

(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2014-508376

(P2014-508376A)

(43) 公表日 平成26年4月3日 (2014. 4. 3)

(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	4 K O 1 1
HO 1 M 8/24 (2006. 01)	HO 1 M 8/02 Y	4 K O 2 1
HO 1 M 8/00 (2006. 01)	HO 1 M 8/02 M	5 H O 2 6
HO 1 M 8/06 (2006. 01)	HO 1 M 8/24 E	5 H O 2 7
C 2 5 B 1/04 (2006. 01)	HO 1 M 8/24 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 51 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2013-545620 (P2013-545620)
 (86) (22) 出願日 平成23年12月23日 (2011. 12. 23)
 (85) 翻訳文提出日 平成25年8月15日 (2013. 8. 15)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2011/055924
 (87) 国際公開番号 W02012/085887
 (87) 国際公開日 平成24年6月28日 (2012. 6. 28)
 (31) 優先権主張番号 61/427, 100
 (32) 優先日 平成22年12月23日 (2010. 12. 23)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 513154485
 ガラル ピーティーワイ リミテッド
 オーストラリア国 ビクトリア 3130
 , メルボルン, ブラックバーン サウ
 ス, ジャスミン コート 15
 (74) 代理人 100109726
 弁理士 園田 吉隆
 (74) 代理人 100101199
 弁理士 小林 義教
 (72) 発明者 ホッジス, アラスデア エム.
 オーストラリア国 ビクトリア 3130
 , メルボルン, ブラックバーン サウ
 ス, ジャスミン コート 15

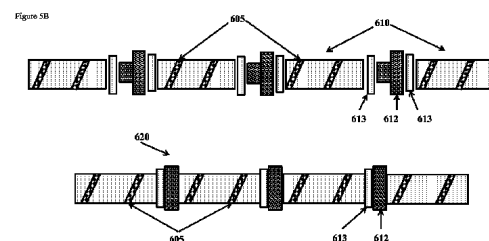
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池および電気分解装置の構造

(57) 【要約】

少なくとも1つの電子伝導層と、イオン伝導層とを含む燃料電池要素が本明細書に開示される。燃料電池要素は、チューブ型の断面または別の形状の閉じた形の断面を有することができる。セルチューブを形成する燃料電池要素のアセンブリおよびそのような燃料電池要素またはセルチューブのスタックもまた開示される。燃料電池要素、またはセルチューブ、またはこれらのスタックは、電気分解装置としても使用され得る。このような燃料電池要素、セルチューブおよびこれらのスタックを製作する方法、ならびにこれらを使用する方法がさらに開示される。

【選択図】 図5B



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

内側電子伝導層と、外側電子伝導層と、電子絶縁層と、イオン伝導層とを備えるチューブ型セル要素。

【請求項 2】

内側集電体層および外側集電体層のうちの少なくとも 1 つをさらに備える、請求項 1 に記載のチューブ型セル要素。

【請求項 3】

チューブ型燃料電池または電気分解セルである、請求項 1 または 2 に記載のチューブ型セル要素。

【請求項 4】

前記内側電子伝導層、前記外側電子伝導層、イオン伝導層、前記内側集電体層、および前記外側集電体層のうちの少なくとも 1 つが、らせんに巻回されてチューブ構造を形成する材料のシートを含む、請求項 1 に記載のチューブ型セル要素。

【請求項 5】

前記内側電子伝導層および前記外側電子伝導層のうちの少なくとも 1 つが、固体非多孔性材料の不完全な層を備え、前記不完全な層がワイヤを含む、請求項 1 に記載のチューブ型セル要素。

【請求項 6】

前記内側電子伝導層および前記外側電子伝導層のうちの少なくとも 1 つが、多孔性材料を含む、請求項 1 に記載のチューブ型セル要素。

【請求項 7】

前記多孔性材料が、マクロ多孔性または微小孔性である、請求項 6 に記載のチューブ型セル要素。

【請求項 8】

前記内側電子伝導層、前記外側電子伝導層、前記内側集電体層、および前記外側集電体層のうちの少なくとも 1 つが、炭素、ステンレス鋼、チタン、ニッケル、銅、スズ、またはこれらの合金から選択される少なくとも 1 つの材料を含む、請求項 1 に記載のチューブ型セル要素。

【請求項 9】

前記内側電子伝導層および前記外側電子伝導層のうちの少なくとも 1 つが、炭素フィラメントの織物状材料を含む、請求項 1 に記載のチューブ型セル要素。

【請求項 10】

前記イオン伝導層が、電子絶縁層を備える、請求項 1 に記載のチューブ型セル要素。

【請求項 11】

前記電子絶縁層が、多孔性材料を備え、前記電子絶縁層が、前記電子絶縁層の異なる側にある第 1 の作用物質と第 2 の作用物質とが、過度に相互に混合するのを阻止可能である、請求項 10 に記載のチューブ型セル要素。

【請求項 12】

前記第 1 の作用物質および前記第 2 の作用物質のうちの少なくとも 1 つが、液体、蒸気または気体を含む、請求項 11 に記載のチューブ型セル要素。

【請求項 13】

前記第 1 の作用物質または前記第 2 の作用物質が、メタノール液体、または、水素、メタノール、酸素および空気から選択される一種類の気体もしくは蒸気を含む、請求項 12 に記載のチューブ型セル要素。

【請求項 14】

前記イオン伝導層が、無機イオン交換材料または有機ポリマーイオン交換材料を含む、請求項 10 または 11 に記載のチューブ型セル要素。

【請求項 15】

前記イオン伝導層が、ケイ酸塩材料、アルミノケイ酸塩、金属酸化物、セラミック材料

10

20

30

40

50

、マクロ多孔性ポリマー、イオン交換ポリマーから選択される少なくとも1つの材料を含む、請求項14に記載のチューブ型セル要素。

【請求項16】

前記イオン伝導層が、前記電子絶縁層の細孔内に堆積されるイオン交換材料を含む、請求項11に記載のチューブ型セル要素。

【請求項17】

前記電子絶縁層が、多孔性セラミック層または多孔性粘土層を備える、請求項16に記載のチューブ型セル要素。

【請求項18】

前記イオン伝導層が、前記内側電子伝導層を備えるチューブ構造の周囲にイオン伝導材料のシートを巻き付けることにより形成され、前記イオン伝導シートの隣接する巻き付け部分が少なくとも部分的に互いに重なるように配置されて、オーバーラップ領域を形成する、請求項1に記載のチューブ型セル要素。

10

【請求項19】

触媒を含む、請求項1に記載のチューブ型セル要素。

【請求項20】

前記触媒が、前記導電層、前記内側電子伝導層、および前記外側電子伝導層のうちの少なくとも1つの上に堆積される、請求項19に記載のチューブ型セル要素。

【請求項21】

前記触媒が、前記イオン伝導層と接触する、請求項19に記載のチューブ型セル要素。

20

【請求項22】

前記触媒が、白金またはルテニウムを含む、請求項19に記載のチューブ型セル要素。

【請求項23】

前記内側集電体層が、第1の突出部を備え、前記第1の突出部が前記内側電子伝導層に貫入する、請求項2に記載のチューブ型セル要素。

【請求項24】

前記外側集電体層が、第2の突出部を備え、前記第2の突出部が前記外側電子伝導層に貫入する、請求項2または23に記載のチューブ型セル要素。

【請求項25】

請求項1～24のいずれか一項に記載の多数のチューブ型セル要素を備えるセルチューブであって、前記チューブ型セル要素が、端部と端部とを電氣的に接続して組み立てられ、前記多数のチューブ型セル要素のアセンブリが、外殻側と内腔側とを有するチューブ型構造を形成し、前記セルチューブの前記外殻側の第1の作用物質が、前記セルチューブの前記内腔側の第2の作用物質と混合するのを実質的に阻止可能である、セルチューブ。

30

【請求項26】

前記第1の作用物質および前記第2の作用物質のうちの少なくとも1つが、液体、蒸気または気体を含む、請求項25に記載のセルチューブ。

【請求項27】

前記第1の作用物質または前記第2の作用物質が、メタノール液体、または、水素、酸素、メタノール、および空気から選択される一種類の気体もしくは蒸気を含む、請求項26に記載のセルチューブ。

40

【請求項28】

前記電氣的接続が、直列接続および並列接続から選択される少なくとも1つの接続を有する、請求項25に記載のセルチューブ。

【請求項29】

前記電氣的接続が、少なくとも1つの直列接続を備え、1つのチューブ型セル要素のアノードを隣接するチューブ型セル要素のカソードに接続する、請求項28に記載のセルチューブ。

【請求項30】

前記電氣的接続が、導電性接続部材を備える、請求項25に記載のセルチューブ。

50

【請求項 3 1】

少なくとも 1 つの電子絶縁封止部材をさらに備え、前記少なくとも 1 つの電子絶縁封止部材が、少なくとも 2 つの面を有し、一方の面が、前記導電性接続部材とともに封止を形成し、他方の面が、前記チューブ型セル要素の前記イオン伝導層とともに封止を形成する、請求項 3 0 に記載のセルチューブ。

【請求項 3 2】

請求項 2 5 に記載の前記セルチューブを複数備えるスタックであって、前記複数のセルチューブの端部は、少なくとも第 1 の封止プレート内に封止され、前記第 1 の封止プレートが前記スタックを第 1 の部分と第 2 の部分とに分割し、前記セルチューブの前記外殻側が前記第 1 の部分に開放され、前記セルチューブの前記内腔側が前記第 2 の部分に開放される、スタック。

10

【請求項 3 3】

前記セルチューブが互いに略平行に配置される、請求項 3 2 に記載のスタック。

【請求項 3 4】

1 つまたは複数の冷却管をさらに備える、請求項 3 2 に記載のスタック。

【請求項 3 5】

前記 1 つまたは複数の冷却管の端部が、少なくとも第 2 の封止プレート内に封止され、前記第 1 の封止プレートおよび前記第 2 の封止プレートが、前記スタックを第 1 の部分、第 2 の部分、および第 3 の部分に分割し、前記冷却管の内腔側が前記第 3 の部分に開放される、請求項 3 4 に記載のスタック。

20

【請求項 3 6】

前記スタックが、2 つ以上の冷却管を備え、前記冷却管が、互いに略平行に配置される、請求項 3 5 に記載のスタック。

【請求項 3 7】

前記 1 つまたは複数の冷却管の壁部の少なくとも一部が、冷却媒体を前記 1 つまたは複数の冷却管の内腔側から排出させて、前記 1 つまたは複数の冷却管の外側を濡らすようにする、請求項 3 5 に記載のスタック。

【請求項 3 8】

前記冷却媒体が液体の水を含む、請求項 3 7 に記載のスタック。

【請求項 3 9】

前記複数のセルチューブが、チューブ型燃料電池要素を備える、請求項 3 2 に記載のスタック。

30

【請求項 4 0】

前記複数のセルチューブが、チューブ型電気分解セル要素を備える、請求項 3 2 に記載のスタック。

【請求項 4 1】

前記セルチューブの前記内腔側および前記セルチューブの前記外殻側のうちの少なくとも 1 つが、液体の水で満たされる、請求項 4 0 に記載のスタック。

【請求項 4 2】

前記セルチューブの前記内腔側および前記セルチューブの前記外殻側の両方が、液体の水で満たされる、請求項 4 0 に記載のスタック。

40

【請求項 4 3】

請求項 1 に記載のチューブ型セル要素を製造する方法であって、

内側電子伝導層を形成するために第 1 の電子伝導材料を用いてチューブ構造を形成するステップと、

前記内側電子伝導層を備える前記チューブ構造の周囲にイオン伝導材料のシートを巻き付けるステップと、

外側電子伝導層を形成するために第 2 の電子伝導材料を巻回するステップとを備える、方法。

【請求項 4 4】

50

前記イオン伝導シートの隣接する巻き付け部分を少なくとも部分的に互いに重なるように配置させて、オーバーラップ領域を形成し、前記方法が、オーバーラップ領域に熱封止または接着封止を加えるステップを備える、請求項 4 3 に記載の方法。

【請求項 4 5】

請求項 2 5 に記載のセルチューブを製造する方法。

【請求項 4 6】

請求項 3 2 に記載のスタックを製造する方法。

【請求項 4 7】

請求項 3 2 に記載のスタックを使用する方法であって、

第 1 の作用物質を前記第 1 の部分に提供するステップであって、前記第 1 の作用物質が前記セルチューブの外殻側に入るステップと、

第 2 の作用物質を前記第 2 の部分に提供するステップであって、前記第 2 の作用物質が前記セルチューブの内腔側に入るステップとを備える、方法。

【請求項 4 8】

前記スタックから熱を除去するステップを備える、請求項 4 7 に記載の方法。

【請求項 4 9】

前記熱を除去するステップが、前記スタックに入る前、または前記セルチューブに入る前に、前記第 1 の作用物質または前記第 2 の作用物質のうちの少なくとも 1 つに冷却媒体の液滴の微細な噴霧を導入するステップを備える、請求項 4 8 に記載の方法。

【請求項 5 0】

前記熱を除去するステップが、前記スタックに入る前、または前記セルチューブに入る前に、前記第 1 の作用物質および前記第 2 の作用物質のうちの少なくとも一方の気泡を冷却媒体に通過させるステップを備える、請求項 4 8 に記載の方法。

【請求項 5 1】

前記スタックが、1 つまたは複数の冷却管を備え、前記熱を除去するステップが、冷却媒体を前記 1 つまたは複数の冷却管内に流すステップを備える、請求項 4 8 に記載の方法。

【請求項 5 2】

前記 1 つまたは複数の冷却管の壁部の少なくとも一部が、冷却媒体を前記 1 つまたは複数の冷却管の内腔側から排出させて、前記 1 つまたは複数の冷却管の外側を濡らし、前記熱を除去するステップが、前記スタックを通過する間、前記第 1 の作用物質および前記第 2 の作用物質のうちの少なくとも 1 つに前記冷却媒体の液滴を導入するステップを備える、請求項 4 9 に記載の方法。

【請求項 5 3】

前記冷却媒体が液体の水を含む、請求項 4 9 ～ 5 2 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

燃料電池は、燃焼に比べ、化学エネルギーを電気エネルギーに変換するためのより効率的な方法を提供することができる。また、水素燃料電池は、廃棄物が水であるため、二酸化炭素および他の有害燃焼生成物の両方、またはいずれか一方よりも、地球温暖化への影響が少ないクリーンな代替手段をさらに提供することができる。燃料としての水素は、代替エネルギー技術による効率的な生成にも適しており、また、有用で可動性の可能性があるエネルギー貯蔵媒体を提供する。これらの理由により、高い性能および効率の両方、いずれか一方を有する低コストの水素燃料電池を製造することに大きな関心が寄せられている。燃料電池は、リモート発電またはバックアップ発電などの固定式の用途向けとすることができ、あるいは、またはさらに、燃料電池は、乗用車やトラックの燃焼エンジンを交換するなどの可動式の用途向けとすることもできる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【0002】

再生可能資源などの断続的な資源によって生成される電気が、例えば、燃料電池において、後で使用するために水素と酸素として貯蔵して、必要時に電気を発生させることができるように、低コストかつ効率的な燃料電池のみでなく、低コストかつ効率的な水電気分解装置が求められている。

【課題を解決するための手段】

【0003】

本明細書に開示された本発明の実施形態は、チューブ型セル要素、セルチューブおよびそのスタックの設計に関する。チューブ型セル要素は、チューブ型電気分解セル要素のチューブ型燃料電池要素を含むことができる。本発明の実施形態は、主として、PEM形燃料電池を用いて説明する。これは、説明のみを目的としたものであり、本開示の範囲を限定することを意図するものではない。本明細書に開示された実施形態は、固体酸化物形燃料電池(SOFC)などのその他のタイプの燃料電池または電気分解セルに同様に適用可能である。

【0004】

本発明の一部の実施形態は、内側電子伝導層と、外側電子伝導層と、電子絶縁層と、イオン伝導層とを備えるチューブ型セル要素を含む。チューブ型セル要素は、内側集電体層および外側集電体層のうちの少なくとも1つをさらに含むことができる。チューブ型セル要素は、チューブ型燃料電池または電気分解セルとすることができる。内側電子伝導層、外側電子伝導層、イオン伝導層、内側集電体層、および外側集電体層のうちの少なくとも1つは、らせんに巻回されてチューブ構造を形成する材料のシートを含むことができる。内側電子伝導層および外側電子伝導層のうちの少なくとも1つは、固体非多孔性材料の不完全な層を含むことができ、不完全な層はワイヤを含むことができる。内側電子伝導層および外側電子伝導層のうちの少なくとも1つは、多孔性材料を含むことができる。多孔性材料は、マクロ多孔性とすることも、微小孔性とすることもできる。内側電子伝導層、外側電子伝導層、内側集電体層、および外側集電体層のうちの少なくとも1つは、炭素、ステンレス鋼、チタン、ニッケル、銅、スズおよびその他の金属、またはこれらの合金から選択される少なくとも1つの材料を含むことができるが、これらに限定されない。

【0005】

単なる例示であるが、内側電子伝導層および外側電子伝導層のうちの少なくとも1つは、炭素フィラメントの織物状材料を含むことができる。イオン伝導層は、電子絶縁層を含むことができる。イオン伝導層は、多孔性材料を含むことができる。電子絶縁層は、電子絶縁層の異なる側にある第1の作用物質と第2の作用物質とが、過度に相互に混合するのを阻止可能である。第1の作用物質および第2の作用物質のうちの少なくとも1つは、液体、蒸気または気体を含むことができる。第1の作用物質または第2の作用物質は、メタノールなどの液体、または、例えば水素、酸素、メタノール蒸気および空気などから選択される気体もしくは蒸気を含むことができる。イオン伝導層は、無機イオン交換材料または有機ポリマーイオン交換材料を含むことができる。

【0006】

単なる例示であるが、イオン伝導層は、例えば、ケイ酸塩材料、アルミノケイ酸塩、金属酸化物、セラミック材料、マクロ多孔性ポリマー、イオン交換ポリマーなどを含むことができる。例えば、イオン伝導層は、ゼオライトまたはNafion(登録商標)を含むことができる。イオン伝導層は、電子絶縁層の細孔内に堆積されるイオン交換材料を含むことができる。電子絶縁層は、多孔性セラミック層または多孔性粘土層を含むことができる。イオン伝導層は、内側電子伝導層を備えるチューブ構造の周囲にイオン伝導材料のシートを巻き付けることにより形成させることができ、イオン伝導シートの隣接する巻き付け部分が少なくとも部分的に互いに重なるように配置させて、オーバーラップ領域を形成できる。チューブ型セル要素は、触媒を含むことができる。触媒は、導電層、内側電子伝導層、および外側電子伝導層のうちの少なくとも1つの上に堆積させることができる。触媒は、イオン伝導層と接触することができる。

【0007】

単なる例示であるが、触媒は、白金およびルテニウムの両方、またはいずれか一方を含むことができる。内側集電体層は、少なくとも1つの第1の突出部を含むことができ、少なくとも1つの第1の突出部が内側電子伝導層に貫入することができる。外側集電体層は、少なくとも1つの第2の突出部を含むことができ、少なくとも1つの第2の突出部が外側電子伝導層に貫入することができる。

【0008】

本明細書に開示された本発明の一部の実施形態は、本明細書に記載されたチューブ型セル要素を非常に多数含むセルチューブを含む。チューブ型セル要素は、端部と端部とを電氣的に接続して組み立てることができる。非常に多数のチューブ型セル要素のアセンブリは、外殻側と内腔側とを有するチューブ型構造を形成することができ、セルチューブの外殻側の第1の作用物質がセルチューブの内腔側の第2の作用物質と混合するのを実質的に阻止可能である。第1の作用物質および第2の作用物質のうちの少なくとも1つは、液体、蒸気または気体を含むことができる。第1の作用物質または第2の作用物質は、メタノールなどの液体、または気体、または例えば水素、メタノール蒸気、酸素および空気などから選択される蒸気を含むことができる。電氣的接続は、直列接続および並列接続、またはこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つの接続を含むことができる。電氣的接続は、少なくとも1つの直列接続を含むことができ、1つのチューブ型セル要素のアノードを隣接するチューブ型セル要素のカソードに接続することができる。電氣的接続は、導電性接続部材を含むことができる。セルチューブは、少なくとも1つの電子絶縁封止部材をさらに含むことができ、少なくとも1つの電子絶縁封止部材が、少なくとも2つの面を含むことができ、一方の面が、導電性接続部材とともに封止を形成することができ、他方の面が、チューブ型セル要素のイオン伝導層とともに封止を形成することができる。

【0009】

本発明の一部の実施形態は、本明細書に開示されたような複数のセルチューブを含むスタックを含む。複数のセルチューブの端部は、少なくとも第1の封止プレート内に封止させることができる。第1の封止プレートは、少なくとも第1の部分と第2の部分にスタックを分割することができる。セルチューブの外殻側は、第1の部分に開放することができ、セルチューブの内腔側は、第2の部分に開放することができる。セルチューブは互いに略平行に配置させることができる。スタックは、1つまたは2つ以上の冷却管をさらに含むことができる。1つまたは2つ以上の冷却管の端部は、第1の封止プレートおよび第2の封止プレート内に封止させることができ、第1の封止プレートおよび第2の封止プレートがスタックを第1の部分、第2の部分、および第3の部分に分割することができ、冷却管の内腔側を第3の部分に開放することができる。スタックは、2つ以上の冷却管を含むことができ、冷却管を互いに略平行に配置させることができる。一部の実施形態では、1つまたは2つ以上の冷却管の壁部の一部は、冷却媒体を1つまたは2つ以上の冷却管の内腔側から排出させて、1つまたは2つ以上の冷却管の外側を濡らすことができるようにする。冷却媒体は、液体の水を含むことができる。複数のセルチューブは、1つまたは2つ以上のチューブ型燃料電池要素を含むことができる。複数のセルチューブは、1つまたは2つ以上のチューブ型電気分解セル要素を含むことができる。例えば、スタックが複数の電気分解セル要素を含み、電気分解装置として使用される際、セルチューブの内腔側およびセルチューブの外殻側のうちの少なくとも1つ、または両方は、液体の水に浸すことができる。一部の実施形態では、スタックは、複数のチューブ型セル要素を含み（例えば、チューブ型燃料電池要素またはチューブ型電気分解要素）、スタックに充填される前にチューブ型セル要素をセルチューブに予め組み立てない。一部の実施形態では、チューブ型セル要素の内腔側は、スタックがセルチューブを含む際、本明細書の他の場所で説明した実施形態におけるセルチューブの内腔側に対応し、他方、チューブ型セル要素の外殻側は、セルチューブの外殻側に対応する。

