

(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2010-536149

(P2010-536149A)

(43) 公表日 平成22年11月25日(2010.11.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M 8/02 E	5 HO 1 8
HO 1 M 8/12 (2006.01)	HO 1 M 8/12	5 HO 2 6
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86 U	
HO 1 M 8/24 (2006.01)	HO 1 M 4/86 T	
	HO 1 M 8/02 K	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 37 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2010-520028 (P2010-520028)	(71) 出願人	502072134
(86) (22) 出願日	平成20年6月26日 (2008. 6. 26)		プレジデント アンド フェロウズ オブ
(85) 翻訳文提出日	平成22年4月6日 (2010. 4. 6)		ハーバード カレッジ
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/068370		President and Fello
(87) 国際公開番号	W02009/023383		ws of Harvard Colle
(87) 国際公開日	平成21年2月19日 (2009. 2. 19)		ge
(31) 優先権主張番号	60/954, 935		アメリカ合衆国, マサチューセッツ州 O
(32) 優先日	平成19年8月9日 (2007. 8. 9)		2 1 3 8, ケンブリッジ, 17 クインシ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ー ストリート
		(74) 代理人	100078282
			弁理士 山本 秀策
		(74) 代理人	100062409
			弁理士 安村 高明
		(74) 代理人	100113413
			弁理士 森下 夏樹
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マイクロスケールのエネルギー変換デバイスおよび方法

(57) 【要約】

種々の局面では、種々の実施形態において、約 0.1 W/cm^2 より大きい電力密度を提供し、および／または約 $0.00001 \text{ オーム}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ より大きいイオン伝導度を有することができる、約 500°C 未満の動作温度を伴う固体酸化物型燃料電池が提供される。種々の実施形態では、電子伝導体およびイオン伝導体の両方である、固体酸化物電解質層を含む、固体酸化物型燃料電池が提供される。種々の局面では、固体酸化物型燃料電池を作製する方法が提供される。種々の局面では、約 500°C 未満の温度において約 $0.00001 \text{ オーム}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ より大きいイオン伝導度を有する、厚さ約 100 nm 未満の多結晶セラミック層を含む、固体酸化物材料が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体酸化物型燃料電池であって、
多孔質陰極層と、
多孔質陽極層と、
該陰極層と陽極層との間に配置される、厚さ約 100 nm 未満の固体酸化物電解質層と
を含み、
該固体酸化物型燃料電池は、約 500 °C 未満の温度において、約 0.1 W/cm² より
大きい電力密度を提供することが可能である、
固体酸化物型燃料電池。

10

【請求項 2】

固体酸化物型燃料電池の積層であって、
該固体酸化物型燃料電池の各々は、多孔質陰極層と、多孔質陽極層と、該陰極層と陽極
層との間に配置される、厚さ約 100 nm 未満の固体酸化物電解質層とを含み、固体酸化
物型燃料電池は、約 500 °C 未満の温度において、約 0.1 W/cm² より大きい電力密
度を提供することが可能である、固体酸化物型燃料電池と、
該陰極層と流体的に連絡して配置され、該陰極に燃料を運搬するように構成される、第
1 の多岐管と、
該陽極層と流体的に連絡して配置され、該陽極に酸化剤を運搬するように構成される、
第 2 の多岐管と
を含む、装置。

20

【請求項 3】

前記固体酸化物型燃料電池は、約 400 °C 未満の温度において、約 0.6 W/cm² より
大きい電力密度を提供することが可能である、請求項 1 または 2 に記載の固体酸化物型
燃料電池。

【請求項 4】

前記固体酸化物型燃料電池は、約 350 °C 未満の温度において、約 0.6 W/cm² より
大きい電力密度を提供することが可能である、請求項 1 または 2 に記載の固体酸化物型
燃料電池。

【請求項 5】

前記固体酸化物型燃料電池は、約 500 °C 未満の温度において、約 1 W/cm² より大
きい電力密度を提供することが可能である、請求項 1 または 2 に記載の固体酸化物型燃料
電池。

30

【請求項 6】

前記固体酸化物型燃料電池は、約 400 °C 未満の温度において、約 1 W/cm² より大
きい電力密度を提供することが可能である、請求項 3 に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項 7】

前記多孔質陰極層は、厚さ約 10 ミクロン未満である、請求項 1 または 2 に記載の固体
酸化物型燃料電池。

【請求項 8】

前記多孔質陰極層は、Ni、ジルコニア、Y ドープジルコニア、Cu、セリア、Gd ド
ープセリア、および異種原子価ドープ酸化物セラミックスのうちの 1 つ以上を含む、請求
項 1 または 2 に記載の固体酸化物型燃料電池。

40

【請求項 9】

前記多孔質陽極層は、厚さ約 10 ミクロン未満である、請求項 1 または 2 に記載の固体
酸化物型燃料電池。

【請求項 10】

前記多孔質陽極層は、1 つ以上の金属を含む、請求項 1 または 2 に記載の固体酸化物型
燃料電池。

【請求項 11】

50

前記多孔質陽極層は、Pt、Au、Ta、Ru、Ir、Cu、La、Sr、Fe、LaMnO₃、SrMnO₃、(La_{1-x}Sr_xMnO₃)、およびLa_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃のうちの1つ以上を含む、請求項1または2に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項12】

前記多孔質陽極層材料は、ペロブスカイト型構造を有する、請求項1または2に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項13】

前記固体酸化物電解質は、安定化ジルコニア、部分安定化ジルコニア、安定化ハフニア、部分安定化ハフニア、ジルコニアおよびハフニアの混合物、ジルコニアを伴うセリア、ジルコニアを伴うビスマス、ガドリニウム、ゲルマニウム、およびそれらの混合物のうちの1つ以上を含む、多結晶セラミックを含む、請求項1または2に記載の固体酸化物型燃料電池。

10

【請求項14】

前記固体酸化物電解質は、ドーピングされた部分安定化ジルコニア、ドーピングされた安定化ジルコニア、およびそれらの混合物のうちの1つ以上を含む、多結晶セラミックを含み、ドーパントは、Y、Ce、Ca、Mg、Sc、Nd、Sm、Eu、Gd、Th、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、In、Ti、Sn、Nb、Ta、Mo、およびWの酸化物、ならびにそれらの混合物のうちの1つ以上を含む、請求項1または2に記載の固体酸化物型燃料電池。

20

【請求項15】

前記固体酸化物電解質は、イットリアドーピング酸化ビスマス(YDB)、ガドリニアドーピングセリア(GDC)、およびイットリア安定化ジルコニア(YSZ)のうちの1つ以上を含む、多結晶セラミックを含む、請求項1または2に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項16】

前記固体酸化物電解質層は、厚さ約50nm未満である、請求項1または2に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項17】

前記固体酸化物電解質層は、厚さ約25nm未満である、請求項1または2に記載の固体酸化物型燃料電池。

30

【請求項18】

前記固体酸化物電解質層は、厚さ約10nm未満である、請求項1または2に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項19】

前記固体酸化物電解質層は、厚さ約5nm未満である、請求項1または2に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項20】

前記固体酸化物電解質層は、厚さ約5nm未満の第1の外側固体酸化物電解質層と、厚さ約5nm未満の第2の外側固体酸化物電解質層との間に配置される、第1の内側固体酸化物電解質層を含む、請求項1または2に記載の固体酸化物型燃料電池。

40

【請求項21】

前記第1の外側固体酸化物電解質層および前記第2の外側固体酸化物電解質層のうちの1つ以上は、厚さ約2nm未満である、請求項20に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項22】

前記第1の外側固体酸化物電解質層および前記第2の外側固体酸化物電解質層のうちの1つ以上は、約0.5nmから約5nmの範囲の厚さを有する、請求項20に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項23】

前記第1の外側固体酸化物電解質層および前記第2の外側固体酸化物電解質層は、実質的にイオン伝導体のみである、1つ以上の材料から本質的に成り、

50

前記第 1 の内側固体酸化物電解質層は、電子伝導体およびイオン伝導体である材料を含む、

請求項 20 に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項 24】

前記第 1 および第 2 の多岐管のうちの少なくとも 1 つは、シリコンを含む少なくとも 1 つの壁を有する、請求項 2 に記載の装置。

【請求項 25】

前記第 1 および第 2 の多岐管のうちの少なくとも 1 つは、約 100 ミクロン未満の少なくとも 1 つの寸法を有する流路を含む、請求項 2 に記載の装置。

【請求項 26】

固体酸化物型燃料電池であって、
多孔質陰極層と、
多孔質陽極層と、
該陰極層と陽極層との間に配置される、厚さ約 100 nm 未満の固体酸化物電解質層とを含み、
該固体酸化物電解質層は、約 500 °C 未満の温度において、約 $0.00001 \text{ オーム}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ より大きいイオン伝導度を有する、
固体酸化物型燃料電池。

【請求項 27】

前記固体酸化物電解質は、約 500 °C 未満の温度において、約 $0.0001 \text{ オーム}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ より大きいイオン伝導度を有する、請求項 26 に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項 28】

固体酸化物型燃料電池を使用して電流を提供する方法であって、該方法は、
多孔質陰極層と、多孔質陽極層と、該陰極層と陽極層との間に配置される、厚さ約 100 nm 未満の固体酸化物電解質層とを含む、固体酸化物型燃料電池を提供するステップと、
該陰極層および陽極層のうちの 1 つを燃料と接触させ、該陰極層と陽極層とのうちの 1 つを酸化剤と接触させるステップと、
該固体酸化物電解質の温度が約 500 °C 未満であるように、該固体酸化物型燃料電池を操作するステップと
を含む、方法。

【請求項 29】

前記固体酸化物電解質層は、厚さ約 50 nm 未満である、請求項 28 に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項 30】

前記固体酸化物電解質層は、厚さ約 25 nm 未満である、請求項 28 に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項 31】

電極支持固体酸化物型燃料電池を製造する方法であって、該方法は、

(i) 固体酸化物型燃料電池コアを製造するステップであって、

(a) 基材を提供することと、

(b) 自身の上に固体酸化物電解質層が堆積される表面の少なくとも一部分の二乗平均平方根粗度が、約 3 nm 未満であるように、約 5×10^{-7} トール未満の真空条件下で、該基材の少なくとも一部分の上に第 1 の多孔質電極層を堆積させることと、

(c) 約 5×10^{-7} トール未満の真空条件下で、該第 1 の電極層の少なくとも一部分の上に厚さ約 100 nm 未満の固体酸化物電解質層を堆積させることと、

(d) 該固体酸化物電解質層の少なくとも一部分の上に第 2 の多孔質電極層を堆積させることと、

(e) 少なくとも、該基材、第 1 の多孔質電極層、固体酸化物電解質層、および第 2 の多孔質電極層を通して、ビアをエッチングして、該第 2 の多孔質電極層と流体的に連絡

10

20

30

40

50

している第 1 のチャンネルを形成する、ことと、

(f) 少なくとも該基材を通してビアをエッチングして、該第 1 の多孔質電極層と流体的に連絡している第 2 のチャンネルを形成する、ことと

によって、固体酸化物型燃料電池コアを製造するステップと、

(i i) 筐体の中に該固体酸化物型燃料電池コアを配置するステップであって、該第 1 のチャンネルと流体的に連絡している第 1 の多岐管および該第 2 のチャンネルと流体的に連絡している第 2 の多岐管を生産する、ステップと

を含む、方法。

【請求項 3 2】

前記第 2 の多孔質電極層を堆積させる前記ステップは、約 5×10^{-7} トール未満の真空条件下で、前記第 2 の多孔質電極層を堆積させることを含む、請求項 3 1 に記載の方法。

【請求項 3 3】

前記固体酸化物電解質層を堆積させる前記ステップは、厚さ約 50 nm 未満の層を堆積させることを含む、請求項 3 1 に記載の方法。

【請求項 3 4】

前記固体酸化物電解質層を堆積させる前記ステップは、厚さ約 25 nm 未満の層を堆積させることを含む、請求項 3 1 に記載の方法。

【請求項 3 5】

前記固体酸化物電解質層を堆積させる前記ステップは、自身の上に第 2 の多孔質電極層が堆積される前記層の少なくとも一部分の二乗平均平方根粗度が、約 3 nm 未満であるように、該層を堆積させることを含む、請求項 3 1 に記載の方法。

【請求項 3 6】

ステップ (a) - (f) を繰り返して、固体酸化物型燃料電池コアの積層を形成することを含み、ステップ (i i) は、前記固体酸化物型燃料電池コアの前記第 1 のチャンネルと流体的に連絡している第 1 の多岐管と、該固体酸化物型燃料電池コアの前記第 2 のチャンネルと流体的に連絡している前記第 2 の多岐管とを形成する、請求項 3 1 に記載の方法。

【請求項 3 7】

電極支持固体酸化物型燃料電池を製造する方法であって、該方法は、

(i) 固体酸化物型燃料電池コアを製造するステップであって、

(a) 自身の上に固体酸化物電解質層が堆積される表面の少なくとも一部分の二乗平均平方根粗度が、約 3 nm 未満であるように、基材を提供することと、

(b) 約 5×10^{-7} トール未満の真空条件下で、該基材の少なくとも一部分の上に、厚さ約 100 nm 未満の固体酸化物電解質層であって、該固体酸化物電解質層は第 1 の表面および第 2 の表面を有する、固体酸化物電解質層を堆積させることと、

(c) 該固体酸化物電解質層の該第 1 の表面の少なくとも一部分の上に第 1 の多孔質電極層を堆積させることと、

(d) 少なくとも該基材を通してビアをエッチングして、該固体酸化物電解質層の該第 2 の表面の少なくとも一部分を露出させ、該固体酸化物電解質層の第 2 の表面と流体的に連絡している第 1 のチャンネルを形成することと、

(e) 少なくとも、該基材、第 1 の多孔質電極層、および固体酸化物電解質層を通して、ビアをエッチングして、該第 1 の多孔質電極層と流体的に連絡している第 2 のチャンネルを形成することと、

