

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2004-134405
(P2004-134405A)

(43) 公開日 平成16年4月30日(2004.4.30)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)		
HO 1 M 8/04	HO 1 M 8/04	Z	5 HO 1 8	
HO 1 M 4/88	HO 1 M 4/88	T	5 HO 2 6	
HO 1 M 8/12	HO 1 M 8/12		5 HO 2 7	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2003-350196 (P2003-350196)	(71) 出願人	390041542
(22) 出願日	平成15年10月9日 (2003.10.9)		ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
(31) 優先権主張番号	10/268,420		GENERAL ELECTRIC CO
(32) 優先日	平成14年10月10日 (2002.10.10)		MPANY
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
			クタデイ、リバーロード、1 番
		(74) 代理人	100093908
			弁理士 松本 研一
		(74) 代理人	100105588
			弁理士 小倉 博
		(74) 代理人	100106541
			弁理士 伊藤 信和

最終頁に続く

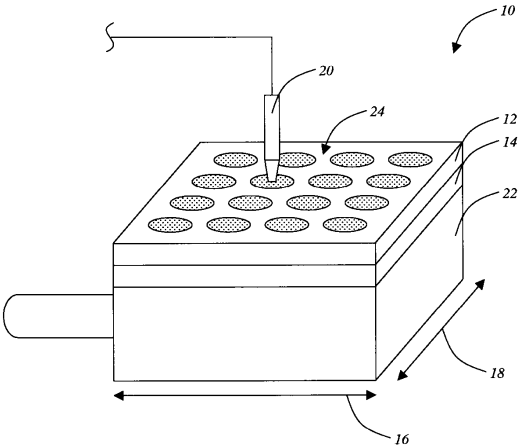
(54) 【発明の名称】 固体酸化物型燃料電池用の材料及び組成物の製造及び最適化のための高速大量処理システム及び方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、固体酸化物型燃料電池のための電極及び電解質材料の製造及び評価を行うための高速大量処理する方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、未焼結の又は部分的に焼結された基材（12）を準備する段階と、毛管力を利用して基材（12）の複数の領域（26、28）に1つ又はそれ以上の材料を供給し、その材料が基材（12）の内部に異なる化学組成の複数の領域（26、28）を作り出し、異なる化学組成の複数の領域（26、28）がアレイを形成するようにし、基材（12）を焼結する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体酸化物型燃料電池で用いるのに好適な電極又は電解質材料アレイを製造するための方法であって、

未焼結の又は部分的に焼結された基材（１２）を準備する段階と、

毛管力を利用して前記基材（１２）の複数の領域（２６、２８）に１つ又はそれ以上の材料を供給する段階であって、前記１つ又はそれ以上の材料が前記基材（１２）の内部に異なる化学組成の複数の領域（２６、２８）を作り出し、異なる化学組成の前記複数の領域（２６、２８）が前記アレイを形成するようになった段階と、

前記基材（１２）を焼結する段階と、

を含むことを特徴とする方法。

10

【請求項 2】

前記基材が、多孔性基材と非多孔性基材とからなる群から選択された基材を備えることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

固体酸化物型燃料電池で用いるのに好適な電極又は電解質材料アレイを製造するためシステムであって、

未焼結の又は部分的に焼結された基材（１２）の複数の領域（２６、２８）に１つ又はそれ以上の材料を供給できる液体処理装置（２０）と、

前記基材（１２）の前記複数の領域（２６、２８）の何れが前記１つ又はそれ以上の材料を受け入れるかを制御できるマスク（１４）と、

前記基材（１２）の内部に前記１つ又はそれ以上の材料を引き出すことができる真空装置（２２）と、
を備えることを特徴とするシステム。

20

【請求項 4】

固体酸化物型燃料電池のアレイを製造及び評価するための方法であって、

アノード材料に母材を付着させる段階であって、前記母材が所望の電解質性能特性を示すようになっている段階と、

前記母材の複数の領域に所定の化学種を選択的にドーピングする段階であって、前記母材の前記複数のドーピング領域の各々がカソード材料を形成し、前記母材の前記複数のドーピング領域が電気活性組成物のアレイを形成するようになっている段階と、

前記カソード材料が前記アノード材料に隣接すると共に間隔をあけた関係でもって配置されており、

前記固体酸化物型燃料電池のアレイを焼結する段階と、

を含むことを特徴とする方法。

30

【請求項 5】

固体酸化物型燃料電池に用いる複数のカソード組成物の相対的な性能を判定するための方法であって、

基材を準備する段階であって、前記基材がカソード側及び反対側の電極側を有する高密度電解質（３４）を備えるようになっている段階と、

前記高密度電解質（３４）の前記カソード側の上に多孔性層（３２）を配置する段階であって、前記多孔性層（３２）が前記反対側の電極の遠位側に配置されている段階と、

複数の前駆体溶液の各々の所定量を前記多孔性層（３２）の複数の領域内に浸透させ、前記基材内部に複数の可能性のあるカソード組成物を形成する段階と、

前記複数の前駆体溶液を反応させて、酸化物を形成する段階と、

前記複数のカソード組成物の各々の相対的な性能を測定する段階と、

を含むことを特徴とする方法。

40

【請求項 6】

固体酸化物型燃料電池に用いる複数のカソード組成物の相対的な性能を判定するための方法であって、

50

基材を準備する段階であって、前記基材が高密度イットリア安定化ジルコニア電解質（３４）を備え、前記基材がカソード側及び反対側の電極側を備えるようになっている段階と、