【0010】

本発明の一部の実施形態は、本明細書に記載されたチューブ型セル要素を製造する方法

を含む。本方法は、内側電子伝導層を形成するために第1の電子伝導材料を用いてチューブ構造を形成するステップと、内側電子伝導層を備えるチューブ構造の周囲にイオン伝導材料のシートを巻き付けるステップと、外側電子伝導層を形成するために第2の電子伝導材料を巻回するステップとを含むことができる。イオン伝導シートの隣接する巻き付け部分が少なくとも部分的に互いに重なるように配置させて、オーバーラップ領域を形成でき、本方法が、熱封止または接着封止をオーバーラップ領域に加えるステップを含むことができる。

【0011】

本発明の一部の実施形態は、本明細書に記載されたセルチューブを製造する方法を含む。

10

【0012】

本発明の一部の実施形態は、本明細書に記載されたスタックを製造する方法を含む。

【0013】

本発明の一部の実施形態は、チューブ型セル要素またはセルチューブを含むスタックを使用する方法を含む。単なる説明の目的であるが、本方法は、スタックがセルチューブを含む実施形態に基づいて記載されている。本方法は、第1の作用物質を第1の部分に提供するステップであって、第1の作用物質がセルチューブの外殻側に入ることができるステップと、第2の作用物質を第2の部分に提供するステップであって、第2の作用物質がセルチューブの内腔側に入ることができるステップとを含むことができる。本方法は、スタックから熱を除去するステップを含むことができる。熱の除去は、スタックに入る前、またはセルチューブに入る前に、第1の作用物質または第2の作用物質のうちの少なくとも1つに冷却媒体の液滴の微細な噴霧を導入することを含むことができる。熱の除去は、スタックに入る前、またはセルチューブに入る前に、第1の作用物質および第2の作用物質のうちの少なくとも一方の気泡を冷却媒体を通過させることを含むことができる。スタックが1つまたは2つ以上の冷却管を含む際、熱の除去は、冷却媒体を1つまたは2つ以上の冷却管内に流すことを含むことができる。1つまたは2つ以上の冷却管の壁部の少なくとも一部が、冷却媒体を1つまたは2つ以上の冷却管の内腔側から排出させて、1つまたは2つ以上の冷却管の外側を濡らすことができるようにする場合、熱の除去は、スタックを通過する間、第1の作用物質および第2の作用物質のうちの少なくとも1つに冷却媒体の液滴を導入することを含むことができる。冷却媒体は、液体の水を含むことができる。

20

30

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】例示的なチューブ型セル要素の断面図である。

【図2】燃料電池要素の相互接続の例示的な実施形態を示す図である。

【図3】燃料電池要素の相互接続の例示的な実施形態を示す図である。

【図4A】一部の例示的な実施形態において使用され得る、複数のチューブ型セル要素を含むセルチューブを作製するステップを示す図である。

【図4B】一部の例示的な実施形態において使用され得る、複数のチューブ型セル要素を含むセルチューブを作製するステップを示す図である。

【図4C】一部の例示的な実施形態において使用され得る、複数のチューブ型セル要素を含むセルチューブを作製するステップを示す図である。

40

【図4D】一部の例示的な実施形態において使用され得る、複数のチューブ型セル要素を含むセルチューブを作製するステップを示す図である。

【図4E】一部の例示的な実施形態において使用され得る、複数のチューブ型セル要素を含むセルチューブを作製するステップを示す図である。

【図4F】一部の例示的な実施形態において使用され得る、複数のチューブ型セル要素を含むセルチューブを作製するステップを示す図である。

【図5A】別の例示的な実施形態において使用され得る、チューブ型セル要素と複数のチューブ型セル要素を含むセルチューブとを作製するステップを示す図である。

【図5B】別の例示的な実施形態において使用され得る、チューブ型セル要素と複数のチ

50

ューブ型セル要素を含むセルチューブとを作製するステップを示す図である。

【図 5 C】別の例示的な実施形態において使用され得る、チューブ型セル要素と複数のチューブ型セル要素を含むセルチューブとを作製するステップを示す図である。

【図 5 D】別の例示的な実施形態において使用され得る、チューブ型セル要素と複数のチューブ型セル要素を含むセルチューブとを作製するステップを示す図である。

【図 6】スタックを形成し、チューブ型セル要素を直列または並列に接続するための例示的な方法を示す図である。

【図 7】冷却管および加湿管の両方、またはいずれか一方を含むスタックを形成するための別の例示的な方法を示す図である。

【図 8】冷却管および加湿管の両方、またはいずれか一方を含むスタックを形成するための別の例示的な方法を示す図である。

【図 9】実施例 1 により作製された燃料電池要素の電流密度に対する電圧を示すグラフである。

【図 10】実施例 2 により作製された燃料電池要素の電流密度に対する電圧を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0015】

水素燃料電池には、アルカリ形燃料電池、リン酸形燃料電池、固体酸化物形燃料電池、およびプロトン交換膜 (PEM) 燃料電池の 4 つの基本的なタイプが存在する。また、水素ではなく、燃料供給材料としてメタノールを使用する燃料電池がある。本発明の実施形態は、燃料供給材料として水素を使用する燃料電池に関して主に説明されているが、本明細書に記載された種々の実施形態は、メタノールまたはその他の燃料供給材料を使用する燃料電池にも同様に適用できることを理解されたい。燃料電池の種類は、燃料 (例えば、水素またはメタノール) 半電池と酸素半電池との間の選択的イオンブリッジを形成するために用いられる方法によって区別される。アルカリ形燃料電池はアルカリ塩を用い、リン酸形はリン酸を用い、固体酸化物形は金属酸化物セラミック膜を用い、および PEM 形は従来陽イオン交換ポリマーの膜を用いる。これらの層の機能は、電池電極間で水酸化物イオン (OH^-)、酸素イオン (O^{2-}) またはプロトン (H^+) のいずれかを選択的に輸送させながら、燃料と酸素との混合に対するバリアとして機能することである。今日では、PEM 形は、例えば、可動式の用途向け燃料電池のための最も人気のある候補である。

【0016】

使用される接合の種類に関係なく、燃料電池構造の大半はプレートアンドフレーム設計に基づいており、接合部および電極の材料の連続するシートが挟み込まれ、その挟み込まれたものに組み込まれる導入ガスおよび廃ガスの流路と一緒に封止される。

【0017】

この設計は、いくつかの制限や困難を提示することがある。平坦なプレートアンドフレーム設計では、所与の体積で組み込ませることができる電極の領域は、平坦な幾何学的形状および流路層の必要性によって制限される。部分的にこの制限が理由で、ガス流路は非常に小さくなる傾向があり、システムを通してのかなりの圧力降下と生成水による流路閉塞とを引き起こす。この圧力降下を克服するために、システムのコストと複雑さに加え、導入ガスは、加圧され、セルスタックを通して注ぎ込む必要があることがある。プレートアンドフレームスタック設計のさらなる難しさは、ガスの漏れを防ぐために含まれる多数の封止であり得るが、これは、導入ガスを加圧する必要性によって悪化させることがある問題である。これは、流路を作成するプラスチックプレートなどのプラスチックの要素がコストと重量の検討により使用される際に、特別な問題となることがある。これらのプラスチックの要素は、プレート間の封止を維持するためにスタック圧縮下に保たれる際に、徐々に低温の流れの影響を受けることがよくある。この低温の流れは、漏れを引き起こす傾向がある。

【0018】

プレートアンドフレーム設計の注目すべき例外は、Siemens-Westinghouse

10

20

30

40

50

ouse製のチューブ型の固体酸化物形燃料電池である。この設計は、固定式の用途向けのみであり、端部を閉じた状態のセラミックチューブのアセンブリを含むことができ、空気をセラミックチューブの中心へ、燃料を外側へ供給させることができる。1つの電極を固体酸化物セラミックチューブの内側に、また1つの電極を外側に形成することができ、外側の電極およびセラミックチューブ内にその長さに沿って下方に延びるスロットを有して、1つのセラミックチューブの外側電極と、別のセラミックチューブの内側電極との間に電氣的接続を可能にし、ひいては直列接続を達成する。チューブ型構造は、比較的大きくすることができ（一般に小型のもので、直径が2.2cmで長さ150cm）、システムは、セラミック中で十分なイオン伝導を可能とするためには、1000℃近くで作動させる必要がある。また、システムはセラミックチューブに基づいているため、比較的繊細で、割れが発生する傾向があることがある。

10

【0019】

中空糸形燃料電池は、米国特許第519,514号、第5,928,808号および第7,229,712号に開示されたものであるが、その各々は参照により本明細書に組み込まれる。これらの電池は、細長い繊維を含むことができ、繊維は、繊維の端部を介して直列または並列に接続させることができる。プレートアンドフレーム形燃料電池に比べて、この構成の欠点として可能性があるのは、バイポーラプレートの有するプレートアンドフレーム形燃料電池において、電池間の電氣的接続は、バイポーラプレートであり得るため、電子の移動方向に対して、断面積が大きく、長さが短くなり得ることである。したがって、これらの接続の電気抵抗は、非常に低いものになり得る。端部で接続するような中空糸形燃料電池では、カソード内に流れ込み、アノードから出る電子は、繊維の長さに沿って移動する必要がある。したがって、伝導経路は、より長くなることがあり、小さな断面を有し、中空糸形燃料電池のスタック内の電気抵抗を高める。

20

【0020】

本発明の実施形態は、新規なチューブ型設計に関し、従来技術のこれらの欠点の少なくとも一部を改善または克服することができる燃料電池（または電気分解セル）として使用することができる。本発明の実施形態は、チューブ型セル要素の観点から説明されている。用語「燃料電池要素」、「セル要素」、および「チューブ型セル要素」は、交換可能に使用される。これは、説明のみを目的としたものであり、本開示の範囲を限定することを意図するものではないことを理解されたい。セル要素は、円形以外の閉じた形の断面を有することができる。例えば、セル要素は、正方形、長方形、楕円形、三角形、六角形などの断面を有することができる。本明細書において用語「セルチューブ」または「燃料電池チューブ」は、交換可能に使用され、その機能の代わりに、主としてその構造を指す。用語「チューブ構造」は、主に閉じた形の断面を有する構造を指すのに用いられる。例えば、チューブ構造は、円形、正方形、長方形、楕円形、三角形、六角形などの断面を有することができる。異なるチューブ構造は、異なる構成層を含むことができる。

30

【0021】

再生可能なエネルギー源が化石燃料の代わりに使用される場合に解決すべき問題の一つは、エネルギー貯蔵の問題であり得る。再生可能なエネルギー源、例えば、太陽光、風力エネルギーなどからの発電は、断続的であり得るため、発電能力が高いときに余剰電力を保存して、発電能力が低いときに使用するための方法が必要とされる。これを達成する適切な方法を見つけるために多くの試みがなされているが、これまで完全に満足のいくものはなかった。企図されてきた余剰電力を貯蔵するための潜在的なスキームは、余剰電力を使用して水を水素と酸素に分解し、生成されたガスを別々に貯蔵し、必要なときに再結合して電気エネルギーを生成することであり得る。燃料電池は、ガスを変換して電気に戻すプロセスのための優れた候補であり、本明細書に開示された燃料電池は、この用途に非常に適しているであろう。本明細書に記載されたセルの別の用途は、水を電気分解することにより、電気を水素と酸素に変換することができる電気分解装置としての用途であり得る。

40

【0022】

50

本発明の一部の実施形態は、内側電子伝導層と、外側電子伝導層と、電子絶縁層と、イオン伝導層とを備えるチューブ型セル要素を含む。チューブ型セル要素は、内側集電体層および外側集電体層のうちの少なくとも1つをさらに含むことができる。

【0023】

本明細書で使用するときに、「電子伝導層」は、層が電子の伝導性の高い材料を含むものをいう。本明細書で使用するときに、「電子絶縁層」は、電子の伝導性が低い、無視できるものをいう。一部の実施形態では、電子絶縁層は、イオンに対する伝導性が高い。一部の実施形態では、電子絶縁層またはそのプロトン、イオンに対する伝導性が低い。電子伝導層は、多孔性であってもよい。電子伝導層は、マクロ多孔性または微小孔性とすることができる。単なる説明の目的であるが、本方法の一部の実施形態は、電子伝導層が、マ

10

【0024】

マクロ多孔性電子伝導層の機能は、構造上の強度の付与と、電極としての動作もしくは電極の支持もしくは燃料電池における集電体としての動作との両方、またはいずれか一方を含むことができ、内側の層が一方の半電池電極を含み、外側の層が他方を含むことができる。これらの電子伝導層のマクロ多孔性構造は、さらに、ガスを構造の奥底へのアクセスと、第1の作用物質と第2の作用物質と（例えば、水素、メタノール液体または蒸気、空気および酸素）の反応生成物である水蒸気の排出との両方、またはいずれか一方を可能にする。代替として、集電体として機能する独立した層があってもよい。このような実施形態では、追加の層は、チューブ構造の内側およびチューブ管構造の外側の両方、またはいずれか一方に加えられる。これらの層は、有利なことに、比較的低い電子抵抗を有することができる、ガスを通過させるように構成される。1つまたは2つ以上の集電体層はまた、チューブ構造に構造上の強度を付与することができる。マクロ多孔性電子伝導層および集電体層は、燃料電池環境において安定である材料で構成することができる。一部の実施形態では、その環境は、材料が燃料電池のどの部分に存在するかによって異なることがある。例えば、材料がかなりの程度まで酸素または空気に曝される場合、炭素、ステンレス鋼、またはチタンなどの耐酸化性材料が好適である。しかしながら、材料が、使用される際に水素などの還元剤に主に曝され、ひいては還元環境に曝される場合、それらはまた、より低い耐酸化性を有するが、高い導電性のような改良されたその他の特性を有するその

20

30

40

【0025】

一部の実施形態では、支持体は、チューブ構造の内腔の内に含まれて、内側集電体層またはマクロ多孔性電子伝導層の支持を助ける。この支持体は、電子伝導性または電子的に絶縁性の材料で作成することができ、ガスがチューブ構造の長さに沿って燃料電池用電極

50

へ十分に到達できるように形成することができる。

【0026】

イオン伝導層は、「イオン交換層」とも呼ばれ、電子絶縁層を含むことができる。電子絶縁層の機能は、内側および外側の電子伝導層の間の電氣的短絡の防止を含むことができる。一部の実施形態では、イオン伝導層は、PEMを含む。イオン伝導層はPEM以外の層を含むことができることを理解されたい。電子絶縁層はまた、PEMのための担体または支持構造の役割を果たすことができる、または、PEMを形成、もしくは、例えば、電子絶縁層がイオン交換材料またはイオン伝導セラミックから作製される場合などに、その他のイオン伝導材料そのものを形成することができる。さらに、電子絶縁層は、電子絶縁層の異なる側にある第1の作用物質と第2の作用物質とが、過度に相互に混合するのを阻止可能である。

10

【0027】

本明細書において開示された一部の実施形態によれば、PEMは、水素ガスおよび酸素ガスの過剰な混合を防止するために細孔が十分に遮断されるように、電子絶縁層の細孔内にイオン交換材料を堆積することにより形成される。あるいは、電子絶縁層自体も、PEMを形成することができる。例えば、イオン交換材料の予備形成膜は、内側マクロ多孔性電子伝導層の周囲に巻き付けられて、電子絶縁層を形成することができる。

【0028】

例えば、白金、ルテニウムなどの触媒は、触媒の少なくとも一部が、PEMの境界と、内側または外側電子伝導層のいずれか一方、またはその両方とに位置するように堆積させることができる。触媒は、PEM上に堆積させることができる、または、マクロ多孔性電子伝導層上に堆積させることができる。両方の場合において、触媒は、マクロ多孔性電子伝導層と電子的に接触してPEMと接触するように、また、反応ガス（第1の作用物質または第2の作用物質）が触媒と接触できるように配置させることができる。この位置では、触媒は、PEM／電極（電子伝導層）の境界に位置する。堆積された触媒は自立することができるか、当技術分野で知られているように、粉末状炭素などの別の支持体上に堆積させることができる。触媒が支持体上に堆積される場合、それは、PEM上、または、マクロ多孔性電子伝導層上に堆積される支持体である。触媒支持体を使用する場合、触媒は、支持体がPEM上、または、マクロ多孔性電子伝導層上に堆積される前または後に、支持体上に堆積させることができる。一部の実施形態では、触媒は、触媒支持体がPEM上、または、マクロ多孔性電子伝導層上に堆積される前に、触媒支持体上に堆積される。

20

30

【0029】

本明細書に記載された本発明の一部の実施形態では、1つまたは2つ以上の予備成形層を使用して、チューブ構造を形成できる。これらの実施形態では、チューブ構造を形成するようにらせんに巻回されている条片の形で予備形成層を有することが有利であり得る。本開示において使用されるように、「らせん巻き」は、細長い形状の周囲に材料を巻き付けることを意味し、材料は、その接線の角度が細長い形状の長軸に対してゼロ度より大きい、90度ではないように巻き付けられる。1つまたは2つ以上の層をらせんに巻き付けることができる。らせん巻きは、それが連続的または半連続的生産方法に役立ち、巻き付けた層の張力が均等となるのを促進し、また、圧潰に耐えることができる強い構造につながる可能性があることから、適している。燃料電池の層の間および中で均等で密接な接触を維持して、境界にわたって電子またはイオンの効率的な移動を促進するために、巻き付けた層では張力が均等であることが重要であり得る。この点において、チューブ構造の外側の層が重要であり得る。例えば、外側の層がワイヤまたは孔開きの金属の条片をらせんに巻き付けることにより形成される集電体である場合、ワイヤまたは条片を巻き付ける際にそれに比較的高い張力が加えられる可能性があり、比較的大きな半径方向の力がその他の層にわたって加えられ、それらを圧縮し、電子またはイオンの移動を促進する結果となる。さらに、所与の体積で組み込ませることができる燃料電池の面積がチューブ構造の半径に反比例することから、多くの場合、小半径のチューブ構造を形成することが望まし

40

50

い。チューブ構造の周囲に巻き付けられたワイヤまたは条片により加えられる半径方向の力は、フープ応力の増加とともに増加する。フープ応力は、ワイヤまたは条片の張力をそれが巻き付けられた半径で除したもので与えられる。一定の張力では、半径が小さいほど、半径方向の力が大きくなる。このように、この方法を用いて外側の層またはその他の層を形成することにより、層の圧縮の増加は、単位体積当たりの燃料電池面積の増加に対応する。

【0030】

マクロ多孔性電子伝導層および追加の集電体層は、存在する場合には、それらを介してガスを通すことができる。したがって、巻き付けられたこれらの層は、それらがらせんに巻き付けられている場合、互いに封止する必要はない。それに対して、PEMまたはその他の電子絶縁層は、実質的にそれを横切るガスの通過を防止することができる。このように、この層がらせんに巻き付けられる場合、隣接する巻き付け部分の間に封止が存在し得る。PEMが、らせんに巻き付けられた、イオン交換ポリマー膜またはその他の比較的軟らかい材料の条片から形成される場合、条片をしっかりと巻き付けて、隣接する巻き付け部分がオーバーラップ区域（オーバーラップ領域）を有するようにすることは、封止を形成するのに十分であり得る。これは、外側マクロ多孔性電子伝導層または集電体層がしっかりと巻き付けられて、内側の層を圧縮する場合、圧縮によりオーバーラップ区域が圧縮されて、封止を促進することから、適切な方法であり得る。封止をさらに改善することが望まれる場合、本開示の別の場所で説明したように、オーバーラップ区域におけるPEM層は、適切な方法によって互いに封止することができる。一部の実施形態では、PEM層がらせんに巻き付けられる必要はなく、単に便利であるためであることを理解されたい。PEM層はまた、オーバーラップ継目（オーバーラップ領域）がチューブ構造の長軸に位置合わせされる、または、PEM層を継目なしのチューブ構造とし、チューブ構造が予備成形されるか、もしくは、その場で成形されるかのいずれかとするなど、その他の様式で包むこともできる。

【0031】

一部の実施形態では、燃料電池が使用されている場合、水素ガスまたはその他の燃料の液体もしくは蒸気は、電子伝導層のうちの1つの層内の細孔を介してPEM／電極境界で触媒と接触させ、酸素（例えば、空気の形態で）は、他方のPEM／電極（電子伝導層）境界でその電子伝導層内の細孔を介して触媒と接触させる。それぞれの境界で、水素またはその他の燃料は、反応してプロトンおよび電子を形成することができ、酸素は、反応して電子を消費し水酸化物イオンを生成することができる。PEMの水素またはその他の燃料の側に形成されたプロトンは、陽イオン交換材料（PEM）を介して拡散し、水酸化物イオンと組み合わせて、水および熱を形成することができる。これは、電極／集電体の表面にわたって酸素、空気、または水を流して除去することができる。

