

(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2014-510014
(P2014-510014A)

(43) 公表日 平成26年4月24日(2014.4.24)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C04B 35/64 (2006.01)	C04B 35/64	G 4 G 03 1
H01M 8/02 (2006.01)	H01M 8/02	K 5 H 02 6
H01M 8/12 (2006.01)	H01M 8/12	E
C04B 35/48 (2006.01)	H01M 8/12	
C04B 35/50 (2006.01)	H01M 8/02	Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-500273 (P2014-500273)	(71) 出願人	509332501 テクニカル・ユニヴァーシティ・オブ・デンマーク王国、2800 コグエス・リングビィ、アンケル・エンゲルンドスヴィイ、1、ビルディング・101エイ
(86) (22) 出願日	平成24年3月9日 (2012.3.9)	(74) 代理人	100069556 弁理士 江崎 光史
(85) 翻訳文提出日	平成25年11月19日 (2013.11.19)	(74) 代理人	100111486 弁理士 鍛治澤 實
(86) 國際出願番号	PCT/EP2012/001065	(74) 代理人	100139527 弁理士 上西 克礼
(87) 國際公開番号	W02012/126579	(74) 代理人	100164781 弁理士 虎山 一郎
(87) 國際公開日	平成24年9月27日 (2012.9.27)		
(31) 優先権主張番号	11002478.3		
(32) 優先日	平成23年3月24日 (2011.3.24)		
(33) 優先権主張国	歐州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】低 p O₂ 霧囲気中で得られるセラミックデバイスのための焼結添加剤

(57) 【要約】

本発明は、

- ベース材料及び遷移金属を含む組成物を提供する工程であって、該ベース材料は第1の層のためであり、ジルコン酸塩、cerate、チタン酸塩、ランタン酸塩、アルミニン酸塩、ドープジルコニア及び/又はドープセリア（ここで、ドーパントは、Ca、Ga、Sc、Y及びランタニド元素からなる群から選択される）からなる群から選択される、該工程、

- 前記組成物の第1の層を形成する工程であって、第1の層は電解質層である、該工程、

- 少なくとも1つの電極層又は電極前駆体層を、前記第1の層の片面又は両面上に形成する工程、及び

- 多層構造体を低 p O₂ 霧囲気中で焼結する工程、

を含む、低 p O₂ 霧囲気中でセラミックデバイスを製造する方法であって、

- 前記遷移金属の量が、前記第1の層の組成に基づいて、0.01~4モル%であること、

- 前記酸素分圧 p O₂ が 10^{-14} Pa 以下であること、かつ、

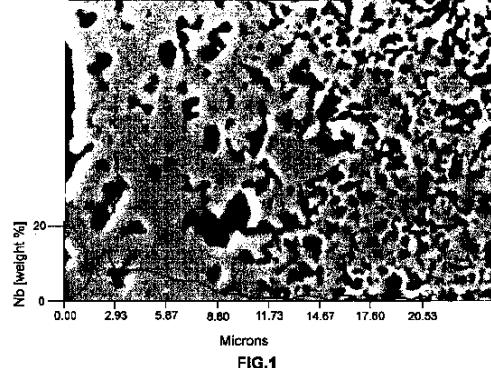


FIG.1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

- ベース材料及び遷移金属を含む組成物を提供する工程であって、該ベース材料は第1の層のためであり、ジルコン酸塩、cerate、チタン酸塩、ランタン酸塩、アルミニン酸塩、ドープジルコニア及び／又はドープセリ亞（ここで、ドーパントは、Ca、Ga、Sc、Y及びランタニド元素からなる群から選択される）からなる群から選択される、該工程、

- 前記組成物の第1の層を形成する工程であって、第1の層は電解質層である、該工程、
- 少なくとも1つの電極層又は電極前駆体層を、前記第1の層の片面又は両面上に形成する工程、及び

- 多層構造体を低pO₂雰囲気中で焼結する工程、

を含む、低pO₂雰囲気中でセラミックデバイスを製造する方法であって、

- 前記遷移金属の量が、前記第1の層の組成に基づいて、0.01～4モル%であること、

- 前記酸素分圧pO₂が10⁻¹⁴Pa以下であること、かつ、

- 前記焼結の温度が、700～1,600であること、

を特徴とする、上記の方法。

【請求項 2】

前記第1の層のためのベース材料が、ドープジルコニア及び／又はドープセリ亞（ここで、ドーパントはCa、Ga、Sc、Y及びランタニド元素の群から選択される）からなる群から選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記遷移金属が、Co、Cr、Fe、Mn、Nb、Ta、V及びZnの元素のうちの1つからなる群から選択される、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

前記遷移金属が、Cr、Nb、Ta及びVの元素のうちの1つからなる群から選択される、請求項3に記載の方法。

【請求項 5】

前記遷移金属が、酸化物、イオン又は金属元素の形態で前記組成物中に存在する、請求項1～4のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 6】

前記焼結工程が、800～1,500の温度で行われる、請求項1～5のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 7】

前記還元雰囲気中のpO₂が、10⁻¹⁶Pa以下である、請求項1～6のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 8】

前記低pO₂雰囲気が、不活性ガス及び2～10体積%の水素、H₂、H₂/CO/CO₂混合物を含むか、又は真空である、請求項1～7のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 9】

前記遷移金属の量が、前記第1の層の組成に基づいて、0.01～1モル%である、請求項1～8のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 10】

前記遷移金属が、タンタル又はニオブである、請求項1～9のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 11】

前記遷移金属がニオブである、請求項1～10のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 12】

前記第1の層のためのベース材料が、ドープジルコニアであり、その際、ドーパントが、Ca、Ga、Sc、Y及びランタニド元素からなる群から選択される、請求項1～11の

10

20

30

40

50

いずれか一つに記載の方法。

【請求項 1 3】

前記第 1 の層の少なくともいずれか一方の面上に、第 3 の層を形成する工程をさらに含む、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 1 4】

前記第 1 の層及び前記少なくとも 1 つの電極層又は電極前駆体層が、支持体上に形成される、請求項 1 ~ 1 3 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 1 5】

前記支持体が金属支持体である、請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記セラミックデバイスが、セラミック電気化学デバイスである、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか一つに記載の方法。

10

【請求項 1 7】

前記セラミックデバイスが、固体酸化物型燃料電池又は固体酸化物型電解質セルである、請求項 1 ~ 1 6 のいずれか一つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、特定の焼結剤を用いて、低 $p\text{O}_2$ 霧囲気中でセラミックデバイスを製造する方法に関する。得られたセラミックデバイスは、電気化学デバイス、例えば、固体酸化物型燃料電池 (S O F C) 及び固体酸化物型電解質セル (S O E C) を含む固体酸化物型セル (S O C) 用途、セラミック膜用途及び煙道ガス浄化デバイスとして適している。

20

【背景技術】

【0 0 0 2】

セラミックデバイスは、化学的な結合エネルギーを、電気エネルギー（電流）へ直接変換する、電気化学デバイスを含む。セラミック電気化学デバイスのより具体的な例は、固体酸化物型セルであり、所望の用途に応じて、固体酸化物型燃料電池又は固体酸化物型電解質セルとすることができます。それらの基本的な構造が共通することから、S O F C 用途並びに S O E C 用途で同じセルを使用できる。S O F C では、燃料がセル中へ供給されて電力へ変換される一方で、S O E C では、燃料を生成するのに電力が適用されるため、これらのセルは、しばしば、‘可逆的’ S O C と呼ばれる。