前記基材の前記反対側の電極側に反対側の電極を接続する段階と、

前記高密度イットリア安定化ジルコニア層（３２）の前記カソード側の上に多孔性のイットリア安定化ジルコニア層（３２）を堆積させる段階であって、前記イットリア安定化ジルコニア層（３２）が前記反対側の電極の遠位側に配置されている段階と、

複数の前駆体溶液の各々の所定量を前記イットリア安定化ジルコニア層（３２）の複数の領域内に浸透させ、前記基材内部に複数の可能性のあるカソード組成物を形成する段階と、

前記複数の前駆体溶液を反応させて、酸化物を形成する段階と、

前記複数のカソード組成物の各々の相対的な性能を測定する段階と、
を含むことを特徴とする方法。

【請求項 7】

固体酸化物型燃料電池に用いるのに好適な材料アレイを製造するための高速大量処理方法であって、材料アレイの複数の構成要素の各々の相対的な性能を評価するようになっており、本方法は、

複数の成分（４２、４４、４６）を準備する段階と、

基材の表面に前記複数の成分（４２、４４、４６）の各々の所定量を供給する段階であって、前記複数の成分（４２、４４、４６）の各々の前記所定量が共通位置から前記基材（５６）の表面へ供給されるようになっている段階と、

前記基材（５６）を前記共通位置に対して移動させる段階と、

前記複数の成分（４２、４４、４６）を反応させる段階と、
を含むことを特徴とする方法。

【請求項 8】

固体酸化物型燃料電池に用いるのに好適な材料アレイを製造できる高速大量処理システムであって、前記材料のアレイの複数の構成要素の各々の相対的な性能を評価するようになっており、前記システムは、

基材の表面に前記複数の成分（４２、４４、４６）の各々の所定量を供給できる複数の装置（４８）であって、前記複数の成分（４２、４４、４６）の各々の前記所定量が共通位置から前記基材（５６）の表面へ供給されるようになっている装置と、

前記基材（５６）を前記共通位置に対して移動できるステージと、

前記複数の成分を反応させる手段と、
を備えることを特徴とするシステム。

【請求項 9】

固体酸化物型燃料電池に用いるのに好適な電極材料を含むアレイを製造するための方法であって、複数の電極材料の各々の相対的な性能を高速大量処理方式で評価するようになっており、前記方法は、

高密度電解質を所定寸法にテープ成形する段階と、

前記高密度電解質の第１の表面に複数の多孔性領域を配置する段階と、

前記高密度電解質と前記複数の多孔性領域とを第１の所定温度で焼結する段階と、

前記複数の多孔性領域に可溶性金属溶液を浸透させる段階と、

前記高密度電解質の第２の表面に基準電極を付着させる段階と、

前記高密度電解質と前記複数の多孔性領域と前記基準電極とを第２の所定温度で焼結する段階と、
を含むことを特徴とする方法。

【請求項 10】

固体酸化物型燃料電池に用いるのに好適な電極材料を含むアレイを製造するための方法であって、複数の電極材料の各々の相対的な性能を高速大量処理方式で評価するようになっており、前記方法は、

10

20

30

40

50

高密度イットリア安定化ジルコニア電解質を所定寸法にテープ成形する段階と、

前記高密度イットリア安定化ジルコニア電解質の第1の表面に複数の多孔性イットリア安定化ジルコニア領域を配置する段階と、

前記高密度イットリア安定化ジルコニア電解質と前記複数の多孔性イットリア安定化ジルコニア領域とを第1の所定温度で焼結する段階と、

前記複数の多孔性イットリア安定化ジルコニア領域に可溶性金属溶液を浸透させる段階と、

前記高密度イットリア安定化ジルコニア電解質の第2の表面に基準電極を付着させる段階と、

前記高密度イットリア安定化ジルコニア電解質と前記複数の多孔性イットリア安定化ジルコニア領域と前記基準電極とを第2の所定温度で焼結する段階と、
を含むことを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般的には、固体酸化物型燃料電池に関し、更に、関連する大規模発電、分散型動力源、及び車両への応用に関する。より詳細には、本発明は、固体酸化物型燃料電池用の電極及び電解質材料の製造と最適化のためのシステム及び方法に関する。

【背景技術】

【0002】

固体酸化物型燃料電池（"SOFC"）は、例えば大規模発電、分散型動力源、及び車両用途に利用できる電気化学的デバイスである。SOFC開発における1つの重要な課題は、SOFCの性能とコスト要求とを満たす高性能な電極及び電解質材料を開発することである。電極及び電解質材に関する潜在的な候補材料のリストは存在するが、材料の組み合わせ、化学成分、処理条件等を最適化するためには大変な努力を要する。このことは、潜在的な候補材料の大部分が3成分系又は4成分系であるので特に当てはまる。

【0003】

例えば、イットリア安定化ジルコニア（"YSZ"）は、SOFCでは電解質材料として一般的に使用されている。しかしながら、電解質の性能はZrに対するYの比率に対して比較的敏感であり、この成分比率は慎重に最適化する必要がある。SrドープCeO₂やCGO等を含む他の電解質の潜在的な候補材料についても同じことが言える。また、電極材料組成はSOFCの性能にとって重要である。例えば、一般的なカソード材料であるLa_xSr_{1-x}MnO_(3-d)（"LSM"）の組成は、電気伝導度及び電気化学的活性に大きな影響を与える場合がある。