【0032】

上記の構造は、本明細書に開示される本発明の一部の実施形態を形成する燃料電池要素を記載する。一部の実施形態では、構造は、間に2つの電子伝導層およびイオン伝導層（または電子絶縁層）を含む。一部の実施形態では、2つの電子伝導層の一方は、多孔性、またはマクロ多孔性である。一部の実施形態では、電子伝導層は両方とも、多孔性、またはマクロ多孔性である。電子絶縁層の一部の例示的な実施形態は、本明細書の他の場所に記載されている。このような構造は、電気分解装置としても使用することができる。単なる簡単化および利便性の目的であるが、用語「燃料電池要素」は、燃料電池もしくは電気分解装置、または両方としての、その意図される使用に関係なく、構造を指して用いられる。一部の実施形態では、電子伝導層は、電極、または導体と呼ばれ、電子絶縁層は、絶縁体と呼ばれる。一部の実施形態では、燃料電池要素は、別の集電体層を含まず、電子伝導層は、集電体層として機能することができる。

【0033】

一部の実施形態は、燃料電池要素を構成および接続して、スタックを作成する方法に関する。単なる簡単化および利便性の目的であるが、用語「スタック」は、互いに接続され

た複数の燃料電池要素を指して用いられる。燃料電池要素間の接続は、直列、または並列、またはこれらの組み合わせであり得る。スタックは、すべての燃料電池要素が燃料電池として機能する、または、すべての燃料電池要素が電気分解装置として機能する、または、1つまたは2つ以上の燃料電池要素が燃料電池として機能し、かつ、1つまたは2つ以上の燃料電池要素が電気分解装置として機能する、として使用され得る。スタックは、1つまたは2つ以上の燃料電池要素のサブグループを含むことができ、以下アセンブリと呼ぶ。アセンブリ内で、燃料電池要素を互いに接続することができる。アセンブリ内での燃料電池要素間の接続は、直列、または並列、またはそれらの組み合わせであり得る。スタックのアセンブリを互いに接続することができる。スタック内のアセンブリ間の接続は、直列、または並列、またはこれらの組み合わせであり得る。単なる例示であるが、スタックは、6つのアセンブリを含むことができ、各アセンブリは、4つの燃料電池要素を直列接続で含んで、セルチューブを形成することができる。スタックでは、3つのセルチューブのグループを直列接続に、2つのグループを並列接続にすることができる。このような構成の利点は、1つの燃料電池要素が故障した場合、スタックは依然として、少なくとも、一部の能力で機能することができることである。さらなる利点には、修理または交換を必要とするのは故障した燃料電池要素またはロッドを有するアセンブリのみであることから、修理のしやすさを含む。さらなる利点には、便利なセットアップを含む。例えば、アセンブリは、製造業者または供給業者が提供することができる。そして、スタックを組み立てるためのアセンブリの接続を選択して、所望の出力（例えば、出力電圧、出力電流、またはこれらの組み合わせ）を達成でき、また接続は、スタックが使用されようとしているサイト上で仕上げるることができる。スタックは、すべてのアセンブリが燃料電池として機能する、または、すべてのアセンブリが電気分解装置として機能する、または、1つまたは2つ以上のアセンブリが燃料電池として機能し、かつ、1つまたは2つ以上のアセンブリが電気分解装置として機能する、として使用され得る。一部の実施形態では、アセンブリは、セルチューブを含む。セルチューブは、多数の燃料電池要素を含むことができる。燃料電池要素は、端部と端部とを電氣的に接続して組み立てて、多数の燃料電池要素のアセンブリが外殻側と内腔側とを備えるセルチューブを形成することができる。セルチューブの外殻側の第1の作用物質がセルチューブの内腔側の第2の作用物質と混合するのを実質的に阻止可能である。

10

20

【0034】

30

スタックの望ましい特徴は、例えば、直列に接続された複数の燃料電池要素がもたらし得るより高い出力電圧と、より低い内部抵抗と、低減または最小化された潜在的な封止の問題とを含むことができる。さらなるスタックの望ましい特徴は、ガス流れのための比較的大きな流路を含んで、スタックに供給するために必要な反応ガスの圧力を低減または最小化することができ、また、流路が液体または固体で閉塞されて、ガスのアクセスを制限する可能性を低減または最小化することができる。

【0035】

本発明の一部の実施形態は、セルチューブを含む。セルチューブは、本明細書に記載された多数の燃料電池要素を含むことができる。燃料電池要素は、端部と端部とを電氣的に接続して組み立てることができる。多数の燃料電池要素のアセンブリが外殻側と内腔側とを備えるセルチューブを形成することができる。セルチューブの外殻側の第1の作用物質がセルチューブの内腔側の第2の作用物質と混合するのを実質的に阻止可能である。セルチューブが燃料電池として使用される一部の実施形態では、第1の作用物質および第2の作用物質のうちの少なくとも1つは、ガス、蒸気または液体を含む。第1の作用物質または第2の作用物質は、例えば、水素、酸素、メタノール液体または蒸気および空気などから選択される1種類のガスを含むことができる。

40

【0036】

本発明の一部の実施形態では、複数の燃料電池要素は、第1の燃料電池要素の外側の導体（外側電子伝導層）は、第2の燃料電池要素の内側の導体（内側電子伝導層）に電氣的に接続されるように用意および接続され、第1の燃料電池要素の内側の導体（内側電子伝

50

導層)が第2の燃料電池要素の外側の導体(外側電子伝導層)から絶縁されている。連続する燃料電池要素は、このように接合させることができ、アセンブリが複数の直列に接続された燃料電池要素を含むことができるようにする。本明細書で使用する時、このようなアセンブリを「燃料電池チューブ」または「セルチューブ」と呼ぶ。電気的接続は、導電性接続部材を含むことができる。例えば、図2の4、図3の6、図4Cの12、図5Bおよび図5Cの612を参照されたい。セルチューブは、少なくとも1つの電子絶縁封止部材を含むことができる。電子絶縁封止部材は、少なくとも2つの面を含むことができ、一方の面が、導電性接続部材とともに封止を形成することができ、他方の面が、チューブ型セル要素のイオン伝導層とともに封止を形成することができる。例えば、図2の5、図3の7、図5Bおよび図5Cの613を参照されたい。セルチューブはまた、単一の燃料電池要素を含むこともできる。本明細書で言及するセルチューブの共通の特徴は、燃料電池要素を含むのが1つか多数かによらず、セルチューブが、共通の内腔を有するチューブ型の燃料電池アセンブリであるということである。単なる例示であるが、熱により破損する可能性がある有機ポリマーPEMを利用する場合、セルチューブは、熱を用いて、PEMを形成する前に燃料電池要素と一緒に接続および融着の両方、またはいずれか一方を行って形成されて、PEMが形成される際に、長尺物および接続部分の両方、またはいずれか一方の間の不完全な封止のために形成されるあらゆる開口部を塞ぐようにすることができる。一部の実施形態では、このようなセルチューブはPEMの形成後に形成されている。あるいは、燃料電池要素は、PEMの組み込み後、セルチューブ内に形成され得る。これらの実施形態では、アセンブリ方法が実質的にPEMを損傷してはならない。適切な方法は、例えば、最終的な燃料電池アセンブリの動作を実質的に損なうのに十分なほどPEMに損傷を与えない機械的方法および接着剤もしくは温度を用いる方法など、またはこれらの組み合わせを含む。

【0037】

一部の実施形態では、スタックは、1つのセルチューブを含むことができる。一部の実施形態では、スタックは、2つまたは3つ以上のセルチューブを含むことができ、セルチューブが直列、または並列、またはこれらの組み合わせで接続される。複数のセルチューブの端部は、少なくとも第1の封止プレート内に封止され、第1の封止プレートがスタックを第1の部分と第2の部分とに分割し、セルチューブの外殻側が第1の部分に開放され、セルチューブの内腔側が第2の部分に開放される。単なる例示であるが、熱により破損する可能性がある有機ポリマーPEMを利用する場合、スタックはPEMの形成前に形成することができる。一部の実施形態では、スタックは、PEMの形成後に形成される。スタック内の複数のセルチューブは同じであってもよいし(例えば、同じように接続されている同じ数の燃料電池要素を含む)、それらは異なってもよい。単なる例示であるが、1つまたは2つ以上のセルチューブ内の燃料電池要素の数は、スタックの、1つまたは2つ以上のその他のセルチューブにおけるものとは異なってもよい。別の例として、セルチューブは、同数の燃料電池要素を含むことができるが、1つまたは2つ以上のセルチューブ内の燃料電池要素は、それらのどちらかのセルチューブとは別の方法で接続される。

【0038】

セルチューブは互いに略平行に配置させることができる。スタック内のセルチューブは、セルチューブの間に開放流路を多数形成するように互いから離間させることができる。これらの流路とセルチューブの内腔によって形成される流路により、反応ガスもしくは蒸気が燃料電池要素に、または、電気分解装置として使用する場合、燃料電池要素から、生成ガスもしくは蒸気が、比較的自由にアクセス可能とすることができる。外殻側のセルチューブの間のスペースによって形成された流路の数の多さと相互接続性は、ガス/蒸気の流れに対する抵抗が低くなる可能性があり、したがって、ガスや蒸気がスタックの外殻側を通過する際に経る圧力降下を低減または最小化できる。空気を外殻側で反応ガスとして使用する場合、空気からの酸素のみが燃料電池において消費されるため、窒素などの空気中のその他のガスは、通過してスタックを出なければならないということであり、これは

重要であり得る。ここでは、例えば、水素など適度に純粋な燃料が一般的に供給される内腔側よりも、全ガス流が多い必要がある。従来技術の燃料電池スタックでは、これは多くの場合、所望のスタックを通過する流量を維持できるようにするためにスタックに入る前に空気を圧縮する必要性をもたらし得る。空気を圧縮するために使用される装置は、システムにコストを追加し、システムによって生成されるエネルギーの一部を消費する可能性がある。それに対して、本明細書に開示された本発明の実施形態では、スタック内のガス流路の開放性は、空気の加圧が、ブロアもしくはファンによって、または自然対流によって供給することができる程度の最小限しか必要としないことを意味し、エネルギーを節約し、低コストの装置の使用を可能にする。スタックの開放構造の従来技術と比較したさらなる利点は、スタック内の流路が反応ガス中の水や固形異物などの液体で詰まる可能性が低いことである。水が燃料電池により生成され、導入ガスが事前加湿されることが多いため、液体の水は、従来技術の燃料電池スタックで問題になり得る。したがって、スタックの一部の状態によって液体の水滴が形成される場合、それらは融合して、流路を塞ぐのに十分な大きさの液滴を形成する可能性があり、流路のパターンに依存して、ガスのスタックの部分へのさらなるアクセスを妨げる可能性がある。それに対して、本発明の一部の実施形態によるスタックでは、流路の寸法が比較的大きいことと、その相互連結性により、液体の水によって形成された目詰まりにつながる可能性があまりない設計になる。

【0039】

一部の実施形態では、スタックは、1つまたは2つ以上の冷却管を含む。冷却管は互いに略平行に配置させることができる。1つまたは2つ以上の冷却管の端部は、少なくとも第2の封止プレート内に封止させることができ、第1の封止プレートおよび第2の封止プレートがスタックを第1の部分、第2の部分、および第3の部分に分割することができる。セルチューブの外殻側は、第1の部分に開放することができ、セルチューブの内腔側は、第2の部分に開放することができ、冷却管の内腔側は、第3の部分に開放することができる。1つまたは2つ以上の冷却管の壁部の一部は、冷却媒体を1つまたは2つ以上の冷却管の内腔側から排出させて、1つまたは2つ以上の冷却管の外側を濡らすことができるようにする。冷却媒体は、例えば、液体の水を含むことができる。

【0040】

液体の水の存在に耐え得るという、本発明の一部の実施形態のスタック設計の能力はまた、従来技術に優るさらなる利点をも与えることができる。熱収支は、スタックの最適な動作を維持するために制御することが重要であり得る別の問題である。熱は、電極における反応ガスの反応の副生成物として生成され得る。より効率的に動作する高温で燃料電池を作動させるために、この熱の一部を保持することが望ましいが、維持する熱が多すぎて、燃料電池要素が高温によって損傷し得る、または、乾燥しきって、PEMを介したイオン移動の効率が低下してしまうのは望ましくない。このように、多くのスタックでは、例えば、高出力を有するように設計されたものは、能動的または受動的にスタックから除去される熱を制御することが重要であり得る。水収支もまた、有機イオン交換ポリマーをPEMの形成に使用する場合など、PEMが含水量に敏感な燃料電池において重要であり得る。本発明の一部の実施形態では、スタック内の熱除去と湿度制御の機能を組み合わせることが可能である。本発明のこの態様では、水は、1つまたは2つ以上の点で液体の水滴のエアロゾルとしてスタックの外殻側内に導入される。水のエアロゾル導入の点または複数の点は、スタックの外殻側内に（例えば、冷却媒体が1つまたは2つ以上の冷却管の内腔側から出ることができる1つまたは2つ以上の冷却管の壁部の一部を介して、または、スタックの外殻側を囲う壁部内の開口部を介して）開放するか、ガスがスタックに入る前にガス流（第1の作用物質または第2の作用物質）に開放することができる。ガスがスタックに入る前に導入した場合、水は、内腔側ガス流（第2の作用物質剤）、または外殻側ガス流（第1の作用物質剤）、またはこれらの両方に導入することができる。ガスが既に高湿度である場合、水滴は、液体のままで熱を吸収し暖められ得る。スタックの外殻側内のガスが低湿度である場合、水滴の一部は、蒸発して、より多くの熱を吸収し、ガスを加湿できる。このようにして、乾燥ガスが最適に加湿され、必要に応じて熱が吸収される自

然平衡が形成される。水滴がスタックを通過して暖められた後、スタックの底部で融合させることができ、そこでは、液体の水を外部冷却回路を介してポンピングして、エアロゾルとしてスタックに再導入することができる。あるいは、外部冷却回路は、単通モードで利用される水を省くことができ、そこでは、それが必要なときにスタックに導入され、スタックを出た後に廃液へ流れることができる。除去される熱の量をスタックに導入される水の量を変えることによって制御することができる。この制御は、スタック内の温度を検知して、検知した温度に基づいてスタックに冷却水流量を増加または減少させることにより自動化することができる。

【0041】

電気分解装置としてのアプリケーションについては、任意の集電体層（燃料電池要素）を有する、同じマクロ多孔性導体/絶縁体/マクロ多孔性導体構造を、燃料電池としての構造の利点が電気分解装置としても適用可能である場合に用いることができる。これらの利点は、高表面積のマクロ多孔性電極に起因する高い電流密度と、生成されたガスを逃し、収集可能にする、（マクロ多孔性電極の空隙容積ならびにスタック内のセルチューブの間および内部の空隙に起因する）比較的大きな流路の開放構造と、電気分解プロセスにおいてエネルギー損失を低減または最小化する低い内部抵抗と、電極の過電圧を低減する非常に高触媒性電極の表面と、気泡の連続的な発生に耐えることができるロバスト構造とを含む。本明細書で使用する時、「電流密度」は、電極の単位幾何学的面積当たりの電流を指す。この用途では、内腔（もしくは内部）および外殻（もしくは外部）側、または単に外殻側を液体の水または水蒸気で充填することができ、電極間に適切な電圧が印加されて、電気分解を生じさせる。

【0042】

一部の実施形態では、直列、または、並列、またはこれらの組み合わせで接続されている燃料電池要素のスタックは、余剰電力が利用可能である時に電気分解に使用させることができ、余分に電力を必要とする時に燃料電池として使用させることができる。一部の実施形態では、電気分解装置として動作する際には、スタックは、液体の水または水蒸気と接触させることができ、燃料電池として使用される際には、スタックは、液体の水を排出することができる。あるいは、燃料電池および電気分解の両方として使用される場合、液体の水をスタック内に維持することができる。さらなる代替例では、別個のスタックを、それぞれのスタックがその意図された目的のために最適化することができる時、電気分解および燃料電池に用いることができる。例えば、スタックの直列の燃料電池要素の数および並列の燃料電池要素の数の両方、またはいずれか一方は、所望の供給および送達電圧を可能にする、または達成するために、別々に構成することができる。電気分解装置として使用される場合、水を電気分解するのに十分な適切な電圧がスタックに印加される。

【0043】

一部の実施形態では、スタックは、チューブ型燃料電池要素を含む複数のセルチューブを含む。

【0044】

一部の実施形態では、スタックは、チューブ型電気分解装置要素を含む複数のセルチューブを含む。セルチューブの内腔側およびセルチューブの外殻側のうちの少なくとも1つは、液体の水に浸すことができる。一部の実施形態では、セルチューブの内腔側および外殻側の両方とも液体の水に浸すことができる。

【0045】

燃料電池装置から抽出することができる電力に影響を及ぼすことの1つは、許容される体積内に組み込むことができる活性電極の面積である。本明細書に開示されたように、燃料電池要素およびそれらのスタックの両方、またはいずれか一方の一部の達成可能な利点は、以下の概算により例示させることができる。この概算は、説明のみを目的としたものであり、本開示の範囲を限定することを意図するものではないことを理解されたい。

【0046】

最先端のプレートアンドフレーム装置では、セルアセンブリの幅は約4.4 mmである

。これは、セルスタック 1 m^3 当たり 227 m^2 の最大電極面積に相当する。実際には、各プレートの周辺にある封止の存在に起因し、この領域の一部のみが活性電極として利用可能であり、しかも、プレート内に形成されたチャンネルを有するプレートが、電極プレートの表面の全域でガス流を画定するために必要である。したがって、電極の一部のみが反応ガスと直接接触している。これらの制約を考慮する場合には、おそらく各プレート面積の半分のみがアクティブである。このように、活性面積は、セルスタック 1 m^3 当たり 114 m^2 と概算され得る。

【0047】

単なる例示であるが、本発明の実施形態によれば、燃料電池要素またはセルチューブは、チューブの寸法が外径（OD）が約 4 mm 、内径（ID）が約 1 mm であるチューブ状の断面を有することができる。さらに、このようなチューブの寸法を有する燃料電池またはセルチューブを、燃料電池要素またはセルチューブが有効充填直径 4.2 mm で六方最密充填パターンとなるスタックに充填する場合、得られる活性電極面積は、セルスタック 1 m^3 当たり 257 m^2 、すなわち、同じ体積の最先端のプレートアンドフレーム装置の活性面積の 2.3 倍であり得る。したがって、他のすべてが等しければ、本発明の一部の実施形態による装置では、同じ体積の現行の技術を使用するものに比べて 2.3 倍の電力を抽出することが可能である。

【0048】

プレートアンドフレーム装置に関する本発明の実施形態のさらなる利点は、比較的開放的な構造であり得る。先に例示したチューブ寸法を有する燃料電池要素またはセルチューブを含む、本発明の一部の実施形態によるスタックにおいて、両方のマクロ多孔性導体層（マクロ多孔性電子伝導層）が 25% の空隙容積を有すると仮定するスタックでは、スタックは、 42% の空隙容積または空き空間を含むことができる。プレートアンドフレーム設計では、スタック内に 10% の空隙容積すなわち空き空間が存在できる。

【0049】

当業者であれば、本開示によって、その他のチューブの寸法の、または、その他の閉じた形の断面（例えば、正方形、長方形、楕円形、三角形、六角形など）の燃料電池要素もしくはセルチューブを作成することができ、また、燃料電池要素もしくはセルチューブを六角形以外の別の充填パターンでスタックに充填できることを理解するであろう。これらまたはその他のパラメータの異なる組み合わせは、充填直径、活性電極面積、燃料電池要素を通るガス流もしくは流体流のための表面積または空隙容積、セルチューブもしくはこれらのスタック、および同類のもの、またはこれらの組み合わせを含む、様々な特性を達成することができる。

【0050】

本発明の一部の実施形態によるスタックのこの追加の空き空間により、より優れたガスアクセスおよび水排出が可能となり、一般にガス流路が生成された液体の水により塞がれてしまうプレートアンドフレーム設計において、ガス流路の閉塞の問題を軽減する。

【0051】

開放構造はまた、熱を運び去るための余剰空気が、燃料電池要素またはセルチューブの内腔（内部）または外殻（外部）のいずれかの側へアクセスするのを容易にすることにより、冷却を促進することができる。また一方、開放構造により、プレートアンドフレーム設計で利用できない冷却方法が可能となる。高出力プレートアンドフレーム燃料電池では、多くの場合、冷却水がガスおよび生成水とは別の回路内に循環させることができる別個のチャンネルがセルプレートに組み込まれる。これは、別のポンプを必要とし、追加の複雑さおよび追加チャンネルが占める空間を含む可能性がある。本明細書に開示した本発明の実施形態による燃料電池要素またはセルチューブの開放の外殻（外部）側では、外殻（外部）側を、外殻（外部）側の至る所で、反応ガス（例えば、空気、酸素または水素など）の小さな気泡を分散させながら水で浸し、反応体の流れを提供することができる。

【0052】

外殻（外部）側の水は、過剰な熱を伝導して装置またはスタックの外に出す、効率的な

熱伝達媒体を提供することができるが、さらに重要なことには、プレートアンドフレーム P E M 燃料電池の最も困難な問題のうちの 1 つである、このような装置またはスタックを含むシステムにおける的確な水収支を達成するという問題を解決することができる。P E M 燃料電池では、P E M は、導電性を保つために、完全に水和した状態を維持する必要がある。それが乾燥しきってしまうと、イオン流に対するその抵抗は、装置が動作できなくなるまで急速に増加する可能性がある。他方では、プレートアンドフレーム装置では、システム内で液体の水が凝縮し、小さなガス流路が液体の水で閉塞し、反応ガス流を停止させる可能性があるため、ガスを加湿しすぎることはできない。本明細書に開示された一部の実施形態では、スタック内の燃料電池要素またはセルチューブの外殻（外部）側を微細分散気泡を有する水に浸して、反応ガス流（第 1 の作用物質または第 2 の作用物質）を提供することができ、次いで、P E M は、適切に水和したままにすることができる。スタック内では、気泡が導入され、部分的にスタックの外殻側を囲む封止プレートの開口部を通して排出させることができる。このような実施形態での液体の水の存在は、望ましいものであり、克服すべき問題ではない。また、このモードでは、燃料電池要素またはセルチューブの外殻（外部）側の水と P E M を浸すことにより、今では、反応物が水素と酸素とを生成させるため、装置／スタックを電気分解装置動作に切り替えることが容易になる。本開示で後述するように、その他の冷却および加湿の方法を用いることもできる。

