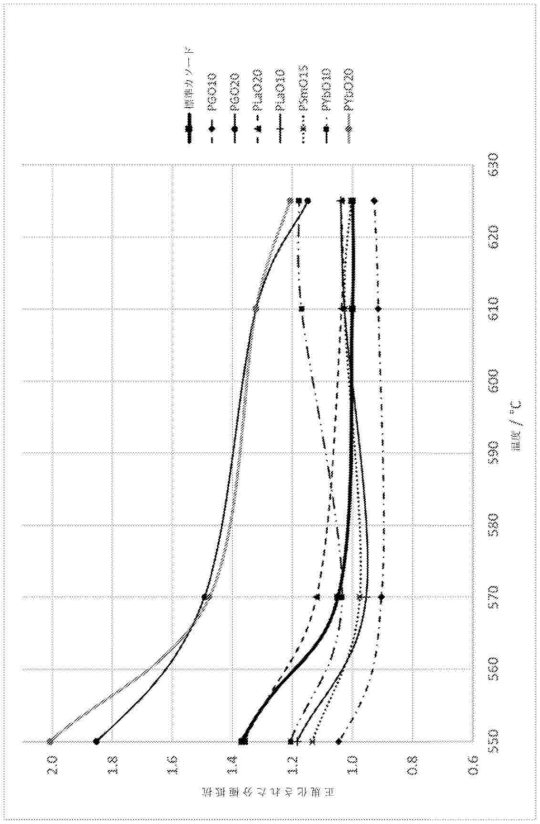
【図１１】



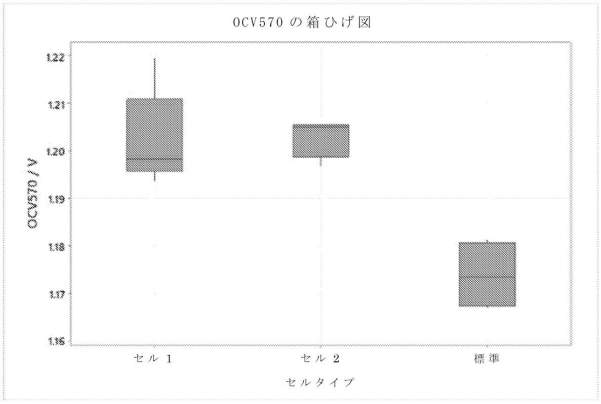
【図１２】



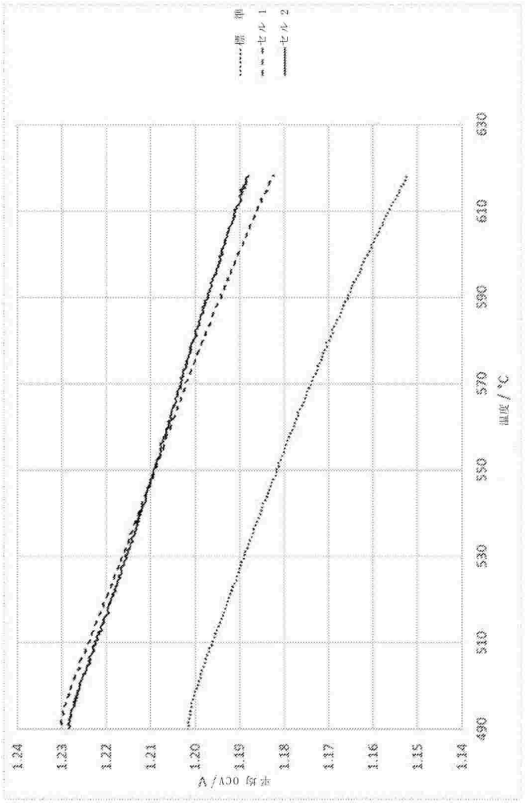
【図１３】



【図１４】



【図１５】



【図１６】

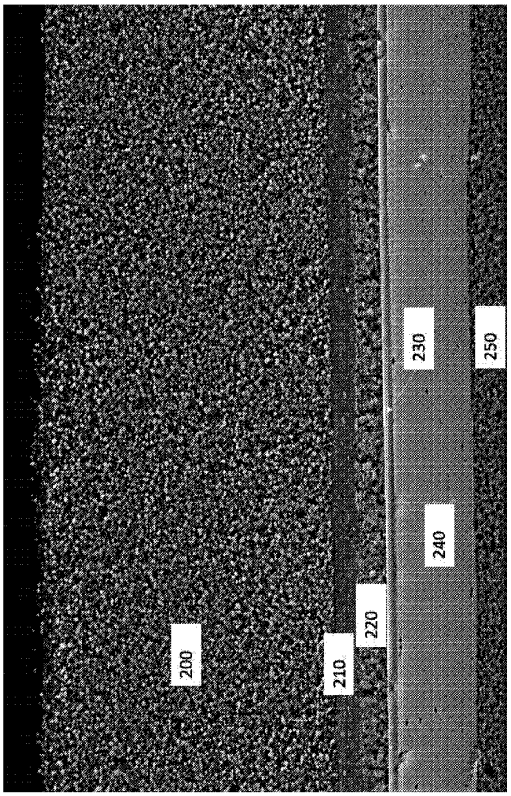