【0004】

一般的には、多様な化学組成を有する、元素又は成分の種々の化合物は、電極及び電解質材料の最適な性能を得るために、比較的ゆっくりと労働集約的かつコストが高い手順をもって個別に処方され試験される。従って、SOFC関連材料の開発をより効率的にする、高速大量処理システム及び方法に対するニーズがある。本発明のシステム及び方法は、組み合わせ法又は小スケール法を利用して、SOFCで用いる電極及び電解質材料の高速大量処理での製造、評価、及び最適化を実現するようになっている。

【0005】

同様に、SOFCは、比較的高い効率と低い排出物でもって燃料から電気エネルギーを生成させるための有望な技術であるが、SOFCの広範な商業的利用に対する障害の1つは、比較的高い製造コストにある。この製造コストは、基本的に、比較的高温（約1,000°C）で作動可能な最新式の燃料電池の必要性によって決まる。このような燃料電池は製造するには費用がかかる。SOFCの作動温度が低くなると、この発電技術の広範な利用が可能になる筈である。

【0006】

SOFCの作動温度の引き下げに対する障害の1つは、コモンカソード材料であるLS

Mの効率にある。中間的な温度において、L S Mのカソード分極化は比較的激しく、大きな効率損失の原因となっている。従って、低活性の分極を有する新しいカソード組成物が必要である。しかしながら、新しいカソード組成物を作るための標準的なセラミック処理手法は時間及び費用がかかる。通常、新しい粉末組成物は、沈殿、ろ過、及び焼成を含む複数の工程で合成される。カソード構造体のマイクロ構造（即ち空隙率）はその性能を大きく左右するので、均一なマイクロ構造を有するカソード構造体を製造するためには、粉末を注意深く処理する必要がある。そのようなセラミック粉末の合成に関する費用により製造及び評価できるカソード組成物の数は制限される。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0007】

従って、小スケールで広範なカソード組成物の迅速な合成を可能にするシステム及び方法が必要である。本発明のシステム及び方法は、多孔性Y S Z構造体に添加された硝酸塩といった無機塩又は有機塩の連続的に変化する組成物を用いて、高速大量処理での選別及び解析に好適な組成物セットを迅速に作り出すことができる。

【課題を解決するための手段】

【0008】

種々の実施形態において、本発明は、固体酸化物型燃料電池（"SOFC"）に用いる電極及び電解質材料の製造及び評価のための、高速大量処理システム及び方法を提供する。本発明は、電極及び電極－電解質化合物の合成、評価、及び性能最適化のためのシステム及び方法を提供し、小スケール手法を利用して、可変の化学組成及び処理に基づいて、このような合成、評価、及び最適化を行う。迅速な装置性能システム及び方法は、SOFCに用いる新しい材料の発見を加速することができる点が優れている。

20

【0009】

また、種々の実施形態において、本発明は、材料組成の高速大量処理での選別及び解析のための、広範なSOFCカソード材料を作るためのシステム及び方法を提供する。詳細には、本システム及び方法は、高密度イットリア安定化ジルコニア（"YSZ"）層上へ多孔性YSZ層を形成する段階と、多孔性YSZ層へ硝酸塩溶液等の複数の前駆体溶液を浸透させる段階とを含む。これらの前駆体溶液は、連続的に変化する広範な組成に混ぜ合わせるか又は空間的に分離させることができ、反応工程後に広範な酸化物組成物が生成される。多孔性YSZ層は、製造時にガスに対して透過性のある安定性の高いマイクロ構造をもたらしように保たれる。好都合には、前述の硝酸塩溶液は、酸化物組成物を形成するために調製、混合、及び反応するのが比較的簡単である。また、多孔性YSZ層は、カソード材料の組成に無関係にカソードマイクロ構造を決定し、各々のアレイ材料の相対的な性能の信頼性の高い比較を可能とする。さらに、多孔性YSZ層は、前駆体溶液が反応時に大きな容積収縮を受けた後であっても前駆体溶液から高品質の酸化物コーティングを形成することを可能とする。

30

【0010】

さらに、種々の実施形態において、本発明は、多成分組成の無機材料を一様に形成する簡単かつ迅速な方法を提供する。それらの方法は、SOFC（電極、電解質、インターコネクト、シール等の）、蛍光体、シンチレータ、P Z T材料等で用いる新しい無機材料を発見するために利用できる。本方法は、非定常状態での用途を補うのに使用できる、組成勾配を有するか又は空間的に分離された組成物の合成及び解析を可能とする。これらの材料の合成は、シリンジポンプを用いた、バインダ／可塑剤を含むか又は含まない金属酸化物スラリーの基材上への堆積段階を含む。種々の組成の複数のスラリーは、混流させることで一緒に混ぜ合わせることができる。流量は、時間の関数として変更することができ、勾配組成物を作ることができる。この勾配組成物は、スラリーをx-y-zステージ又はマイクロペンを用いて引き出すことによって捕捉され、又は同じ注入速度で他のシリンジ装填内に捕捉される。可動ステージを用いて組成物を引き出す場合、材料は、一体形の連続的アレイとして、又は離散領域又は「スポット」として焼結させることができる。連続