(f) 該固体酸化物電解質層の該第 2 の表面の少なくとも一部分の上に、第 2 の多孔質電極層を堆積させることと

によって、固体酸化物型燃料電池コアを製造するステップと、

(i i) 該第 1 のチャンネルと流体的に連絡している第 1 の多岐管および該第 2 のチャンネルと流体的に連絡している第 2 の多岐管を生産するように、筐体の中に該固体酸化物型燃料電池コアを配置するステップと

を含む、方法。

【請求項 38】

前記第1の多孔質電極層を堆積させる前記ステップは、約 5×10^{-7} トール未満の真空条件下で、該第1の多孔質電極層を堆積させることを含む、請求項37に記載の方法。

【請求項 39】

前記固体酸化物電解質層を堆積させる前記ステップは、自身の上に第1の多孔質電極層が堆積される前記第1の表面の少なくとも一部分の二乗平均平方根粗度が、約3nm未満であるように、前記層を堆積させることを含む、請求項37に記載の方法。

【請求項 40】

前記固体酸化物電解質層を堆積させる前記ステップは、厚さ約50nm未満の層を堆積させることを含む、請求項37に記載の方法。

10

【請求項 41】

前記固体酸化物電解質層を堆積させる前記ステップは、厚さ約25nm未満の層を堆積させることを含む、請求項37に記載の方法。

【請求項 42】

前記第2の多孔質電極層を堆積させる前記ステップは、約 5×10^{-7} トール未満の真空条件下で、該第2の多孔質電極層を堆積させることを含む、請求項37に記載の方法。

【請求項 43】

ステップ(a)～(f)を繰り返して、固体酸化物型燃料電池コアの積層を形成することを含み、ステップ(ii)は、前記固体酸化物型燃料電池コアの前記第1のチャンネルと流体的に連絡している第1の多岐管と、該固体酸化物型燃料電池コアの前記第2のチャンネルと流体的に連絡している前記第2の多岐管とを形成する、請求項37に記載の方法。

20

【請求項 44】

厚さ約100nm未満の層であって、該層は、約500℃未満の温度において約 $0.0001 \text{ オーム}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ より大きいイオン伝導度を有する、層に形成される、多結晶セラミックを含む、固体酸化物電解質材料。

【請求項 45】

前記多結晶セラミック層は、約500℃未満の温度において、約 $0.0001 \text{ オーム}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ より大きいイオン伝導度を有する、請求項44に記載の固体酸化物電解質材料。

【請求項 46】

前記多結晶セラミックは、安定化ジルコニア、部分安定化ジルコニア、安定化ハフニア、部分安定化ハフニア、ジルコニアおよびハフニアの混合物、ジルコニアを伴うセリア、ジルコニアを伴うビスマス、ガドリニウム、ゲルマニウム、およびそれらの混合物のうちの1つ以上を含む、請求項44に記載の固体酸化物電解質材料。

30

【請求項 47】

前記多結晶セラミックは、ドーパされた部分安定化ジルコニア、ドーパされた安定化ジルコニア、およびそれらの混合物のうちの1つ以上を含み、ドーパントは、Y、Ce、Ca、Mg、Sc、Nd、Sm、Eu、Gd、Th、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、In、Ti、Sn、Nb、Ta、Mo、およびWの酸化物、ならびにそれらの混合物のうちの1つ以上を含む、請求項44に記載の固体酸化物電解質材料。

40

【請求項 48】

前記多結晶セラミックは、イットリアドーパ酸化ビスマス(YDB)、ガドリニアドーパセリア(GDC)、およびイットリア安定化ジルコニア(YSZ)のうちの1つ以上を含む、請求項44に記載の固体酸化物電解質材料。

【請求項 49】

前記多結晶セラミック層は、厚さ約50nm未満である、請求項44に記載の固体酸化物電解質材料。

【請求項 50】

前記多結晶セラミック層は、厚さ約25nm未満である、請求項44に記載の固体酸化物電解質材料。

50

【請求項 5 1】

前記多結晶セラミック層は、厚さ約 10 nm 未満である、請求項 4 4 に記載の固体酸化物電解質材料。

【請求項 5 2】

前記多結晶セラミック層は、厚さ約 5 nm 未満である、請求項 4 4 に記載の固体酸化物電解質材料。

【請求項 5 3】

前記多結晶セラミック層は、厚さ約 5 nm 未満の第 1 の外側固体酸化物電解質層と、厚さ約 5 nm 未満の第 2 の外側固体酸化物電解質層との間に配置される、第 1 の内側固体酸化物電解質層を含む、請求項 4 4 に記載の固体酸化物電解質材料。

10

【請求項 5 4】

前記第 1 の外側固体酸化物電解質層および前記第 2 の外側固体酸化物電解質層のうちの 1 つ以上は、厚さ約 2 nm 未満である、請求項 5 3 に記載の固体酸化物電解質材料。

【請求項 5 5】

前記第 1 の外側固体酸化物電解質層および前記第 2 の外側固体酸化物電解質層のうちの 1 つ以上は、約 0.5 nm から約 5 nm の範囲の厚さを有する、請求項 5 3 に記載の固体酸化物電解質材料。

【請求項 5 6】

前記第 1 の外側固体酸化物電解質層および前記第 2 の外側固体酸化物電解質層は、実質的に単なるイオン伝導体である、1 つ以上の材料から本質的に成り、

20

前記第 1 の内側固体酸化物電解質層は、電子伝導体およびイオン伝導体である材料を含む、

請求項 5 3 に記載の固体酸化物電解質材料。

【請求項 5 7】

前記多結晶セラミック層は、第 1 の表面と、該第 1 の表面に対向する第 2 の表面とを有し、該第 1 の表面および第 2 の表面のうちの少なくとも 1 つの二乗平均平方根粗度は、約 3 nm 未満である、請求項 4 4 に記載の固体酸化物電解質材料。

【請求項 5 8】

前記多結晶セラミック層は、第 1 の表面と、該第 1 の表面に対向する第 2 の表面とを有し、該第 1 の表面および第 2 の表面のうちの少なくとも 1 つの二乗平均平方根粗度は、約 1 nm 未満である、請求項 4 4 に記載の固体酸化物電解質材料。

30

【請求項 5 9】

熱遮蔽のために燃料電池を被包化するための構造であって、
該燃料電池と外壁との間に空洞を生成する、該燃料電池を包囲する外壁と、
該外壁の内表面に結合され、該燃料電池を支持するように、および該外壁の外側にガスおよび電気接続を運ぶように適合される、相互接続支持構造とを含む、構造。

【請求項 6 0】

前記空洞は、選択された圧力まで空気を抜かれる、請求項 5 9 に記載の構造。

【請求項 6 1】

40

前記圧力は、約 10^{-2} m バールである、請求項 6 0 に記載の構造。

【請求項 6 2】

前記燃料電池は、選択的放射率を生成するように、電気絶縁体層および金属層の被覆を有する、請求項 6 0 に記載の構造。

【請求項 6 3】

前記燃料電池と前記外壁との間に 1 つ以上の箔層をさらに含む、請求項 6 0 に記載の構造。

【請求項 6 4】

前記選択された圧力を維持するのに役立つように、前記外壁内に吸収材をさらに含む、請求項 6 0 に記載の構造。

50

【請求項 65】

前記空洞から空気を抜くための送出ポートをさらに含む、請求項 60 に記載の構造。

【請求項 66】

前記空洞は、絶縁材を含む、請求項 59 に記載の構造。

【請求項 67】

前記絶縁材は、シリカエアロゲルである、請求項 66 に記載の構造。

【請求項 68】

前記シリカエアロゲルは、不透明である、請求項 67 に記載の構造。

【請求項 69】

前記相互接続支持構造は、熱交換構成で配設される、入力および出力ガスチャネルを有する、請求項 59 に記載の構造。 10

【請求項 70】

前記相互接続支持構造は、3つの層を含む、請求項 59 に記載の構造。

【請求項 71】

前記3つの層は、薄い熱伝達層の側面に位置する、ガラス外層を含む、請求項 70 に記載の構造。

【請求項 72】

前記薄い熱伝達層は、ガラスである、請求項 71 に記載の構造。

【請求項 73】

前記薄い熱伝達層は、薄い金属箔である、請求項 71 に記載の構造。 20

【請求項 74】

前記ガラス外層は、熱伝達配設でガスチャネルを含む、請求項 71 に記載の構造。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2007年8月9日に出願された仮特許出願第60／954, 935号の優先権を主張し、その全体が本明細書に参考として援用される。

【背景技術】

【0002】

(背景)

30

再生可能生産から無公害消費まで、幅広いエネルギー自給の政治的有益性のために、石油を基にしたエネルギー供給基盤から水素を基にしたエネルギー供給基盤へ移行するという経済的および環境的有益性が明確である。この移行に直面する主要な障害物の1つは、水素中の化学エネルギーを電気または機械エネルギーに変えるための、使い易く、費用効率がよく、かつ効率的な変換デバイスを開発することである。電気化学燃料電池が、本質的に高い効率および電気エネルギーへの直接変換により、特に白熱している。燃料電池生産の進歩は、広範囲の水素燃料用途を可能にし得る。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

40

残念ながら、従来の固体酸化物型燃料電池(SOFC)は、効果的となるためには、800～1000℃という非常に高い温度で作動しなければならない。そのような高温では、特に、燃料電池の反応性酸素および水素が豊富な環境において、電極の材料および電池の構造的構成要素(膜支持、ガスの取り扱い、封止剤)の選択が厳しく制約される。材料のうちの最も安定したものでさえ、これらの条件下では腐食し、および／または、熱サイクルからストレスを受けて疲労し、衰える。しかしながら、より低い動作温度のSOFCの長年にわたる必要性にもかかわらず、我々の知る限り、本明細書で説明される本発明の前に、この点に関して成功は達成されていない。

【課題を解決するための手段】

【0004】

50

(本発明の概要)

本発明は、固体酸化物型燃料電池、固体酸化物型燃料電池構造、および同物を作製する方法の種々の実施形態を提供する。本発明の固体酸化物型燃料電池は、多孔質陰極と、多孔質陽極と、陰極と陽極との間に配置される固体酸化物電解質とを含む。

【0005】

種々の局面では、本発明は、固体酸化物型燃料電池構造と、約500℃未満の動作温度を伴う固体酸化物を基にした燃料電池を生産することが可能な製造方法とを提供する。種々の実施形態では、固体酸化物型燃料電池と、約(a)450℃、(b)400℃、(c)350℃、(d)300℃、および(e)250℃のうちの1つ以上の温度未満で動作が可能である、同電池を作製するための方法とが提供される。

10

【0006】

種々の実施形態では、本発明は、燃料電池が、約500℃未満の温度において、約0.1W/cm²より大きく、好ましくは約0.6W/cm²より大きい、電力密度を提供することが可能である、固体酸化物型燃料電池構造と、同構造を作製するための方法を提供する。

【0007】

種々の実施形態では、本発明は、固体酸化物型燃料電池構造と、同構造を作製するための方法を提供し、固体酸化物型燃料電池は、多孔質陰極層と多孔質陽極層との間に配置される、厚さ約100nm未満の固体酸化物電解質層を含み、固体酸化物電解質層は、約500℃未満の温度において、約0.00001オーム⁻¹cm⁻¹より大きいイオン伝導度を有する。

20

【0008】

種々の固体酸化物を本発明の燃料電池の固体酸化物電解質層に使用することができ、安定化ジルコニア、部分安定化ジルコニア、安定化ハフニア、部分安定化ハフニア、ジルコニアおよびハフニアの混合物、ジルコニアを伴うセリア、ジルコニアを伴うビスマス、ガドリニウム、ゲルマニウム、ドーパされた部分安定化ジルコニア、ドーパされた安定化ジルコニア、およびそれらの混合物のうちの1つ以上を含む、多結晶セラミックを含むがそれらに限定されない。ドーパントの例は、Y、Ce、Ca、Mg、Sc、Nd、Sm、Eu、Gd、Th、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、In、Ti、Sn、Nb、Ta、Mo、およびWの酸化物、ならびにそれらの混合物のうちの1つ以上を含むが、それらに限定されない。例えば、種々の実施形態では、固体酸化物電解質は、イットリアドーパ酸化ビスマス(YDB)、ガドリニアドーパセリア(GDC)、およびイットリア安定化ジルコニア(YSZ)のうちの1つ以上を含む、多結晶セラミックを含む。

30

【0009】

種々の実施形態では、固体酸化物電解質層は、異なる固体酸化物材料の2つ以上の層を含む。種々の実施形態では、固体酸化物層は、第1の外側固体酸化物電解質層と第2の外側固体酸化物電解質層との間に配置される、第1の内側固体酸化物電解質層を含み、第1の内側固体酸化物電解質層の材料は、第1および第2の外側固体酸化物電解質層のうちの少なくとも1つの材料とは異なる。種々の実施形態では、第1の内側固体酸化物電解質層は、イオン伝導体および電子伝導体の両方であり、第1および第2の外側固体酸化物電解質層は、実質的にイオン伝導体のみであり、約5nm未満の厚さを有する。

40

【0010】

種々の材料が本発明の燃料電池の陰極として使用され得、それらは、Ni、ジルコニア、Yドーパジルコニア、Cu、セリア、Gdドーパセリア、および異種原子価ドーパ酸化物セラミックスを含むが、それらに限定されない。

【0011】

種々の材料が本発明の燃料電池の陽極として使用され得、それらは、Pt、Au、Ta、Ru、Ir、Cu、La、Sr、Fe、LaMnO₃、SrMnO₃、(La_{1-x}Sr_xMnO₃)、La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃、およびそれらの組み合わせを含むが、それらに限定されない。

50

【0012】

種々の局面では、本発明は、固体酸化物型燃料電池の製造のための方法を提供する。種々の実施形態では、これらの方法は、約500℃未満の動作温度を伴う固体酸化物型燃料電池の製造を促進する。固体酸化物電解質層のある表面性質が、低温動作を不可能にさせ得ることは、本発明者らの1つの認識である。本発明の方法は、約500℃未満の動作温度を伴う固体酸化物型燃料電池を提供するために、これらの性質制限がどのように克服され得および／または除去され得るかという種々の実施形態を教示する。