FIG. 16

【図１７】

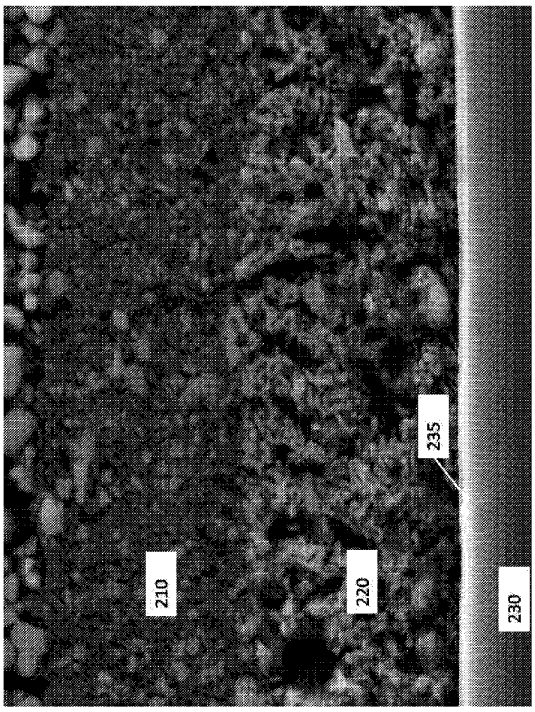


FIG. 17

【図１８】

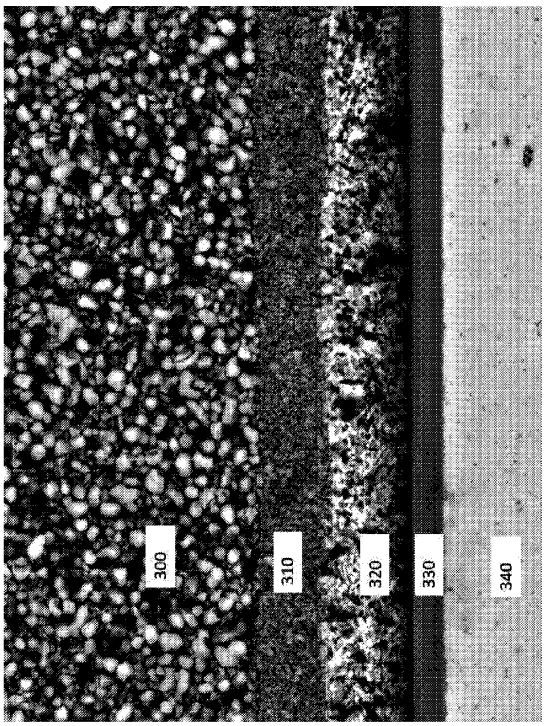
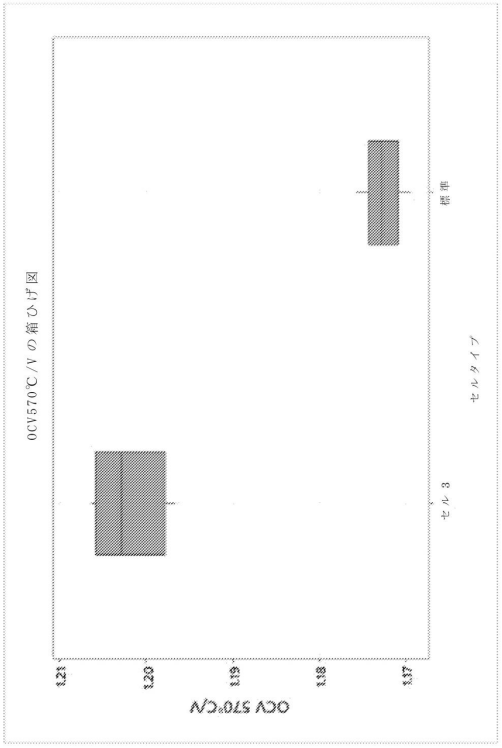
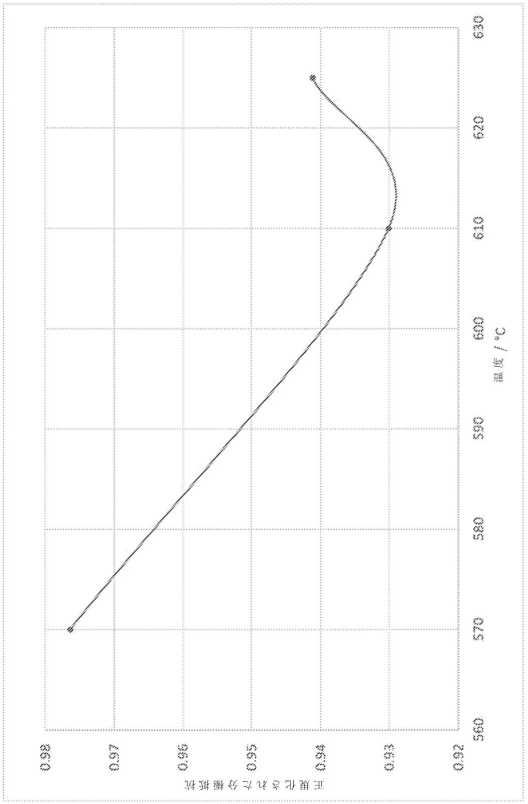