40

50

的なセラミックアレイにおけるモル比は、注入速度、ステージ速度、ステージ移動距離、及びスラリー濃度を決定することによって距離の関数として計算することができる。

【0011】

本発明の1つの実施形態において、固体酸化物型燃料電池に用いるのに好適な電極又は電解質材料のアレイを製造するための方法は、未焼結の又は部分的に焼結された基材を準備する段階と；毛管力を利用して前記基材の複数の領域に1つ又はそれ以上の材料を供給する段階であって、1つ又はそれ以上の材料が基材内部に異なる化学組成の複数の領域を作り出し、異なる化学組成の複数の領域が前記アレイを形成するようになった段階と；基材を焼結する段階とを含む。

【0012】

本発明の別の実施形態において、固体酸化物型燃料電池で用いるのに好適な電極又は電解質材料アレイを製造するためシステムは、未焼結の又は部分的に焼結された基材の複数の領域に1つ又はそれ以上の材料を供給できる液体処理装置と；基材の複数の領域の何れが1つ又はそれ以上の材料を受け入れるかを制御できるマスクと；基材内部に1つ又はそれ以上の材料を引き出すことができる真空装置とを備える。

【0013】

固体酸化物型燃料電池のアレイを製造及び評価するための方法は、アノード材料に母材を付着させる段階であって、母材が所望の電解質性能特性を示すようになっている段階と；母材の複数の領域に所定の化学種を選択的にドーピングする段階であって、母材の複数のドーピング領域の各々がカソード材料を形成し、母材の複数のドーピング領域が電気活性組成物のアレイを形成するようになっている段階と；カソード材料がアノード材料に隣接すると共に間隔をあけた関係でもって配置されており；固体酸化物型燃料電池のアレイを焼結する段階とを含む。

【0014】

本発明の別の実施形態において、固体酸化物型燃料電池に用いる複数のカソード組成物の相対的な性能を判定するための方法は、基材を準備する段階であって、基材がカソード側及び反対側の電極側を有する高密度電解質を備えるようになっている段階と；高密度電解質のカソード側の上に多孔性層を配置する段階であって、多孔性層が反対側の電極の遠位側に配置されている段階と；複数の前駆体溶液の各々の所定量を多孔性層の複数の領域内に浸透させ、基材内部に複数の可能性のあるカソード組成物を形成する段階と；複数の前駆体溶液を反応させて、酸化物を形成する段階と；複数のカソード組成物の各々の相対的な性能を測定する段階とを含む。

【0015】

本発明の別の実施形態において、固体酸化物型燃料電池に用いるのに好適な材料アレイを製造するための高速大量処理方法であって、材料アレイの複数の構成要素の各々の相対的な性能を評価するようになっており、本方法は、複数の成分を準備する段階と；基材の表面に複数の成分の各々の所定量を供給する段階であって、複数の成分の各々の所定量が共通位置から基材の表面へ供給されるようになっている段階と；基材を共通位置に対して移動させる段階と；複数の成分を反応させる段階とを含む。

【0016】

本発明の別の実施形態において、固体酸化物型燃料電池に用いるのに好適な材料アレイを製造できる高速大量処理システムであって、材料アレイの複数の構成要素の各々の相対的な性能を評価するようになっており、本システムは、基材の表面に複数の成分の各々の所定量を供給できる複数の装置であって、複数の成分の各々の所定量が共通位置から基材の表面へ供給されるようになっている装置と；基材を共通位置に対して移動できるステージと；複数の成分を反応させる手段とを備える。

【0017】

本発明の別の実施形態において、固体酸化物型燃料電池に用いるのに好適な電極材料を含むアレイを製造するための方法であって、複数の電極材料の各々の相対的な性能を高速大量処理方式で評価するようになっており、本方法は、高密度電解質を所定寸法にテープ

10

20

30

40

50

成形する段階と；高密度電解質の第1の表面に複数の多孔性領域を配置する段階と；高密度電解質と複数の多孔性領域とを第1の所定温度で焼結する段階と；複数の多孔性領域に可溶性金属溶液を浸透させる段階と；高密度電解質の第2の表面に基準電極を付着させる段階と；高密度電解質と複数の多孔性領域と基準電極とを第2の所定温度で焼結する段階とを含む。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

前述のように、種々の実施形態において、本発明は、固体酸化物型燃料電池（"SOFC"）で用いる電極及び電解質材料の製造及び評価のための高速大量処理システム及び方法を提供する。本発明は、電極及び電極－電解質化合物を含む、そのような材料及び成分の合成、解析、及び性能最適化のためのシステム及び方法を含み、化学組成や可変性の処理に基づいて、前記の合成、解析、及び最適化を行うために小スケール手法を利用する。構造的及び表面的システム及び方法と併用される、高速な装置性能のシステム及び方法は、SOFCで用いる新しい材料の発見を加速することを可能にする点で優れている。