【0013】

種々の実施形態では、方法は、(a) 基材を提供するステップと、(b) その上に固体酸化物電解質層が堆積される表面の少なくとも一部分の二乗平均平方根粗度が、約3 nm 未満であるように、約 5×10^{-7} トール未満の真空条件下で、基材の少なくとも一部分の上に第1の多孔質電極層を堆積させるステップと、(c) 約 5×10^{-7} トール未満の真空条件下で、第1の電極層の少なくとも一部分の上に厚さ約100 nm 未満の固体酸化物電解質層を堆積させるステップと、(d) 固体酸化物電解質層の少なくとも一部分の上に第2の多孔質電極層を堆積させるステップとを含む、固体酸化物型燃料電池コアを製造するステップを含む。好ましくは、第2の多孔質電極層を堆積させるステップはまた、約 5×10^{-7} トール未満の真空条件下で、第2の多孔質電極層を堆積させるステップをも含む。

10

【0014】

好ましくは、固体酸化物電解質層を堆積させるステップは、厚さ約50 nm 未満、より好ましくは厚さ約25 nm 未満の層を堆積させるステップを含む。

20

【0015】

固体酸化物電解質層の表面粗度は動作温度に悪影響を及ぼし得ることが、発明者らの認識である。好ましい実施形態では、固体酸化物電解質層を堆積させるステップは、その上に第2の多孔質電極層が堆積される層の少なくとも一部分の二乗平均平方根粗度が、約3 nm 未満であり、より好ましくは、約1 nm 未満の二乗平均平方根粗度であるように、層を堆積させるステップを含む。

【0016】

種々の局面では、約500℃未満の温度において、約 $0.00001 \text{ オーム}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ より大きい、および／または約500℃未満の温度において、約 $0.0001 \text{ オーム}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ より大きいイオン伝導度を有する、厚さ約100 nm 未満の多結晶セラミック層を含む、固体酸化物電解質材料が提供される。種々の実施形態では、多結晶セラミック層は、約3 nm 未満、好ましくは約2 nm 未満、より好ましくは1 nm 未満の二乗平均平方根粗度を伴う、少なくとも1つの表面を有する。種々の実施形態では、固体酸化物電解質材料は、例えば、酸素センサ、水素センサ、一酸化炭素センサ、ホスゲンセンサ等の、中性および／または荷電分子センサの一部として製造される。

30

【0017】

種々の多結晶セラミックを固体酸化物電解質材料で使うことができ、1つ以上の安定化ジルコニア、部分安定化ジルコニア、安定化ハフニア、部分安定化ハフニア、ジルコニアおよびハフニアの混合物、ジルコニアを伴うセリア、ジルコニアを伴うビスマス、ガドリニウム、ゲルマニウム、ドーパされた部分安定化ジルコニア、ドーパされた安定化ジルコニア、およびそれらの混合物を含むが、それらに限定されない。ドーパントの例は、Y、Ce、Ca、Mg、Sc、Nd、Sm、Eu、Gd、Th、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、In、Ti、Sn、Nb、Ta、Mo、およびWの酸化物、ならびにそれらの混合物のうちの1つ以上を含むが、それらに限定されない。例えば、種々の実施形態では、固体酸化物電解質は、イットリアドーパ酸化ビスマス(YDB)、ガドリニアドーパセリア(GDC)、およびイットリア安定化ジルコニア(YSZ)のうちの1つ以上を含む、多結晶セラミックを含む。

40

【0018】

種々の実施形態では、多結晶セラミック層は、異なる固体酸化物材料の2つ以上の層を

50

含む。種々の実施形態では、多結晶セラミック層は、第1の外側固体酸化物電解質層と第2の外側固体酸化物電解質層との間に配置される、第1の内側固体酸化物電解質層を含み、第1の内側固体酸化物電解質層の材料は、第1および第2の外側固体酸化物電解質層のうちの少なくとも1つの材料とは異なる。種々の実施形態では、第1の内側固体酸化物電解質層は、イオン伝導体および電子伝導体の両方であり、第1および第2の外側固体酸化物電解質層は、実質的にイオン伝導体のみであり、約5nm未満の厚さを有する。

【0019】

種々の実施形態では、(a)多孔質陰極層と、多孔質陽極層と、陰極層および陽極層の間に配置される、厚さ約100nm未満の固体酸化物電解質層とを含む、固体酸化物型燃料電池を提供するステップと、(b)陰極層および陽極層のうちの一方を燃料と接触させ、陰極層および陽極層のうちの他方を酸化剤と接触させるステップと、(c)固体酸化物電解質の温度が約500℃未満であるように、固体酸化物型燃料電池を操作するステップとを含む、固体酸化物型燃料電池を使用して電流を提供する方法が提供される。種々の実施形態では、これらの方法は、厚さ約50nm未満、厚さ約25nm未満、厚さ約10nm未満、厚さ約5nm未満、および/または厚さ約1nm未満の固体酸化物電解質層を提供することを含む。種々の実施形態では、これらの方法は、固体酸化物電解質の温度が、約(a)450℃、(b)400℃、(c)350℃、(d)300℃、および(e)250℃のうちの1つ以上の温度未満であるように、固体酸化物型燃料電池を操作することを含む。種々の実施形態では、これらの方法は、 0.1 W/cm^2 より大きい、約 0.6 W/cm^2 より大きい、約 0.8 W/cm^2 より大きい、約 1 W/cm^2 より大きい、約 5 W/cm^2 より大きい、および/または約 10 W/cm^2 より大きい電力密度において、電力を提供することを含む。

【0020】

さらに別の局面では、本発明は、燃料電池と外壁との間に空洞を生成する、燃料電池を包囲する外壁と、外壁の内面に結合され、燃料電池を支持するように、および外壁の外側にガスおよび電気接続を運ぶように適合される、相互接続支持構造とを含む、熱遮蔽のために燃料電池を被包化するための構造である。空洞は、空気を抜かれるか、またはシリカエアロゲル等の絶縁体で充填されてもよい。

【図面の簡単な説明】

【0021】

本発明の先述および他の局面、実施形態、目的、特徴、および利点は、添付図面と併せて、以下の説明からさらに十分に理解され得る。図中、類似参照文字は、概して、種々の図の全体を通して、類似の特徴および構造要素を指す。図面は、一定の縮尺である必要はなく、その代わり、そこにおいて本発明の原則を図示することを強調している。

【図1】図1は、種々の実施形態による、多成分固体酸化物電解質の概略図である。

【図2】図2A-図2Dは、固体酸化物内の粒子の形成を示す、室温(図2A)から約600℃(図2D)に到る薄膜の加熱を示す、固体電解質薄膜の透過型電子顕微鏡(TEM)画像である。縮尺は、挿入スケールバーによって示されるように、図の間で異なる。

【図3】図3は、粒界の間の非晶相の欠如を示す、高解像度TEM画像である。縮尺は、挿入スケールバーによって示される。

【図4A】図4A-図4Bは、本発明の種々の実施形態による、固体酸化物型燃料電池構造を概略的に示す。

【図4B】図4A-図4Bは、本発明の種々の実施形態による、固体酸化物型燃料電池構造を概略的に示す。

【図5】図5A-図5Eは、本発明の種々の実施形態による、固体燃料電池構造の製造のための方法を概略的に示す。

【図6】図6は、本発明の種々の実施形態による、固体酸化物型燃料電池積層構造を概略的に示す。

【図7】図7A-図7Dは、本発明の種々の実施形態による、固体燃料電池構造の製造のための方法を概略的に示す。

【図 8】図 8 A－図 8 D は、本発明の種々の実施形態による、固体酸化物型燃料電池積層構造を概略的に示す。

【図 9 A】図 9 A－図 9 D は、本発明の種々の実施形態による、交互配置された固体酸化物型燃料電池積層構造を概略的に示し、図 9 E－図 9 H は、本発明の種々の実施形態による、同構造の製造のための方法を概略的に示す。

【図 9 B】図 9 A－図 9 D は、本発明の種々の実施形態による、交互配置された固体酸化物型燃料電池積層構造を概略的に示し、図 9 E－図 9 H は、本発明の種々の実施形態による、同構造の製造のための方法を概略的に示す。

【図 9 C】図 9 A－図 9 D は、本発明の種々の実施形態による、交互配置された固体酸化物型燃料電池積層構造を概略的に示し、図 9 E－図 9 H は、本発明の種々の実施形態による、同構造の製造のための方法を概略的に示す。

【図 9 D】図 9 A－図 9 D は、本発明の種々の実施形態による、交互配置された固体酸化物型燃料電池積層構造を概略的に示し、図 9 E－図 9 H は、本発明の種々の実施形態による、同構造の製造のための方法を概略的に示す。

【図 9 E】図 9 A－図 9 D は、本発明の種々の実施形態による、交互配置された固体酸化物型燃料電池積層構造を概略的に示し、図 9 E－図 9 H は、本発明の種々の実施形態による、同構造の製造のための方法を概略的に示す。

【図 9 F】図 9 A－図 9 D は、本発明の種々の実施形態による、交互配置された固体酸化物型燃料電池積層構造を概略的に示し、図 9 E－図 9 H は、本発明の種々の実施形態による、同構造の製造のための方法を概略的に示す。

【図 9 G】図 9 A－図 9 D は、本発明の種々の実施形態による、交互配置された固体酸化物型燃料電池積層構造を概略的に示し、図 9 E－図 9 H は、本発明の種々の実施形態による、同構造の製造のための方法を概略的に示す。

【図 9 H】図 9 A－図 9 D は、本発明の種々の実施形態による、交互配置された固体酸化物型燃料電池積層構造を概略的に示し、図 9 E－図 9 H は、本発明の種々の実施形態による、同構造の製造のための方法を概略的に示す。

【図 10 A】図 10 A－図 10 E は、本発明の種々の実施形態による、固体酸化物型燃料電池の概略図および写真である。図 10 A および 10 C は、それぞれ「最上部」および断面の概略図を提供し、図 10 B および 10 D は、それぞれ固体酸化物型燃料電池構造の「最上部」および「最下部」からの写真を提供し、図 10 E は、チップ形式でリソグラフィによって製造された、種々のサイズの Y S Z 膜を伴う固体酸化物型燃料電池構造の写真である。

【図 10 B】図 10 A－図 10 E は、本発明の種々の実施形態による、固体酸化物型燃料電池の概略図および写真である。図 10 A および 10 C は、それぞれ「最上部」および断面の概略図を提供し、図 10 B および 10 D は、それぞれ固体酸化物型燃料電池構造の「最上部」および「最下部」からの写真を提供し、図 10 E は、チップ形式でリソグラフィによって製造された、種々のサイズの Y S Z 膜を伴う固体酸化物型燃料電池構造の写真である。

【図 10 C】図 10 A－図 10 E は、本発明の種々の実施形態による、固体酸化物型燃料電池の概略図および写真である。図 10 A および 10 C は、それぞれ「最上部」および断面の概略図を提供し、図 10 B および 10 D は、それぞれ固体酸化物型燃料電池構造の「最上部」および「最下部」からの写真を提供し、図 10 E は、チップ形式でリソグラフィによって製造された、種々のサイズの Y S Z 膜を伴う固体酸化物型燃料電池構造の写真である。

【図 10 D】図 10 A－図 10 E は、本発明の種々の実施形態による、固体酸化物型燃料電池の概略図および写真である。図 10 A および 10 C は、それぞれ「最上部」および断面の概略図を提供し、図 10 B および 10 D は、それぞれ固体酸化物型燃料電池構造の「最上部」および「最下部」からの写真を提供し、図 10 E は、チップ形式でリソグラフィによって製造された、種々のサイズの Y S Z 膜を伴う固体酸化物型燃料電池構造の写真である。

10

20

30

40

50

【図10E】図10A－図10Eは、本発明の種々の実施形態による、固体酸化物型燃料電池の概略図および写真である。図10Aおよび10Cは、それぞれ「最上部」および断面の概略図を提供し、図10Bおよび10Dは、それぞれ固体酸化物型燃料電池構造の「最上部」および「最下部」からの写真を提供し、図10Eは、チップ形式でリソグラフィによって製造された、種々のサイズのYSZ膜を伴う固体酸化物型燃料電池構造の写真である。

【図11】図11は、実施例1の伝導度測定後に記録された、210nmの厚さを伴う9.5%イットリアドーパジルコニア薄膜のX線回折図を示す。

【図12】図12は、実施例1の、MgO基材上に堆積された種々の厚さの9.5%イットリアドーパジルコニアナノスケール薄膜、およびAl₂O₃基材上に堆積された17nmの薄膜の電気伝導度の温度依存性を示す。挿入図は、電気測定用の実験装置を概略的に示す。

【図13】図13は、種々の温度における、実施例1の(001)MgO基材上に堆積された、厚さ17nmのイットリアドーパジルコニア薄膜の複素インピーダンススペクトル(ナイキスト線図)を示す。

【図14】図14は、被包化構造の斜視分解図である。

【図15A】図15A－図15Dは、相互接続支持構造の実施形態の概略図である。

【図15B】図15A－図15Dは、相互接続支持構造の実施形態の概略図である。

【図15C】図15A－図15Dは、相互接続支持構造の実施形態の概略図である。

【図15D】図15A－図15Dは、相互接続支持構造の実施形態の概略図である。

【図16A】図16A－図16Eは、本発明による被包化構造の実施形態の組立を示す、概略図である。

【図16B】図16A－図16Eは、本発明による被包化構造の実施形態の組立を示す、概略図である。

【図16C】図16A－図16Eは、本発明による被包化構造の実施形態の組立を示す、概略図である。

【図16D】図16A－図16Eは、本発明による被包化構造の実施形態の組立を示す、概略図である。

【図16E】図16A－図16Eは、本発明による被包化構造の実施形態の組立を示す、概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

(種々の実施形態の詳細な説明)