10

【0053】

一部の実施形態では、外殻（外部）側のマクロ多孔性電子伝導層の表面が疎水性であるように構成することが望ましい。反応ガスの気泡は、水よりもマクロ多孔性電子伝導層内の細孔を埋めることができ、このことにより、P E M を取り囲む最適な湿度を維持しながら、反応ガスの電極／触媒部位へのアクセスを増加させることができるようにする。

20

【0054】

燃料電池要素、アセンブリ（またはセルチューブ）およびスタックの製造方法もまた、本明細書に開示され、本発明の一部を構成する。これらは唯一の可能な方法ではなく、単に便利な製造方法であることを理解されたい。

【0055】

支持構造

本発明の一部の実施形態は、チューブ型構造内に燃料電池要素を作製することを含む。チューブの断面は、製造を容易にするために、円形とすることができるのみでなく、正方形、長方形、楕円形、三角形、六角形、またはその他の閉じた形の断面形状とすることができる。例えば、チューブ型燃料電池要素のアセンブリまたはスタックの充填密度を考慮すると、正方形、三角形または六角形の断面を用いることが有利であり得る。

30

【0056】

選択される断面形状に関係なく、チューブ構造は、電子を伝導できる材料から構成されるマクロ多孔性の内側の層（内側マクロ多孔性電子伝導層）と、電子的に絶縁性の材料で形成されているマクロ多孔性の層（イオン伝導層または電子絶縁層）と、電子的に伝導性の材料で形成されている外側マクロ多孔性の層（外側のマクロ多孔性電子伝導層）とを有することができる。任意で、内側および外側の両方、またはいずれか一方の集電体層を追加してもよい。

40

【0057】

本明細書で使用するとき、「マクロ多孔性」は、それらを通過するガスおよび液体の自由な流れを可能にするのに十分に大きい細孔を指す。細孔径の下限は、ガスおよび液体が自由に流ることができないときに決定することができる。細孔径の上限は、イオン伝導層のかなりの部分が、直接に、または触媒粒子などのイオン層における電子伝導粒子を介してのいずれかにより、もはや電子伝導層の少なくとも 1 つの点に接触することができないときに決定することができる。本発明の一部の実施形態の文脈においてこれを達成するためには、細孔径の範囲は、一般的に、1 ミクロンから 5 mm、または 10 ミクロンから 2 mm、または 200 ミクロンから 1 mm とすることができる。

【0058】

50

電子伝導層、および（存在する場合）集電体層の多孔率は、10%の空隙容積から95%の空隙容積まで、広い範囲をカバーすることができる。選択される実際の多孔率は、マクロ多孔性電子伝導層の電気抵抗と、マクロ多孔性導体および絶縁層の間の境界からのガスおよび液体の水または水蒸気の入力および出力との間のバランスであり得る。電子伝導層が高いバルク伝導率を有する材料から形成される場合、気体および液体のアクセスを改善し、過度の電気抵抗損失なしで、装置の重量を軽減するために、より大きな空隙容積を用いることができる。選択される材料が低い伝導率を有するが、高い耐腐食性などのその他の望ましい特性を有する場合、より少ない空隙容積がより適切であり得る。

【0059】

一部の実施形態では、電子伝導層、および（存在する場合）集電体層は、焼結金属粒子により形成することができる。細孔径は、好都合なことに、使用される適切な粒径を調整することによって調整することができ、空隙容積は、焼結前に層を予備成形するのに用いられる圧縮力を調整することによって調整することができる。

【0060】

一部の実施形態では、マクロ多孔性電子伝導層、および（存在する場合）集電体層を形成するために金属発泡体が使用される。適切な細孔径および空隙容積を達成するように形成剤の量および特性を選択することができる。

【0061】

一部の実施形態では、1つまたは2つ以上の電子伝導層、および（存在する場合）集電体層は、モノリシックマクロ多孔性材料を含むことができる。好適なモノリシックマクロ多孔性材料の非限定的な例は、焼結材料、浸出材料、膨張構造、または充填された粉末を含む。

【0062】

一部の実施形態では、例えば、組み立てられたマクロ多孔性材料、不織繊維材料、フィラメントの織物状材料を用いることができる。炭素繊維またはフィラメントの織布または不織布は、適切な材料であり得る。

【0063】

一部の実施形態では、焼結金属粒子によって構成された材料を電子伝導層に用いることができる。焼結金属粒子の一部の利点は、粒子径が層の寸法および多孔率を調整するために好都合に調整することができることと、それらが燃料電池電極を作製することができる大きな表面積を提供できることとを含む。

【0064】

一部の実施形態では、1つまたは2つ以上の電子伝導層または集電体層は、固体材料によって覆われた部分の間に隙間が残されている固体非多孔性材料の不完全な層から構成することができるが、固体材料の領域は、連続的な伝導経路を形成するように接続される。例えば、固体材料を含む外側電子伝導層は、ワイヤの形態であり、電子絶縁層および内側電子伝導層により形成されたチューブ構造の外側に巻回されている。あるいは、ワイヤは、チューブ構造の内腔の内側に巻き付けられ、チューブの壁部の内面を形成する電子絶縁層と接触することができる。どちらの場合も、ワイヤの巻き付け部分の間に隙間が残り、ガス（例えば、水素、酸素、空気など、またはこれらの組み合わせ）の入力を可能にする。

【0065】

電子伝導層のための好適な材料の非限定的な例は、炭素、ステンレス鋼、チタン、ニッケル、銅、スズ、およびその他の金属、または燃料電池において適切な伝導性および耐食性を有する金属の合金を含む。

【0066】

電子絶縁層は、マクロ多孔性であってもよい。電子絶縁層のマクロ多孔性は、使用されている実施形態に依存し得る。一部の実施形態では、電子絶縁層は、その主な機能がイオン交換ポリマーのサポートを提供することである粒子から構成されている。完成した燃料電池内の層内のイオン伝導材料の量を増加するために、大きな細孔を有する材料を使用す

10

20

30

40

50

ることができる。例えば、細孔径は、1ミクロンから1cmの範囲内、または10ミクロンから5mmの範囲内、または100ミクロンから1mmの範囲内とすることができる。製造プロセスに耐える所望の機械的強度を維持しながら、空隙容積は可能な限り大きくすることができる。例えば、空隙容積は、50%から95%の範囲内、または60%から90%の範囲内、または70%から80%の範囲内とすることができる。

【0067】

一部の実施形態では、使用される電子絶縁材料は、それ自体プロトン伝導体であり、イオン伝導層を形成する。細孔径および空隙容積の範囲がはるかに広いと有用である。イオン伝導ポリマーを使用せず、ガスバリアを形成し、イオンを伝導するために絶縁材料を頼る場合、材料がマクロ多孔性である必要はないが、単に、粘土マトリックス中の原子または原子のシートの間の格子間の空間などのイオンが伝導する経路を含む。例えば、液体の水で満たされつつある細孔により、以前として適切なガスバリアを形成することができるのに十分に小さい限り、これらの実施形態において微細孔もまた許容される。一部の実施形態では、支持材料とイオン伝導ポリマーとを含む混合イオン伝導層が使用される。そのイオン伝導性を最大化しながら、構造のために必要な層の最小強度に基づいて細孔および空隙容積を選択することができる。例えば、支持材料が、イオン伝導ポリマーと同等のイオン伝導性を有する場合、空隙容積をより小さくすることができるので、より強い支持構造が使用される。一部の実施形態では、支持材料をイオン伝導ポリマーと同じ材料から作成することができる。イオン伝導ポリマーが、支持材料よりもはるかに大きい導電性を有する場合には、主に支持材料によって、層が許容される強度を有するという条件で、空隙容積を増加することができる。

【0068】

電子絶縁層のための好適な材料の非限定的な例は、例えば、ケイ酸塩材料、アルミノケイ酸塩、金属酸化物、セラミック材料、マクロ多孔性ポリマー、イオン交換ポリマーなどを含む。単なる例示であるが、イオン伝導材料は、ゼオライトまたはNafion（登録商標）を含むことができる。

【0069】

一部の実施形態では、2つのマクロ多孔性電子伝導層との間の電子絶縁層を有して、プロトンに対して高い伝導性を有することが望ましい。それは、この層が、システム内のPEMとして機能するためである。

【0070】

本発明の一部の実施形態は、チューブ型セル要素を製造する方法を含む。本方法は、内側電子伝導層を形成するために第1の電子伝導材料を用いてチューブ構造を形成するステップと、内側電子伝導層を備えるチューブ構造の周囲に電子絶縁層またはイオン伝導層を形成するステップと、第2の電子伝導材料を用いて外側電子伝導層を形成するステップとを含むことができる。第1の電子伝導材料または第2の電子伝導材料は、例えば、炭素、ステンレス鋼、チタン、ニッケル、スズ、銅およびその他の金属、またはこれらの合金から選択される1つの材料を含むことができる。電子絶縁材料またはイオン伝導材料は、例えば、ケイ酸塩材料、アルミノケイ酸塩、金属酸化物、セラミック材料、マクロ多孔性ポリマー、イオン交換ポリマーなどから選択される1つの材料を含むことができる。単なる例示であるが、電子絶縁材料またはイオン伝導材料は、ゼオライトまたはNafion（登録商標）を含むことができる。使用される特定の材料に応じて、電子絶縁層は、イオン伝導性として行うことができる、またはその上にイオン伝導材料を塗布することができる構造的支持を提供することができる。電子絶縁層またはイオン伝導層の形成は、電子絶縁材料またはイオン伝導材料のシートを、内側電子伝導層を備えるチューブ構造の周囲に巻き付けることにより達成され得る。イオン伝導シートの隣接する巻き付け部分が少なくとも部分的に互いに重なるように配置させて、オーバーラップ領域を形成できる。熱封止または接着封止をオーバーラップ領域に加えることができる。外側電子伝導層を形成するための外側電子伝導層の形成は、内側電子伝導層およびイオン伝導層を含むチューブ構造上に、第2の電子伝導材料を巻き付けることにより達成され得る。

【0071】

作製方法のほんの一例を与えるために、ステンレス鋼粉末を取り上げ、チューブ構造に形成し、当技術分野で知られているように焼結させて、マクロ多孔性電子伝導層をチューブ構造に製作した。次いで、条片を作るために水と混合したアルミノケイ酸塩（粘土）を焼結されたチューブ構造の外面に、ステンレス鋼が完全に覆われるように巻き付け、または被覆し、次いで、水を追い出して、アルミノケイ酸塩粒子の乾燥層を残した。次いで、より多くのステンレス鋼粒子を金型内のアルミノケイ酸塩層の周囲に充填し、外側のステンレス鋼粒子を焼結するなどして全体の構造を加熱して、図1に示すような構造の状態にする。

【0072】

一部の実施形態では、チューブ型セル要素の製造方法は、内側電子伝導層を形成するステップと、電子絶縁層を形成する前に、外側電子伝導層を形成するステップとを含む。本方法は、最初に、その上に内側電子伝導層が形成される内側集電体層を形成するステップと、外側集電体層を外側電子伝導層の周囲に形成するステップとを含むことができる。例えば、イオン伝導有機ポリマー材料が使用される場合など、金属の焼結に使用される温度によって損傷され得る絶縁層材料を使用する場合、この方法は適切であり得る。

【0073】

作製方法の別の例を与えるために、2つの予備成形した焼結金属チューブ構造を取り上げる。ここで、一方のチューブ構造の外径は、他方のチューブ構造の内径よりも、例えば、所望の電子絶縁層の厚さの2倍だけ小さい。より小さい直径のチューブ構造を、より大きい直径のチューブ構造の内側、かつ、実質的に同心円状に配置し、チューブ構造間の隙間は、粉末、粒子または繊維の形態で絶縁材料を充填する。

【0074】

PEMの組み込み

内側電子伝導層、電子絶縁層、および外側電子伝導層のうちの少なくとも1つを含むチューブ構造が形成されると、一部の実施形態では、燃料電池のその他の構成要素を組み込むことができる。その他の構成要素は、例えば、イオンを伝導できるが、燃料電池要素の内腔側および外殻側でガスのバルク混合を防止することが可能なイオン伝導層（例えば、PEM層）と、PEMおよび電子伝導体（電子伝導層）と接触する触媒とを含む。

【0075】

本明細書の別の場所で説明したように、一部の実施形態では、ガスのバルク混合を防止するために、イオン伝導層は、イオン伝導材料のシートを、内側電子伝導層を備えるチューブ構造の周囲に巻き付けることにより形成される。イオン伝導シートの隣接する巻き付け部分が少なくとも部分的に互いに重なるように配置させて、オーバーラップ領域を形成できる。熱封止または接着封止をオーバーラップ領域に加えることができる。

【0076】

一部の実施形態では、適切な溶媒中のイオン交換ポリマーの溶液を多孔チューブ構造（内側電子伝導層、電子絶縁層、および外側電子伝導層のうちの少なくとも1つを含む）に導入し、電子絶縁層に毛細管力を構成して、それが、多孔チューブ構造内に存在する電子伝導層よりも高くなるようにすることにより、PEMを形成できる。例えば、これは、電子絶縁層が電子伝導層よりも小さい細孔を有することを確保することによって達成することができる。このような状況では、イオン交換ポリマーを含む溶液は、電子絶縁層に局在する傾向があり、溶媒が蒸発すると、ポリマーは、電子絶縁層の細孔を塞ぐように沈殿させることができる。さらに、ポリマーが選択的に電子絶縁層の細孔内に堆積することを促進するために、ポリマー溶液を電子絶縁層の一方の側の多孔性導体に導入し、熱およびガスの両方、またはいずれか一方を絶縁層の他方の側に加えて、溶媒が、ポリマー溶液の適用される側の遠位の電子絶縁層の側面から蒸発できるようにすることができる。この方法では、溶媒は、堆積されたポリマーによってまだ閉塞されていない電子絶縁層の領域から優先的に蒸発することができ、その効果は、成長する電子絶縁材料／イオン交換ポリマー複合体の中の孔を塞いで、完全にピンホールのない層が形成されていることの確保を促進

10

20

30

40

50

することである。電子絶縁材料上でのイオン交換ポリマー被覆の成長は、熱およびガスの両方、またはいずれか一方を加える場所に近い電子絶縁層の側から、ポリマー溶液が適用される電子伝導層に向けて、とすることができる。そして、これは、燃料電池が作動しているときにチューブ構造の内腔側および外殻側からのガスの混合を防ぐのを助けることができる。完全なイオン交換ポリマー層が形成されるのに合わせて、またはその後、例えば、同じイオン交換ポリマー溶液などの追加のポリマー溶液を多孔性電子伝導層の一方または両方の中に投入し、溶媒を蒸発させて、電子絶縁層のポリマーと接触し、多孔性電子伝導層の細孔壁の少なくとも一部を被覆した状態で、ポリマーの膜を残すことができる。これは、電極／PEM境界の表面積を増加させて、作動中に達成可能な電流密度を改善することができる。

10

【0077】

一部の実施形態では、イオン交換ポリマー（またはPEM）は、プロトンまたはヒドロニウムイオンの選択的輸送を可能にすることができる陽イオン交換ポリマーを含む。一部の実施形態では、イオン交換ポリマー（またはPEM）は、水酸化物イオンの選択的輸送を可能にすることができる陰イオン交換ポリマーを含む。単なる例示であるが、陽イオン交換ポリマーは、例えば、Nafion（登録商標）（DuPont de Nemours製）とすることができる。これは、それがプロトンに対して高い選択性、高いイオン伝導性を有し、比較的化学的に不活性であり、簡便に溶媒に溶解して溶液を形成することができるためである。

【0078】

20

一部の実施形態では、イオン交換ポリマーは、自己支持型であり、独立した電子絶縁材料の細孔内に形成されないとすることができる。この代替例は、PEM層の組み込み後の焼結ステップが必要とされない可能性のある一部の実施形態で実施することができる。焼結またはその他の高温処理が、PEMが所定の位置に形成された後に実行される場合には、PEMは、熱処理によって損傷され得る可能性がある。この代替例では、イオン交換ポリマー（またはPEM）は、電子伝導層の内側または外側上に配置することができる。溶融した形、または予備成形されたシートもしくはチューブ型電子伝導層の上または内側に配置されているチューブ構造としてポリマーを加えることにより、ポリマーを含む溶液の蒸発によって堆積することができる。シートが使用される場合、巻回されたシートの継目は、溶融または溶解ポリマーを用いて封止されて、PEMチューブ構造を作成することができる。次いで、燃料電池内のその機能が損なわれるほどにはPEMに損傷を与えなかったワイヤ巻き付けなどのプロセスを用いて、その他の電子伝導層をPEM上に形成することができる。

30

【0079】

一部の実施形態では、ガスの混合に対するバリアを維持しながら、ゼオライトを適当に選択することが望ましいプロトン交換特性を提供することができることから、ゼオライトなどのアルミノケイ酸塩材料の層が電子絶縁層とPEMとの両方として使用される。ゼオライトの使用は、材料が焼結温度に耐えることができるという利点を有することができる。そこで、ゼオライト層をマクロ多孔性導体の層（マクロ多孔性電子伝導層）の間に挟み込み、1段階で、マクロ多孔性電子伝導層／電子絶縁層／マクロ多孔性電子伝導層の完全なPEMを有するサンドイッチ構造を形成することができる。従来技術によるプレートアンドフレーム構造およびSiemens-Westinghouse製のチューブ型構造では、PEMとしてゼオライトの薄い層を使用することは、両方のシステムで膜が破損しやすいことから、非常に問題がある。しかしながら、本明細書に開示された本発明の一部の実施形態によれば、PEMは、マクロ多孔性伝導層の中に含まれてこれにより支持されるため、破損から保護される。さらに、本明細書に開示された本発明の一部の実施形態は、機能するために、高温を必要としない。したがって、燃料電池要素を損傷する可能性がある温度サイクルに起因する膨張および収縮の両方、またはいずれか一方に関連する問題は、低減または最小化することができる。

40

【0080】

50

一部の実施形態では、無機PEM（例えば、ゼオライトなど）を有機ポリマーPEM（例えば、Nafion（登録商標）など）と組み合わせて、複合PEMを形成することができる。無機陽イオン交換材料をその作製中にサンドイッチ構造内に組み込み、そうでなければPEMにおけるリークを構成する可能性がある無機PEM内の任意の亀裂に、ポリマーを注入することができる。電子絶縁層として非イオン交換材料を用いる以上のこれらの実施形態の利点は、少なくとも、無機陽イオン交換材料がプロトン伝導性に寄与し、これにより内部抵抗を低減し、燃料電池の性能および効率の両方、またはいずれか一方を増加させることができることを含むことができる。

【0081】

一部の実施形態では、電子絶縁層内に、Nafion（登録商標）などのポリマー電解質を高い含有量で含む。このような実施形態では、100%がNafion（登録商標）である層が望ましいことがある。以下は、本明細書に開示されるように、このような層を調製するための例示的な方法である。

【0082】

第1の段階では、マクロ多孔性材料（電子絶縁材料）の層を内側および外側のマクロ多孔性電子伝導層の間に配置することができる。電子絶縁材料は、例えば、金属粒子の焼結に適した条件など、マクロ多孔性電子伝導層を調製するために使用される条件を耐えることができるという特性を有することができる。また、マクロ多孔性電子伝導層に影響を与えない条件下で溶解さなければ除去させることができる。例えば、電子絶縁材料は、塩基性溶液、または酸性溶液に可溶性なものとすることができる。炭酸カルシウムなどの材料が好適であり得る。

【0083】

電子絶縁材料をマクロ多孔性導体の間に配置し、例えばアセンブリを焼結してマクロ多孔性導体層を仕上げた後、ポリマー電解質を本開示に記載されているように電子絶縁層中の空隙に導入することができる。例えば、Nafion（登録商標）を溶液として導入することができ、そこから溶媒が追い出されて、固体ポリマーを残し、次いでそれが、当技術分野で知られているようにオープン中での加熱により不溶性にされる。このステップの後、電子絶縁層中の空隙が不溶性ポリマーで満たされた際に、電子絶縁材料は、浸出液、例えば、塩基性水溶液に触れさせて、電子絶縁材料を溶出させることができる。これにより、ポリマー電解質構造（PEM）内に空隙を残すことができる。次いで、より多くのポリマー電解質をこれらの空隙を埋めるために使用して、不溶性の形態に変換することができる。このような方法で、マクロ多孔性電子伝導層の間の電子絶縁を維持可能としながら、イオン伝導／交換層がすべてイオン伝導ポリマーで形成される。

【0084】

一部の実施形態では、単に有機イオン交換ポリマーからなる電子絶縁層は、有機イオン伝導ポリマーの粒子の層を形成し、次いで、より多くの有機イオン伝導ポリマーを、それまたは異なるイオン伝導ポリマーの溶液からそれを堆積させることによって、粒子間の空隙内に導入することにより形成されてもよい。Nafion（登録商標）は、Nafion（登録商標）の粒子が粒子に加えたNafion（登録商標）溶液に溶解しないことがあることから、適切なイオン伝導有機ポリマーの単なる一例である。これは、比較的高いイオン伝導性を有するNafion（登録商標）からなる層であることの結果である。