10

【0019】

1つの実施形態において、本発明のシステム及び方法は、毛管力及び／又は真空力に依存する、種々の化学組成の小領域又は「スポット」を作り出す浸透手法の利用に基づいている。本手法は、金属イオン又は金属イオン化合物の基材内への均等な分配を可能にする。基材は、例えば、多孔性又は非多孔性のグリーンセラミック又はプラスチックであってもよい。真空式吸引を適用する場合、浸透スポットは離散的で均一な化学組成物を作り出す。未焼結（グリーン）セラミック又はプラスチックに適用する場合、本発明のシステム及び方法は、材料が焼結された状態で物理的又は化学的特性を高めることができる化学種の添加を可能にする。影響を受ける物理的特性としては、電気又はイオン伝導性、孔径、及び細孔密度を挙げることができる。

20

【0020】

図1を参照すると、システム10は、マスク14の上面に又はそれに隣接して配置された基材12を含む。前述のように、基材12は、典型的には粉末状の多孔性又は非多孔性の未焼結グリーンセラミック又はプラスチックであってもよい。基材12の空隙率は、密度硬化剤（pore former）等を用いて変えることができる。随意的に、基材12は部分的に焼結されてもよい。典型的に、マスク14は、そこを貫通して配置されている複数の孔（図示せず）、又はその中に配置されている開口（図示せず）を有するプレート、シート、フィルム、コーティング等を含む。複数の孔又は開口の各々は、例えば、略円形、長円形、正方形、長方形、三角形であってもよい。マスク14は基材12の表面に隣接して配置されているので、複数の孔の各々を通過する材料は、基材12の表面の所定領域に接触することが阻止されるか又は遮蔽される。基材12は、約2.5－7.6 cm（1－3インチ）の長さ（16）で約0.64－3.18 cm（0.25－1.25インチ）の幅（18）を有することができるが、他の寸法であってもよい。

30

【0021】

基材12の表面に1つ又はそれ以上の材料を液体の形態でもって供給できる液体処理装置20は、基材12の表面の上に又は表面に隣接して配置されている。液体処理装置20は、正圧で作動して1つ又はそれ以上の材料を基材12の表面に向かって放出することができ、もしくは液体処理装置20は、基材12の表面に直接に接触して1つ又はそれ以上の材料が毛管力によって液体処理装置から引き出されることを可能とする。好ましくは、液体処理装置20は基材12の表面に対して移動可能であり、1つ又はそれ以上の材料を基材12の表面の所定の領域に供給できることが好ましい。随意的に、この所定領域は、マスク14の複数の孔又は開口位置に一致してもよい。基材12と組み合わせて1つ又はそれ以上の材料はアレイ24を形成する。

40

【0022】

基材12及びマスク14は、真空力を供給して1つ又はそれ以上の材料が基材12を貫通して多孔性基材12内に部分的に又は完全に引き込まれるのをアシストするために使用

50

できる真空装置 22 の上面に又はこれに隣接して配置される。図 2 を参照すると、アレイ 24 は、基材 12 を完全に貫通する第 1 の複数の浸透領域 26 及び／又は基材 12 を部分的に貫通する第 2 の複数の浸透領域 28 を含むことができる。

【0023】

例示的な実施形態において、材料内の電子の伝達特性は、化学種又はそのような化学種の化合物を添加することで活性化するか又は高めることができる。詳細には、直径が約 700 から 2000 ミクロン、厚さが約 1000 ミクロンのカソード材料のアレイは、SOFC での潜在的利用に向けて形成することができる。アレイは、金属カチオンのプレミックス溶液をグリーンセラミック又はプラスチックへ浸透させることによって合成される。アレイの複製により、複数の処理変数の検討が可能になる。所定アレイ内の個々の組成物は、多プローブ計測器を用いて種々の温度での過電圧を監視することによって、伝導率と酸素存在下での触媒活性とが試験される。そこで得られた結果により、性能計測値に基づく組成物及び処理の順位付けが可能になる。見込みのある結果を示す材料は、物理的なマイクロ構造と性能とを関連づけるために、マイクロ XRD、XRF、及び TOF-SIMS を用いて更に特徴づけを行う。

【0024】

別の例示的な実施形態において、電気的活性材料のアレイは、前述と同様に形成できる。しかしながら、焼結前で組成ドープの前後に、化学薬品を所定のスポットに添加することができ、そのスポットのマイクロ構造の変化に影響を与える。例えば、薬品は、焼結後の空隙率又は充填密度を可変制御できるように添加できる。このことは、小スケールでの組成及びマイクロ構造の両方の制御を可能にする。従って、マイクロ構造、組成、及び材料性能の関係を迅速に発見して最適化することができる。

【0025】

別の例示的な実施形態において、好適な SOFC 電解質性能特性を示す母材は、アノード材料に付着される。前述のように、電解質はドープされて電気的活性組成物のアレイを形成するようになっている。各々のプレミックス組成物は、電解質内に浸透するので、ドープ領域（カソード）とアノード（非ドープ電解質）の間に空間が存在する。次に材料は焼結され、カソード材料のアレイ、比較的薄い電解質材料、及びコモンアノードを備える燃料電池アレイの迅速な製造が可能になる。このような構成により、推察的な評価でなく、性能の直接的な測定が可能になる。