30

【0 0 0 3】

固体酸化物型セルは、平坦なセル及び管状のセルを含む、様々な設計を有することができる。典型的な構成は、2 つの電極層に挟まれた電解質層を含む。通常、約 500 ~ 約 1,100 の温度でのセルの運転の間、一方の電極が酸素又は空気と接触し、他方の電極が燃料ガスと接触する。

【0 0 0 4】

使用される燃料及び酸化剤に依存して、単セルの電圧は約 1 ボルトである。したがって、S O C からより高い電圧及び電力を得るために、多くのセルを互いに積層する必要がある。S O C 平板スタックの最も一般的な製造方法は、単セルの製造を含む。セルは、インターフェクタ、電流コレクタ、接触層及びシールと共に、順次積層される。組み立てられた後、スタックは、垂直負荷下での熱処理によって、集約 / 密封して確実に密封すると同時に、構成部材間の電気的接觸が確保される。

40

【0 0 0 5】

その他のセラミック電気化学デバイスには、分離膜及び煙道ガス浄化デバイスが含まれ、これらもまた、2 つの電極層の間に挟まれた中心層を有する多層構造である。S O C 構造と同様に、これらの層もまた、典型的には、セラミック、金属及び高分子化合物を含む様々な無機材料や有機材料から製造される。例えば、セラミック分離膜構造物は、2 つの電極の間に配置された酸素イオン伝導層、又はイオン及び電子混合伝導層にすることができる、これは、高温、例えば、約 500 以上の温度で酸素イオンを選択的に透過させる。

50

このプロセスは、電流を電極に適用するか、又は中間の、膜層のイオン及び電子の内部混合伝導のいずれかによって促進させることができる。したがって、上記の触媒材料を含む2つの層、すなわち電極層に挟まれたセラミック材料の少なくとも1つの層を含む膜は、酸素含有ガス混合物から酸素を分離するのに適している。

【0006】

従来技術において提案されている上述の構造物のための最も一般的な製造法は、支持体を提供し、その上に触媒材料を含む層、すなわち、電極層又は電極層の前駆体層を形成し、その後、電解質層又は膜層を適用することを含む。そのように形成された多層構造物は乾燥され、そしてその後、1,600までの焼結温度で焼結される。最後に、触媒材料、又はその前駆体層、すなわち、第2の電極層を含む第2の層が焼結された構造物上に形成されて、完成したセル又は膜構造物が得られる。第2の電極層もまた形成され、そして、第1の3つの層と共に焼結することができる。あるいはまた、層のうちの1つを、約300μm以上の厚さを有する支持層として使用することができ、それにより、別の支持層を省くことができる。

10

【0007】

デバイスの焼結温度は、個々の層の特性を微調整するために重要であり、そしてセラミック電気化学デバイスの大量生産を可能するべく、安価な材料及びより安価な製造費用を使用できるよう、より低い焼結温度が要求される。しかし、依然として高い焼結温度が必要なため、材料の選択は、分解又は望ましくない副反応、例えば、酸化や不動態化プロセスが生じることなく、これらの高温に耐え得るものに限定される。さらに、安価な材料として金属が提案されているため、セラミック電気化学デバイスの焼結工程は、金属の酸化を回避すべく、低pO₂雰囲気中で行わなければならない。しかし、今日まで、従来技術において提案されたプロセスに要求される焼結温度は依然として高すぎるため、特に、還元雰囲気又は低pO₂雰囲気中で採用可能な材料の選択肢の幅を十分に広げることができない。上述の温度はまた、デバイスの製造費用全体を増大させるため、今日までデバイスの大量生産はできなかった。

20

【0008】

米国特許第6,902,790号明細書（特許文献1）は、平坦な固体酸化物型燃料電池に適したセラミックシートを得る方法を開示しており、該方法は、好ましくはイットリア安定化ジルコニア（YSZ）の未焼結シートであって、そのシートに分散された強化酸化物を更に含む、未焼結シートを形成する工程、引き続く乾燥工程及び1,550までの温度での空気中における焼結工程を含む。強化酸化物として、好ましくは、Ti、Nb、Al、Ga、In、Ge及びSnが採用される。

30

【0009】

米国特許第5,807,642号明細書（特許文献2）は、SOFC STACKにおけるマニホールドとして使用されるセラミック体に関する。セラミック体は、チタン酸バリウム及びチタン酸ストロンチウムからなり、これらは、熱膨張係数（TEC）変更因子又は焼結／加工助剤として機能する添加剤を含む。上述の添加剤は、酸化物、ホウ化物、カーバイド、硝化物及びフッ化物であり得る。セラミック体は、未焼結シートとして形成され、空気中で約1,500の温度で焼結される。

40

【0010】

国際公開第2006/074932号パンフレット（特許文献3）は、以下を含む多層構造物の製造方法を開示しており、

- Fe-Cr合金粉末及びFe、Cr、Ni、Co、Zn、Cuの酸化物のうちのの少なくとも1つを含む組成物を提供する工程、
- 前記組成物の第1の層を形成する工程、
- 前記第1の層の一方に側方に、少なくとも1つの追加層を形成する工程、
- 前記層を酸素含有雰囲気中で熱処理する工程、及び
- 還元雰囲気中で焼結して最終合金を提供する工程、

その際、焼結工程後の該第1の層の最終合金中のFeの量が、最終合金の全重量に基づい

50

て、約 50 ~ 90 重量 % である。

【0011】

組成物は、V、Zr、Ce、Y、Ti、Nb、Sr、Hf、La、Mg、Al、Ca 及び Mn のうちの少なくとも 1 つの酸化物を含み得る。焼結温度は 1,500 まで、好ましくは 1,300 までである。

【0012】

欧州特許出願公開第 2030674A 号(特許文献 4)は、第 1 の触媒層、ナノサイズの微小構造を有する電子的かつイオン的伝導層、及び第 2 の触媒層をこの順で含む膜を開示しており、ここで、電気的かつイオン的伝導層は、電解質材料、粒成長阻害剤及び/又は粒界変更子から形成される。

10

【0013】

国際公開第 2007/086949 号パンフレット(特許文献 5)は、混合イオン性及び電子性膜、及び該膜の少なくとも一方の表面上の多孔質触媒層を含む複合膜であって、該触媒層は酸素イオン伝導体及び/又は電子伝導体からなる、上記の膜を開示している。

【0014】

Z. He 等の "Densification and grain growth during early-stage sintering of Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} in a reducing atmosphere", Acta Materialia 58 (2010), pages 3860 to 3866 (非特許文献 1) は、低減された酸素分圧下における焼結の間の Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} (CGO10) の緻密化かつ粒成長のプロセスについて、上記の材料の空気中での緻密化挙動と比較した検査に関する。

20

【0015】

仏国特許出願公開第 2948821A 号(特許文献 6)は、多孔質金属支持体、多孔質層、多孔質障壁層及び多孔質水素添加電極層を含む、電気化学セルに関する。

【0016】

Z. Tianshu 等の "Sintering and densification behaviour of Mn-doped CeO₂", Materials Science and Engineering B83, (2001) pages 235 to 241 (非特許文献 2) は、市販の CeO₂ 粉末の焼結及び緻密化挙動における、Mn ドープの効果に対する研究に関する。

30

【0017】

SOC、膜(membranes)及び煙道ガス浄化デバイスのような電気化学デバイスの商品化及び大量生産は、費用効率の高い、かつ高度に再生可能な製造方法の確立に強く依存している。特に、上記で言及した方法で例示されるような、今日までに要求されている高い焼結温度は、焼結工程のエネルギー消費、かつ、装置の高価な耐熱性材料及び安全要求に起因して、結果として費用を増大させる。さらに、得られた電気化学デバイスは、高い焼結温度に耐える材料を必要とし、そのため、それぞれの層成分のための(安価な)材料の選択が依然として厳しく制限され、特に、安価な材料として金属せざるを得ない場合には、結果として還元雰囲気又は低 pO₂ 雰囲気が要求される。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0018】