【0085】

触媒の組み込み

燃料電池は、1つまたは2つ以上の触媒を含むことができる。このような触媒は、一般的に、PEMおよび電子伝導体（電子伝導層）の一方または両方に接するように配置された白金金属の小さな粒子を含むことができる。一部の実施形態では、白金は、アノードおよびカソードの両方に使用することができる。一部の実施形態では、触媒は、ルテニウムを含む。

【0086】

一部の実施形態では、白金金属は、例えば、テトラアミノ白金（II）（Pt（NH₃

) 4^{2+}) またはクロロ白金 (I I) アニオンなどのカチオン白金イオンの還元を介して堆積され、これらは、塩または酸として市販されている (Sigma Aldrich 社)。この方法では、燃料電池要素は、水の中の白金の塩または酸の溶液中に配置される。 $Pt(NH_3)_4^{2+}$ などのカチオン性金属イオン種が使用される場合、それは、陽イオン交換ポリマー (または PEM) にイオン交換させることができる。アニオン性金属イオン種が使用される場合、それは、PEM を取り囲む溶液中にとどまることができる。

【0087】

次いで、PEM 中または PEM を取り囲む溶液中の白金イオンを還元することによって、金属白金粒子を形成することができる。還元は、化学的または電気化学的のいずれかにより達成することができる。化学的な還元方法では、白金金属を形成するのに十分に強い還元作用を有するホウ化水素またはヒドラジンなどの還元剤の溶液が、白金イオンを取り込んだ状態の PEM、または PEM を取り囲む白金イオンを含む溶液を備える燃料電池要素と接触して配置される。還元溶液中で使用される還元剤の濃度を調整することにより、白金の位置および粒径を調整することができる。例えば、還元剤の濃度を下げることによって、還元作用を鈍化させることができる。このことにより、PEM 中の白金イオンが還元作用の開始される表面へ移行し、一方または両方の電子伝導体とも接触することができる可能性が高い表面で成長するために、より多くの時間をかけることができる。

【0088】

一部の実施形態では、白金金属を電気化学的に形成できる。この方法では、電源は、カソードに白金を堆積させるように層がなされた状態で、電子伝導層の一方と他方との間に接続される。導電層の間に印加される電圧の極性を各層が交互にカソードになるように周期的に反転させて、白金を両方の最終的な燃料電池電極 (電子伝導層) に堆積することができる。この方法は、形成された白金金属がすべて、一方または両方の電子伝導体と PEM とに接触することを確保し、ひいては貴金属の最適に利用するという利点を有することができる。

【0089】

1 回の処理で堆積される白金が不十分である場合、還元がなされ、還元工程を繰り返した後、ポリマーを白金含有イオンとともに再投入する、または、白金含有イオンを含むより多くの溶液と接触させることができる。このシーケンスは、白金が所望の重量になるまで必要に応じて反復させることができる。あるいは、順次、投入および還元するのではなく、PEM に交換することができる白金含有イオンを含む溶液を PEM の一方の側に導入して、PEM の他方の側で化学的または電気化学的いずれかによる白金塩の還元を行うことができ、そこでは、還元は、白金が所望の重量になるまで継続される。

【0090】

PEM および触媒を配置したままで、本構造は、燃料電池要素として用いることが可能である。

【0091】

セルチューブおよびスタックの取り得る構造

本発明の一部の実施形態は、本明細書に記載されたセルチューブを製造する方法を含む。本方法の一部の実施形態は、図 2 から図 5 D を参照して説明する。これは、説明を目的としたものであり、本開示の範囲を限定することを意図するものではないことを理解されたい。

【0092】

本発明の一部の実施形態は、本明細書に記載されたスタックを製造する方法を含む。本方法の一部の実施形態は、図 6、図 7 および図 8 を参照して説明する。これは、説明を目的としたものであり、本開示の範囲を限定することを意図するものではないことを理解されたい。

【0093】

本発明の一部の実施形態は、チューブ型セル要素またはセルチューブを含むスタックを

使用する方法を含む。単なる説明の目的であるが、本方法は、スタックがセルチューブを含む実施形態に基づいて記載されている。本方法は、第1の作用物質を第1の部分に提供するステップであって、第1の作用物質がセルチューブの外殻側に入ることができるステップと、第2の作用物質を第2の部分に提供するステップであって、第2の作用物質がセルチューブの内腔側に入ることができるステップとを含むことができる。本方法は、スタックから熱を除去するステップを含むことができる。熱の除去は、スタックに入る前、またはセルチューブに入る前に、第1の作用物質または第2の作用物質のうちの少なくとも1つに冷却媒体の液滴の微細な噴霧を導入することを含むことができる。熱の除去は、スタックに入る前、またはセルチューブに入る前に、第1の作用物質および第2の作用物質のうちの少なくとも一方の気泡を冷却媒体を通過させることを含むことができる。スタックが1つまたは2つ以上の冷却管を含む際、熱の除去は、冷却媒体を1つまたは2つ以上の冷却管内に流すことを含むことができる。1つまたは2つ以上の冷却管の壁部の少なくとも一部が、冷却媒体を1つまたは2つ以上の冷却管の内腔側から排出させて、1つまたは2つ以上の冷却管の外側を濡らすことができるようにする場合、熱の除去は、スタックを通過する間、第1の作用物質および第2の作用物質のうちの少なくとも1つに冷却媒体の液滴を導入することを含むことができる。冷却媒体は、液体の水を含むことができる。第1の作用物質および第2の作用物質のうちの少なくとも1つは、液体、蒸気またはガスを含むことができる。第1の作用物質または第2の作用物質は、メタノールなどの液体、またはガス、または例えば水素、酸素、メタノール蒸気および空気などから選択される蒸気を含むことができる。本方法の一部の実施形態は、図6、図7および図8を参照して説明する。

10

20

【0094】

使用中の単一の燃料電池要素は、電流が引き出されているとき、一般に0.5から0.8 V程度の電圧を生成することができる。ほとんどの用途では、非常に有用とするにはこの電圧は不十分である。したがって、多くの場合、少なくとも2つ、多くの場合、多数の燃料電池要素を電氣的に直列に接続して、装置の出力電圧を増加させることが望まれる。さらに、複数の直列の要素アセンブリまたはセルチューブを、電氣的に直列または並列のいずれかで接続することができる。アセンブリまたはセルチューブを並行に接続することにより、デバイスの電流出力を増加させることができる。選択される直列および並列の要素のバランスは、所望の出力電圧、および特定の用途のための電流の他に、デバイス内および外部接続における電気抵抗による損失の最小化もまた含む、多くの要因に依存する。

30

【0095】

一般に、内部電気抵抗を低減または最小化し、スタック内の電圧降下を低減または最小化するように、スタックを作製することが望ましい。

【0096】

一部の実施形態では、内部抵抗を低減または最小化しながら多数の直列接続を可能にする、燃料電池要素のスタックを組み立てるための方法が開示される。このように、一部の実施形態では、上述の短い長尺物のチューブ型燃料電池要素が用意される。使用される相互接続およびPEMの方法論に応じて、短い長尺物は、電子伝導層のみが所定の位置にある不完全な燃料電池要素とすることもでき、電子伝導層および電子絶縁層のみが所定の位置にある不完全な燃料電池要素とすることもでき、PEMおよび触媒が所定の位置にある完全な燃料電池要素とすることもでき、または、無機PEMが触媒をもたないなどの中間状態とすることもできる。例えば、導体焼結温度に構造を加熱して、相互接続を形成することが望ましい場合、直列の相互接続配線が形成された後に有機PEM（使用される場合）および触媒を投入して、それらへの高温からの損傷を避けることが好ましいこともある。

40

【0097】

短い長尺物の燃料電池要素を短い長尺物として用意する、または、より長い長尺物の部分的または完全な燃料電池構造を切断してより短い長尺物に用意することができる。切断手順を使用する場合、切断方法は、内側および外側の電子伝導材料は（もしあれば）、切

50

断面で電氣的な短絡を形成するように結合されていないことを確保することができることに留意されたい。微細ダイヤモンドソーまたはワイヤなどの適切な機械的手段とは別に、さらに、レーザ切断、プラズマ切断または水切断などのその他の切断技法を使用することもできる。

【0098】

一部の実施形態では、スタックは、短い長尺物の燃料電池要素、または任意で、複数の燃料電池要素を含む1つまたは2つ以上のセルチューブを含む。セルチューブ内で、複数の直列の燃料電池要素は、相互接続されて、第1の長尺物（燃料電池要素）の外側の導体（外側電子伝導層）が、第2の長尺物（燃料電池要素）の内側の導体（内側電子伝導層）に接続され、他方、第1の長尺物（燃料電池要素）の内側の導体が第2の長尺物（燃料電池要素）の外側の導体から絶縁されているようにする。接続のこのパターンは、セルチューブ内の連続する各燃料電池要素に対して繰り返される。

10

【0099】

本発明のこの態様の例示的な実施形態が図2に示されている。特に、図2は、2つの燃料電池要素の接続領域の長手方向の断面を示している。この図に示す要素は両方とも、外側電子伝導層1と、電子絶縁層（イオン伝導層）2と、内側電子伝導層3とを含む。図に示すように、要素は隣り合わせになっている。電子伝導接続部材4は、要素間に配置されている。燃料電池要素は、電子接続部材4を介して直列に接続されている。任意で、要素間の空間は、電子絶縁封止部材5を含むことができる。図中の上方および下方の要素の組は、チューブの壁部の上部部分および下部部分に対応する。

20

【0100】

一般に、複合セルチューブの内腔を通るガス流を妨げるほど大きい、または、外側電子伝導層を内側電子伝導層に接続することができないほどに小さくない限り、電子伝導接続部材4の横断面は、燃料電池要素の横断面形状よりも小さく、または大きくすることができるが、電子伝導接続部材4は、燃料電池要素の横断面形状と同様の横断面形状を有する。

【0101】

一部の実施形態では、電子伝導接続部材4は、適切に電子伝導性があり、適切な耐食性を有する材料で構成されている。好適な材料は、例えば、ステンレス鋼、炭素、チタン、ニッケル、銅、スズ、およびその他の金属、またはこれらの合金を含む。

30

【0102】

電子絶縁封止材5は、存在する場合には、ゴム、セラミック、粘土、ラッカー、接着剤またはその他の材料などの電子絶縁材料から形成され得る。その主な機能は、様々なマクロ多孔性電子伝導層の間の意図しない電氣的接続の防止を助けること、および燃料電池要素の間の接合部における気密シールの形成を補助することであり得る。一部の実施形態では、電子絶縁封止部材5は不要である。電子伝導接続部材4は、これらの機能を適切に行うのに十分であり得る。

【0103】

一部の実施形態では、電子伝導接続部材4を、（ナットおよびボルトとの使用で知られる）座金の形に金属シートを取り、スタンピングなどのプロセスを用いて、図2の電子伝導接続部材4に示すようにカップ形状の断面形状に押し固めることにより形成することができる。このように、座金の外輪の位置は、内輪の位置から長手方向にずらされている。任意で、次いで、カップ状化プロセスにより形成された窪んだ領域に電氣的または電氣的な絶縁材料を形成して、平坦な前面および背面を有する部分を形成することができる。

40

【0104】

一部の実施形態では、複数の電子伝導接続部材4（任意で所定の位置に電子絶縁封止部材5を有する）は、複数の燃料電池要素の間に配置されて、セルチューブを形成する。短尺の燃料電池要素を複数含むセルチューブは、電子伝導接続部材4を介して電氣的に接続されている。一旦組み立てられると、このセルチューブは、電子伝導接続部材4を外側および内側電子伝導層に融着するのに十分な温度まで加熱され、堅牢なセルチューブを形成

50

することができる。あるいは、ロッドをセルチューブの内腔下に配置して、ロッドの端部がセルチューブの端部から突出するようにすることができる。次いで、ナットまたは類似の装置をロッドの端部上に螺合して、組み立てた燃料電池要素に力を加え、一緒に保持して、セルチューブを形成することができる。

【0105】

一部の実施形態では、一旦セルチューブが組み立てられると、ポリマー P E M が燃料電池要素の電子絶縁層に形成され、（例えば、図 1 から図 3 の電子絶縁層 2）触媒が上述のように堆積される。このプロセスの利点は、P E M 成形プロセスの間に、燃料電池要素の接続点での潜在的なガス漏れを封止することができることを含む。

【0106】

一部の実施形態では、電子絶縁封止部材 5 は、例えばブチルゴム、シリコンゴムなどの柔らかい非多孔性材料から形成されて、接続封止を与えることができる。この場合には、燃料電池要素を複合セルチューブに融着させるために高温を用いず、むしろ、例えば、機械的な圧縮方法などのいくつかの他の方法を使用することが好ましい。

【0107】

一部の実施形態では、燃料電池要素相互接続（電子伝導接続部材）は、電子伝導材料から形成され、相互接続部は、第 1 の燃料電池要素の外面上で、隣接する第 2 の燃料電池要素の内腔（内面）へ、望ましくない短絡を防止するために絶縁体（電子絶縁封止部材）を組み込まれた状態で嵌る。この構成は、図 3 に示されている。同図は 1 つの燃料電池要素のみを示し、それに直列に接続される、その隣接の要素は示されていない。この図に示す要素は、外側電子伝導層 1 と、電子絶縁層（イオン伝導層）2 と、内側電子伝導層 3 とを含む。電子伝導接続部材 6 は、要素とその隣接の要素（図示せず）との間に配置されている。要素は、電子伝導接続部材 6 を介して直列に接続されている。任意で、要素間の空間は、電子絶縁封止部材 7 を含むことができる。図中の上方および下方の要素の組は、チューブの壁部の上部部分および下部部分に対応する。これらの実施形態では、電子伝導接続部材 6 は、一般には、機械加工またはその他の方法で形成された部分であるが、1 つの要素の外側上で、隣の要素の内腔内へ嵌るように形成される。シリコンゴム座金などの絶縁材料を含む電子絶縁封止部材 7 は、機械加工された相互接続部の前面または背面に配置（または、上に層を被覆）されて、P E M を横断する電氣的短絡を防止し、封止に役立つことができる。セルチューブまたは構成する燃料電池要素の断面が円形である実施形態では、相互接続部（電子伝導接続部材 6）は、ねじ切りされて、第 1 の燃料電池要素の外側および第 2 の燃料電池要素の内腔（内部）壁部の上のねじ山と係合することができる。円形およびその他の形状の燃料電池要素では、相互接続部（電子伝導接続部材 6）は、第 1 の燃料電池要素の外側の上で、第 2 の燃料電池要素の内腔（内部）の内へのプレス嵌めとすることができる。

【0108】

図 4 A から図 4 F は、一部の実施形態において使用され得る、複数の燃料電池要素を備えるセルチューブを作製するステップを示す。この方法によれば、断面図（図 4 A）および斜視図（図 4 B）で示されるように、大直径および小直径の長尺物のマクロ多孔性電子伝導チューブ構造を取り上げて、それらの端部を電子的に絶縁されているラッカーまたは接着材で被覆（10、点線空間）することができる。電子伝導接続部材（12、固体部材）は、大直径の長尺物のチューブ構造の端部に配置され、小直径のチューブ構造は、図 4 C に示すように組み立てることができる。例えば、次いで、電子伝導接続部材を有する第 2 の長尺物の大直径のチューブ構造は、小直径のチューブ構造の上に配置されて、同心円状でありつつも、それらの間に隙間を有することができる。このようにして図 4 D に示すように、小直径および大直径のチューブ構造の間に隙間（14）を残して、複数の長尺物を組み立てることができる。図 4 A と図 4 B に示されるように、内側および外側のチューブ構造の間の隙間は、小直径のチューブ構造の外側の周囲にその端部で形成された絶縁材料の突出区域によって維持することができる。本明細書の他の場所で説明したような粒子または繊維形態の電子絶縁材料を、隙間を埋めるために使用することができる。単なる一

10

20

30

40

50

例としてであるが、図4Eに示すように、Nafion（登録商標）粉末を用いて隙間を満たすことができる（16、市松模様で満たされた空間）。次いで、図4Fに示すように、Nafion（登録商標）の溶液などのイオン伝導材料の溶液を電子絶縁材料で充填された隙間と接触させ、溶媒を蒸発させてイオン伝導材料の堆積物を残し、複合セルチューブの内側および外側に存在するガス（第1の作用物質および第2の作用物質）を分離するのに適した一体型バリア（18、グリッドで満たされた空間）を形成することができる。

【0109】

図5Aから図5Dは、燃料電池要素およびセルチューブの別の実施形態と、これらの製造方法とを示す。これらの実施形態および製造方法であっては、燃料電池要素の層の少なくとも一部は、適切な材料を、チューブ構造を形成するように巻き付けるか、既存のチューブ構造または巻型の周りに巻き付けるかのいずれかにより組み立てられる。説明される例示的な実施形態では、燃料電池要素には5つの層があり、それらは、内側集電体層（または内側集電体）（601）と、触媒をPEM層に面する側で支持して担持する内側マクロ多孔性電子伝導層（603）と、PEM層（804）と、触媒をPEM層に面する側で担持する外側マクロ多孔性電子伝導層（631）と、外側集電体層（または外側集電体）（641）とである。

【0110】

図5は、1つまたは2つ以上の燃料電池要素を含むチューブ構造の例示的な製造方法を示す。まず、チューブ構造（602）は、その内部に形成されて層を介してガスが通過できるようにする開口部（606）を有する内側集電体材料（601）の条片を巻き付けることにより形成されている。この条片は、巻型の周囲に巻回されて、チューブ構造を形成することもでき、巻型を使用することなくチューブ構造に形成することもでき、または巻型の内部に巻回することによりチューブ構造に形成することもできる。内部の巻型を使用する場合は、チューブ構造が作製されると、巻型はチューブ構造とともに移動でき、または巻型は固定とされ、チューブ構造は、それが形成されると巻型から離れて移動することができる。チューブ構造が作製されて巻型がチューブ構造とともに移動する場合、巻型を、製造プロセス中に除去するように設計することもできるし、最終的な燃料電池要素中にそのままとどまるように設計することもできる。巻型をそのままとどまるように設計する場合、その中に1つの溝または複数の溝を含んで、ガスが巻型とその孔開き集電体層との間を通過できるようにし、このようにして、集電体層内の孔にガスがアクセスできるようにする。巻型の溝または複数の溝は、まっすぐなどの任意の便利な形状であり、ねじ山の形、または2つの溝が巻型の周囲に反対方向にらせん状になる状態などで、巻型の周囲にらせんに巻き付けられて、交差する一連の溝を形成することができる。巻型上に少なくとも一つの螺旋状の溝を含むことは有利であり得る。それは、内側集電体が自動的にその周囲に巻き付けられる際、巻型を追い出すために用いることができるためである。一部の実施形態では、内側集電体（601）の条片が巻型に巻き付けられる場合には、それが所望のチューブ型形状を保つのを助けるため、所々に留め付けされる。これは、連続する巻き付け部分が隣接する、または重なる場所で溶接されることにより留め付けることもできるし、巻型に（存在する場合）例えば、加熱により留め付けることもできる。

【0111】

内側の集電体（601）が巻き付けられた後、チューブ構造（602）が形成される。製造の次の段階は、内側マクロ多孔性電子伝導層（603）を内側集電体層（または内側集電体）（602）上に巻き付けることであり得る。これも、マクロ多孔性電子伝導層を可撓性条片の形態にすることにより、好都合になされ得る。例えば、ガス拡散層として当技術分野で知られているような織った炭素繊維から成る材料は、この層に適した材料であり得る。この層はまた、炭素粒子に支持された白金などの触媒としての電極を支持することができる。炭素粒子は、今度は、織った炭素繊維上で支持される。したがって、製造方法の一部の実施形態では、内側マクロ多孔性電子伝導材料の条片は、内側集電体（602）に巻き付けられて、連続する層の巻き付け部分が互いに隣接するようにする。層の機能の一部は、ガスを通過させることであることから、隙間を残さないようにこの層を巻き付

10

20

30

40

50

ける必要はない。しかしながら、巻き付けられた際、内側マクロ多孔性電子伝導層（６０３）はほぼ連続として、その上に支持された電極材料をできるのみ多くのPEMの表面に接触させるようにすることが好ましい。製造プロセスのこの部分を自動化するために機械が使用される場合、この層（６０３）の巻き付けは、内側集電体層（６０２）の巻き付けと同じ機械上で行われることが有利であり得る。チューブ構造６０８は、２つの層、内側集電体層（６０１）および内側マクロ多孔性電子伝導層（６０３）を含む。

【０１１２】

次いで、PEM層（６０４）は、PEM材料の条片を、内側マクロ多孔性電子伝導層（６０３）の周りにらせんに巻き付けることによって形成される。装置が燃料電池として使用される場合は、反応ガスの損失を、また、装置が電気分解装置として使用される場合、生成ガスの損失を意味し得ることから、ガスは実質的にこのPEM層を横切って漏れることを防止することが重要であり得る。漏れを防止するための便利な方法は、連続するPEM層の巻き付け部分が重なるようにすることであり得る。一部の実施形態では、これは実質的な漏れを防止するのに十分であり得る。その他の実施形態では、オーバーラップ領域におけるPEM層（６０５）に加熱して、重なった層を融着することによって、さらに封止を形成することが好ましい。この封止はまた、チューブ構造が、実質的により短い長尺物に切断される場合は、所定の位置に内層を保持する追加の機能を行うこともできる。オーバーラップ領域（６０５）が、PEM層の厚さが非オーバーラップ領域におけるものの２倍であるPEM領域に相当するため、オーバーラップ面積を最小化することが好ましい。このことは、連続的な条片を使用して、チューブ構造の周囲に連続的に巻き付けることを可能としながら、重なり幅を最小にして、また、チューブ構造の軸に対して浅い角度でPEMを巻き付けて、チューブ構造の単位長さ当たりの継目の長さが減少または最小化されるようにすることにより達成され得る。内側マクロ多孔性電子伝導層（６０３）と同様に、この製造プロセスのために機械が使用される場合、このステップは、その他の層が順次に巻き付けられるのと同じ機械上で行うことが有利であり得る。