【0026】

他の実施形態において、本発明のカソード試験構造体の基材は、高密度イットリア安定化ジルコニア（"YSZ"）電解質と、対極、即ちアノードとを備える。多孔性 YSZ 層 32 は、YSZ 電解質層 34 のカソード側の上に配置されるのが好ましい。YSZ 層 32 の空隙率は、1 つの試料から他の試料に再現可能なように制御される。多孔性 YSZ 層 32 は、約 10 から 1000 ミクロンの厚さ（33）を有することができる。所望のカチオンを含有する硝酸塩等の前駆体溶液は、規定量だけ供給されて所望容積の多孔性 YSZ 層 32 内に浸透され、カソード組成に関する所望の化学量が形成される。この目的で、液体処理装置 36 を利用することができる。随意的に、液体処理装置 36 は、多孔性 YSZ 層 32 及び YSZ 電解質層 34 に対して移動可能である。本工程は比較的簡単に自動化でき、前駆体溶液の相対量を変化させて同一の基材内部に複数のカソード組成物を作り出すことができる。次に、前駆体溶液は反応して酸化物を生じる。カソード試験構造体は、当業者には公知の何らかの方法で評価して複数のカソード構造体の相対的な性能を判定することができる。本システム 30 は、図 3 に示される。

【0027】

好都合には、本発明のシステム及び方法は、高密度 YSZ 電解質上に所定範囲の前駆体溶液の組成物を単純に堆積させることよりも優れているが、この単純なシステム及び方法では、比較的大きな容積変化が生じるので、反応により生じる酸化物フィルムのマイクロ構造を制御するのが難しいためである。このマイクロ構造の変動は、濃度の変動と同様に、複数のカソード材料の相対的な性能を評価することを困難にする。さらに、前駆体から作られ

た厚いフィルムは、前述の比較的大きな容積変化に起因して、空気中での反応時に剥落する傾向がある。

【0028】

別の実施形態において、本発明のシステム及び方法は、コロイド、スラリー、ペースト、又は混合された有機／無機複合材料の堆積を可能にし、反応性又は非反応性、多孔性又は非多孔性基材の上に、又は該基材と共に、又は該基材の内部に、反応材料の離散的な又は連続的な勾配アレイの何れかを形成するようになっている。組成勾配アレイは、例えば、2つ又はそれ以上の堆積物の流量を同時に制御できるパルスレス機械式ポンプを用いて形成でき、結果的に、材料の大部分を形成する不溶性の金属酸化物、金属炭酸塩、アンモニウムスラリー等の量及び割合を制御する能力をもたらし、広範な連続生成された組成物を可能にする。本工程は、図1に示される。

【0029】

図4を参照すると、本発明のシステム40は、実施例として複数の供給装置48内に配置された複数の材料である、A(42)、B(44)、及びC(46)を含み、本装置48は、混合装置又はミキシングーT(50)及びマイクロ分注器52等を介して、コロイド、スラリー、ペースト、又は混合された有機／無機複合材料を基材56の表面54に形成及び供給するために共同で作動可能であり、適切に反応した場合、材料の離散的又は連続的な組成勾配アレイを形成するようになっている。前述のように、複数の材料42、44、46は、例えば、複数の不溶性の金属酸化物、金属炭酸塩、アンモニウムスラリー等であってもよい。随意的に、複数の材料42、44、46は、複数のバインダ及び／又は分散剤を含むことができる。混合装置50は、チューブバッフル型ミキサ等のスタティックミキサ、又はスクリュ－バレル型等の回転ミキサであってもよい。組成勾配アレイは、基材56又はマイクロ分注器52に連結されてそれに作用するx-yステージ58等を用いて空間的に捕捉することができる。また、x-yステージ58は、複数の材料42、44、46の化合物の堆積速度を基材56の移動速度に同調させるために使用できる。離散的な組成物は、x-yステージに同調されている流れを中断することによって作ることができる。図5及び図6は、複数の材料42、44、46の化合物の基材56上への堆積を示す。

【0030】

種々の実施形態において、前述のシステム及び方法は、高真空装置を使用することなく、温度、濃度、及び組成が制御された又は連続的に変化した状態での、バルク合成物又は薄膜合成物を可能とする。金属塩混合物の焼結は、加熱x-yステージ(図4)を用いて現場で行うことができるが、多くの場合、堆積後の焼結が好ましい。本発明のこれらの材料を作るための簡単かつ迅速な方法は、組成ライブラリの複製を促進し、結果的に、マイクロ構造上の制御における追加の要因を見込んだ多数の変数を用いた処理を行う機会を増やすことになる。

【0031】

S O F Cで使用される材料の合成物に関し、ここでは、化学的組成及びマイクロ構造は重要な変数であり、マイクロ構造上の変化のための有機バインダ又はポリマに加えて、バルク及びドーパント目的のための金属を含有するスラリーの使用を想定できる。この勾配スラリー手法は、S O F C製造に使用される電極、電解質、及びセラミック・インターコネク

【0032】

トとして用いる材料を調べるために使用できる。しかしながら、前述の手法は、一般には複数のセラミック及び複合材料用途に関する、物理的特性と化学組成との間の関係を高速大量処理の形態で調べるために利用できる。

前述の手法は、硝酸アルミニウムを水酸化アンモニウムで処理して調製した水酸化アルミニウムスラリーを用いて検証した。種々の分子量のポリエチレンオキサイド及びポリエチレングリコール等の有機バインダ及び可塑剤は、4-8%の範囲で添加した。スラリーは3つに分けて食品着色剤で着色した。スラリーは、分散及び均質性を高めるために超音波プローブを用いて超音波処理した。次に、スラリーは、プラスチック注射器に充填して