【特許文献 1】米国特許第 6,902,790 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 5,807,642 号明細書

【特許文献 3】国際公開第 2006/074932 号パンフレット

【特許文献 4】欧州特許出願公開第 2030674A 号

【特許文献 5】国際公開第 2007/086949 号パンフレット

【特許文献 6】仏国特許出願公開第 2948821A 号

【非特許文献】

50

【0019】

【非特許文献1】Z. He等の“Densification and grain growth during early-stage sintering of CeO₂Gd_{0.1}O_{1.95}-in a reducing atmosphere”, Acta Materialia 58 (2010), pages 3860 to 3866

【非特許文献2】Z. Tianshu等の“Sintering and densification behaviour of Mn-doped CeO₂”, Materials Science and Engineering B83, (2001) pages 235 to 241

10

【非特許文献3】Joachim Maier in “Ionic and mixed conductors for electrochemical devices”, Radiation Effects & Defects in Solids, 2003, Vol. 158, pp. 1-10

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

したがって上述に鑑み、本発明の目的は、セラミックデバイスを低pO₂雰囲気中で製造するための改善された方法を提供することであり、該方法において、焼結温度は低下され、それ結果、より費用効率の良い方法が得られ、と同時に、セラミックデバイスに適した材料の選択をより自由なものとすることができます。

20

【課題を解決するための手段】

【0021】

前述の目的は、

- ベース材料及び遷移金属を含む組成物を提供する工程であって、該ベース材料は第1の層のためであり、ジルコン酸塩、cerate、チタン酸塩、ランタン酸塩、アルミニン酸塩、ドープジルコニア及び/又はドープセリア(ここで、ドーパントは、Ca、Ga、Sc、Y及びランタニド元素からなる群から選択される)からなる群から選択される、該工程、

30

- 前記組成物の第1の層を形成する工程であって、第1の層は電解質層である、該工程、少なくとも1つの電極層又は電極前駆体層を、前記第1の層の片面又は両面上に形成する工程、及び

- 多層構造体を低pO₂雰囲気中で焼結する工程、
を含む、低pO₂雰囲気中でセラミックデバイスを製造する方法であって、
- 前記遷移金属の量が、前記第1の層の組成に基づいて、0.01~4モル%であること、
- 前記酸素分圧pO₂が10⁻¹⁴Pa又はそれ以下であること、かつ、
- 前記焼結の温度が、700~1,600であることを特徴とする、上記の方法によって達成される。

40

【0022】

好ましい実施形態は、従属請求項及び以下の詳細な説明に記載される。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】図1は、1,237での焼結後の、左から右へと勾配する、ニオブの量の勾配を有する、焼結されたジルコニア層の顕微鏡写真である。

【図2】図2は、ニオブ添加剤を用いない場合(左)と、該添加剤を用いた場合(右)の、1,237での焼結後の、焼結された構造物の顕微鏡写真である。

【図3】図3は、1,233での焼結後の、右から左へと勾配する、ニオブの量の勾配を有する試料である。

【図4】図4は、ニオブ勾配を有しておらず、かつ、図3に示した試料と同一条件を用い

50

て焼結した試料である。

【0024】

以下で、本発明をより詳細に説明する。

【0025】

本発明は、

- ベース材料及び遷移金属を含む組成物を提供する工程であって、該ベース材料は第1の層のためであり、ジルコン酸塩、cerate、チタン酸塩、ランタン酸塩、アルミニン酸塩、ドープジルコニア及び／又はドープセリヤ（ここで、ドーパントは、Ca、Ga、Sc、Y及びランタニド元素からなる群から選択される）からなる群から選択される、該工程、

- 前記組成物体の第1の層を形成する工程であって、第1の層は電解質層である、該工程、

- 少なくとも1つの電極層又は電極前駆体層を、前記第1の層の片面又は両面上に形成する工程、及び

- 多層構造体を低pO₂雰囲気中で焼結する工程、

を含む、低pO₂雰囲気中でセラミックデバイスを製造する方法であって、

- 前記遷移金属の量が、前記第1の層の組成に基づいて、0.01～4モル%であること、

- 前記酸素分圧pO₂が10⁻¹⁴Pa以下であること、かつ、

- 前記焼結の温度が、700～1,600であることを特徴とする、上記の方法を提供する。

【0026】

本発明の方法において、第1の層を形成するのに、ベース材料及び特定量の遷移金属を含む組成物が有利に使用され、これは次いで、低pO₂条件下で焼結される。この特定の組合せにより、焼結温度を、従来技術の方法と比較して低くすることが可能となり、その結果、方法の再生性及び信頼性を犠牲にすることなく、全体として費用効率の良い方法を得ることが可能となる。

【0027】

セラミックデバイスの第1の層は電解質層である。今日までの従来技術の製造方法とは異なり、本発明の方法では、電解質層は、特定量の遷移金属と組み合わせたベース材料から、かつ、低pO₂焼結雰囲気と組み合わせて形成される。電解質層に遷移金属を添加することに基づいてのみ、本発明の方法は、有利にデバイスの焼結温度を低減することを可能にする一方で、電解質層の密度を正確に制御することができる。

【0028】

より低い焼結温度しか必要とされないことから、焼結装置を運転するためのエネルギー費用、並びに、これまでの高い焼結温度に耐えられるよう、装置のための特別な材料を必要としないため、焼結体を得るための費用が低減される。したがって、焼結装置をより安価な材料から形成することができ、それにより、方法はより費用効率の良いものとなる。さらに、低pO₂焼結温度により、デバイス材料の変形が低減され、寿命が引き延ばされる。焼結工程の間の高温における、セルに用いた材料の望ましくない副反応もまた、低減されるか又は回避され、さらには、デバイスの性能全体かつ寿命が向上される。

【0029】

本発明の方法は、デバイスのそれぞれの層に適した、金属又は金属合金の使用を含む材料の選択を有利により自由にできる。採用する新たな材料の可能性に起因して、より安価な材料が使用でき、それにより、デバイス全体の価格を下げることができる。さらには、目的にかなった層を製造することができること、層が、改善した物理特性、例えば、同様の熱膨張係数を有すること、そして、より安定な層を形成できること、層がより酸化しにくいこと、及び層がより低い熱応力などを有することが可能となる。結果として、デバイスの寿命を拡張することができ、応力に対する機械的安定性や衝撃吸収性のような特性が改善される。

【0030】

さらに有利には、第1の層の密度の程度、あるいは残存する多孔率の程度を、デバイスの所望の用途に依存して、遷移金属の量に基づいて、微調整することができる。例えば、層を、SOCの電解質層又は分離膜として使用する場合、層は緻密かつ気密であることが要求される。しかし、前記第1の層が、煙道ガス浄化デバイスに使用される場合、該層は、ある程度の多孔率を必要とする。それゆえ、第1の層への遷移金属の添加により、多孔率の微調整が可能となると同時に、上述のように焼結温度を有利に低下させることができる。

【0031】

本発明の方法は、一般に、少なくとも1つの電極層又は電極前駆体層を第1の層上に形成する工程を含む。この追加の層は、第1の層の片面上にのみ形成することができるか、あるいはまた、第1の層の片面上に、2つの追加の層が形成される。当然ながら、セラミックデバイスの意図される用途に応じて、所望により、任意の層のうちの1つの最上面に、より多くの追加の層を形成することができる。