種々の実施形態では、本発明は、多孔質陰極と、多孔質陽極と、陰極と陽極との間に配置される固体酸化物電解質とを含む、固体酸化物型燃料電池を提供し、電池は、約(a) 500℃、(b) 450℃、(c) 400℃、(d) 350℃、(e) 300℃、および/または(f) 250℃のうちの1つ以上の温度未満の動作温度を有する。種々の実施形態では、動作温度において、(a) 燃料に暴露される1cm²の固体酸化物電解質につき約0.6Wより大きい電力密度、(b) 燃料に暴露される1cm²の固体酸化物電解質につき約0.8Wより大きい電力密度、(c) 燃料に暴露される1cm²の固体酸化物電解質につき約1Wより大きい電力密度、(d) 燃料に暴露される1cm²の固体酸化物電解質につき約5Wより大きい電力密度、(e) 燃料に暴露される1cm²の固体酸化物電解質につき約10Wより大きい電力密度、(d) 約0.00001オーム⁻¹cm⁻¹より大きいイオン伝導度を有する固体酸化物電解質層、(e) 約0.00005オーム⁻¹cm⁻¹より大きいイオン伝導度を有する固体酸化物電解質層、および/または(f) 約0.0001オーム⁻¹cm⁻¹より大きいイオン伝導度を有する固体酸化物電解質層のうちの1つ以上を提供することができる、電池が提供される。

【0023】

種々の実施形態では、固体電解質層は、厚さ約(a) 100nm、(b) 75nm、(c) 50nm、(d) 25nm、(e) 10nm、(f) 5nm、および/または(g)

10

20

30

40

50

1 nmのうちの1つ以上の厚さ未満である。好ましくは、固体酸化物電解質層は、約3 nm未満、約2 nm未満、および／または好ましくは約1 nm未満の二乗平均平方根表面粗度で形成された。

【0024】

種々の実施形態では、固体酸化物電解質層は、異なる固体酸化物材料の2つ以上の層を含む。例えば、図1を参照すると、種々の実施形態では、固体酸化物層は、第1の外側固体酸化物電解質層104と第2の外側固体酸化物電解質層106との間に配置される、第1の内側固体酸化物電解質層102を含む。

【0025】

種々の実施形態では、第1および第2の外側層は、厚さ約5 nm未満、好ましくは、厚さ約2 nm未満で、実質的にイオン伝導体のみである固体酸化物であり、内側層は、必ずしも純イオン伝導体ではない固体酸化物を含む。例えば、種々の実施形態では、第1の内側固体酸化物電解質層は、イオン伝導体および電子伝導体の両方である。種々の実施形態では、内側固体酸化物電解質層は、高速イオン伝導体である。種々の実施形態では、第1および第2の外側層はそれぞれ、約0.5 nmから約5 nmの範囲の厚さを有する。

【0026】

種々の実施形態では、理論にとらわれることなく、内側電解質層が電子伝導特性を伴う固体酸化物を含む時でさえも、イオン伝導体材料のみを含むナノスケール外側電解質層が、電子流を遮断し、例えば、高イオン伝導度の維持を促進することができると考えられる。

【0027】

多層固体酸化物電解質層の種々の実施形態では、第1の内側固体酸化物電解質層は、ガドリニアドーブセリア（GDC）を含み、第1および第2の外側層は、実質的にイオン伝導体のみである、1つ以上の固体酸化物材料から本質的に成る。種々の実施形態では、実質的にイオン伝導体のみである、1つ以上の固体酸化物材料は、イットリア安定化ジルコニア（YSZ）を含む。

【0028】

種々の固体酸化物が、本発明の燃料電池の多層固体酸化物電解質層のうちの1つ層の中に含む、固体酸化物電解質層として使用され得、それらは、1つ以上の安定化ジルコニア、部分安定化ジルコニア、安定化ハフニア、部分安定化ハフニア、ジルコニアおよびハフニアの混合物、ジルコニアを伴うセリア、ジルコニアを伴うビスマス、ガドリニウム、ゲルマニウム、ドーブされた部分安定化ジルコニア、ドーブされた安定化ジルコニア、およびそれらの混合物を含むが、それらに限定されない。ドーバントの例は、Y、Ce、Ca、Mg、Sc、Nd、Sm、Eu、Gd、Th、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、In、Ti、Sn、Nb、Ta、Mo、およびWの酸化物、ならびにそれらの混合物のうちの1つ以上を含むが、それらに限定されない。例えば、種々の実施形態では、固体酸化物電解質は、イットリアドーブ酸化ビスマス（YDB）、ガドリニアドーブセリア（GDC）、およびイットリア安定化ジルコニア（YSZ）のうちの1つ以上を含む、多結晶セラミックを含む。

【0029】

種々の局面では、理論にとらわれることなく、本発明の固体酸化物型燃料電池の種々の実施形態の提供は、固体酸化物電解質中の粒界の間に非晶相が実質的にない、固体酸化物電解質層の形成によって促進されることが考えられる。例えば、図2A-Dを参照すると、室温（図2A）および600℃までの加熱時（図2D）における、およそnm厚さのYSZ層が示されている。これらのTEM画像では、粒子および付随する粒界の形成を見ることができる。図3は、本発明の種々の実施形態に従って生産された、厚さ約32 nmのYSZ固体酸化物電解質層の粒界の高解像度TEM画像である。図3のTEM画像は、非晶相が実質的に存在しない、粒界302を示す。図2A-Dは、薄膜の粒子成長および結晶化を図示するが、種々の実施形態では、電解質層を焼鈍および／または焼結することができると理解されたい。

【0030】

種々の実施形態では、理論にとらわれることなく、粒界の間に非晶相が実質的にない、ナノスケール薄膜の形成は、約3nm未満、好ましくは約2nm未満、より好ましくは約1nm未満の二乗平均平方根表面粗度を有する表面を伴う、および／または表面上での、電解質層の形成によって促進および／または提供することができると考えられる。

【0031】

種々の材料を本発明の燃料電池の多孔質陰極層に使用することができ、Ni、ジルコニア、Yドーブジルコニア、Cu、セリア、Gdドーブセリア、異種原子価ドーブ酸化物セラミックス、およびそれらの混合物を含むが、それらに限定されない。陰極層に関して、多孔質という用語は、燃料ガスに対して多孔質である陰極層を指し、陰極は他のガスに対して無孔性となり得ることを理解されたい。

10

【0032】

種々の材料を本発明の燃料電池の多孔質陽極層に使用することができ、Pt、Au、Ta、Ru、Ir、Cu、La、Sr、Fe、LaMnO₃、SrMnO₃、(La_{1-x}Sr_xMnO₃)、La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃、およびそれらの組み合わせを含むが、それらに限定されない。陽極層に関して、多孔質という用語は、酸化剤に対して多孔質である陽極層を指し、陽極は他のガスに対して無孔性となり得ることを理解されたい。種々の実施形態では、多孔質陽極層材料は、ペロブスカイト型構造を有する。

【0033】

種々の実施形態では、本発明の固体酸化物型燃料電池は、例えば、電解質層と電極層との間の電気接触を向上させるように1つ以上の相互接続層を含む。例えば、種々の実施形態では、相互接続層は、希土類元素(Ca、Mg、Sr等)でドーブされたLaCrO₃、Caドーブイットリウムクロマイト、Fe、Cr、Cu、Ag、Au、Ptなどの金属のうちの1つ以上を含む。

20

【0034】

本発明は、種々の局面および実施形態において、従来の電池で見出される動作温度に満たない動作温度を伴う、固体酸化物型燃料電池を提供するが、そのような電池内の環境には、有害な影響、例えば、電池の種々の領域の中で見出される温度および強力な酸化環境があり得る。種々の実施形態では、基材、多岐管チャネル、筐体等の保護を促進するために、1つ以上の保護被覆を使用することができ。例えば、種々の実施形態では、酸化を低減および／または防止して、例えば、デバイスの動作寿命を増加させるために、窒化ケイ素または同様の絶縁材料の薄膜を使用することができ。

30

【0035】

種々の実施形態では、水素／酸素；合成ガス（水素および一酸化炭素の混合物）；ならびに、酸化剤、例えば、酸素、一酸化炭素などを伴う、例えば、メタン、ブタン、プロパンなどの、ガス状アルカン等の燃料を含むがそれらに限定されない、種々の燃料酸化剤の組み合わせとともに、固体酸化物型燃料電池を使用することができ。

【0036】

（製造方法および構造の実施例）

種々の局面では、本発明は、固体酸化物型燃料電池の形成のための方法を提供する。図4A～10Eは、種々の非限定的構造および形成方法を図示する。例えば、図4A-Bを参照すると、種々の実施形態では、固体酸化物型燃料電池は、第1の多孔質電極層404（例えば、図4A-Bの陽極）と第2の多孔質電極層406（例えば、図4A-Bの陰極）との間に配置される、固体酸化物電解質層402を含む。陽極・電解質・陰極構造は、基材408、410（例えば、シリコン410上の酸化シリコン408）の上に形成される。基材は、燃料電池コアの陰極側への燃料（例えば、水素）の送達用の第1の多岐管412と、燃料電池コアの陽極側への酸化剤（例えば、酸素）の送達用の第2の多岐管414とを有する。種々の実施形態では、多岐管のうちの1つ以上は、伝導性材料、例えば、金属を含む。例えば、種々の実施形態では、第2の多岐管を形成する層416が、金属を含む。種々の実施形態では、そのような伝導性多岐管は、デバイスから使用可能な電流を提

40

50

供する構造の導線および電気接点（例えば、陽極接点 4 1 8）の一部として使用することができる。燃料電池構造の接点 4 1 8、4 2 0 は、例えば、伝導度を向上させるように、1 つ以上の相互接続層を含むことができる。

【0037】

図 4 A および 4 B はまた、分岐した燃料および酸化剤多岐管 4 1 2、4 1 4 の提供を示し、図 4 B の説明図は、それらの一般的関係と、燃料および酸化剤の入力および出力の配設の概略的实施例とを図示するように、第 2 の多岐管 4 1 4 および第 1 の多岐管 4 1 2 をオフセットする。

【0038】

図 4 A - B に図示されるように、陰極層は、基材上に堆積させることができるが、堆積の順番は、基材上に堆積された陽極層により、逆転させることができると理解されたい。さらに、種々の実施形態では、陰極・固体酸化物電解質・陽極の燃料電池コア構造が 3 次元積層で配設され、種々の基材材料層が、燃料電池コアの 1 つの層のためのキャップおよび／または多岐管と、燃料電池コアの別の層のための基材とを形成することを理解されたい。また、陰極／水素チャンネル対陽極／酸素チャンネルの指定は多様となることができ、どの空間がどの目的を果たすかを決定するために、設計配慮がなされることも理解されたい。例えば、種々の実施形態では、「最上部」多岐管 4 1 4 の下の分岐空隙が、下側の空隙 4 1 2（ここではシリコンウエハとして図示される、ほぼ基材の厚さである）よりも有意に薄い場合、リソグラフィ製造は、より単純となり得る。種々の実施形態では、電池を冷却するように、過度の空気が所望され、電池に供給されてもよく、この目的で、より大きい空間が使用されてもよい。本発明の燃料電池構造は、種々の技法で製造することができる。これらの技法および方法のうちの種々のものを、図 5 A ～ 5 E と関連して論議する。

【0039】

図 5 A ～ 5 E を参照すると、種々の実施形態では、燃料電池は、基材 4 0 8、4 1 0 上のパターン化した多孔質陰極層 4 0 6 の形成、陰極層上のパターン化した固体酸化物電解質層 4 0 2 の形成、および電解質層上のパターン化した多孔質陽極層 4 0 4 の形成によって、形成することができる。層の形成の間、全ての層が形成された後、またはそれらの組み合わせで、燃料または酸化剤多岐管を形成するために使用することができるチャンネル 5 0 2 を形成するために、エッチングプロセスを使用することができる。種々の実施形態では、レジスト 5 0 4 を堆積させ、レジストの上に別の層 5 0 6、例えば、金属層を堆積させることによって、多岐管用の一連のチャンネルを形成することができる。付加的なレジストを基材 5 0 8 の裏面に堆積させることができ、燃料電池コアの陽極層側への酸化剤の送達用の多岐管 5 1 0 と、陰極層側への燃料の送達用の多岐管を形成するために使用され得る第 2 の一連のチャンネル 5 1 2 とを提供するように、1 つ以上のステップで材料をエッチングすることができる。種々の実施形態では、図 5 E を参照すると、ガス進入および排出用の穴を有する別の層 5 1 4（例えば、シリコンウエハ）を、基材 4 1 0 の裏面 5 0 8 に結合することによって、燃料電池コアの陰極側への燃料の送達用の多岐管が提供される。

【0040】

種々の実施形態では、多岐管構造を燃料電池の積層に統合することができる。例えば、図 6 を参照すると、種々の実施形態では、例えば、図 5 E に図示されるように、基礎基材構造 6 0 2 に対して、複数の燃料電池のコアを配置することによって、3 次元燃料電池構造を形成することができる。キャップ構造 6 0 4 は、燃料電池コアを覆って配置され、後続のコアに対する基盤としての機能を果たすことができ、したがって、種々の実施形態では、例えば、積層に統合された多岐管とともに、一連の積層燃料電池を提供する。種々の実施形態では、キャップ構造 6 0 4 のスペース 6 0 6 は冷却剤を提供するために使用され得る。

【0041】

燃料および酸化剤ガスは、いくつかの方法で燃料電池積層に提供することができる。種々の実施形態では、流動インピーダンスが各電池を通して実質的に同じであるように、ガス排出が積層の最下部に運び出される。種々の実施形態では、例えば、最下部基材に溝を

エッチングし、積層の異なる穴を通して排ガスを連れ戻すことによって、積層の同じ側面上に進入するガス管線の単純性を保ちながら、この効果を生成することができる。

【0042】

陽極／電解質／陰極の3層を種々の方法で形成することができると理解されたい。例えば、種々の実施形態では、3つの層のうちの2つが、基材（例えば、シリコンウエハ）の一側面上に形成され、その場合、固体酸化物電解質層が基材上に形成され、電極層のうちの1つが電解質層上に形成される。電解質層を露出させるように、基材の裏面（電解質層がない側面）をエッチングすることができ、他方の電極層を電解質層上に形成することができる。例えば、種々の実施形態では、このプロセスは、基材表面よりも粗くなり得る（より大きい二乗平均平方根表面粗度）多孔質電極層よりもむしろ、基材表面上で電解質を支持する。種々の実施形態では、このことは、電解質層をより薄くすることを促進し、例えば、種々の実施形態では、伝導性となるように選択することができる基材（例えば、ドーパされたシリコンウエハ等）に接触するように、最下部電極を形成することができるため、電池を直列で電氣的に接続することを促進することができる。