FIG. 18

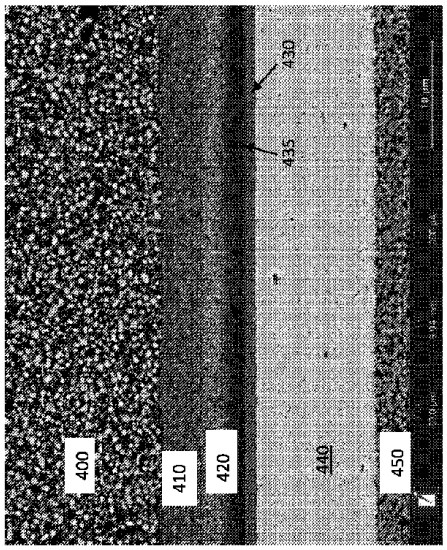
【図１９】



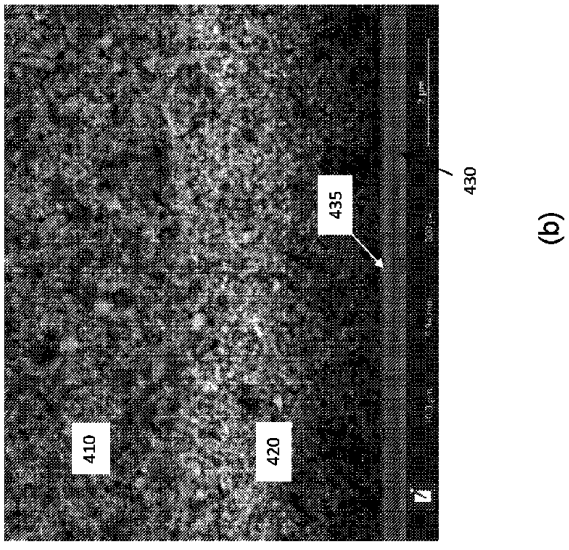
【図２０】



【図２１（ａ）】



【図２１（ｂ）】



【図２２】

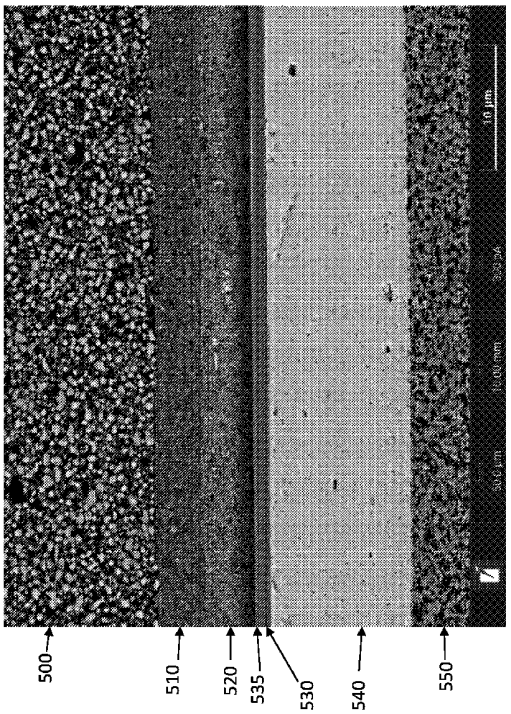


FIG. 22

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2022/052479

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01M4/86 C01F17/241 H01M4/90 H01M8/1004 H01M8/1213
H01M8/1253 H01M8/126 H01M4/88 H01M8/1226
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)
H01M C01G C01F

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 practicable, 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	BISWAS R. G. ET AL: "Preparation, structure and electrical conductivity of Pr 1-x La x O 2-[delta] (x = 0.05, 0.1, 0.2)", JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS, vol. 16, no. 13, 1 July 1997 (1997-07-01), pages 1089-1091, XP093008163, Retrieved from the Internet: URL:https://link.springer.com/article/10.1023/A:1018551313875> cited in the application table 2 p. 1091 left column, last paragraph p. 1089 right column, second paragraph ----- -/--	1-7, 9-13,19, 29

[x] Further documents are listed in the continuation of Box C. [x] 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 application or patent 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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 December 2022	22/12/2022

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Gregori, Giuliano

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2022/052479