【０１１３】

これらの巻き付け工程は、連続的または半連続的に行われて、任意の所望の長さのチューブ構造（６０７）を形成することができる。チューブ構造６０７は、３つの層、内側集電体層（６０１）と、内側マクロ多孔性電子伝導層（６０３）と、PEM層（６０４）とを含む。一部の実施形態では、固定長のチューブ構造を、上述の方法により形成し、次の段階で使用することができる、または、長尺物のチューブ構造は、それが製造されるとおりの長さに切断することができる。切断された長尺物のチューブ構造は、燃料電池要素の基礎を形成することができ、あるいは、チューブ構造は、最初に、セルチューブに適した長尺物に切断されて、次いで、図５Ｂに示すように、さらに個々の燃料電池要素に適した長尺物に切断され得る。燃料電池要素をセルチューブに形成でき、また、この長尺物をセグメント化されたホルダ（図示せず）に保持して、セグメントまたはホルダの間の隙間が、燃料電池要素間の結合部を形成することができる場所に対応するようにする、長尺物のチューブ構造を切断する便利な方法があり得る。このセグメント化されたホルダにおいて一度、チューブ構造が、個々の燃料電池要素に対応する長尺物（６１０）に切断される。次いで、セグメント化されたホルダは水平方向に拡張されて、切断された長尺物（６１０）の間の隙間を開くようにする。ただし、切断された長尺物は、横方向に一直線に保たれる。次いで、導電性接続部材（６１２）および電子絶縁封止部品（６１３）は、切断された長尺物（６１０）と、セグメント化されたホルダを横方向に圧縮することによって合わせ戻された切断された長尺物との間の隙間に導入される。このプロセスでは、接続部材（６１２）は、電子絶縁封止部材（６１３）が接続部材とPEMとの間を接続部分のそれぞれの端部上で封止した状態で、１つの長尺物のチューブ構造の内腔内、また隣接する長尺物のチューブ構造の外径上に摺動する。この封止は、軟化または溶融し、加熱によりPEMに融着することができる熱可塑性材料などの材料からなる封止部材（６１３）を有することによって向上させることができる。この加熱のための便利な方法は、接続部材（６１２）に電流を通過させて、それが十分に加熱されようにして、封止部材（６１３）が接続部

材（６１２）および切断された長尺物（６１０）上のＰＥＭに封止を形成することができるようにすることによる。封止部材（６１３）は、単なる例示であるが、平座金の形、またはカップの形であってもよく、切断された長尺物（６１０）の端部が封止部材（６１３）のカップの内側に位置する。カップ形状は、封止部材とＰＥＭ層との接触面積を増加させることにより封止を容易にすることができる。このプロセスによって、チューブ構造（６２０）は形成され、１つのチューブセグメントの内側集電体（６０２）が電子伝導接続部（６１２）に電氣的に接続され、その一部は、隣接するチューブセグメントの外径の周りに位置する。さらに、隣接するセグメントの内側集電体（６０２）は、互いに電子的に絶縁されている。ＰＥＭ層への良好なアクセスを可能にして、チューブセグメントの間に良好な気密封止を形成することから、製造のこの時点でセルチューブを形成することが有利である。

10

【０１１４】

ここで、セグメントごとに形成されるために残されているのは、図５Ｃに示されている外側マクロ多孔性電子伝導層（６３１）および図５Ｄに示されている外側集電体（６４１）である。外側マクロ多孔性電子伝導層（６３１）および外側集電体（６４１）の両方、またはいずれか一方を、チューブ構造（６０７）に沿って連続的に巻いて、これらの層を形成することができる。しかしながら、これらの層は、接続部材（６１２）を横切って導電性経路を形成して、チューブセグメント間に短絡を生じることではないことが重要であり得る。このように、外側マクロ多孔性電子伝導層（６３１）および外側集電体（６４１）は、チューブセグメント間で不連続であるべきである。この不連続性を形成する１つの方法は、層を巻いた後、外側マクロ多孔性電子伝導材料および外側集電体をセグメント間の領域から除去することであり得る。別の方法は、マクロ多孔性電子伝導材料（６３１）および外側集電体材料（６４１）の両方、またはいずれか一方を別々にそれぞれのセグメントに巻いて、隣接するセグメントの外側集電体（６４１）の間に導電性経路を形成しないことを確保することであり得る。層６３１を形成するための別の方法は、粉末状または繊維状の材料を各セグメントのＰＥＭ層に噴霧または別の方法で塗布することによるものである。外側集電体（６４１）は、ＰＥＭ層の外側の周りに位置する接続部材（６１２）の一部と電氣的に接触していることが重要であり得ることに留意されたい。これは、これが直列接続の一部を形成することができるためである。これは、接続部材（６１２）の外表面と外側集電体（６４１）とをオーバーラップすることにより達成することができる。例えば、外側集電体（６４１）が外側マクロ多孔性電子伝導層（６３１）の周りにワイヤを巻回することにより形成される場合、ワイヤを巻いて、接続部材（６１２）の外表面をセグメント（６４２）の一方の端部でオーバーラップするように、ただし、接続部材（６１２）にセグメントの他方の端部で電子的に接触しないようにすることができる。巻いた後、ワイヤは、例えば、溶接、ねじり加工、ワイヤ節止め、およびその同類のもの、またはそれらの組み合わせにより所定の位置に保持することができる。この方法により完成したセルチューブは形成され、セルチューブが電氣的に直列接続している複数の燃料電池要素を含む。チューブ構造６３０は、４つの層、内側集電体層（６０１）と、内側マクロ多孔性電子伝導層（６０３）と、ＰＥＭ層（６０４）と、外側マクロ多孔性電子伝導層（６３１）とを含む。チューブ構造６４０は、５つの層、内側集電体層（６０１）と、内側マクロ多孔性電子伝導層（６０３）と、ＰＥＭ層（６０４）と、外側マクロ多孔性電子伝導層（６３１）と、外側集電体層（６４１）とを含む。

20

30

40

【０１１５】

内側集電体層（６０２）を形成するために、適当な厚さおよび幅、ならびに適切な耐食性を有する導電性材料の薄いシートを使用することができる。シートの好ましい厚さは、その電気抵抗、強度、重量および剛性を考慮して決定される。これらのパラメータは選択される材料に依存して変化することから、好ましい厚さも変わり得る。ステンレス鋼は、優れた耐食性および強度ならびに許容できる導電性を有することから、使用するのに適した材料とすることができる。セルチューブの内腔が、例えば、水素ガスを使用するなど、実質的にまたは唯一還元環境に曝される一部の実施形態では、ステンレス鋼よりも劣る耐

50

食性を有するが、他の望ましい特性を有する材料が考えられる。例えば、炭素、ステンレス鋼、チタン、ニッケル、銅、スズ、およびその他の金属、またはこれらの合金は、還元環境におけるそれらの耐食性と高い導電性により、好適であり得る。ステンレス鋼については、シートの好適な厚さは、10ミクロンから1000ミクロン、または25ミクロンから500ミクロン、または50ミクロンから300ミクロンとすることができる。これらの範囲の厚さは、強度、軽量性、導電性およびチューブ構造を形成するための屈曲しやすさのバランスを良好にすることができる。

【0116】

内側集電体層(602)は、その内部に形成される開口部(606)を有することができる。例えば、図5Aを参照されたい。例えば、これらの開口部は、材料に切り込みを入れて引っ張って拡張することにより、レーザまたはその他の熱源で融解して孔を形成することにより、打ち抜いた領域を除去する押し抜き機で孔を開けることにより、または、材料を突き破るが材料を除去しない道具でシートを穿孔することにより形成することができる。例えば、第1の突出部を成形した道具を孔の形成に使用することができ、道具がシート材料をシートの背面に向けて押して、各孔の周囲に材料の冠部を形成する。その後、材料のこの冠部は、実質的に滑らかな表面を残すように除去することができるか、または所定の位置に残すことができる。材料の冠部(第1の突出部)を所定の位置に残し、孔開きシートを巻き付けて、内側集電体チューブ構造(602)上に巻き付けられる際に、材料の冠部が内部マクロ多孔性電子伝導層(603)に面するようにすることが有利であり得る。これが行われた場合、次いで、各孔の周囲の材料の冠部は、内側マクロ多孔性電子伝導層(603)を適切な深さまで貫通して、導電性指状部を形成することができる。指状部は、この輸送中に電子が遭遇する電気抵抗を低下させるように、内側マクロ多孔性電子伝導層(603)から電子を収集するのに役立つ。これは、マクロ多孔性電子伝導層が、織布または不織布の炭素繊維または炭素フィラメント材料などの繊維または発泡材料で形成されている、一部の実施形態において有利であり得る。この材料は、ガス流に開放であり、耐食性があるという利点を有することができるが、望ましいものよりも高い電気抵抗を有する可能性がある。マクロ多孔性シートにステンレス鋼などの優れた導体の指状部を挿入することにより、全体としての電気抵抗を低減することができる。これを達成する便利な方法は、指状部、またはマクロ多孔性シートに挿入される指状部と同様に、穿孔プロセス中に形成された材料の冠部を使用することである。しかしながら、これを達成するために使用できるその他の方法がある。マクロ多孔性層に挿入される材料の指状部を形成するのに適した方法のその他の例は、マクロ多孔性層(例えば、図5Aの603または608)に面する集電体シートの側面に突出して、集電体シート(例えば、図5Aの601または602)を貫通するピンと、集電体層内に形成されて、第1/第2の突出部が、内側/外側マクロ多孔性層に面する内側/外側集電体側面上に形成されるようにするディンプルまたはくぼみと、マクロ多孔性層に面する集電体の側面上に突出部を形成する任意のその他の手段とを含む。この文脈において使用される用語「指状部」は、マクロ多孔性層がある程度貫通することができる任意の材料の突出部を指すことを理解されたい。それは、人間の指のような細長い様態を備える必要はないが、任意の適切な形状とすることができる。マクロ多孔性層への指状部の貫通深さは、マクロ多孔性層からの集電体層への電子移動を助けるのに十分に深くすることができるが、大幅にガス流を遮断したり、マクロ多孔性層を、その機能を妨げるやり方、または、指状部がPEM層(例えば、図5Aにおける604または607)を貫通して、PEM層の一方の側面から他方へガス漏れまたは短絡を引き起こすこともあるようなやり方で、弱めたりするほど深くすることはできない。

【0117】

内側および外側のマクロ多孔性電子伝導層(例えば、図5Aの603および図5Cの631)を形成するために、電子伝導性であり、適切な耐食性を有し、マクロ多孔性であり、燃料電池の電極を形成する触媒を支持できる材料を選択することができる。これらの層を形成するための適切な材料の例は、ガス拡散層として当技術分野で知られているような織られた炭素繊維から形成される材料である。織られた繊維層は、チューブ構造を形成す

10

20

30

40

50

るためのその優れた柔軟性と巻き付けやすさのために知られており、その他のタイプのマクロ多孔性炭素層よりも好ましい。Ballard Material Products Inc 製 Avcarb 1071 HGB は、そのような典型的な適した材料である。当技術分野で知られているように、この材料は、触媒がその上で支持されて、PEM に面する層の面上に燃料電池電極を形成する炭素粒子で被覆することができる。層はまた、疎水性にして、層からの液体の水の排除を助けるように処理することもできる。Fuel Cell Earth 製 EC2019 Electrode は、触媒を組み込むことができる例示的な適切な材料とすることができる。

【0118】

PEM 層は、ガス輸送および電子輸送に対するバリアを形成するが、イオンについては、許容される電気抵抗でそれらを通させることができる。イオノマーから形成される膜が好適であり得る。陽イオン交換フッ素重合体である DuPont de Nemours 製 Nafion (登録商標) は、その高いプロトン伝導性、堅牢性および化学的不活性のために好適であり得る。PEM 材料の条片をチューブ構造上に巻き付けて、連続する巻きのそれぞれが直前の巻きにオーバーラップする (例えば、図 5A および図 5B の 605) ようにすることができる。この層は、完成した燃料電池内では圧縮状態であり得て、この圧縮は、巻きの間の接合部を通るガスの大幅な漏れを防止する役割を果たすことができる。しかし、一部の実施形態では、さらにガス漏れを減少させるためにこの封止を改善することが望ましい。このようなイオノマー膜などの有機ポリマー膜を使用する場合、オーバーラップ領域で膜を加熱することは、それによりポリマー層が部分的または完全に融合して改善された封止を作成することができることから、この封止を達成するための適切な方法であり得る。熱を膜のオーバーラップ領域に向けることができる任意の便利な方法によって、熱を加えることができる。好適な方法は、光線をオーバーラップ領域に向けてその領域を加熱するレーザ、オーバーラップ領域に対して接触させて加熱する先端部を加熱したもの、またはオーバーラップ領域に向けられる加熱されたガス流を含むが、これらに限定されない。継目に沿って封止するために、熱源は、チューブ構造に対して移動させることができ、または、チューブ構造は、固定された熱源を通過して移動させることができる。例示的な方法は、チューブ構造を、それが熱源を通過する際、それが固定された熱源を通過して移動されるにつれて、熱源がオーバーラップ領域沿いをたどるように回転させることである。あるいは、封止の改善は、オーバーラップ区域内の PEM 条片の片面または両面に接着剤を塗布することによって達成することができる。接着剤を使用する場合、封止区域における PEM のイオン伝導機能を維持することが、必須ではないが、有利である。これを行う 1 つの方法は、接着剤としてポリマー電解質などのイオン伝導材料を使用することである。例えば、この接着剤は、後で、オーバーラップ領域の面の間に封止層を形成することができるポリマー電解質の溶液または懸濁液として塗布することができる。一部の実施形態では、接着剤は、PEM を形成するために使用される材料の溶液とすることができる。オーバーラップ領域は、非オーバーラップ領域よりも厚い膜の区域を意味し得ることから、イオン流に対する電気抵抗が増大している可能性が高い。したがって、オーバーラップの面積を最小化することが望ましい。これは、オーバーラップの幅を、許容される封止を得るために必要な分のみに制限することにより、また燃料電池の単位長さ当たりの継目の長さを低減または最小化することにより行うことができる。最小の長さは、オーバーラップ領域を、燃料電池要素の長さに沿って真っ直ぐに降ろすことによって達成することができる。しかしながら一部の実施形態では、適切な張力で連続的にこのタイプの巻を行うことは困難であり得ることから、これは製造上の困難を引き起こし得る。製造の観点からは、チューブ構造の周囲にらせんに PEM を巻回することが好ましい。これらの考慮事項の両方を満足させるために許容される妥協点は、チューブ構造の長軸に対して浅い角度で PEM を巻いて、燃料電池の単位長さ当たりのオーバーラップ領域の最小可能長さに近づけながら連続的に巻回することができるようにすることであり得る。一部の実施形態では、PEM 層の好適な厚さは、5 ミクロンから 500 ミクロン、または 10 ミクロンから 200 ミクロン、または 25 ミクロンから 100 ミクロンである。

10

20

30

40

50

【0119】

外側集電体層（または外側集電体）（641）を、適切な導電性、強度、および耐食性を有する導電性材料から形成することができる。図5Dに示す外側集電体（641）は、ワイヤの形態であり、外側マクロ多孔性電子伝導層の周囲に巻回されている。しかしながら、これは可能な外側集電体層の1つの例示的な実施形態にすぎない。その他の例としては、孔開きシート材料または巻き付け部分の間に隙間を有する平坦な固体材料の細い条片がある。それは様々な材料および厚さで容易に入手可能であり、巻きやすいことから、ワイヤは好ましい材料であり得る。ワイヤの巻き付け部分は互いに直接隣接または互いに接触し得るにもかかわらず、ガスが通って自由に流れる空隙を維持できることから、断面が円形のワイヤが好ましい。円形の断面はまた、きつく巻回されたときに他の層を切断する傾向を低減または最小化することができる。ステンレス鋼は、その優れた耐食性から、外側集電体のために適した材料とすることができる。しかしながら、それがワイヤの形態である場合、電流が集電体を出るために移動しなければならないワイヤの長さに起因して、その限られた導電性のために、電気抵抗が望ましいものよりも高くなり得る。これを改善するために、ワイヤを、最初の巻き付け部分の上に、チューブの軸に対して浅い角度で反対方向に巻回することができる。この反対方向への巻き付けは、電子が移動するために、最初の巻き付け部分と多くの点で交差する比較的短い経路を提供して、効率的に、最初の巻き付け部分から電子を収集し、また、燃料電池要素の端部に送ることができる。

10

【0120】

スタックを形成し、セルチューブを直列または並列に接続するための比較的簡単な方法が図6に示されている。これらの例示的な実施形態では、複数のセルチューブ（650）を組み立てて束にすることができる。並列接続が望まれる場合、セルチューブ（650）の外側は、例えば、互いに隣り合わせに接触して置くことにより、または、それらの間に配される金属ワイヤなどの別個の電氣的接続を有することにより、電氣的に接触して配置することができる。直列接続が望まれる場合、ワイヤまたはその他の電氣的接続部材を、1つのセルチューブ（650）の外表面と、第2のセルチューブ（650）の内表面との間に配することができる。セルチューブ（650）は、単一の燃料電池要素を含むことができ、または、図4Aから図4Fおよび図5Aから図5Dに示されるように、セルチューブに組み立てられる複数の燃料電池要素を含むことができる。図6に示すように、封止プレート（660）を束の中のセルチューブ（650）の長さに沿った点で形成して、セルチューブ（650）の端部を少なくともセルチューブ（650）の一部を取り囲む外部空間から隔離するようにすることができる。これら封止プレート（660）の周囲は、ハウジング内にさらに封止して、封止プレート（660）の間の空間を閉鎖するようにすることができる。これにより、セルチューブ（650）の端部に接触する反応ガス（第1の作用物質または第2の作用物質）、ひいてはセルチューブ（650）の内腔（内部）は、セルチューブ（650）の外殻（外部）側の少なくとも一部に接触するガスから隔離され得る。単なる例示であるが、水素ガスは、セルチューブ（650）の端部または複数の端部を取り囲む空間内に導入することができ、また、酸素ガスは、セルチューブ（650）の端部から分離された外殻（外部）側の空間に導入することができる。固体（非多孔性）電子伝導部材、例えば、長尺物の固体金属チューブを、セルチューブの端部に接続、または、セルチューブの長さにそった点に挿入して、固体部材が封止プレートに接触するようにすることができる。これにより、封止プレート材料とそれを通過するチューブとの間に漏れない封止を得ることを容易にすることができる。これらの固体部材はまた、電氣的接続部材として動作することもでき、セルチューブ（650）の端部で使用される場合、セルチューブの一方の端部で端部部材が外側マクロ多孔性電子伝導層と電氣的に接続し、他方の端部で他方端部部材が内側マクロ多孔性電子伝導層と接触する。このような固体部材は、例えば、図5Bの612と同様とすることができる。

20

30

40

【0121】

チューブをセルスタックに組み立てる際には、それらが互いに近くなりすぎてスタック内の電氣的短絡を引き起こすことを防ぐために、セルチューブの間にスペーサを組み込む

50

ことが有利であり得る。これらのスペーサは、任意の便利な形態をとることができるが、一般的にスタック内の隣接するセルチューブの間に介在させることができる電子絶縁材料を含むことができる。スペーサの形態は、セルチューブの外側上に配置されるリング、各隣接するセルチューブの対のうちの少なくとも1つの上に配置されるメッシュスリーブ、セルチューブの間に挿入された別個のスペーサロッド、セルチューブが開口部を通過するための開口部を有し、隣接するセルチューブが接触しないように配置された封止プレート、または、その他の適切な手段であり得る。スペーサは、すべて電子絶縁材料から形成される、または電子的に絶縁された外面または外面の一部のみを有することができる。電子絶縁材料および電子伝導材料を含むスペーサの単なる例示であるが、スペーサは、その外表面を電子絶縁材料で被覆された金属チューブとすることができる。