10

【0032】

例え場、SOCの場合、電極又は電極前駆体層として使用され得る任意の追加の層の多孔率は、電解質層である第1の層よりも高い。にもかかわらず、多孔率は、採用する焼結温度に依存する。1,450のような高い温度で焼結が行われる場合、通常、任意の追加の層要求される多孔率を得るためにポア形成材を添加しなければならない。というのも、そのような温度では、多くの用途には追加の層の多孔率が小さくなりすぎてしまうからである。しかし、本発明の方法によって焼結温度は有利に低下されるため、追加の層中に含まれるポア形成添加材の量は低減できるか、あるいは添加を省略さえでき、それにより、材料費用をさらに低減することができる。また、その他の不純物源を排除することもでき、それにより、製造欠陥品の数や低性能デバイスの数を低減することができる。

20

【0033】

最後に、セラミックデバイスの多層構造物を、高温で製造する際に生じる問題は、隣接する層の材料間における相互拡散及び反応である。一般に、特に焼結工程において温度が高いほど、隣接する層の間の相互拡散量は多くなる。しかし、本発明の方法によって焼結温度は有利に低下されるため、相互拡散量は低減されるか又は抑制され、それにより、望ましくない副反応は低減される。

30

【発明を実施するための形態】**【0034】****第1の層の形成**

第1の層を形成するための組成物は、ベース材料及び遷移金属を含む。

【0035】

ベース材料の材料は、ジルコン酸塩、セラート(cerate)、チタン酸塩、ランタン酸塩、アルミニン酸塩、ドープジルコニア及び/又はドープセリア(ここで、ドーパントは、Ca、Ga、Sc、Y及びランタニド元素からなる群から選択される)からなる群から選択される材料を含む。ベース材料として好ましい材料は、ジルコン酸塩、チタン酸塩、ランタン酸塩、アルミニン酸塩及び/又はドープジルコニア及び/又はドープセリア(ここで、ドーパントは、Ca、Ga、Sc、Y及びランタニド元素からなる群から選択される。)からなる群から選択される材料を含む。好ましいランタニド元素ドーパントは、Ce及びSm及びGdを含む。より好ましい実施形態において、材料は、ドープジルコニア及び/又はドープセリアからなる群から選択され、特に好ましくは、ドープジルコニアである(ここで、ドーパントは、Ca、Ga、Sc、Y及びランタニド元素からなる群から選択される。)。

40

【0036】

第1の層のための遷移金属は、Co、Cr、Fe、Li、Mn、Nb、Si、Ta、V及びZnの元素のうちの1つからなる群から好ましく選択され、より好ましくは、Co、Cr、Fe、Mn、Nb、Ta、V及びZnの元素のうちの1つからなる群から選択され

50

る。さらにより好ましい遷移金属は、Cr、Nb、Ta及びVの元素のうちの1つからなる群から選択され、Nb及びTaが特に好ましい。

【0037】

第1の層の組成物において、遷移金属は、酸化物の形態、金属イオン、又は合金、好ましくはFe-Cr合金又はFe-Cr-Al合金の少量金属成分(<2重量%)として存在させるのが好ましい。より好ましい金属は、例えば、塩の形態のNb及びTaの金属イオン、合金中、特に好ましくは15-30%Crベースステンレス鋼中の合金成分としてのNb及びTaである。

【0038】

組成物中、遷移金属は焼結助剤として作用することができるため、低pO₂雰囲気中での焼結条件を低下させることができるとなる。上記の遷移金属は、一般に、組成物の成分合計に基づいて、0.01~4モル%、より好ましくは0.01~2モル%、特に好ましくは0.01~1モル%、就中、0.1~0.5モル%の量で組成物中に含まれる。モル%は、混合物に添加されるそれぞれの化合物の形態、好ましくは、酸化物、イオン、又は金属(合金)で使用される際の遷移金属に関する。遷移金属の量が全体的に低いことに起因して、第1の層を形成するベース材料の骨格構造との干渉がなく、後のセラミックデバイスにおける骨格の特性が維持される。

【0039】

第1の層の組成物として最も好ましいのは、ベース材料としてドープジルコニアと、遷移金属として酸化物又はイオンの形態のニオブである。

【0040】

本発明の第1の工程において第1の層が形成される。組成物の成分は、好ましくは溶媒と混合されて懸濁物を形成する。懸濁物は、その後、好ましくは、テープ成形か又は押出法のような方法を用いた、第1の層の形成に使用できる。懸濁物はまた、界面活性剤及びバインダーのような添加剤をさらに含むこともできる。さらに、多孔質の第1の層を得るために、懸濁物は、炭素粒子/繊維又はコーン粉末のような、ポア形成材を含み得るのが好ましい。追加の焼結助剤もまた、所望により添加することができる。懸濁物は、上記の添加剤を、懸濁物の全重量に基づいて、約0.1~約80重量%の全量で含むことができる。

【0041】

図1は、9体積%の水素を含む低pO₂雰囲気中1,237で焼結した後のジルコニア層の断面を示す顕微鏡写真であり、ここで、該層は、勾配としてニオブをさらに含む。右側部分はニオブがなく、その結果、密度又は多孔率の低い構造となっており、他方、左側部分は焼結添加剤としてニオブを含んでおり、その結果、完全に緻密な層となっている。

【0042】

図2は、焼結されたジルコニア層の構造を示している。低pO₂雰囲気中の1,237での焼結後に、Nbが存在する(右)領域の増大された緻密化が観察され、これは、ジルコニア層における焼結助剤としてのニオブの効果を示している。同じ構造ではあるが、添加剤を含まない場合が左側に示されている。したがって、各密度を有するジルコニア層には、今日までの従来技術において知られていた方法と比較して、より低い焼結温度が必要とされる。用いた試料中、焼結されたジルコニア層中の遷移金属としてのNbの量は、3.5モル%である。上記の添加によって、Nbを添加しなかった同じ層と比較して、少なくとも100、焼結温度を低下させることができる。

【0043】

図3は、1,233で焼結した後の、右から左へとニオブの量の勾配を有する試料である。ニオブ源は右側に示されている。ニオブ源と直接接する層は、該源から該層中へと拡散するニオブに起因した、増大された緻密性を示した。

【0044】

比較として、図4は、図3の試料と同一ではあるが、ニオブ源を有さない試料を示して

10

20

30

40

50

いる。その他の条件は全て同じである。図3との比較から明らかなように、境界面における図3の緻密な層が存在しない。

【0045】

その他の好ましい実施形態においては、第1の層が支持体層上に形成される。支持体は、最終的なデバイスの追加的な機械的安定性をもたらすため、より薄い第1の層が可能となる。支持体が使用される場合、支持体は、金属支持体であるのが好ましい。より好ましくは、支持体は、 $Fe_{1-x-y}Cr_xMa_y$ 合金（ここで、Maは、Ni、Ti、Ce、Mn、Mo、W、Co、La、Y又はAlである。）及び／又はNiO+金属酸化物、例えば、 TiO_2 又は Cr_2O_3 を含む。上述の式中、x及びyは、好ましくは0~1、より好ましくは0.2~0.8、特に好ましくは0.3~0.7である。還元雰囲気中の低減された焼結温度に起因して、金属支持体は、望ましくない副反応を経ない。さらに、金属支持体は、セラミック支持体と比較して、さらなる機械的安定性及びロバスト性を提供するため、安価で、それゆえ、非常に費用効率が良い。

10

【0046】

別の支持体が使用されない場合、第1の層は、例えば、比較的薄い層として好ましく形成することができ、第1の層自体が、その層の上に適用可能な任意の層いずれかの支持層として機能する。第1の層が支持層としても機能する場合、その厚さは、好ましくは150~500μm、より好ましくは200~300μmである。層が、支持体として機能しない場合、層の厚さは、各用途に要求される薄さ、例えば、5~140μm、より好ましくは10~100μmであつてよい。支持層としても機能する層のために、別の支持体を設けるための追加の方法ステップを省くことができる。