10

【0043】

例えば、図7A-Dを参照すると、種々の実施形態では、パターン化した固体酸化物電解質層702が、基材704、706（例えば、シリコン706上の酸化シリコン704）上に形成され、第1のパターン化した多孔質電極層708が、電解質層702上に形成される。製造は、チャンネル710を形成し、電解質層の裏面および電解質層上に形成される第2の多孔質電極層712を露出させるように、基材の裏面のエッチングを進めることができる。第1の多孔質電極層708へのガスの送達用の多岐管を形成するために、チャンネルを有するキャップ構造714を使用することができる。種々の実施形態では、例えば、冷却ガスを送達するために使用することができる、空間716を提供するように、チャンネルがキャップに形成される。

20

【0044】

種々の実施形態では、金属層718を形成し、例えば、上方の電極層と上側のキャップ714との間で接触するために使用することができ、それは順に、別の一連の燃料電池コアに対する基礎基材としての機能を果たしてもよい（例えば、図8参照）。種々の好ましい実施形態では、多孔質電極層とキャップとの間で良好な電気接触を行うように、金属層718は、十分に正確な厚さで、および／または十分に可鍛性の金属で形成される。

30

【0045】

種々の実施形態では、多孔質電極層は、十分に可鍛性であり、および／または、第1の多孔質電極層708の厚さ、および隣接キャップ714における対応するエッチングの深度は、第1の多孔質電極層（例えば、陰極）とキャップ（例えば、隣接シリコンウエハ）との間に直接接触を提供するように十分な精度で形成される。

【0046】

図8は、図7A-Dで図示される燃料電池コアを燃料電池の積層に統合する、多くの可能な実施形態のうちの1つを示す。例えば、図6を参照すると、種々の実施形態では、例えば、図7Dに図示されるように、例えば、第2の多孔質電極層へのガスの送達用の多岐管を形成する、基礎基材構造802に対して、複数の燃料電池のコアを配置することによって、統合3次元燃料電池構造を形成することができる（ここでは、水素である燃料が図示され、第2の電極層は陰極と見なされ、第1の電極層は陽極と見なされる）。キャップ構造714は、後続のコアに対する基盤としての機能を果たし、したがって、種々の実施形態では、例えば、積層に統合された多岐管とともに、一連の積層燃料電池を提供する。

40

【0047】

図9A-Dを参照すると、交互配置設計を有する、統合燃料電池積層の別の実施形態が示されている。図9A-Dでは、積層は、固体酸化物電解質層902と、多孔質陽極層904と、多孔質陰極層906と、電気絶縁体層910（例えば、シリコン基材材料上の二酸化ケイ素）および／または導電性層920を含むことができる、種々の基材908とを含む。図9B-Dは、交互配置およびガス送達を図示する、種々の断面図であり、図9B

50

は、積層の「奇数」層を通る断面であり、図 9 C は、積層の「偶数」層を通る断面であり、両方の図が、チャンネル 9 1 2 および陰極層 9 0 6 へのガス送達用の複数の層を通る穴 9 1 6、チャンネル 9 1 4 および陽極層 9 0 4 へのガスの送達用の複数の層を通る穴 9 1 8 を示す。図 9 D は、多岐管へのガスの供給および多岐管からの排出の実施形態を図示する。

【0048】

図 9 E - H は、例えば、図 9 A の構造を提供する際に使用可能である、燃料電池コアを形成するステップの種々の実施形態を概略的に示す。種々の実施形態では、パターン化した固体酸化物電解質層 9 0 2 が、基材 9 0 8 の電気絶縁表面 9 1 0 上に形成され、第 1 のパターン化した多孔質電極層、例えば、陽極層 9 0 4 は、電解質層上に形成される。パターン化した導電性層 9 2 0 が形成される。基材に一連のチャンネル 9 2 2 および穴 9 2 4 を形成し、電解質層の裏面を露出させるために、エッチングが使用される。次いで、第 2 の多孔質電極層、例えば、陰極層 9 0 6 が、電解質層の裏面に形成される。

【0049】

種々の実施形態では、多孔質電極および／または固体酸化物電解質層を形成するステップは、電子ビーム蒸着、化学気相堆積 (CVD)、プラズマ助長化学気相堆積 (PVD)、電気化学気相堆積 (EVD)、電子ビーム蒸着、スパッタリング (例えば、熱蒸発器、プラズマ、レーザ、RF スパッタリング、反応性スパッタリング等による)、および分子線エピタキシー (MBE) のうちの 1 つ以上を含む。例えば、種々の実施形態では、多孔質電極および／または固体酸化物電解質層を形成するステップは、1 つ以上のドーパント、1 つ以上のセラミック酸化物、またはそれらの組み合わせの同時スパッタリングを含む。種々の実施形態では、多孔質電極および／または固体酸化物電解質層を形成するステップは、1 つ以上のドーパント、1 つ以上のセラミック酸化物、またはそれらの組み合わせの同時蒸着を含む。種々の実施形態では、約 5×10^{-7} トール、約 3×10^{-7} トール、および／または約 1×10^{-7} トール未満のうちの 1 つ以上の真空条件下で、多孔質電極および／または固体酸化物電解質層を形成するように、材料が堆積される。

【0050】

固体酸化物電解質層は、例えば、約数ミクロン、数十ミクロン、数百ミクロン、およびそれ以上等の、ナノメートル尺度よりも実質的に大きい横方向寸法を有することができる。種々の実施形態では、例えば、シャドウマスキング、フォトリソグラフィ、スクリーン印刷等を使用して、指向性プロセス (例えば、スパッタリングまたは他の真空堆積、ドライエッチング) を行うことができ、フォトリソグラフィまたはスクリーン印刷を使用して、無指向性プロセス (例えば、ウェットエッチング、原子層堆積) を行うことができる。

【0051】

種々の実施形態では、理論にとらわれることなく、粒界の間に非晶相が実質的にない、ナノスケール薄膜の形成は、約 3 nm 未満、好ましくは約 2 nm 未満、より好ましくは約 1 nm 未満の二乗平均平方根表面粗度を有する表面を伴う、および／または表面上での、電解質層の形成によって促進および／または提供することができると考えられる。

【0052】

種々の実施形態では、例えば、化学的機械的研磨、熱アニール、イオン衝撃 (例えば、Ar イオン等によるなどのうちの 1 つ以上によって、約 3 nm 未満、約 2 nm 未満、および／または約 1 nm 未満のうちの 1 つ以上の二乗平均平方根表面粗度を伴う基材表面を提供することができる。種々の実施形態では、例えば、化学的機械的研磨、熱アニール、イオン衝撃 (例えば、Ar イオン等による) などのうちの 1 つ以上によって、約 3 nm 未満、約 2 nm 未満、および／または約 1 nm 未満のうちの 1 つ以上の二乗平均平方根表面粗度を伴う多孔質電極層を提供することができる。種々の実施形態では、例えば、化学的機械的研磨、熱アニール、イオン衝撃 (例えば、Ar イオン等による) などのうちの 1 つ以上によって、約 3 nm 未満、約 2 nm 未満、および／または約 1 nm 未満のうちの 1 つ以上の二乗平均平方根表面粗度を伴う固体酸化物電解質層を提供することができる。

【0053】

二乗平均平方根表面粗度を決定するために、種々の技法を使用することができ、それらは、走査トンネル顕微鏡法（STM）、原子間力顕微鏡法（AFM）、水平力顕微鏡法（LFM）、近接場走査型光学顕微鏡法（SNOM）、磁気力顕微鏡法（MFM）、原子間力顕微鏡法（AFM）、および干渉顕微鏡法（IM）を含むが、それらに限定されない。現在のところ、ナノメートル尺度での表面計測の測定は困難であり、そのような測定を評価する時には、そのような測定の誤差、特有の不確実性および正確性が考慮されることを理解されたい。種々の測定プロトコルの例およびナノメートル尺度の計測についてのさらなる情報は、例えば、米国規格協会（American National Standards Institute（ANSI））ASTM F 1438、ANSI B46.1 標準、米国機械学会（American Society of Mechanical Engineers（ASME））ASME B46.1 標準、国際標準化機構（International Organization for Standardization（ISO））（L'Organisation Internationale de normalisation）ISO 4287、4288 標準、およびドイツ工業規格（Deutsches Institut für Normung）（DIN）DIN 4762 標準との関連で見出すことができる。

【0054】

種々の実施形態では、第1の固体酸化物材料の薄膜堆積により、厚さ約5 nm未満の第1の外側固体酸化物電解質層を形成し、それに続いて、第1の外側固体酸化物電解質層上の第2の固体酸化物の薄膜堆積により、第1の内側固体酸化物電解質層を形成し、それに続いて、第3の固体酸化物材料の薄膜堆積により、厚さ約5 nm未満の第2の外側固体酸化物電解質層をすることによって、固体酸化物電解質層を製造することができ、第3の固体酸化物材料は、第1の材料と実質的に同じとなり得る。種々の実施形態では、第1および第3の固体酸化物材料は、実質的にイオン伝導体のみである固体酸化物から本質的に成り、第2の固体酸化物材料は、イオン伝導体および電子伝導体の両方である、固体酸化物である。

【0055】

図10A～10Eを参照すると、種々の電解質構造の写真、例えば、図10B、10D、および10Eが、写真の理解を促進するように、概略図、例えば、図10Aおよび10Cとともに示されている。図10A～10Dでは、例えば、YSC固体酸化物電解質層1008上の堆積からの窒化ケイ素層1006（基材が除去されている）の一部分の除去の前に、窒化ケイ素（Si₃N₄）被覆1004を有するシリコン基材1002で製造された構造が示されている。電解質層を示すことを妨害しないよう、図10A-Eでは電極層が示されていない。図10Bおよび10Dの固体酸化物電解質層は、厚さ約200 nmである。相互接続を図示するように、電気接点、例えば、Pt電極1010および接点（Ti/Pt）1012も製造されている。

【0056】

図10Eは、ミクロン尺度範囲の種々の横方向寸法および200 nm以下の範囲の厚さを伴う、複数のYSZ膜の固体酸化物電解質層1020による構造の写真である。図10Eの固体酸化物電解質層は、厚さ約170 nmである。

【0057】

（実施例）

実施例1：イットリアドープジルコニア固体酸化物電解質層

本実施例は、本発明の種々の実施形態に従って形成される固体酸化物電解質層についての実験データを提供し、これらの層の種々の性質を実証し、それらをより従来型の層と比較する。MgO基材上の堆積によって固体酸化物電解質層を形成して試験し、Al₂O₃基材上の堆積によって層を形成して試験した。さらなる詳細は、発表された論文、Applied Physics Letters, 89, 183116（2006）に見出すことができる。

【0058】

(材料および方法)

様々な厚さのイットリアドープジルコニア薄膜を堆積させるための基材として、単結晶 MgO (100) (MTI Corporationから購入) を使用した。0.5 オングストローム/秒 ($\text{\AA}/\text{s}$) の推定堆積速度で室温にて、基材に電子ビーム蒸着によって、薄膜堆積を実行した。原料として、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) (9.5 モル% イットリア) 断片を使用した。 MgO 基材を、最初に、アセトン、メタノール、後に脱イオン水で洗浄し、次いで、電子ビームチャンバ中の原位置で30分間、600℃まで加熱処理した。ラザフォード後方散乱および低角度X線散乱を使用して、薄膜厚さを測定した。17、35、70、および210 nmの厚さを伴うYDZ薄膜を、基材上に形成した。

10

【0059】

一連の薄膜を、大きさが $10 \times 10 \text{ mm}^2$ である MgO (100) 単結晶基材上に堆積させた。マスクを使用して、薄膜面積を 8×8 で固定した。 MgO についてこの実施例で説明される本質的に同じ手段を使用して、一連の薄膜を、(0001) Al_2O_3 基材上にも堆積させた。

【0060】

加熱炉に組み込まれた機械加工されたアルミナサンプルホルダを含み、導線は純白金製の、高温設備を使用して、熱処理された薄膜上で電気伝導度測定を実行した。

【0061】

(データおよび考察)

電気伝導度測定後に記録された、厚さ210 nmの薄膜のX線回折データを図11に示す。この厚さ210 nmの薄膜およびより薄い厚さの薄膜における、相の検査は、イットリアドープジルコニアが部分安定化していることを示す。図11で見られる、付加的な回折ピークは、それぞれPTおよび MgO 表記によって示されるような、白金電極および MgO 基材によるものである。

20

【0062】

MgO 上で成長させられた、種々の厚さの薄膜の全伝導度のアレニウスプロットを図12に示し、凡例が図中に挿入されている。図12の挿入図は、基材1202、薄膜1204、アルミナサンプルホルダ1206、電極1208、および白金導線1210を示す、実験装置の概略図である。「単結晶YSZ」という表記によって示された、10% YSZの単結晶の電気伝導度も、比較のために図12に示す。210 nmほどの厚さの多結晶サンプルでも、単結晶値に近い高伝導度が観察される。バルク多結晶値と比較した時のこれらの値は、より高く、かつ界面効果に起因する。厚さ17 nmの薄膜については、全伝導度向上は、この実施例では、単結晶YSZよりもほぼ1桁分高く観察された。

30

【0063】

MgO 上に堆積され、種々の温度で記録された、厚さ17 nmの薄膜のサンプル複素インピーダンススペクトル (ナイキスト線図) を、図13に示す。同等の回路の実施例を、挿入図1302として図13に示す。薄膜におけるイオン伝導に対応する、1つの半円アーチが、高周波数および中間周波数において観察される。より低い周波数では、位相角を伴う短い直線の形成が観察され、理論にとらわれることなく、白金電極および関連電極プロセスの部分的無孔性に起因する。最大で約210 nmの厚さまでのより大きい厚さのサンプルについて、同様の結果が観察された。