10

【0122】

スタック内のスペーサとして使用されるチューブはまた、冷却機能も果たすことができる。一部の実施形態では、冷却媒体をスペーサチューブの内腔内に導入して、スタックから過剰な熱の除去を補助することができる。本発明のこの態様では、水などの冷却媒体を、スタック内に散在し、セルチューブに平行に走るスペーサチューブに導入することができる。任意の便利な方法によって、流体を導入することができる。本発明のこの態様を組み込むスタックの例示的な実施形態が図7に模式的に示されている。図7を参照すると、スタック900を縦方向に貫通する断面図が示されている。スタックは外側ハウジング901を有する。ハウジングは、封止プレート904（第1の封止プレート）および封止プレート905（第2の封止プレート）によって5つの主要な区画（910、911、912、913および914）に分割される。セルチューブ902は、封止プレート904を介して封止されている。斜線902で満たされた1つの棒は、1つのセルチューブを示す。冷却管903は、封止プレート904および905を介して封止されている。セルチューブの外殻側は、区画912（第1の部分）に開放することができ、セルチューブの内腔側は、区画911および914（第2の部分）に開放することができ、冷却管の内腔側は、区画910および913（第3の部分）に開放することができる。冷却媒体は、区画910の開口部906を通して導入され、途中で余分な熱を拾いながら冷却管を通して流れ、区画913に入り、最終的に区画913の開口部909を通して出る。909を通過した後、冷却媒体は、廃棄することもできるし、906を介して戻される前に、ラジエーターを含む冷却回路などの外付けの冷却回路を介して送ることもできる。ガスを、区画911の開口部907を介してセルチューブの内腔側に供給することができる。このガスが水素または純粋な酸素である場合は、これをスタック内で完全に水に変換して、任意でセルチューブを洗浄するために使用された後に、区画914の開口部908を閉じるようにすることができる、またはすべてまとめて省略することができる。ガスが、スタックで消費されない成分を含む空気またはその他の気体である場合、未反応ガスは、セルチューブの内腔を通過した後、908を通過して出ることができる。ガスを、開口部915を介してセルチューブの外殻側912に供給することができる。また、このガスが純粋な水素または酸素である場合は、ガスが出るための第2の開口部916は任意であり、システムの初期洗浄のために必要とされることもある。しかしながら、ガスが、空気中の窒素のような燃料電池によって消費されない成分を含む場合、開口部916は、余剰なガスを除去することができる。スタック内に形成された水は、908および916の両方、またはいずれか一方を出るガスとともにスタックから排出され得る。一部の実施形態では、冷却管は、セルチューブの各対の間である必要はない。それらは、セルチューブの選択される対の間に挿入されて、間隔および冷却、または単に冷却を提供することができる。必要であれば、セルチューブのその他の対の間隔は、本明細書に開示されるようなその他の手段により提供することができる。単なる例示であるが、冷却管は、それを通して冷却媒体を循環させることができるが、スタック全体にわたって間隔をおいて配置されて、冷却および任意で間隔を提供することができ、絶縁材料のリングまたはスリーブは、冷却管が配置されていないセルチューブの対の間に、または、間隔の提供を補助するために冷却管に加えて配置され得る。

20

30

40

50

【0123】

一部の実施形態では、冷却管はまた、加湿機能を提供することができる。これらの実施形態では、冷却管は、その壁部に開口部を有し、水蒸気を通過させるが、冷却管の外側の壁部からの液体の水の排出を遅らせることができる。単なる例示であるが、冷却管は、チューブの壁部内の細孔が疎水性材料で形成されているか、またはそれらが疎水性を有するよう処理されている疎水性の微小孔膜チューブから構成されて、細孔内への液体の水の浸入を阻止するが、水蒸気の通過は可能にすることができる。また、焼結金属チューブなどの比較的親水性の細孔を有するチューブは、これらの実施形態による冷却管として好適であり得る。親水性の細孔を有する冷却管を使用する際に、液体の水は、冷却管の壁部の細孔を貫通することが可能であるが、毛細管作用が壁部の細孔内に保たれて、スタックの外殻側を液体の水が浸さないようにする。乾燥ガスが多孔性冷却管の外側を通過すると、冷却管中の液体の水は、蒸発し、空気流を加湿することができる。水が蒸発すると、それは、熱を取り込み、スタック用の冷却を提供することができる。疎水性膜チューブを冷却管として使用する場合、テフロン、ポリスルホン、ポリフッ化ビニリデン、ポリプロピレンなどの疎水性プラスチック製の多孔性冷却管を使用でき、例えば、転相溶液流延法、機械的な膨張、可溶性相の浸出、または当技術分野で知られているその他の方法などにより、細孔がチューブの壁部に組み込まれている。金属などの比較的親水性の材料で構成される多孔性冷却管もまた、それらが、シラン処理または疎水性プラスチック被覆などの疎水性表面被覆で処理される場合、使用され得る。金属などからなる多孔性冷却管はまた、チューブの壁部の細孔が、作動中にチューブの壁部を出る液体の水のバルク流を防止するのに十分に小さい場合、それらを疎水性にする処理なしで使用され得る。焼結ステンレス鋼製の冷却管は、機械的に堅牢で、耐食性であり得て、適切な細孔寸法で作ることができ、熱の良導体であることから、有利であり得る。冷却管が、セルチューブの間に不要な電氣的接続をしてしまうのを防止することが望ましい。冷却管の材料が導電性であり、セルチューブを冷却管に近接させることが望まれる場合、電子絶縁材料のリングを、冷却管またはセルチューブ、または両方の周りに配置して、望ましくない短絡を防止することができる。すべての冷却管の壁部が水を通過させなければならないとは限らず、壁部の位置部分が多孔性であれば十分であり得ることを理解されたい。例えば、冷却管は、2つのタイプのチューブの複合であり得て、複合チューブの一部の部分は、水を通過させ、その他の部分は通過させない。あるいは、冷却管は、例えば、レーザを用いてチューブの壁部を燃焼して孔を開けて、水を通過させるチューブ壁部の部分を形成することにより、固体チューブとチューブに導入された孔として形成することができる。別の代替形態では、冷却管を均一な多孔性壁体を用いて製造することができ、壁体の部分における細孔は、その後、例えば、細孔を被覆または覆い、次いで硬化して細孔を閉塞する樹脂を用いて塞がれる。一部の実施形態では、多孔性壁のある冷却管の周りに樹脂のリングを間隔を置いて配置することができ、樹脂のリングが電子的に絶縁性であり、セルチューブの間のスペーサとして機能し、望ましくない電氣的短絡を防止する。他の実施形態では、スタックの外殻側を水で浸し、外殻側において、反応ガスの気泡を液体全体に分散させて、反応ガスをセルチューブに供給することができる。外殻側を浸す液体により、過剰な熱を収集し、熱を除去するためにスタックから流出させることができる。本発明のこの態様を組み込むスタックの例示的な実施形態が図8に模式的に示されている。図9を参照すると、スタック1000を縦方向に貫通する断面図が示されている。スタックは外側ハウジング1001を有する。ハウジングは、封止プレート1004（第1の封止プレート）および封止プレート1005（第2の封止プレート）によって5つの主要な区画（1010、1011、1012、1013および1014）に分割される。セルチューブ1002は、封止プレート1004を介して封止されている。斜線1002で満たされた1つの棒は、1つのセルチューブを示す。反応ガスおよび液体の両方、またはいずれか一方を外殻側に、内部に導入および排出させることができるチューブ1003（ガスチューブ）は、封止プレート1004および1005を介して封止されている。セルチューブの外殻側は、区画1012（第1の部分）に開放され、セルチューブの内腔側は、区画1011および1014（第2の部分）

）に開放され、ガストューブの内腔側は、区画１０１０および１０１３（第３の部分）に開放される。ガスおよび液体の両方、またはいずれか一方は、区画１０１０の開口部１００６を通して導入され、ガストューブを通して流れ、区画１０１２に入ることができる。余剰ガスは、区画１０１３の開口部１００９を通して出ることができる。液体はまた、ガストューブ１００３を通して、次いで、区画１０１３の開口部１００９を通して、排出して、外部冷却回路を介して循環させることができる。ガスを、区画１０１１の開口部１００７を介してセルチューブの内腔側に供給することができる。このガスが水素または純粋な酸素である場合は、これをスタック内で完全に水に変換して、任意でセルチューブを洗浄するために使用された後に、区画１０１４の開口部１００８を閉じるようにすることができ、またはすべてまとめて省略することができる。ガスが、スタックで消費されない成分を含む空気またはその他の気体である場合、未反応ガスは、セルチューブの内腔を通過した後、１００８を通して出ることができる。スタック内に形成された水は、１００８および１００９の両方、またはいずれか一方を出るガスとともにスタックから排出され得る。

10

【０１２４】

電気分解装置としての用途

本明細書に開示された燃料電池要素（およびそのアセンブリの両方、もしくはいずれか一方、ならびにスタックの全て、またはいずれか１つ）は、燃料電池用と同様に、水を分解する電気分解装置として使用するのに適している。マクロ多孔性電極構造は、触媒（例えば、白金）およびイオン伝導体に密着した高表面積を有する。電気分解装置として使用される場合、これは、電気的な内部損失が低い状態で、高い電流密度をサポートする構造を可能にし、したがって、水を分解して水素および酸素を形成するためのエネルギー効率を向上させることができる。

20

【０１２５】

従来技術のプレートアンドフレーム形燃料電池とは異なり、本明細書に開示された燃料電池のチューブ型構造は、燃料電池要素（およびそのアセンブリの両方、もしくはいずれか一方、ならびにスタックの全て、またはいずれか１つ）からの発生ガスの除去を容易にすることができ、電気分解装置として使用される際に、構造を塞ぎ、その性能を損なう気泡の問題を低減または最小化する。

【０１２６】

さらに、イオン伝導がPEMによって提供されることから、このような電気分解システムにおいて、比較的純粋な水を使用してもよい。これにより、溶解塩の添加による触媒の汚染の可能性を低減または最小化することができる。そこでは、純水は、別々に生成される、または、サイクルの燃料電池部分の間に収集され、サイクルの電気分解部分の間に使用される。

30

【０１２７】

使用可能な電力源に応じて、燃料電池スタックに比べて電気分解装置スタックにおいては、直列の燃料電池要素をより少なく、並列の燃料電池要素をより多く有することが有利であり得る。本明細書に開示された一部の実施形態では、これは、個々の燃料電池要素により長い部分を使用することによって、または同じ複合セルチューブを使用しているが、複合セルチューブの多くを並列ではなく直列に接続することによって達成することができる。

40

【０１２８】

電気分解装置としてスタックを使用するには、水をセルチューブ（またはチューブ型燃料電池要素）と接触させ、セル要素の外側および内側導体の間に水素と酸素とに水を分解するのに十分な電圧を印加する。このようにして発生したガスは、セルチューブ（またはチューブ型燃料電池要素）の内腔（内部）側およびセルチューブ（またはチューブ型燃料電池要素）の外殻（外部）側を介してスタックの外に放出され、収集され、別途貯蔵される。一部の実施形態では、液体の水は、セルチューブ（またはチューブ型燃料電池要素）の外殻（外部）側および内腔（内部）側の両方に導入される。これらの実施形態では、セ

50

ルチューブ（またはチューブ型燃料電池要素）を垂直に配置して、セルチューブ（またはチューブ型燃料電池要素）の内腔（内部）側からのガスの放出を助けることが好ましい。一部の実施形態では、液体の水は、セルチューブの外殻側のみ、または内腔（内部）側のみに導入される。

【0129】

一部の実施形態では、水は水蒸気として、セルチューブ（またはチューブ型燃料電池要素）の外殻（外部）側および内腔（内部）側の両方、またはいずれか一方に導入される。このことは、正確には、電気負荷またはその逆によって電源のみを取り外しおよび交換するが、スタックから流れ出る、またはスタックを満たすための液体を必要としないことから、スタックが電気分解装置として使用される状態から、燃料電池へ行ったり来たりする、切り替えを容易にする。

10

【実施例】

【0130】

以下の非限定的な実施例は、本明細書に開示される本発明の実施形態をさらに説明するために提供される。以下の実施例に開示された技術は、本発明者らによって発見された本出願の実施において十分に機能する手法を代表し、ひいてはその実施のための形態の例を構成すると考えることができることが当業者によって理解されるべきである。しかしながら、当業者は、本開示に照らして、本出願の精神および範囲から逸脱することなく、開示された特定の実施形態において多くの変更がなされ得て、同様または類似の結果が得られることを理解すべきである。

20

【0131】

実施例1

本発明の1つの例示的な実施形態による燃料電池要素を作製し、燃料電池として試験した。304ステンレス鋼の80ミクロン厚のシートを、一連のピンでシートを貫通して孔を開けて、孔のパターンを残すことにより穿孔した。数列の直径0.4mmの丸孔を、列内における孔の間隔が1mmとなるように形成した。隣接する列を1.5mmだけ離間させ、一方の列の孔の位置は、隣接する列のものとはずらした。このようにして、長さ30mm、幅9.5mmの矩形で、孔のグリッドを形成した。次いで、一片の長さ50mm、幅9.5mmの孔開きステンレス鋼シートを切り取り、穿孔が全幅にわたるが、ただし、各端部から10mm下げて終わっているようにした。電氣的接続ワイヤを、ステンレス鋼シートの非穿孔部分に一方の端部ではんだ付けして、完成した燃料電池のための内部の電氣的接続点として動作するようにした。次いで、孔開き片を、直径3mmのスチールロッドの周りにチューブ構造に形成し、ステンレス鋼シートを穿孔する過程で形成された材料の冠部が、チューブ構造の外側になるように巻き付けた。チューブ構造の継目を、両端の継目上でポリプロピレンを融解することにより、一緒に留め付けた。ポリプロピレンを、はんだごてを用いて溶融し、移して継目を覆った。結合部に十分な強度を与えるために、ポリプロピレンの一部がシートの穿孔を貫通していることを確保することが重要であった。このようにして、3mmの内径を有する長さ50mmのチューブ構造を形成した。このチューブ構造は、完成した燃料電池要素において内側集電体層を形成するものであった。

30

【0132】

幅10mm、長さ100mmのEC2019炭素織布電極材料（Fuel Cell Earth製）の条片を、チューブ構造の一方の端部（内側集電体層内の穿孔のない部分上）に張り付け、条片をチューブ構造の周りにらせんに巻き付けて、チューブ構造の長さに沿って連続層を形成した。ここで、隣接する巻き付け部が互いに隣接するが、オーバーラップはしない。条片を、チューブ構造の他方の端部に張り付けて、それを所定の位置に保った。EC2019は、織られた炭素フィラメント材料であり、20重量%の片側上に被覆された炭素粒子に支持された白金を有する。EC2019の白金で被覆された側面を、巻き付け層の外側とした。この層は、内側マクロ多孔性電子伝導層および内側電極層を形成した。

40

【0133】

50

次に、幅 11 mm、長さ 100 mm の厚さ 50 ミクロンの N a f i o n（登録商標）膜 N R E - 2 1 2（D u P o n t 製）の条片をチューブ構造の一方の端部に張り付け、らせんに巻き付けて、隣接する巻き付け部のオーバーラップが約 1 から 2 mm となるようにした。次いで、N R E - 2 1 2 条片を、他方の端部に張り付けて、それを所定の位置に保った。これは、燃料電池要素の P E M 層を形成した。

【0134】

次に、幅 10 mm、長さ 100 mm の E C 2 0 1 9 の第 2 の条片を、巻き付けられた第 1 の条片の E C 2 0 1 9 と同様に、チューブ構造の周囲に巻き付けた。この条片の E C 2 0 1 9 では、触媒を、P E M に面するように巻き付けられた条片の内部で支持させた。この層は、外側マクロ多孔性電子伝導層および外側電極層を形成した。

10

【0135】

次に、直径 0.5 mm のすずめっき銅線をチューブ構造の周りに巻き付けた。巻き付け開始の際、隣接するワイヤの巻きを互いにはんだ付けして、その端部からほどけてしまうのを防いだ。次いで、ワイヤを、張力をかけて外側にらせんに巻き付けて、それがしっかりと巻回され、ワイヤの巻きの間に約 0.5 mm から 1 mm の隙間があるようにした。巻き付けが、チューブ構造の遠位端部に達した際、ワイヤを巻き付けて、いくつかの隣接する巻きが互いに接し、隣接する巻きを横切って 1 点ではんだを配置し、張力が除かれた際にワイヤがほどけるのを阻止するようにした。次いで、ワイヤを、最初の巻き付け部分の上に、チューブの軸に対して浅い角度で反対方向に巻き付け、反対方向への巻き付けを開始した場所であるチューブ構造の他方の端部においてはんだで留め付けた。この層は、外側集電体層を形成した。反対方向への巻き付け操作の後、予備のワイヤを残し、外側集電体層への電氣的接続として動作するようにした。

20

【0136】

こうして組みあがった燃料電池要素を、次いで、直径 3 mm のスチールロッドから取り外し、独立の燃料電池要素を形成した。単一の燃料電池要素の内腔を水素供給源に接続できるようにするために、円錐形のポリプロピレンチューブ構造を、エポキシ樹脂を用いて燃料電池要素の各端部に接着し、乾燥させた。先にステンレス鋼シートの内面にはんだ付けされたワイヤを、円錐形のポリプロピレンチューブ構造の 1 つの内腔を通して引き出した。

【0137】

燃料電池要素を以下のように試験した。燃料電池要素を、密閉容器内の水の上に室温で浮かせたままにして、N a f i o n（登録商標）に高湿度環境下で水を吸収させて、使用のためにそれを最初に調整した。次いで、燃料電池要素を容器から取り外し、内側および外側の集電体の接続ワイヤを接続ブロックに結合した。シリンダから供給される水素ガスを、水を通して泡立ててある程度加湿し、円錐形のポリプロピレンは、これを通して配される内部の接続ワイヤを持たないが、この小端部に接続されたチューブ構造を介して燃料電池要素の内腔側に供給した。余剰水素ガスは、燃料電池要素の他方の端部に接続された第 2 のチューブ構造を介して燃料電池要素から排出させた。燃料電池要素の周囲の室内空気を、酸素源として使用した。マルチメータを、内側および外側集電体の間の電圧を測定するために接続ワイヤの両端に配置し、水素をセルの内腔に供給した。0.13 オームから 0.92 オームまでの様々な負荷抵抗器を、接続ワイヤの間に配置し、電圧を測定した。さらに、所定の位置に負荷抵抗器のない状態で、開放回路電圧も測定した。回路に流れる電流を、負荷抵抗器の両端で測定された電圧差と、抵抗器の既知の抵抗値とから推定した。燃料電池の面積を、P E M 層の円周が 4 mm、内側集電体の穿孔領域の長さが 30 mm として推定した。この結果、面積は 3.8 cm^2 であった。計算された電流を面積で除して、電流密度を得た。単位は、単位 cm^2 当たりのミリアンペアである。図 9 に、負荷抵抗器の両端で測定された電圧と電流密度との関係を示す図を示す。

30

40

【0138】

実施例 2

本発明の第 2 の例示的な実施形態による燃料電池要素を作製し、燃料電池として試験した

50

。壁厚 1 mm で直径 12 mm のマクロ多孔性焼結ステンレス鋼チューブ構造の長さ 30 mm の部分を、燃料電池要素用の内側集電体とした。

【0139】

幅 10 mm、長さ 100 mm の EC2019 炭素織布電極材料 (Fuel Cell Earth 製) の条片を、チューブ構造の一方の端部に張り付け、条片をチューブ構造の周りにらせんに巻き付けて、チューブ構造の長さに沿って連続層を形成した。ここで、隣接する巻き付け部が互いに隣接するが、オーバーラップはしない。条片を、チューブ構造の他方の端部に張り付けて、それを所定の位置に保った。EC2019 は、織られた炭素フィラメント材料であり、20 重量% の片側上に被覆された炭素粒子に支持された白金を有する。EC2019 の被覆された側面を、巻き付け層の外側とした。この層は、内側マ

10

【0140】

次に、幅 40 mm、長さ 30 mm の厚さ 50 ミクロンの Nafion (登録商標) 膜 NRE-212 (DuPont 製) の条片を炭素布の周囲に巻き付けて、チューブ構造の長さ方向に沿った真っ直ぐな継目で、1 から 2 mm オーバーラップするようにした。巻き付けられた Nafion (登録商標) を両端で張り付けて、張り付けた端部の間で、Nafion (登録商標) の長さ 12 mm の部分が EC2019 に触れる状態で、所定の位置でそれを保持した。これは、燃料電池要素の PEM 層を形成した。

【0141】

次に、幅 10 mm、長さ 100 mm の EC2019 の第 2 の条片を、巻き付けられた第 1 の条片の EC2019 と同様に、チューブ構造の周囲に巻き付けた。この条片の EC2019 では、触媒を、PEM に面するように巻き付けられた条片の内部で支持させた。この層は、外側マクロ多孔性電子伝導層および外側電極層を形成した。

20

【0142】

次に、直径 0.5 mm のすずめっき銅線をチューブ構造の周りに巻き付けた。巻き付け開始の際、チューブ構造の一方の端部上でワイヤをねじり合せ、しっかりとしたワイヤのループを形成した。次いで、ワイヤを、2 kg の張力をかけて外側にらせんに巻き付けて、それがしっかりと巻回され、ワイヤの巻きの間に約 0 mm から 0.5 mm の隙間があるようにした。巻き付けが、チューブ構造の遠位端部に達した際、ワイヤを、最初の巻き付け部分の上に、浅い角度で反対方向に巻き付け、反対方向への巻き付けを開始した場所

30

【0143】

アルミニウムチューブ構造は、その外径が焼結ステンレス鋼チューブ構造の内腔内への摺動によりびたりと嵌るものであったが、これを焼結ステンレス鋼チューブ構造の端部に挿入し、エポキシ系接着剤で接着した。接着剤はまた、焼結チューブ構造の端部でマクロ細孔を封鎖して、チューブ構造の端部からのガス漏れを最小限に抑えるように配置した。すずめっき銅線をアルミニウム端部部材のうちの 1 つの周囲に巻き付け、それ自身の周囲

40

【0144】

燃料電池要素を以下のように試験した。燃料電池要素を、密閉容器内の水の上に室温で浮かせたままにして、Nafion (登録商標) に高湿度環境下で水を吸収させて、使用のためにそれを最初に調整した。次いで、燃料電池要素を容器から取り外し、内側および外側の集電体の接続ワイヤを接続ブロックに結合した。シリンダから供給される水素ガスを、水を通して泡立ててある程度加湿し、円錐形のポリプロピレンは、これを通して配される内部の接続ワイヤを持たないが、この小端部に接続されたチューブ構造を介して燃料電池要素の内腔側に供給した。余剰水素ガスは、燃料電池要素の他方の端部に接続さ