20

【0047】

電極層又は電極前駆体層の形成

本発明の方法では、上記の第1の層の片面又は両面上に、少なくとも1つの電極層又は電極前駆体層が形成される。企図される用途に応じて、所望の機能に合わせて材料を選択することができる。従来技術において公知の適切な方法のいずれか、例えば、テープ成形、スクリーン印刷又は噴霧塗装により、層を施用することができる。特に好ましい実施形態において、本発明の方法は、2つの層を第1の層に適用することを含み、2つの層の各層は、第1の層の両面上にそれぞれ1つずつ配される。そのような三層構造は、支持層と組み合わせてSOCに好ましく用いられる。

30

【0048】

SOCを対象とする三層構造の場合、後に電極層として機能する任意層に好ましい材料は、 $LSM(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$ 、 $(Ln_{1-x}Sr_x)MnO_3$ 、 $(Ln_{1-x}Sr_x)CoO_3$ 、 $(Ln_{1-x}Sr_x)Fe_{1-y}Co_yO_3$ 、 $(Y_{1-x}Ca_x)Fe_{1-y}Co_yO_3$ 、 $(Gd_{1-x}Sr_x)Fe_{1-y}Co_yO_3$ 、 $(Gd_{1-x}Ca_x)Fe_{1-y}Co_yO_3$ 、 $(Y, Ca)Fe_{1-y}Co_yO_3$ 、ドープセリア及びドープジルコニア、又はそれらの混合物である。Ln=ランタニドである。ビーパンとは、第1の層の形成の説明の欄で挙げたものと同じである。式中、x及びyは<0<1、好ましくは0.1~0.9であり、特に好ましくは0.2~0.8である。

40

【0049】

上記の式中のxは、ラティス(lattice)中の酸素欠乏数であり、組成物及び実際の酸素分圧(pO_2 が低下するとxが増大することになるため)。数は、典型的には、0~約0.3であり、好ましくは、xは0.05~0.25である。

【0050】

電極層が前駆体層の形態で適用される場合、当技術分野において当業者に知られているように、低 pO_2 雰囲気中で、焼結工程の間に触媒材料へと還元される触媒前駆材料を含むか、あるいは焼結後に、触媒又は触媒前駆材料に浸漬することによって、各層はそれぞれ電極層へと変換させることができる。

【0051】

50

多層構造体の焼結

所望の全層を形成した後、構造物を熱処理して有機成分を焼尽させるのが好ましい。熱処理は、約300～700、より好ましくは約350～650の範囲の温度で行うのが好ましい。

【0052】

焼結工程は、一般には、700～1,600、好ましくは800～1,500、特に好ましくは850～1,300の温度で実行される。ドープジルコニアをベースとする試料については、層組成及び焼結助剤の添加に依存して、1,100～1,300の焼結温度が要求される。セリアをベースとする酸化物については、他の構成デバイス層及び焼結助剤の添加に依存して、1,050～1,300の焼結温度が要求される。セリアは、空气中での焼結と比較して低pO₂雰囲気中の焼結における低温で緻密になる。10

【0053】

焼結工程は、pO₂条件下で実行される。本発明におけるpO₂条件とは、酸素分圧の低い雰囲気であると定義される。そのようなpO₂条件は、真空の形態、不活性ガスの存在、又はO₂とは異なる、CO、CO₂、H₂及びそれらの混合物の存在下である。雰囲気又は真空の種類に依存することなく、臨界的パラメーターは酸素分圧であり、10⁻¹Pa以下でなければならない。好ましくは、雰囲気中の酸素分圧pO₂は、10^{-1.5}Pa以下、より好ましくは、10^{-1.6}Pa、特に好ましくは10^{-1.8}Pa以下である。20

【0054】

好ましい実施形態において、雰囲気は真空である。この場合、雰囲気の圧力全体は、好ましくは10²Pa以下、より好ましくは10⁻¹Pa以下、特に好ましくは10⁻²Pa以下である。当然ながら、真空中の酸素分圧は、さらに、10^{-1.4}Pa以下でなければならない。

【0055】

他の好ましい実施形態において、焼結雰囲気中に、酸素以外にその他のガスを存在させる。雰囲気の全圧が大気圧より低いことが望ましい場合、雰囲気の全圧は、好ましくは10²Pa以下、より好ましくは10⁻¹Pa以下、特に好ましくは10⁻²Pa以下である。30

【0056】

別の好ましい実施形態において、焼結雰囲気の圧力は大気圧である。この場合、酸素分圧は、10^{-1.4}Pa以下であり、かつ、雰囲気は、不活性ガス、CO、CO₂及び/又はH₂を含む。

【0057】

さらに好ましい実施形態において、焼結雰囲気の圧力は、大気圧よりわずかに高く、すなわち、2・10⁵～1・10⁵Paである。pO₂は、10^{-1.4}Pa以下、好ましくは10^{-1.5}Pa以下、より好ましくは10^{-1.6}Pa以下、就中、10^{-1.8}Pa以下である。残り圧力は、ガスの組成に依存して、pH₂、pCO、pCO₂及び/又は不活性ガスで構成される。より好ましい実施形態においては、水素だけが存在し、pH₂は10⁵Pa超である。H₂又はCO/CO₂ガスとの不活性混合物が存在する場合、pH₂又はpCO+CO₂は、ガス混合物中での比に関連することになる。適したガス混合物の例を以下に挙げる。40

【0058】

pO₂は、焼結炉と組み合わせた電位差測定酸素センサー(potentiometric oxygen sensors)を用いて測定される。センサーの原理は、Joa chim Maier in "Ionic and mixed conductor s for electrochemical devices", Radiation Effects & Defects in Solids, 2003, Vol . 158, pp. 1 - 10(非特許文献3)によって説明されている。

【0059】

10

20

30

40

50

焼結雰囲気中に存在させるのに適した不活性ガスの具体例は、He、Ne、N₂、Ar及びKrのような希ガスであり、アルゴンが好ましい。適した水素とCO/CO₂混合物の例は、75体積%H₂及び25体積%COか、又は30~50体積%H₂、18~25体積%CO、28~48体積%N₂、微量のCO₂である。雰囲気は、1~20体積%、より好ましくは2~10%、特に好ましくは3~9%の水素をさらに含むのが好ましい。純粋な水素雰囲気もまた好ましい。別の実施形態において、水素及びCO/CO₂の混合物が好ましい。他の実施例においては真空が好ましい。具体的な雰囲気は、使用される特定の材料及び特定のガス混合物とのその反応性、又は特定のガス混合物中での安定性に依存する。

【0060】

本発明の方法によって得られるセラミックデバイスは、たとえば、セラミック電気化学デバイスとしての使用に適している。より具体的には、セラミックデバイスは、固体酸化物型セル又は固体酸化物型電解質セル、セラミック膜、又は煙道ガス浄化デバイスとしての使用に適している。デバイスの設計は、所望に応じて微調整でき、平坦な設計及び管状設計を含む。

【0061】

有利には、低pO₂焼結雰囲気中におけるベース材料の、遷移金属との組み合わせた使用に起因して、焼結温度を低下させることができ、その結果、低操作費用及び安価な設備となり、その上、セルにおいて金属のような安価な材料の使用が可能となる。さらに、低焼結温度は、高温での処理に伴う、腐食及び相互拡散のような特有の材料劣化を低減させる。さらには、緻密かつ多孔質な層が同時に存在する場合、低焼結温度のために多孔率をより容易に最適化することができる。さらに、ポア形成材が少量であるか又はないために、より高い多孔率の層の製造が容易になり、そして、材料の隣接する層への相互拡散及び望ましくは副反応を防止することができる。