3つのシリンジポンプに取り付けた。第1のシリンジポンプは一定の供給速度に設定し、第2のポンプは高い供給速度に設定し、第3のポンプは低い供給速度に設定した。注射器は、プラスチック製4方向コネクタに接続されているテフロン（登録商標）管路に取り付けた。2つのスタティックミキサは、4方向コネクタの出口に直列に配置した。スタティックミキサの下流の配管はx-yステージに接続したが、このステージは、勾配スラリー混合物を一直線に供給できるように、1つの方向に所定速度で移動するようにプログラムした。着色は、堆積したスラリーの勾配組成物を検証するのに役立った。

【0033】

別の実施形態において、本発明のシステム及び方法は、S O F Cに好適なカソード及びアノード材料の迅速な検討を可能にし、本システム及び方法は、支持電解質セルに基づくものである。図7を参照すると、本方法の1つの実施形態において(60)、高密度Y S Z電解質は、特定の寸法にテープ成形される(62)。多孔性Y S Z領域又は「ドット」は、マスク又はスプレー接着を用いてテープ成形によってグリーンテープに付加される(64)。マスクを用いる多孔性Y S Zドットのテープ成形の場合、マイクロ構造の影響は、組み合わせ調査によって最適化できる。テープは、積層されて約1,450°Cといった高温の下で焼結され(66)、高い電解質密度を実現するようになっている。次に、多孔性アレイは、多孔性Y S Zの容積を考慮した溶解性金属溶液に浸透される(68)。蒸発時の金属沈降素の凝集を防止するために、高蒸気圧溶媒又は凍結乾燥を使用できる(70)。最後に、NiOアノード又はLaSr_{1-x}MnO_{3-d}（"LSM"）（基準電極）は、高密度Y S Z電解質の遠位側にテープ成形され(72)、アレイの安定相生成温度で焼結される(74)。図8は、本工程で形成したセルを示す。

10

20

【0034】

本発明のシステム及び方法によれば、固体酸化物型燃料電池に用いる電極及び電解質材料の製造及び最適化のための高速大量処理方法がもたらされる。本発明のシステム及び方法は、好ましい実施形態及び実施例を参照して説明したが、他の実施形態及び実施例でも同様の機能を果たすことができ、及び／又は同様の結果を得ることができる。なお、特許請求の範囲に記載された符号は、理解容易のためであってなんら発明の技術的範囲を実施例に限縮するものではない。

【図面の簡単な説明】

【0035】

30

【図1】相対的な性能評価のために好適な電極材料、電解質材料、又は固体酸化物型燃料電池のアレイを作るために使用できる高速大量処理システムの1つの実施形態の概略図であり、本システムは、種々の化学組成の小領域を作り出すために毛管力及び／又は真空力を利用する。

【図2】図1のシステムによって形成された電極材料、電解質材料、又は固体酸化物型燃料電池のアレイの1部分を更に示す概略図である。

【図3】相対的な性能評価のために好適な電極材料、電解質材料、又は固体酸化物型燃料電池のアレイを作るために使用できる高速大量処理システムの別の実施形態の概略図であり、本システムは、種々の化学組成の小領域を作り出すために毛管力を利用する。

【図4】相対的な性能評価のために好適な電極材料、電解質材料、インターコネクト材料、又は固体酸化物型燃料電池のアレイを作るために使用できる高速大量処理システムの別の実施形態の概略図であり、本システムは、種々の化学組成の小領域を作り出すために、複数の供給装置、混合装置、可動ステージ、及び分注装置を利用する。

40

【図5】図4のシステムを用いた、基材表面上への複数の材料の可変の化合物の堆積を示す写真である。

【図6】図4のシステムによって形成された、勾配組成物アレイを示す写真である。

【図7】固体酸化物型燃料電池での使用に好適なアノード及びカソード材料の迅速な検討を可能とする方法の1つの実施形態のフローチャートであり、本方法は、支持電解質セルを利用する。