40

【0064】

ベアの MgO および Al_2O_3 基材の抵抗を、同一条件下で系統的に測定し、サンプルよりも有意に高いことが分かり、伝導度値は、YSZよりも約5~6桁小さく、さらに、より高い活性化エネルギーを有する (MgO は約1.3 eV) および Al_2O_3 は約1.67 eV)。薄膜サンプルにおいて観察された酸素イオン移動の活性化エネルギーは、ほぼ1.1 eVであることが分かり、バルクYSZで通常に観察される活性化エネルギーとよく合致する。

【0065】

50

MgO/YSZ界面によって果たされる役割をよりよく理解するために、厚さ17nmの薄膜もAl₂O₃ (0001)上で成長させ、前述のような同一の熱処理および伝導度測定を行った。アルミナ基材上のYDZ薄膜の伝導度の結果も、図13に示されており(白抜き星印によって表されたデータ)、MgO基材上で成長させられた薄膜と同様と見られる。

【0066】

周波数(f)および温度の関数としての種々のイミタンスパラメータを分析することによって、薄膜における伝導緩和機構をさらに調査した。電気係数から、その内側でイオン輸送が長距離であり、その上側では局限される、周波数ドメインを識別することができる。イオン輸送プロセスは、周波数の関数としての係数(M'')の虚数部におけるピークを表し、誘電率(ε'')の虚数部におけるそのようなピークは表さない。MgOおよびAl₂O₃上に堆積されたイットリアドーブジルコニア薄膜には、700~940℃の温度範囲のε''対fプロットでピークがないことが観察された。しかしながら、全てのサンプルは、対応するM''対fプロットにおいて明確なピークを示す。

10

【0067】

本明細書で開示されるようなもの等の固体酸化物型燃料電池が高温で動作するため、燃料電池積層は、熱遮蔽を提供するように被包化される必要がある。

【0068】

10Wの電気出力について、これは、約2cm³の完全電池積層を意味し、それは、妥当な組立の制約内での最小表面積として、約13mmの立方体を意味する。50~70%変換効率において、10Wの產生された電力は、4~10Wの消散電力を伴う。このセクションは、熱遮蔽のためにこの積層をどのように被包化するのかと、室温におけるガス管線および電気接点への便利なアクセスとを説明し、目標はプラグインモジュールである。

20

【0069】

考慮されなければならない、電池からの熱損失に対する4つの構成要素があり、それらは、絶縁材を通したものの、支持構造を通したものの、電気接点を通したものの、およびガス(燃料および空気)を介したものである。それらの合計をすでに消散している4~10Wの熱出力に抑制する目的で、各々を個別に論議する。電力の範囲が以下のセクションで示される場合、下端は300℃動作に対応し、上端は500℃に対応する。

【0070】

30

(絶縁材)

絶縁材は、積層の全表面積(約10cm²)を包囲しなければならないため、最も厳密な要件を有する。この絶縁材に対する2つの基本戦略は、多孔質材料(おそらくシリカエアロゲル)または真空であるが、ハイブリッドアプローチのいくつかの考えられる利点がある。

【0071】

「不透明な」(赤外光を強力に吸収し、再放射するためにある材料に注入された)エアロゲルは、約300~500℃から室温までで約20mW/m・Kほどの低さの熱伝導度を有することができ、そのおよそ50%が放射によるものであり、10%が固体伝導、40%がガス伝導である。このことは、効果的な表面積が絶縁材の厚さとともに増加するため、厚さ2mmのエアロゲルについて約4~7W、または4mmについて2.5~4Wをもたらす。(このことは、 $P = \kappa A \cdot \Delta T / t$ (電力=伝導度×面積×温度差/厚さ)という関係にあまり従わないことに留意されたい。近似公式は、 $P = \kappa A \cdot \Delta T [1/t + 2/w]$ であり、式中、wは積層の幅である。)この消散は、すでに十分に低い場合があるが、約1mパールまで空気を送出することによって、ガスの寄与を排除することができ、4mmのエアロゲルを通して、消散を約1.5~2.5Wまで低下させる。

40

【0072】

積層を包囲する空洞から単に空気が抜かれた場合、残存ガスを通した放射および伝導を介して、壁への熱輸送が発生する。放射は、 $P = \sigma \epsilon A (T_h^4 - T_c^4)$ に従い、σはシュテファン・ボルツマン定数、εは積層の放射率、T_h, T_cはケルビンでの高温および

50

低温である。最初に、電気絶縁体（ガラス等）で、次いで、金属（酸化した場合に放射率があまり変化しないため、おそらく亜鉛）で積層を被覆することによって、約 0.1 の放射率が達成可能となるべきである。より大きい表面積を有するため、外壁の放射率はあまり重要ではないが、金属被覆から多少利益を得る。これは、0.6～2.0 W の電力を生じる。原則として、この消散をさらに減少させるように、1 つ以上の箔層（超断熱材として知られている）が、積層と外壁との間に挿入されてもよいが、追加複雑性のため、これはおそらく価値がない。

【0073】

残留ガスの伝導度は、その構成分子の平均自由行程 λ が、高温および低温表面の間の距離より長くなるまで、実質的に減少せず、その時点で距離は無関係となる。これに対する近似式は、 $P = \kappa A \Delta T / (t + \lambda)$ である。空気は、約 25 mW/m · K の伝導度を有し、大気圧から 1 m バールまで下がって 2 mm 間隙にわたって 3.8～6.3 W の消散をもたらし、次いで、0.1 m バールにおいて 0.8～1.3 W、および 10^{-2} m バールにおいて 110～170 mW まで降下する。したがって、エアロゲルよりも真空中で良好な絶縁を達成できることが明確であるが、高温積層の周辺で 10^{-2} m バール以下の圧力を持続することは、ポンプの余裕なしでは実用的ではないことが分かってよい。この圧力を維持するのを支援するために、室温で、チャンバの延長部における小型吸収体を使用することができる。また、真空が使用される場合には、強力で漏れない外側ケーシングが必要とされる。これは、図 14 に示されるように、2 つの部品で製造され、積層 2002 の支持構造に融合される、ボックス 2000 ほどに単純となり得る。この設計の 1 つの潜在的不利点は、ガラスボックスの下方の部品に対する非平面シールである。いずれにしても最終的な支持構造がより複雑な形状を必要とするという事実を利用する、これに対する解決法が以下に提示され、それは、ボックス材料についても論議する。ボックスは、弁を通して送出されてもよく（後で再送出するために）、または、永久シールが容認可能であれば、加熱され、送出後に挟持される突出ガラス管を単純に通して送出されてもよい。この送出ポート 2004 は、密閉縁から離れたガラスボックス上のどこにも配置され得る。

【0074】

（支持構造）

いくつかの固体材料は、積層 2002 を外側に接続すること、それを定位置で担持すること、ならびにガスおよび電気接続を運ぶことを要求される。この接続のための材料は、強力であるが最小熱伝導度を伴うべきであり、原則として、導電体および絶縁体の混合であり、電気接点としても機能することができるが、明確となるように、導電体は、非常に薄くなる必要があり、十分に強くなる必要はない。より良好な選択肢は、独自の熱伝導を最小限化するように絶縁支持材を設計し、次いで、電気接点のために、その上に薄い伝導体をめっきすることである。

【0075】

ガラスは、あらゆる高密度固体の中でほぼ最低の熱伝導度を有し、的確なガラスを選択して、最大でも 1 W/m · K の室温から 500 °C までの平均値を期待することができる。1 mm × 1 cm の断面積および 2 mm の厚さ（外壁から積層まで）を想定すると、ガラスは、1.5～2.5 W を伝導する。断面を減少させるように適切な穴を切り取ることで、または室温と積層との間のより長い工程を選択することによって、これを 1 W 以下に低減することができるはずである。

【0076】

（導線）

ヴィーデマン・フランツの法則は、材料の電気および熱伝導度に関し、 $\kappa / \sigma = L T$ であって、式中、 $L = \pi^2 k^2 / 3 e^2 = 2.45 \times 10^{-8} \text{ W} \Omega / \text{K}^2$ である。伝導電子が熱の主要担体でなければ悪い働きをする材料を作製することが容易であるが、電子を何らかの非熱的分布に入れることができない限り（例えば、超電導体の中）、それは良い働きができるとは思われない。熱および電気伝導率が形状とともに同様に上がるため、この法則は、平均温度を使用して展開形でも適用でき、 $G_{th} / G_{el} = L T_{mean}$ である。

2つの導線が与えられると、これは、熱的伝導電力とジュール加熱電力との間の関係を生じ、 $P_{th} = 4 I^2 L T_{mean} \Delta T / P_{el}$ である。 P_{th} および P_{el} の両方が損失であるため、それらの合計を最小限化すると、1本の導線あたりの抵抗 $R = (L T_{mean} \Delta T)^{1/2} / I$ において、 $P_{el} + P_{th} = 4 I (L T_{mean} \Delta T)^{1/2}$ をもたらす。我々の10W積層が1Aで動作する場合（直列の約15個の電池に対応する）、これは、 $R = 0.05 \sim 0.08 \Omega$ とともに $P_{el} + P_{th} = 230 \sim 320 \text{ mW}$ をもたらす。しかしながら、熱出力が積層自体における非効率によってすでに生成されている一方で、ジュール加熱は電気が生成された後の損失であるため、より低いジュール加熱およびより高い熱伝導率を伴うシステムを設計することを好んでもよい。加えて、この電力損失は、電力とともに上がるため、積層中の電池の数を増加させることによって低減することができる。

10

【0077】

良好な金属は、 $10^{-8} \sim 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ の範囲の抵抗率を有し、10mmの長さおよび1mmの幅を選択した場合、これは、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲の厚さを暗示する。そのような厚さは、製造しやすく、外側（頑丈な接触のため）および内側（積層における最小損失のため）のより厚いセクションに嵌合させることができる。

【0078】

（ガス輸送）

反応のために、燃料および空気が積層温度まで加温される必要がある。各入力流について、モル流量 $Q = P / (F V n x)$ を計算することができ、式中、 P は出力電力であり、 F はファラデー定数（ $96500 \text{ C} / \text{モル}$ ）であり、 V は1つの電池の電圧、 n は1モルあたりの電子の数（ O_2 では4、 H_2 では2、 CH_4 では8等）、 x は活性種のモル分率である。空気中の O_2 については $x = 0.2$ 、 H_2 については1である。 x は、他の燃料については、例えば、内部改質を促進するためにそれらを加湿する必要がある場合に、1未満であってもよい。活性種が完全に消費されない場合（例えば、空気の過剰供給）、これは、 x をさらに減少させるが、次の分析から外される。また、入力および出力流が異なるモル流量を含有してもよいという事実も外される。空気流は、より少ない O_2 を含有するが、80%の N_2 が影響を受けないため、これはおそらくわずかな影響である。より重要なことには、 H_2 以外の燃料が使用される場合、燃料流は、より多くの分子を含有する（例えば、 CH_4 が $\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ を生じる）。このことは、排気が供給よりも高い熱容量を有し、排気が供給を完全に加熱し、依然として過剰な熱を運び出すことができることを意味する。このことを見る最も簡単な方法は、温度の関数としての改質反応の変化するエネルギー論の結果として見ることである。一般に、改質反応は、積層中でいくらかの熱を生成し、それは、室温におけるよりも、より高い温度において少ない。この論議は、どの燃料が選択されるのかに大部分は無関係であるため、いずれか一方の熱源を定量化するつもりはないが、両方が、少量の電力となり、熱管理問題をわずかに平易にすることに留意されたい。

20

30

【0079】

60%効率における10W積層について、モル流量は、空気では $1.8 \times 10^{-4} \text{ モル} / \text{秒}$ 、 H_2 では $7 \times 10^{-5} \text{ モル} / \text{秒}$ 、他の燃料ではより少ない。これらの流量を加熱するために必要とされる電力は、 $P_{gas} = Q c_p \Delta T$ であり、式中、 c_p は定圧における熱容量であり、ほとんどの単純ガスでは約 $30 \text{ J} / \text{モル} \cdot \text{K}$ である。これは、空気では $1.6 \sim 2.7 \text{ W}$ 、 H_2 では $0.6 \sim 1.0 \text{ W}$ 、他の燃料ではいくらかより少ない量をもたらす（ n はより大きい、より大きいガス分子の c_p も大きい）。

40

【0080】

入力および出力ガス流が、熱交換構成において相互を越えて送られる場合、排気を冷却することによって、入力流を加熱する電力のいくらかを得ることができる。熱交換器が、長さ l および幅 w とともに、厚さ t の障壁によって分離された、高さ h の2つの逆伝搬流としてモデル化される場合、 P_{gas} は、おおむね因数 $1 + lw / [Q c_p (t / \kappa_B + h / \kappa_G)]$ だけ減少する。 κ_B および κ_G は、障壁およびガスの熱伝導度であるが、ガ

50

スを混合しようとする、有効な h/κ_G が劇的に低減する場合がある。この期間（すなわち、完全混合）を無視すると、厚さ 0.1 mm のガラス ($\kappa_B = 1 \text{ W/m} \cdot \text{K}$) によって分離される 1 対の 2 mm × 5 mm チャンネルは、空気流中の熱の 95 % を交換する。しかし、混合がなければ、空気には約 $40 \text{ mW/m} \cdot \text{K}$ の κ_B しかないため、チャンネルが高さ 0.2 mm である場合、同デバイスは熱の 25 % しか除去しない。大幅な混合が可能ではない場合、より複雑な支持構造が必要とされてもよく、それらは、積層から室温までの道をうねって、より大きい熱交換を可能にする。燃料側のより低い Q は、加熱電力を減少させることに加えて、熱交換をより効率的にすることに留意されたい。

【0081】

表 1 は、上記で説明される熱損失の 4 つのカテゴリからの主要な数字をまとめ、4 つの異なるシナリオ（300 °C または 500 °C、および真空またはエアロゲル絶縁材）についてそれらを合計し、10 W 出力を考慮すると、既述のように、または注釈列中で推奨される改良による熱損失の予想 50 % 低減を伴って、この熱流量を維持する積層の最大動作効率を計算する。