50

れた第2のチューブ構造を介して燃料電池要素から排出させた。燃料電池要素の周囲の室内空気を、酸素源として使用した。マルチメータを、内側および外側集電体の間の電圧を測定するために接続ワイヤの両端に配置し、水素をセルの内腔に供給した。0.13オームから4オームまでの様々な負荷抵抗器を、接続ワイヤの間に配置し、電圧を測定した。さらに、所定の位置に負荷抵抗器のない状態で、開放回路電圧も測定した。回路に流れる電流を、負荷抵抗器の両端で測定された電圧差と、抵抗器の既知の抵抗値とから推定した。燃料電池の面積を、PEM層の円周が12.2mm、アクセス可能なPEM区域の長さが12mmとして推定した。この結果、面積は4.6cm²であった。計算された電流を面積で除して、電流密度を得た。単位は、単位cm²当たりのミリアンペアである。図10に、負荷抵抗器の両端で測定された電圧と電流密度との関係を示す図を示す。

10

【0145】

当業者には理解されるように、ここで開示された要素および構造を多くの組み合わせにおいて使用でき、これらが本発明の一部を形成することを理解されたい。

【0146】

上述の様々な方法および技術は、本出願を実施する多くの方法を提供する。当然ながら、必ずしも記載されたすべての目的または利点が、本明細書に記載された任意の特定の実施形態によって達成され得るわけではないことを理解されたい。したがって、例えば、必ずしも本明細書に教示または示唆されたように他の目的または利点を達成しなくても、本明細書に教示されたような1つの利点または複数の利点を達成または最適化する方法で、本方法が実行され得ることを当業者は理解されたい。本明細書において様々な代替策に言及した。一部の好適な実施形態は、1つの特徴、別の特徴、またはいくつかの特徴を特に含み、他方、その他の好適な実施形態は、1つの特徴、別の特徴、またはいくつかの特徴を特に除外し、他方、別のその他の好適な実施形態は、1つの有利な特徴、別の有利な特徴、またはいくつかの有利な特徴を含むことにより、特定の特徴を緩和することを理解されたい。

20

【0147】

さらに、当業者は、異なる実施形態の様々な特徴の適用可能性を理解するであろう。同様に、上述の様々な要素、特徴およびステップ、ならびにそのような各要素、特徴またはステップのその他の周知の同等物は、当業者によって様々な組み合わせで利用されて、本明細書に記載された原理に従って、方法を実行することが可能である。多様な実施形態では、様々な要素、特徴およびステップの中で、一部は特に含まれ、その他は特に除外される。

30

【0148】

本出願は、ある実施形態および実施例に関連して開示されたが、当業者は、本出願の実施形態が、具体的に開示された実施形態を超えて、その他の代替の実施形態および使用の両方、またはいずれか一方、ならびに変更、ならびにその同等物にまで拡大することを理解されたい。

【0149】

一部の実施形態では、本出願の特定の実施形態を記述し、請求するために使用される、成分量、分子量などの特性、反応条件などを表す数字は、場合によっては用語「約」によって修飾されると理解されるべきである。したがって、一部の実施形態では、明細書および添付の特許請求の範囲に記載された数値パラメータは、特定の実施例によって得ようとする所望の特性に応じて変化し得る近似値である。一部の実施形態では、数値パラメータは、報告された有効桁数に照らし、通常の丸め技法を適用することによって解釈されるべきである。本出願の一部の実施形態の広範囲で説明する数値的範囲およびパラメータは、近似値であるが、具体例に説明された数値は可能な限り正確に報告する。

40

【0150】

一部の実施形態では、本出願の特定の実施形態の説明に関連して（特に、特許請求の範囲に関連して）用いられる語「a」および「an」および「the」は、単数および複数の両方におよぶものと解釈される。本明細書中の数値範囲の列挙は、単にその範囲内に該

50

当する各値を個々に言及するための略記法としての役割を果たすことのみを意図している。本明細書中で特に指摘しない限り、各値は、本明細書中で個々に列挙されるかのように、明細書に組み込まれる。本明細書中で説明されるすべての方法は、本明細書中で特に指摘したり、明らかに文脈と矛盾したりしない限り、あらゆる適切な順番で行うことができる。本明細書の特定の実施形態に関連して使用するあらゆる例または例示的な言い回し（例えば「など」）は、特に主張しない限り、単に本出願をよりよく説明することのみを意図し、本出願の範囲に対する制限を設けるものではない。明細書中の如何なる言い回しも、本発明の実施に不可欠である、請求項に記載されていない要素を示すものとは解釈されないものとする。

【0151】

10

本明細書中では、本出願を実施するため本発明者が知っている最良の形態を含め、本出願の好ましい実施形態について説明している。当業者には、上記説明を読めば、これらの好ましい実施形態の変形が明らかとなろう。当業者が適宜このような変形を適用し、本明細書中で具体的に説明される以外の方法で本出願が実施されることが期待される。したがって、本出願は、準拠法で許されているように、本明細書に添付された請求項に記載の内容の修正および均等物をすべて含む。さらに、本明細書中で特に指摘したり、明らかに文脈と矛盾したりしない限り、上記要素のあらゆる組み合わせがすべての変形において本出願に包含される。

【0152】

20

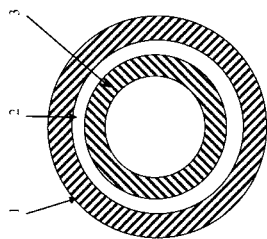
本明細書で参照したすべての特許、特許出願、特許出願の公開公報、および記事、書籍、仕様書、刊行物、文書、物事、または同様のもの、またはこれらの組み合わせなどのその他の資料は、ここにすべての目的でそれらの全体が本明細書にこの参照として組み込まれる。ただし、同様の資料に関連するいかなる審査ファイル履歴も、本文書とは不一致である、または抵触するいかなる同様の資料も、現在または後に、本文書に関係する最も広い請求の範囲に関して限定作用を有することがあるいかなる同様の資料も除く。一例として、組み込まれた資料のいずれかに関連し、かつ本文書に関連する記述、定義、または用語の使用、またはこれらの組み合わせの間において、いかなる不一致または抵触が生じる場合も、本文書内の記述、定義、または用語の使用、またはこれらの組み合わせが優先する。

【0153】

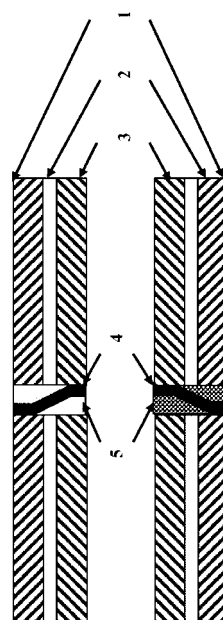
30

最後に、本明細書に開示された本出願の実施形態は、本出願の実施形態の原理を例示するものであることを理解されたい。利用可能なその他の変更は、本出願の範囲内とすることができる。したがって、一例として、限定するものではないが、本出願の実施形態の代替的な構成を本明細書の教示に従って利用することができる。したがって、本明細書に開示した実施形態は、精密に図示し説明したようには限定されない。

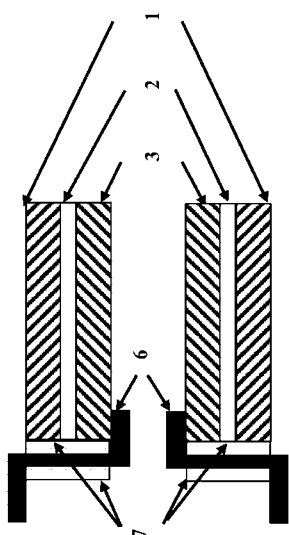
【図 1】



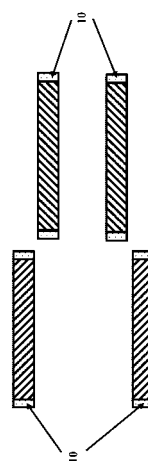
【図 2】



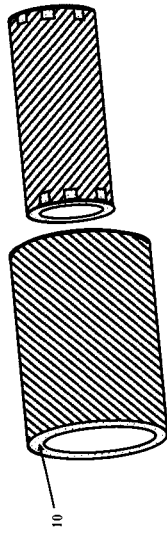
【図 3】



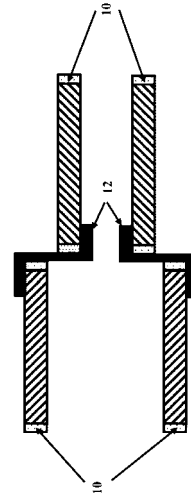
【図 4 A】



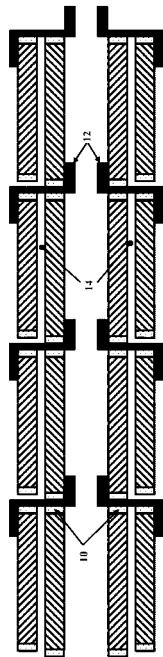
【図 4 B】



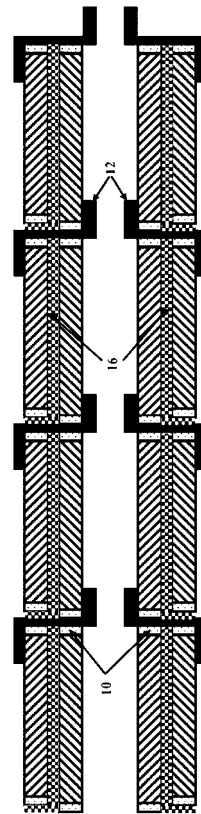
【図 4 C】



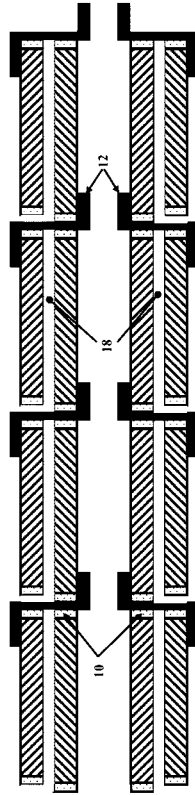
【図 4 D】



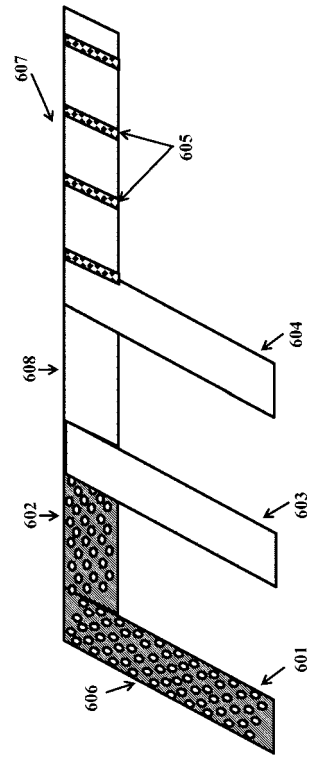
【図 4 E】



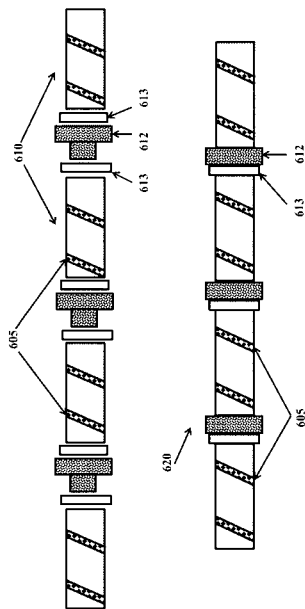
【図 4 F】



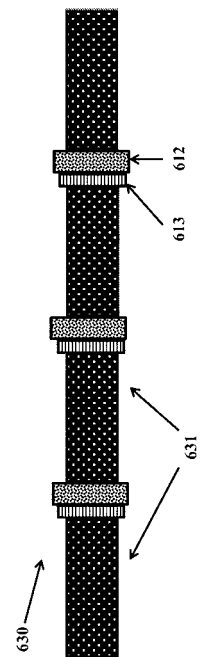
【図 5 A】



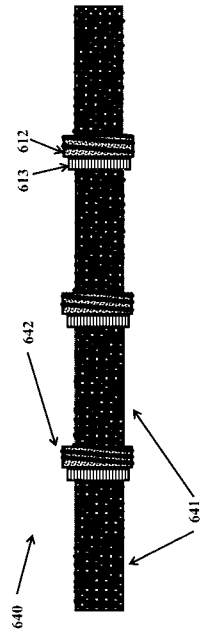
【図 5 B】



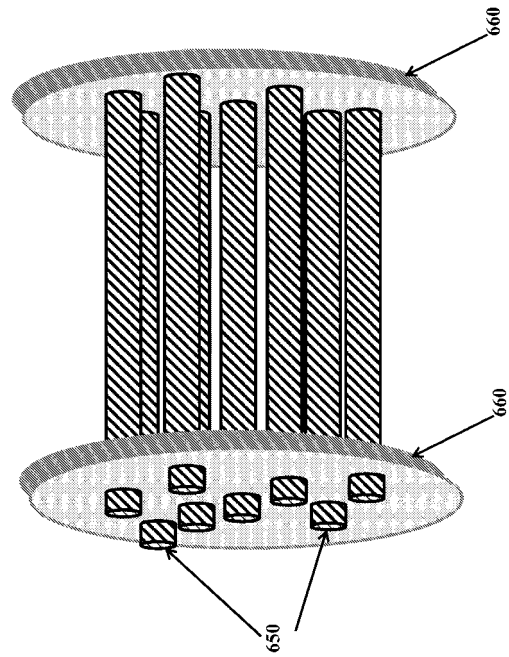
【図 5 C】



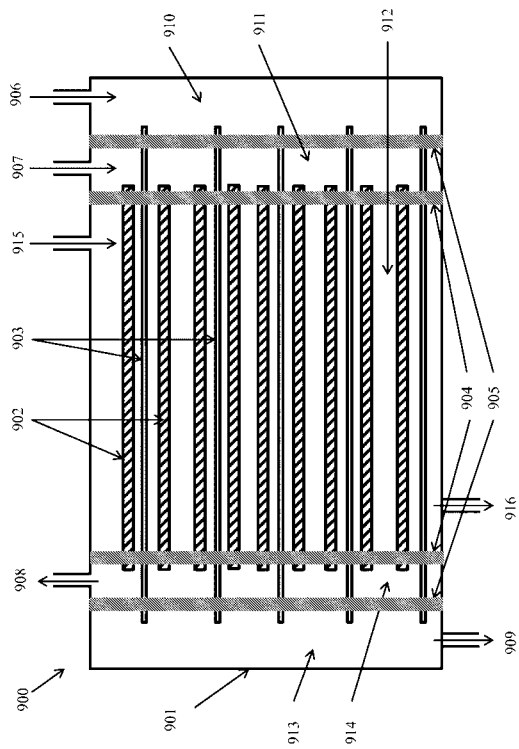
【図 5 D】



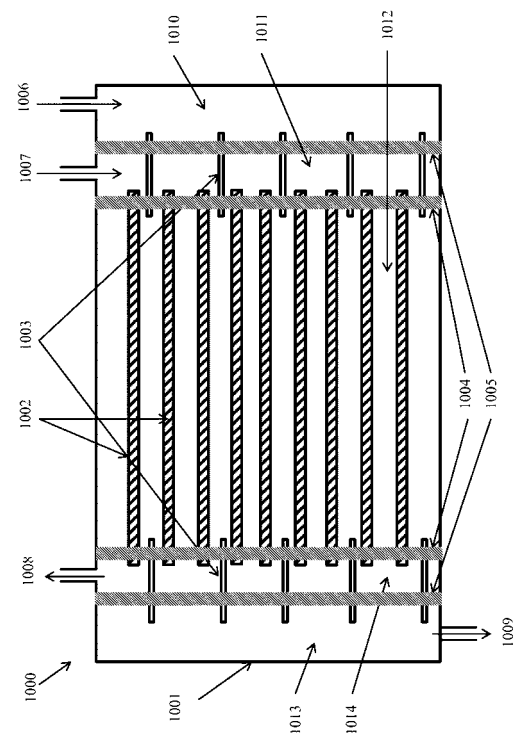
【図 6】



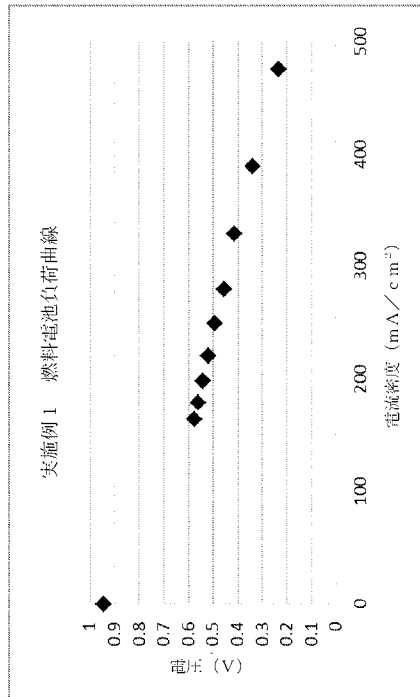
【図 7】



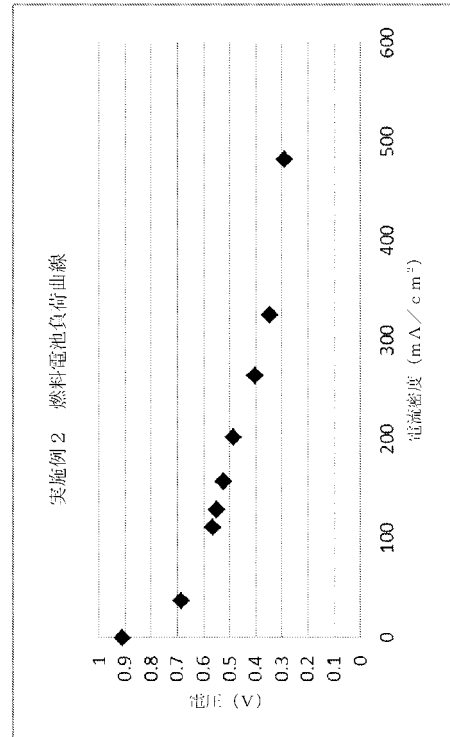
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/IB2011/055924
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 8/02(2006.01)i, H01M 8/10(2006.01)i</i>		
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 8/02; B05D 5/12; H01M 8/10; H01M 8/24		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: tubular, fuel cell, wind, cooling, bundle, helical, wrap, coolant		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-289249 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY et al.) 04 October 2002	1-3,6-8,10-15
Y	See abstract, paragraphs [0017]-[0033], claims 1-15 and figures 4-9	4,5,9,16-24,43,44
Y	JP 07-282823 A (KYOCERA CORP.) 27 October 1995 See abstract, paragraphs [0012]-[0023], claims 1-2 and figures 1-4	5,9,16-24,43,44
Y	US 2008/0032170 A1 (WAINRIGHT, JESSES S. et al.) 07 February 2008 See abstract, paragraphs [0048]-[0055], [0063]-[0066], claims 1-20 and figures 1A-2D, 3D, 4A-6B	4
X	US 2009/0081516 A1 (WATANABE, NACKI et al.) 26 March 2009 See abstract, paragraphs [0045]-[0057], [0066]-[0073], [0080]-[0084], claims 1-2, 7, 13, 19-20 and figures 1-9	1-3,8,10-15
X	US 6506511 B1 (LAKEMAN, JOHN B et al.) 14 January 2003 See abstract, column 4, line 15-column 5, line 48, column 7, lines 46-53, claims 1, 8, 12, 14 and figures 1-7	1-3,8,10-15
☐ 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 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 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 27 SEPTEMBER 2012 (27.09.2012)		Date of mailing of the international search report 28 SEPTEMBER 2012 (28.09.2012)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Yang, Kyung Shik Telephone No. 82-42-481-8404 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/IB2011/055924

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2002-289249 A	04.10.2002	None	
JP 07-282823 A	27.10.1995	None	
US 2008/0032170 A1	07.02.2008	None	
US 2009/0081516 A1	26.03.2009	CA 2662866 A1	20.03.2008
		CN 101517796 A	26.08.2009
		CN 101517796 B	05.10.2011
		CN 102306819 A	04.01.2012
		EP 2063479 A1	27.05.2009
		JP 04-240530 B2	18.03.2009
		JP 2008-071712 A	27.03.2008
		US 8097380 B2	17.01.2012
		WO 2008-032773 A1	20.03.2008
US 6506511 B1	14.01.2003	AU 1999-37224 A1	06.12.1999
		CA 2332591 A1	25.11.1999
		CA 2332591 C	02.01.2007
		EP 1078409 A1	28.02.2001
		EP 1078409 B1	09.01.2002
		GB 2352557 A	31.01.2001
		GB 9810440 D0	15.07.1998
		JP 04-210035 B2	14.01.2009
		JP 2002-516466 A	04.06.2002
		WO 99-60642 A1	25.11.1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2011/055924

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.: 26-42, 45-52
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:

The claims 26-42, 45-52 refer to multiple dependent claims that refer to other multiple dependent claims. Therefore, they are vague and unclear and leave the reader in doubt as to the meaning of the technical feature to which they refer.

3. ☒ Claims Nos.: 25, 53
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

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

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

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

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

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)
C 2 5 B 9/00 (2006.01)	H 0 1 M	8/02	C
C 2 5 B 9/10 (2006.01)	H 0 1 M	8/00	Z
C 2 5 B 11/02 (2006.01)	H 0 1 M	8/06	R
	C 2 5 B	1/04	
	C 2 5 B	9/00	A
	C 2 5 B	11/20	
	C 2 5 B	11/02	3 0 2

(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, T J, 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, R O, 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, H U, 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, 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

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

(72)発明者 チェンバース, ギャリー
オーストラリア国 ビクトリア 3 1 3 3, メルボルン, バーモント, ナーレンディ ロー
ド 8 1

Fターム(参考) 4K011 BA06 BA07 BA08 DA01
4K021 AA01 BA02 BC05 CA01 CA07 DB07 DB11 DB18 DB19 DB21
DC01 DC03 DC15
5H026 AA06 AA08 CV02 CV05 CV08 EE02 EE05 EE08
5H027 AA06 BA11