【0062】

以下で、本発明を実施例によって説明する。本発明の範囲から逸脱することなく、代替的な実施形態及び実施例は存在する。

【実施例】

【0063】

実施例1：金属支持された固体酸化物型セルの製造

第1の工程は、4つの層（層1 - 金属支持層、層2 - アノード層、層3 - 電解質層及び層4 - カソード層）のテープ成形を含む。テープ成形のための懸濁物は、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリビニル斑ラール（PVB）及びETOH+MEKを添加剤として含む粉末のボールミルを使って製造する。粒度を制御した後、ドクターブレード設定を用いて懸濁物をテープ成形し、その後乾燥させる。

【0064】

層1：懸濁物は、FeCr合金をベースとし、ポア形成材として炭を用いる。乾燥した厚さは約400μmである。焼結された層の多孔率は約30%である。

【0065】

層2：懸濁物は、FeCr金属粉末を含むY-ドープZrO₂をベースとし、ポア形成材として炭を用いる。乾燥した薄片の厚さは約30μmである。焼結した層の密度は約30%である。

【0066】

層3：懸濁物は、YSZ（Y及びSc共ドープジルコニア）及び0.1モル%のNb₂O₅を含む。乾燥した厚さは約20μmである。焼結した層の密度は、（密閉多孔率による）理論密度の>96%である。

【0067】

層4：懸濁物は、(Ce_{0.9}Gd_{0.1})O_{2-d}を含み、ポア形成材として炭を用いる。乾燥した薄片の厚さは約50μmである。焼結した層の密度は約40%である。

【0068】

10

20

30

40

50

第2の工程は、上述の薄片を、2つの電極前駆体層に挟まれた電解質層を含み、アノード側上に機械的支持層を有する積層構造体に積層することを含む。積層は、加熱ロール及び二重ロール設備で適用圧力を用いて行い、一度の通過（one pass）で行う。

【0069】

第3の工程では、積層したテープを四角形の小片に切断する。これは、ナイフパンチング（knife punching）で行い、その結果、 $5 \times 5 \sim 30 \times 30 \text{ cm}^2$ の範囲の焼結した面積が得られる。

【0070】

第4の工程は焼結を含む。積層体は、気流下で、約50 / 時で約500に高めた温度でまず加熱される。2時間この温度に曝した後、炉を排気して、9体積% H₂ / Ar混合物を導入する。3時間この気流に曝した後、100 / 時の温度上昇で約1,200にまで炉を加熱し、室温まで冷却する前に5時間放置する。焼結温度に達したpO₂は、 $10^{-1.5} \text{ Pa}$ 未満である。10

【0071】

第5の工程は、カソードの浸漬である。焼結したセルをアノード側上で密閉する。La、Sr、Co及びFeの硝酸塩溶液を、多孔質体中へ真空浸透させる。浸透は、硝酸塩の分解のために中間加熱工程を間に伴って4回実行する。浸漬させたペロブスカイトカソードの最終的な組成：(La_{0.6}Sr_{0.4})_{(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_{3-}}。}

【0072】

第6の工程は、アノードを浸漬することである。カソードの浸漬した側は密閉される。Ni、Ce及びGdの硝酸塩溶液を、多孔質体中へ真空浸透させる。浸透は、浸漬硝酸塩の分解のために、各浸透間の中間加熱スケジュールを伴って3回行う。浸漬されたアノード部分の最終的な組成は、10体積% Ni及び90体積% (Ce_{0.8}Gd_{0.2})O₂ (NiOの還元後)である。20

【0073】

そのように形成されたセルは、セルのスタックへすぐに形成される。スタッキングの前には加熱処理は必要ではない。

【0074】

実施例2：分離膜デバイスの製造

第1の工程は、多孔質支持層を、実施例1で説明したのと同様にテープ成形することを含む。30

【0075】

層1：懸濁物は、Fe-Cr-Al合金をベースとし、その際、水をベースとするポリビニルアセテート(PVA)スラリーが使用され、ポア形成材は添加されない。層の厚さは1,000 μmである。焼結した多孔率は約40%である。

【0076】

第2の工程は、第2の層を未焼結（乾燥しているが、焼結していない）の金属テープ上に吹き付け塗装することを含む。

【0077】

層2：懸濁物は、(Ce_{0.9}Gd_{0.1})O₂-及びFe-Cr-Al金属粉末の混合物を含む。層の厚さは約30 μmであり、焼結され密度は約30%である。40

【0078】

第3の工程では、試料を、ナイフパンチングによって、寸法 $2 \times 2 \sim 30 \sim 30 \text{ cm}^2$ の試料へ切断する。

【0079】

第4の工程は、9% H₂ / Ar混合物中、 $10^{-1.5} \text{ Pa}$ 未満のpO₂、1,250で2時間、層1及び層2を共焼結することを含む。

【0080】

第5の工程は膜層の堆積を含み、これは、吹き付け塗装法、電気泳動析出法、又は物理蒸着法によって行うことができる。膜層（例えば、(Ce_{0.9}Gd_{0.1})O₂-及50

び焼結助剤として添加された 0.1 モル% N b) である。層の厚さは 20 μm であり、密度は 96 % 超である。

【 0 0 8 1 】

第 6 の工程は、 9 % H₂ / Ar 混合物中、 10⁻¹⁵ 未満の p O₂ 、 800 から 1,100 の温度で 2 時間の膜層の熱処理を含む。

【 0 0 8 2 】

第 7 の工程は、 層 4 の懸濁物を、 膜層の最頂部上へスクリーン印刷する。

【 0 0 8 3 】

層 4 : 懸濁物は、 (La_{0.58}Sr_{0.4})Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃ / (Ce_{0.9}Gd_{0.1})O₂ 複合物を含む。層の厚さは 30 μm であり、 焼結後の多孔率は 50 % である。
10

【 0 0 8 4 】

形成したセルは、 ガス分離の、 又は膜リアクターにおける、 例えば、 膜の一方の側に空気が提供され、 他方側に燃料（例えば、 CH₄）が提供される場合、 合成ガスの製造のための酸素分離膜として直接使用することができる。

【 0 0 8 5 】

実施例 3 : 煙道ガス浄化デバイスの製造

第 1 の工程は、 2 種の層をテープ成形することを含む。テープ成形は、 実施例 1 で説明したように行う。

【 0 0 8 6 】

層 1 - 懸濁物は、 La_{0.58}Sr_{0.15}CrO₃ をベースとする。層の厚さは 40 μm であり、 かつ焼結後の多孔率は 45 % である。

20

【 0 0 8 7 】

層 2 - 懸濁物は、 (Ce_{0.9}Gd_{0.1})O₂ 及び金属イオンとして添加された 0.1 モル% N b (N b 硝酸塩の形態) をベースとする。層の厚さは 15 μm であり、 焼結後の多孔率は 45 % である。

【 0 0 8 8 】

第 2 の工程は、 上述の層を、 層 1 - 層 2 - 層 1 の形態の 3 層構造体へ積層することを含む。この 3 層構造体が 11 回繰り返されるよう、 3 層ユニットを、 さらに一緒に積層する。
30

【 0 0 8 9 】

第 3 の工程では、 多層構造体を、 ナイフパンチングにより、 30 × 30 cm² の試料面積へ切断する。

【 0 0 9 0 】

第 4 の工程は、 (実施例 1 で説明したように) ばらばらにして、 1,400 で 3 時間、 100 / 時の傾斜かつ、 10⁻¹⁵ Pa の p O₂ で焼結することを含む。