【0082】

【表 1】

表 1—主要熱損失

	300°Cでの ワット数	500°Cでの ワット数	Notes
絶縁	0.6 / 2.5	2.0 / 4.0	真空／エアロゲル 超絶縁材を伴う真空ではより低い
支持	1.5	2.5	より長い工程ではより低い
電気	0.2	0.3	抵抗損を低減するためにわずかに高い
ガス	2.2	3.7	熱交換器を伴うとより低い
合計	4.5 / 6.4	8.5 / 10.5	
	300°Cでの 効率	500°Cでの 効率	
最大効率	69 / 61%	54 / 48%	計算されるような全熱損失を仮定する
低損失における最大値	82 / 76%	70 / 66%	50% 低い熱損失を仮定する

我々の標的が 60 % 効率である場合、500 °C でさえも、少しばかり余分な努力のみでこの目標を達成することができる。熱損失および電流／電圧／温度特性の両方がシステムを安定化させることに留意されたい。積層は、過度に効率的に動作している（すなわち、消散の平衡を保つことに十分な余分熱を産生していない）場合、冷却し、それにより、生成される熱が消散される熱の平衡を保つまで、増加した電解質および電極の過電圧による熱生成を増加させるのと同時に、熱輸送を減少させる。同様に、積層は、過度に非効率に動作している場合、加熱し、熱輸送を増加させて熱生成を減少させる。しかしながら、このフィードバックは、一定の電力を引き出すことを必要とする。このフィードバックが不適切に高い積層温度を生じる程度まで絶縁材を改良した場合、過剰な空気を供給することによって、熱損失を常に増加させることができる。

【0083】

（統合積層被包化設計）

以下は、これらの発想をまとめ、支持、ガスの取り扱い、および導線を統合する 相互接続構造とともに、絶縁シェルの内側の積層の単純密閉を可能にする、より詳細な被包化設計である。この相互接続構造は、3 つの層で作製される。2 つのガラス層は、それらに切り込まれる、またはエッチングされるガスチャンネルを有し、積層から室温への熱的接触を低減するように、それらに穴が切り開かれる。これらのガラス層は、同様にガラスであってもよく、または薄い金属箔であってもよい、薄い熱伝達層を挟装する。これらの 3 つの層は、共に融合され、それらに適用される導線を有し、燃料電池積層に結合され、最終的に、この全構造は、被包化シェル内に結合される。

【0084】

図 15 A-D は、3 つの層がどのように見えるかを概略的に示す。図 15 A は、最上部

ガラス層を示し、図 1 5 B は、熱交換層を示し、図 1 5 C は、最下部ガラス層を示す。図 1 5 D は、電極が最上部および最下部にあり、燃料および空気開口部が端にある、接続タブの側面図である。各層は、それに切り込まれたわずかに異なるチャネルまたはガス流穴を伴う、同じ起伏のある形状を有する。中心正方形領域 2 0 0 6 が燃料電池積層の最上部を覆い、最下部層が積層に直接結合される。外側周縁が外側シェルに組み込まれ、これは、一方が空気用、もう一方が燃料用といった、2 つの熱交換器アームを介して、中心正方形に接続される。これらの熱交換器は、逆伝搬ガス流の間の熱伝達を最大限化しながら、それらができているガラスにおける熱伝導を最小限化するために、高温と低温との間の間接経路を通る。最も単純な構成では、積層に対するガスおよび電気接続の全てが、単一タブ（接続タブ）上に現れて、被包化された積層の容易な設置および交換を促進するように、2 つの交換器は室温へと退出する際に一緒になる。熱交換器に加えて、必要であれば、積層と外側周縁との間に別の間接接続を残すことによって、さらなる強度を達成することができる。

10

【0085】

図 1 5 に示されるような相互接続構造では、外側ケースの最上部および最下部の部品の両方は、平坦な結合表面を伴って作製され得る。これらの部品は、ガラスでも作製され得、概念的には、これらの部品が相互接続構造に直接融合されてもよい。これが最も単純な選択肢である。しかしながら、決して高温にならない場合には、ほぼあらゆる材料が使用され、相互接続構造に接着されてもよいが、絶縁材の空気が抜かれるならば真空適合性でなければならない。組立プロセスを図 1 6 に示す。図 1 6 A では、3 つの相互接続構造層がともに融合される。図 1 6 B に示されるように、相互接続構造が積層 2 0 0 2 の上に融合される。その後、図 1 6 C に示されるように、積層の側面を電氣的に絶縁し、積層の最下部を相互接続構造の最上部に接続する（おそらく、金属塗料により）。図 1 6 D に示されるように、外側ケーシングが調製され、エアロゲルが、選択された場合、挿入される。図 1 6 E に示されるように、相互接続構造および積層が外側ケーシング（ならびに、真空が選択された場合はポンプおよびシール）に融合される。

20

【0086】

図 1 5 の相互接続構造を使用して、支持構造による熱損失およびガス輸送は、両方とも、表 1 で挙げられる値と比べて低減される。示されるように、ガラス支持構造（2 mm² の断面で長さ約 15 mm）は、約 40～70 mW を伝導し、熱交換器は、空気中の熱負荷の少なくとも 50 % を除去して、熱負荷の最大でも 1.1～1.8 W を残す。次いで、熱負荷は、真空絶縁では 2.0～4.2 W、エアロゲルでは 3.9～6.2 W となる。次いで、この設計は、表 1 の「低損失」の場合よりもわずかに良好である。500℃でさえも、エアロゲル絶縁により、62 % 効率を持続することができる。

30

【0087】

特許、特許出願、論説、本、論文、論述、およびウェブページを含む、本出願で引用される全ての文献および同様の資料は、そのような文献および同様の資料の形式にかかわらず、それらの全体が参考として明示的に援用される。援用される文献および同様の資料のうちの 1 つ以上が、定義された用語、用語の使用法、説明された技法などを含む、本願と異なるか、または矛盾する場合には、本願が優先となる。

40

【0088】

本明細書で使用される項の見出しは、組織目的のみであり、決して説明される主題を限定すると解釈されるべきではない。

【0089】

種々の実施形態および実施例と併せて本発明を説明したが、本発明がそのような実施形態または実施例に限定されることは意図されない。それとは逆に、本発明は、当業者によって理解されるような、種々の代替案、修正、および均等物を包含する。したがって、説明、方法、および図は、その趣旨の記述がない限り、説明された要素の順番に限定されるものとして読まれるべきではない。

【0090】

50

本開示は、本発明のある好ましい実施形態を説明および図示しているが、本発明がこれらの特定の実施形態に制限されないことを理解されたい。むしろ、本発明は、説明および図示されている、具体的実施形態および特徴の機能的または機械的均等物である、全ての実施形態を含む。

【0091】

請求項は、その趣旨の記述がない限り、説明された順番または要素に限定されるものとして読まれるべきではない。添付の請求項の範囲から逸脱することなく、形態および詳細の種々の変更を行ってもよいことを理解されたい。したがって、以下の請求項および均等物の範囲内および精神内となる、全ての実施形態が請求される。

【図 1】

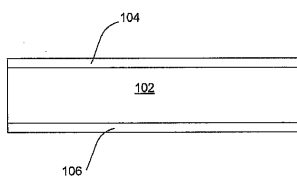


FIGURE 1

【図 3】

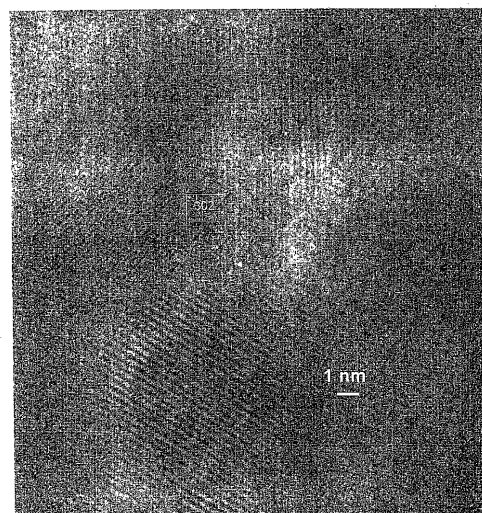
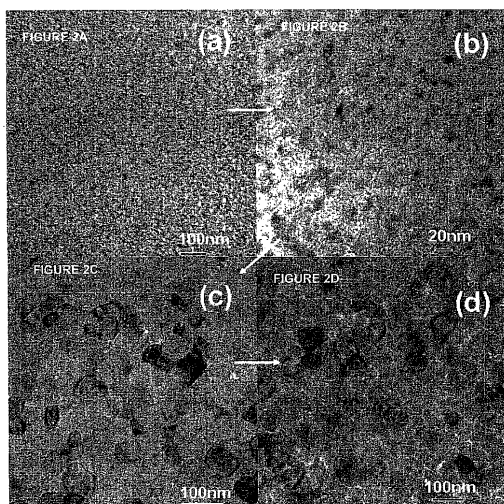


FIGURE 3

【図 2 A - 2 D】



FIGURES 2A-D

【図 4 A】

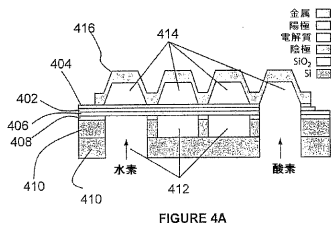


FIGURE 4A

【図 4 B】

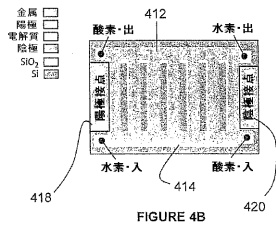


FIGURE 4B

【図 5 A】

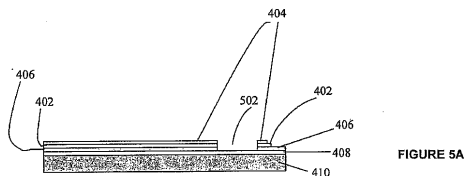


FIGURE 5A

【図 6】

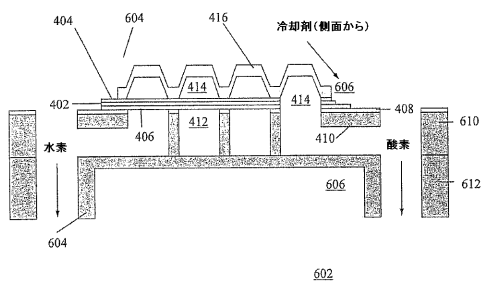


FIGURE 6

【図 7 A】

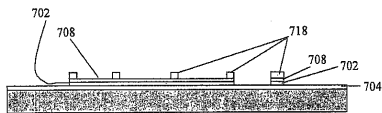


FIGURE 7A

【図 7 B】

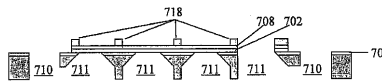


FIGURE 7B

【図 7 C】

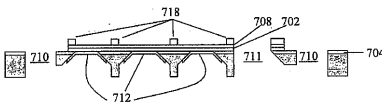


FIGURE 7C

【図 5 B】

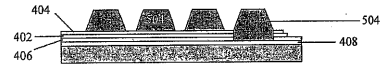


FIGURE 5B

【図 5 C】

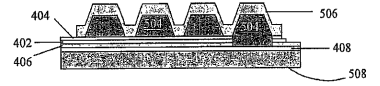


FIGURE 5C

【図 5 D】

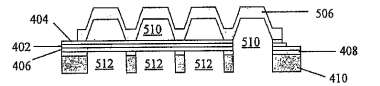


FIGURE 5D

【図 5 E】

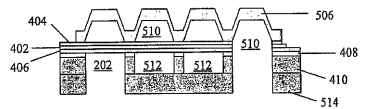


FIGURE 5E

【図 7 D】

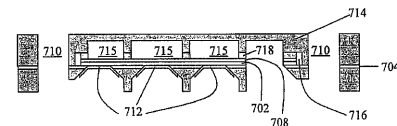


FIGURE 7D

【図 8】

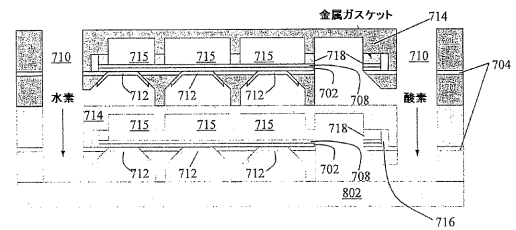


FIGURE 8

【図 9 A】

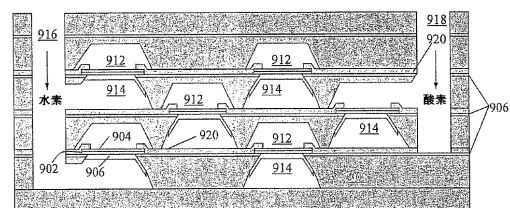
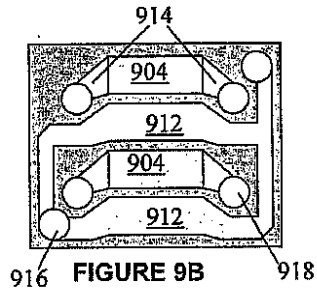
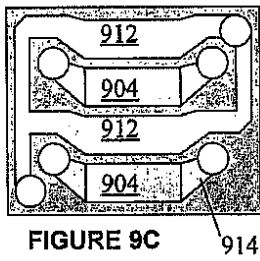