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WANG YUDONG ET AL: "Defect chemistry analysis of the nonstoichiometry and conductivity in Pr 1-x Nd x O 2-d", 232ND ECS MEETING OCTOBER 1, 2017 - OCTOBER 5, 2017, 1 October 2017 (2017-10-01), XP093008120, Retrieved from the Internet: URL:https://iopscience.iop.org/article/10.1149/MA2017-02/39/1730> abstract -----	1-3,19, 20,23, 24,26
A	US 2017/149067 A1 (LIU ZHIEN [US] ET AL) 25 May 2017 (2017-05-25) paragraph [0047] -----	1-30

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/GB2022/052479

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2017149067 A1	25-05-2017	CN 108352551 A	31-07-2018
		CN 109415232 A	01-03-2019
		DE 112016004530 T5	23-08-2018
		GB 2557848 A	27-06-2018
		JP 2018532237 A	01-11-2018
		JP 2019517728 A	24-06-2019
		KR 20180069062 A	22-06-2018
		KR 20190017816 A	20-02-2019
		US 2017125820 A1	04-05-2017
		US 2017125822 A1	04-05-2017
		US 2017149067 A1	25-05-2017
		WO 2017075429 A1	04-05-2017
		WO 2017214141 A1	14-12-2017
		WO 2017214152 A1	14-12-2017

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,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,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(74)代理人　100191086
弁理士　高橋 香元
(72)発明者　リア，ロバート
イギリス国，ホーシャム ウェスト サセックス アールエイチ１３ ５ピーエックス，ファウンドリー レーン，バイキング ハウス，セレス インテレクチュアル プロパティ カンパニー リミテッド内
(72)発明者　ラーマン，マフジュル
イギリス国，ホーシャム ウェスト サセックス アールエイチ１３ ５ピーエックス，ファウンドリー レーン，バイキング ハウス，セレス インテレクチュアル プロパティ カンパニー リミテッド内

Ｆターム（参考）　5H018　AA06 AS02 AS03 BB01 BB08 BB11 BB12 EE12 EE13 HH03 HH05
5H126　AA06 BB06 GG12 GG13 HH01 HH04 HH06 HH08 JJ03 JJ05