【 0 0 9 1 】

そのように形成された焼結体は、 煙道ガス浄化装置 (set-up) へ構成することができる。

【 0 0 9 2 】

比較例 1 : 金属支持固体酸化物型セルの製造

第 1 の工程は、 4 つの層（層 1 - 金属支持層、 層 2 - アノード層、 層 3 - 電解質層及び層 4 - カソード層）のテープ成形を含む。テープ成形のための懸濁物を、 ポリビニルピロリドン (PVP) 、 ポリビニルブチラール (PVB) 及び E t O H + M E K を添加剤として含む粉末のボールミルによって製造する。粒度の制御後、 ダブルドクターブレード設定を用いて懸濁物をテープ成形し、 その後乾燥させる。

30

【 0 0 9 3 】

層 1 : 懸濁物は、 FeCr 合金をベースとしており、 ポア形成材として炭を用いる。乾燥後の厚さは、 約 400 μm である。焼結した層の多孔率は約 30 % である。

【 0 0 9 4 】

40

50

層 2：懸濁物は、FeCr金属粉末を有するYドープZrO₂をベースとし、ポア形成材として炭を用いる。乾燥した薄片の厚さは約30μmである。焼結された層の密度は約30%である。

【0095】

層 3：懸濁物は、YSZを含む。乾燥後の厚さは約20μmである。焼結された層の密度は、理論的密度（独立気孔率）の>96%である。

【0096】

層 4：懸濁物は、(Ce_{0.9}Gd_{0.1})O_{2-d}を含み、ポア形成材として炭を用いる。乾燥した薄片の厚さは約50μmである。焼結した層の密度は約40%である。

【0097】

第2及び第3の工程は、実施例1の第2及び第3の工程に対応する。

【0098】

第4の工程は、焼結することを含む。積層体は、約50%/時で約500まで温度を高め気流下でまず加熱する。この温度で2時間曝した後、炉を排気し、9体積%H₂/Ar混合物を導入する。このガス流で3時間曝した後、100%/時の温度上昇により約1,200に炉を加熱し、室温に冷却する前に5時間放置する。焼結温度に達したpO₂は、10⁻¹⁵Pa未満である。

【0099】

焼結後、得られた焼結構造体を、層3の構造体に関して試験した。酸化ニオブがないために、層3要求される密度へ緻密化するための焼結温度が十分ではなかったため、層は、固体酸化物型セルとして使用される焼結構造体に必要な密度を有していなかった。

【0100】

比較例2：金属支持固体酸化物型セルの製造

多層構造体は、比較例1にしたがって得た。積層体は、まず、気流下で、約50%/時で約500に温度を高めて加熱する。この温度で2時間曝した後、炉を排気し、9体積%H₂/Ar混合物を導入する。このガスフローで3時間曝した後、炉を、100%/時の温度上昇で約1,300に加熱し、室温まで冷却する前に5時間放置する。焼結温度に達したpO₂は10⁻¹⁵Pa未満である。

【0101】

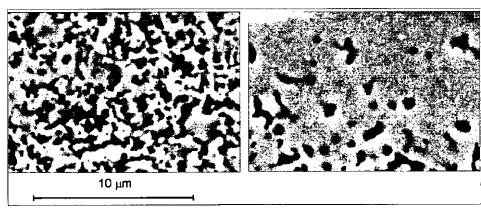
得られた焼結構造体の試験は、層1が、より高い焼結温度に耐えられなかったこと、そして、焼結構造体が固体酸化物型セルに適していなかったことを示した。