FIGURE 9A

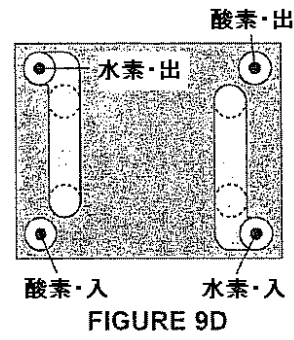
【図 9 B】



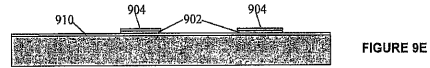
【図 9 C】



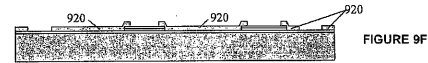
【図 9 D】



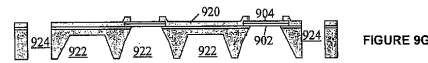
【図 9 E】



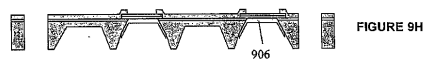
【図 9 F】



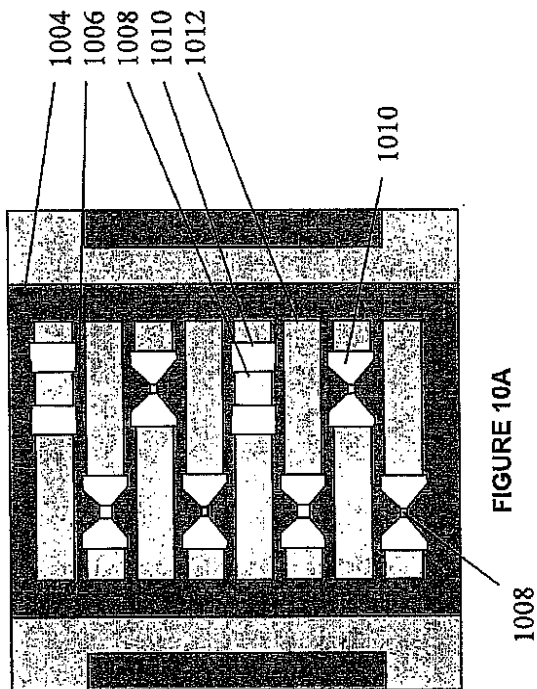
【図 9 G】



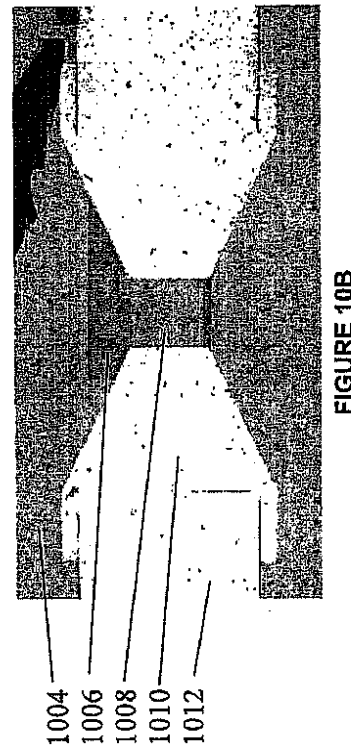
【図 9 H】



【図 10 A】



【図 10 B】



【図 10 C】

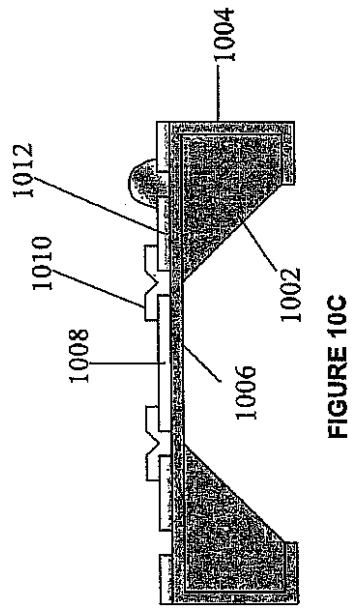


FIGURE 10C

【図 10 D】

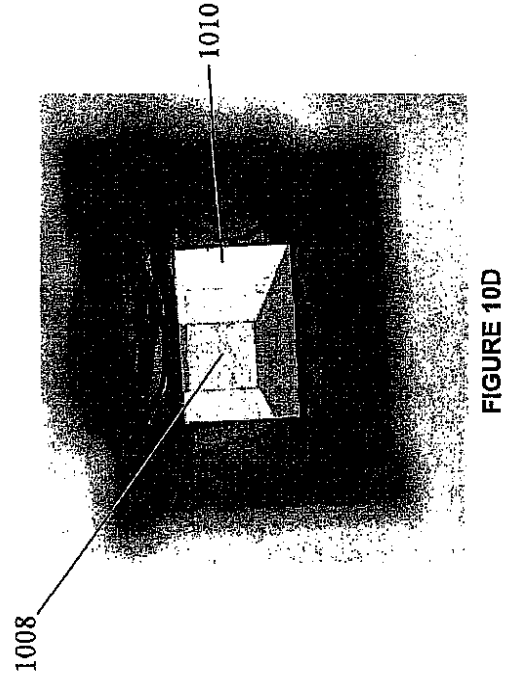


FIGURE 10D

【図 10 E】

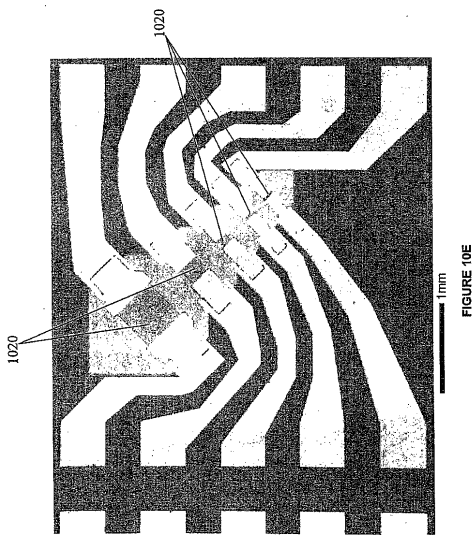


FIGURE 10E

【図 11】

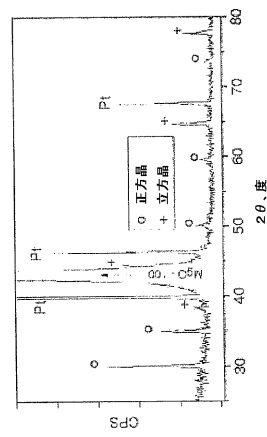


FIGURE 11

【図 12】

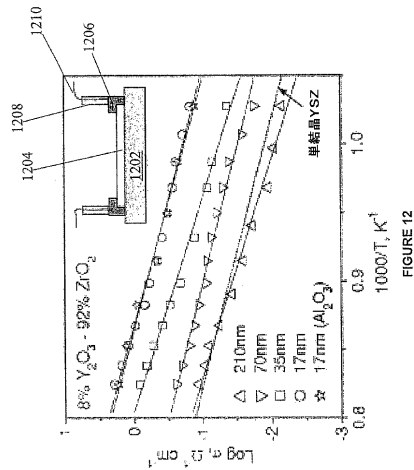


FIGURE 12

【図 13】

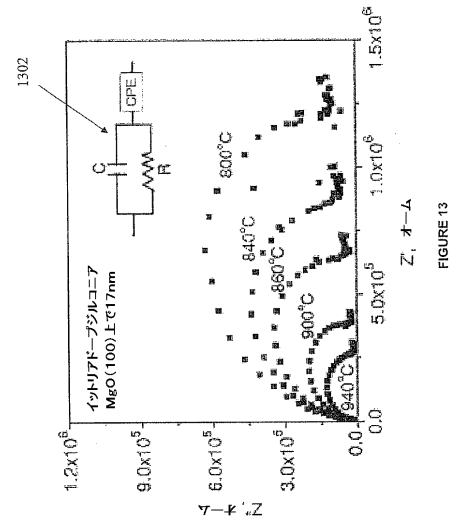


FIGURE 13

【図 14】

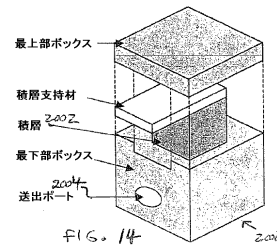


FIG. 14

【図 15 A】

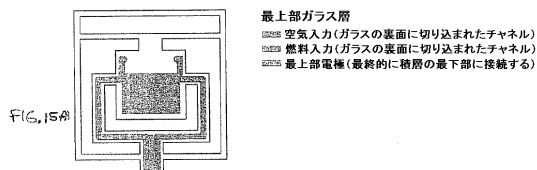
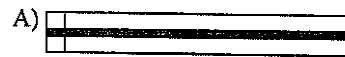


FIG. 15A

【図 16 A】



【図 15 B】

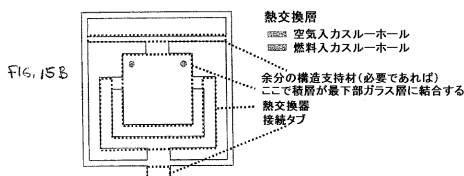
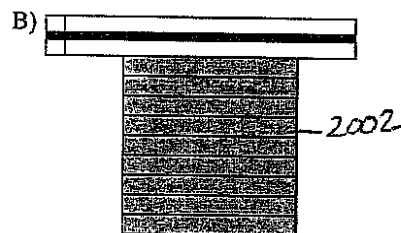


FIG. 15B

【図 16 B】



【図 15 C】

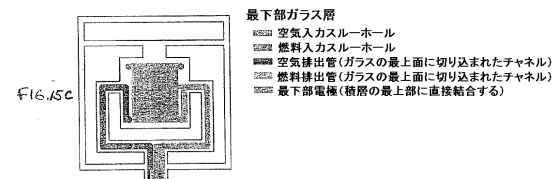
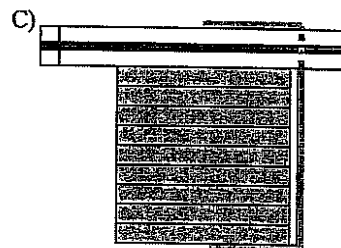


FIG. 15C

【図 16 C】



【図 15 D】

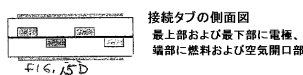
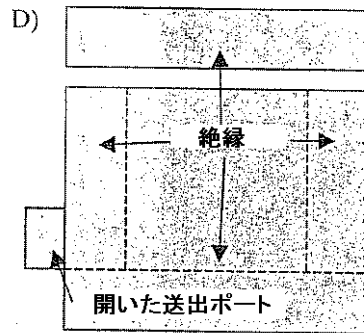


FIG. 15D

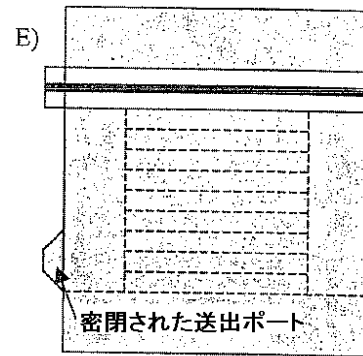
【図 16 D】

FIG. 16



【図 16 E】

FIG. 16



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2008/068370

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M8/12 H01M8/02 H01M8/24		
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 B01J		
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	WO 2006/004957 A (UNIV LELAND STANFORD JUNIOR [US]; HUANG HONG; PRINZ FRITZ B; NAKAMURA) 12 January 2006 (2006-01-12)	1-15, 24-28, 44-48, 57, 58
Y	abstract page 4, line 26 - page 5, line 2 page 5, lines 24-27 page 8, line 11 - page 9, line 5 page 12, lines 20-24 page 13, lines 29-33 page 16, lines 15-20 page 15, line 30 - page 16, line 13 -/--	16-19, 29, 30, 49-52
☒ 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 24 October 2008		Date of mailing of the international search report 23/01/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5518 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Pipoli, Tiziana

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/068370

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KARTHIKEYAN ANNAMALAI ET AL: "High temperature conductivity studies on nanoscale yttria-doped zirconia thin films and size effects" APPLIED PHYSICS LETTERS, AIP, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, MELVILLE, NY, vol. 89, no. 18, 2 November 2006 (2006-11-02), pages 183116-183116, XP012086766 ISSN: 0003-6951 cited in the application abstract page 1, left-hand column, lines 17-27 figures 2-4	16-19, 29, 30, 49-52
A	T-HORITA ET AL.: "Ceria-Zirconia Composite Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells" JOURNAL OF ELECTROCEAMICS, vol. 1:2, 1997, pages 155-164, XP002500495 Boston abstract figure 1 page 155, right-hand column, line 15 - page 156, left-hand column, line 23 page 161, right-hand column, lines 24-31 page 164, left-hand column, lines 7-9	20-23, 53-56
A	BRAHIM ET AL: "Electrical properties of thin bilayered YSZ/GDC SOFC electrolyte elaborated by sputtering" JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 156, no. 1, 19 May 2006 (2006-05-19), pages 45-49, XP005425067 ISSN: 0378-7753 the whole document	1-58
A	JANG W S ET AL: "Preparation of YSZ/YDC and YSZ/GDC composite electrolytes by the tape casting and sol-gel dip-drawing coating method for low-temperature SOFC" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, BO, vol. 37, no. 12, 1 June 2002 (2002-06-01), pages 2535-2541, XP019209588 ISSN: 1573-4803 the whole document	20-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2008/068370

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:

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:

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:

see additional sheet

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 fee, 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.:

1-58

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.

International Application No. PCT/US2008/068370

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-58

A solid oxide fuel cell(claims 1-23, 26, 27), an apparatus comprising a stack of solid oxide fuel cells (claims 2, 24, 25), a method of providing electrical current using a solid oxide fuel cell (claims 28-30), a method of fabricating an electrode supported solid oxide fuel cell (claims 31-43), and a solid oxide electrolyte material (claims 44-58) all characterised by the solid oxide electrolyte layer having a thickness < 100 nm.

2. claims: 59-74

a structure for encapsulating a solid oxide fuel cell for thermal shielding.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2008/068370

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006004957 A	12-01-2006	CA 2570189 A1	12-01-2006
		EP 1771914 A2	11-04-2007
		JP 2008505453 T	21-02-2008
		KR 20070027741 A	09-03-2007
		US 2006166064 A1	27-07-2006

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 M 8/24

Z

(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 ラマナサン, シュリラム

アメリカ合衆国 マサチューセッツ 0 1 7 2 0, アクトン, リーブ ストリート 1

(72)発明者 ジョンソン, アレクサンダー シー.

アメリカ合衆国 マサチューセッツ 0 2 1 3 9, ケンブリッジ, オックスフォード ストリート 2 1

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS01 EE02 EE12 EE13 HH00 HH03 HH06 HH08 HH09

5H026 AA06 BB04 CC03 CC08 EE02 EE12 EE13 HH00 HH03 HH06

HH08 HH09