10

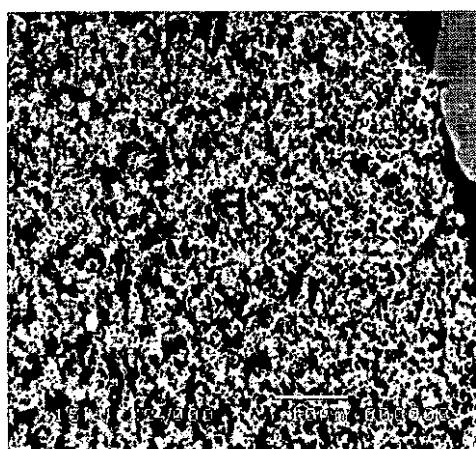
20

30

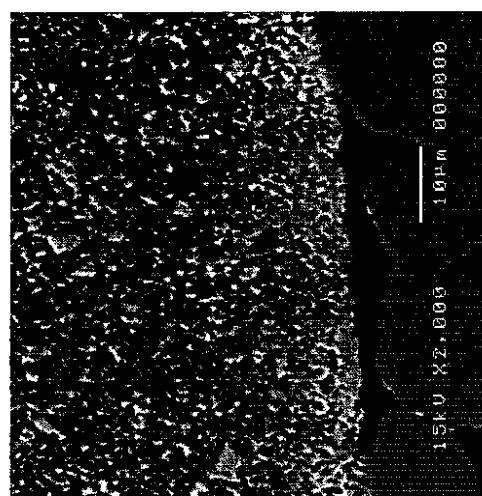
【図2】



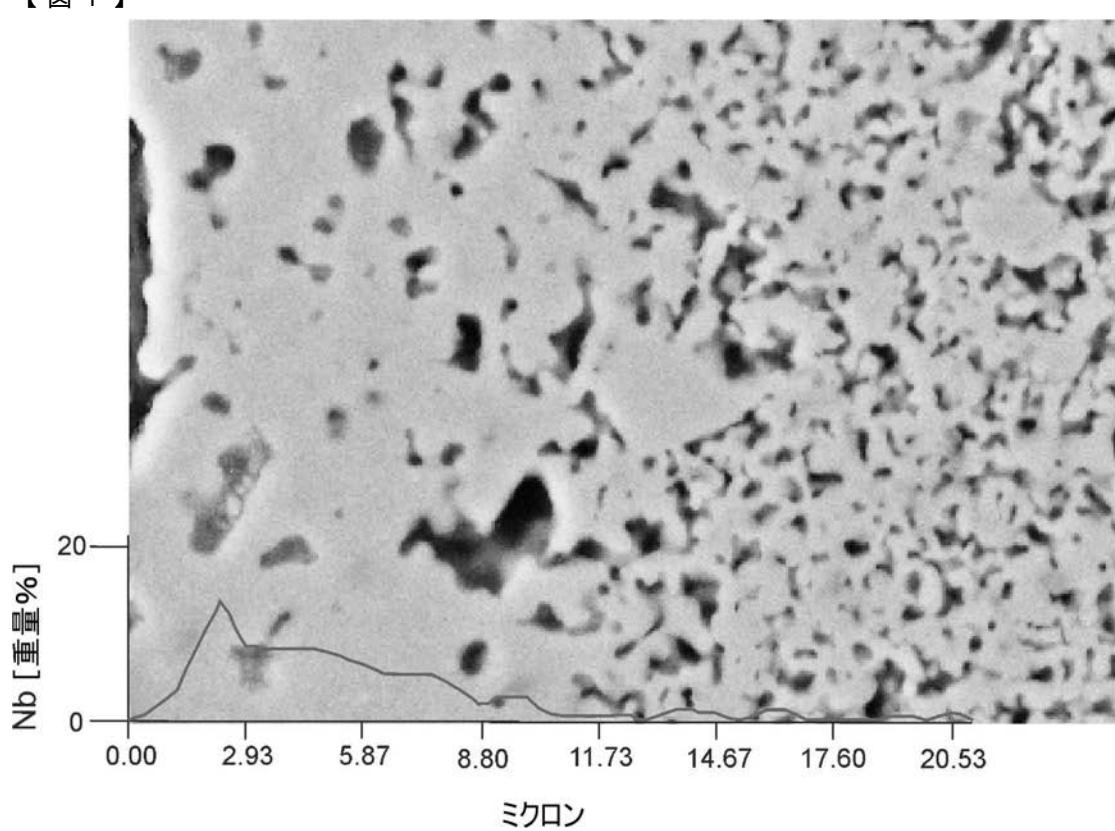
【図4】



【図3】



【図1】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				
				International application No PCT/EP2012/001065
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M8/12 H01M4/88 C04B35/462 C04B35/486 C04B35/50 C04B35/44 C04B35/64 B01D53/22 B01D69/12 B01D71/02 B01D67/00 C23C28/00 C01B13/02				
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) C01B C04B B32B C23C H01M B01D				
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, COMPENDEX, INSPEC, 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	WO 2005/122300 A2 (FORSKNINGSCT RISØE [DK]; LARSEN PETER HALVOR [DK]; MOGENSEN MOGENS BJE) 22 December 2005 (2005-12-22) examples 3-5, 11 claims 1,9,19 -----	1-8, 12-17		
Y	EP 2 030 674 A1 (UNIV DENMARK TECH DTU [DK]) 4 March 2009 (2009-03-04) cited in the application claims 1,3,5,6,11,12 paragraphs [0034], [0037], [0047] - [0048], [0145] - [0148] example 11 ----- -/-	1-17		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" 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 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		
4 June 2012		13/06/2012		
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Buffet, Noemie		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2012/001065

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>WO 2007/086949 A2 (UNIV BOSTON [US]; GOPALAN SRIKANTH [US]; PAL UDAY B [US]; ANNAMALAI KA) 2 August 2007 (2007-08-02) cited in the application claims 1,2,25 paragraphs [0003], [0053], [0061] - [0063] figure 6</p> <p>-----</p> <p>FR 2 948 821 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 4 February 2011 (2011-02-04) cited in the application page 1, lines 22-28 page 41, lines 15-31 page 43, lines 1-8 page 44, lines 7,14 page 45, lines 25-26 - page 47, lines 5-6; example 1 page 33, lines 3-6 claims 1,13,15,16</p> <p>-----</p> <p>EP 1 063 212 A1 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 27 December 2000 (2000-12-27) cited in the application abstract claims 4,8,11,14 paragraphs [0001], [0081] example 13; table 3</p> <p>-----</p> <p>WO 2006/074932 A1 (RISOE NAT LAB [DK]; LINDEROTH SOEREN [DK]; HALVER LARSEN PETER [DK]) 20 July 2006 (2006-07-20) cited in the application figure 2 claims 1-3,11,12 page 1, lines 4-7 page 6, lines 10-25 page 8, lines 2-11 page 9, lines 30-31 page 10, lines 7-17 page 11, lines 27-28 page 12, lines 10-13 pages 18-20; examples 1-2</p> <p>-----</p> <p>-/-</p>	1-17
A		1-11, 13-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2012/001065

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>HE Z ET AL: "Densification and grain growth during early-stage sintering of Ce0.9Gd0.101.95-delta in a reducing atmosphere", ACTA MATERIALIA, ELSEVIER, OXFORD, GB, vol. 58, no. 11, 1 June 2010 (2010-06-01), pages 3860-3866, XP027045188, ISSN: 1359-6454 [retrieved on 2010-04-26] cited in the application abstract page 3860, column 1, lines 2-6 page 3861, column 1, lines 12-15 - lines 38-41 page 3861, column 2, lines 1-48</p> <p>-----</p> <p>NICHOLAS ET AL: "Prediction and evaluation of sintering aids for Cerium Gadolinium Oxide", SOLID STATE IONICS, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY, AMSTERDAM; NL, NL, vol. 178, no. 19-20, 7 August 2007 (2007-08-07), pages 1187-1194, XP022188805, ISSN: 0167-2738, DOI: DOI:10.1016/J.SSI.2007.05.019 cited in the application abstract table 2 page 1187, lines 3-11</p> <p>-----</p> <p>TIANSHU Z ET AL: "Sintering and densification behavior of Mn-doped CeO₂", MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 83, no. 1-3, 21 June 2001 (2001-06-21), pages 235-241, XP004242270, ISSN: 0921-5107, DOI: DOI:10.1016/S0921-5107(01)00534-7 abstract page 235, column 1, lines 1-12 page 236, column 1, lines 8-23</p> <p>-----</p>	1-11,16, 17
Y		1-11,16, 17
A		1-3,5-9, 16,17
1		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2012/001065

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
WO 2005122300 A2 22-12-2005		AU 2005253203 A1 CA 2569866 A1 CN 102013507 A EP 1784888 A2 EP 2259373 A1 JP 2008502113 A KR 20070038511 A KR 20080105182 A RU 2356132 C2 RU 2008152447 A US 2007269701 A1 WO 2005122300 A2			22-12-2005 22-12-2005 13-04-2011 16-05-2007 08-12-2010 24-01-2008 10-04-2007 03-12-2008 20-05-2009 10-07-2010 22-11-2007 22-12-2005
EP 2030674 A1 04-03-2009		CN 101795755 A EP 2030674 A1 EP 2183043 A1 US 2011176980 A1 WO 2009027099 A1			04-08-2010 04-03-2009 12-05-2010 21-07-2011 05-03-2009
WO 2007086949 A2 02-08-2007		EP 1954379 A2 JP 2009509751 A US 2010015014 A1 WO 2007086949 A2			13-08-2008 12-03-2009 21-01-2010 02-08-2007
FR 2948821 A1 04-02-2011		EP 2462644 A1 FR 2948821 A1 WO 2011015505 A1			13-06-2012 04-02-2011 10-02-2011
EP 1063212 A1 27-12-2000		AU 757500 B2 AU 4255300 A DE 60014507 D1 DE 60014507 T2 EP 1063212 A1 US 6902790 B1			20-02-2003 04-01-2001 11-11-2004 13-10-2005 27-12-2000 07-06-2005
WO 2006074932 A1 20-07-2006		AT 434500 T AU 2006205885 A1 CA 2593605 A1 CN 101137456 A DK 1836017 T3 EP 1836017 A1 ES 2326601 T3 HK 1113330 A1 JP 2008527660 A KR 20070093453 A RU 2370343 C2 US 2008096079 A1 WO 2006074932 A1			15-07-2009 20-07-2006 20-07-2006 05-03-2008 24-08-2009 26-09-2007 15-10-2009 13-11-2009 24-07-2008 18-09-2007 20-10-2009 24-04-2008 20-07-2006

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	C 0 4 B 35/48	B
	C 0 4 B 35/50	

(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,RU,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 ラムース・スヴリーヌ

デンマーク王国、4 0 0 0 ロスキレ、サンクト・ハンス・ガーデ、2 6

(72)発明者 クレメンセ・トリネ

デンマーク王国、4 0 0 0 ロスキレ、リングステドヴェイ、1 4、1・テホ

(72)発明者 ラルセン・ハルヴォル・ペテル

デンマーク王国、6 4 0 0 セナボー、ダルスヴィンゲト、1 3

F ターム(参考) 4G031 AA04 AA07 AA08 AA12 AA13 AA14 AA15 AA16 AA19 AA21

AA22 AA27 BA03 CA03 CA08 GA08 GA11

5H026 AA06 BB01 BB10 EE02 EE11 EE12 HH05 HH08

【要約の続き】

- 前記焼結の温度が、7 0 0 ~ 1 , 6 0 0 であることを特徴とする、上記の方法を提供する。