【図8】図7の方法に関する支持電解質セルを示す写真である。

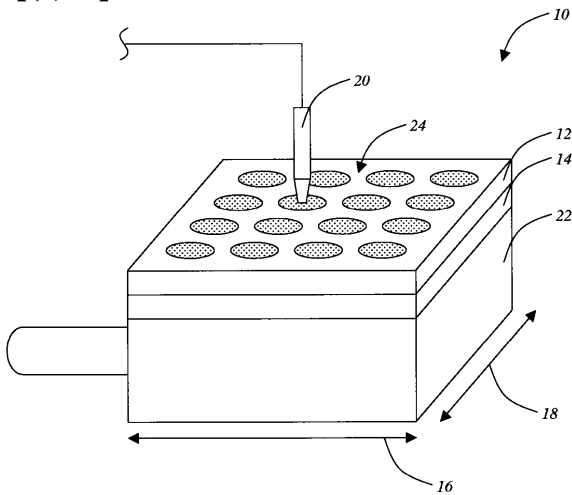
50

【符号の説明】

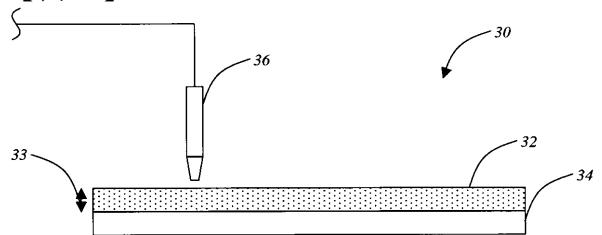
【0036】

- 10 システム
- 12 基材
- 14 マスク
- 16 長さ
- 18 幅
- 20 液体処理装置
- 22 真空装置
- 24 アレイ

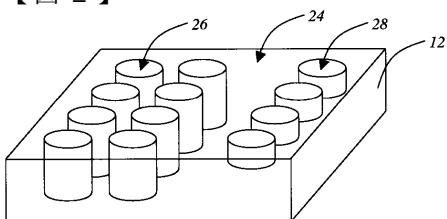
【図1】



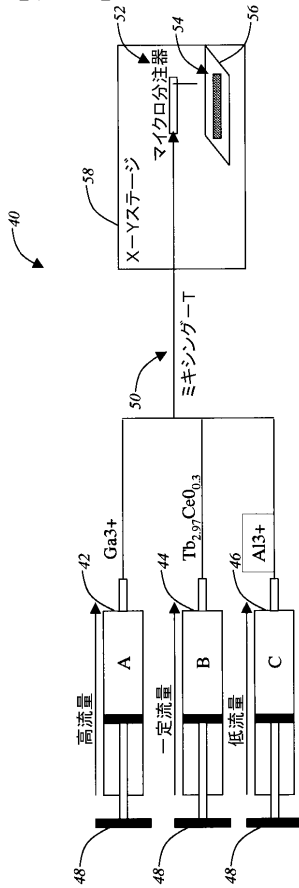
【図3】



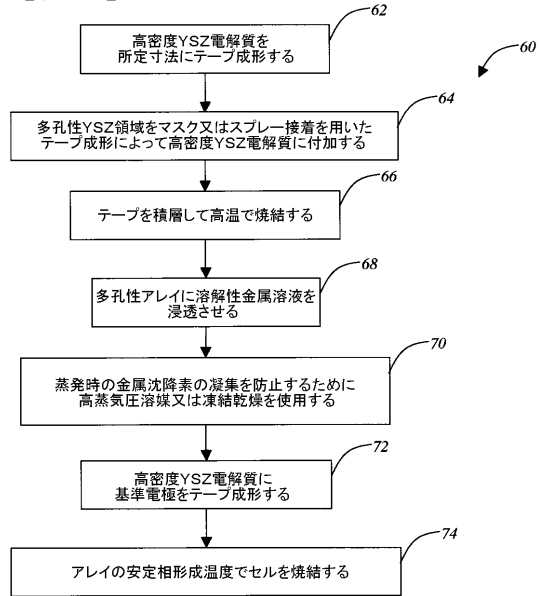
【図2】



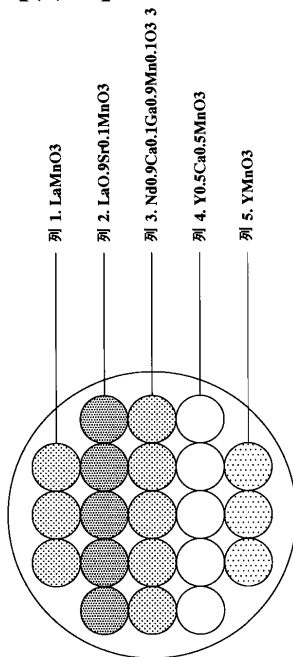
【図 4】



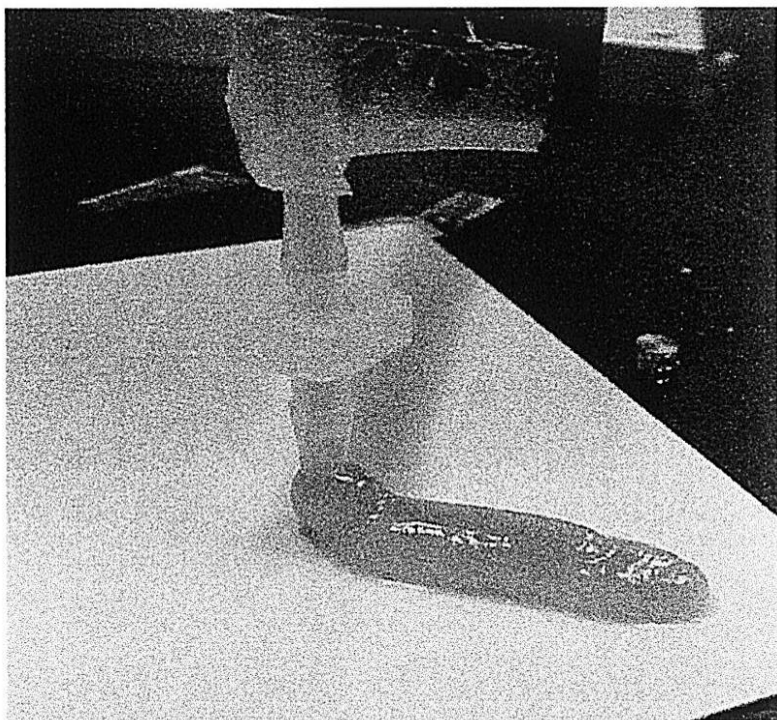
【図 7】



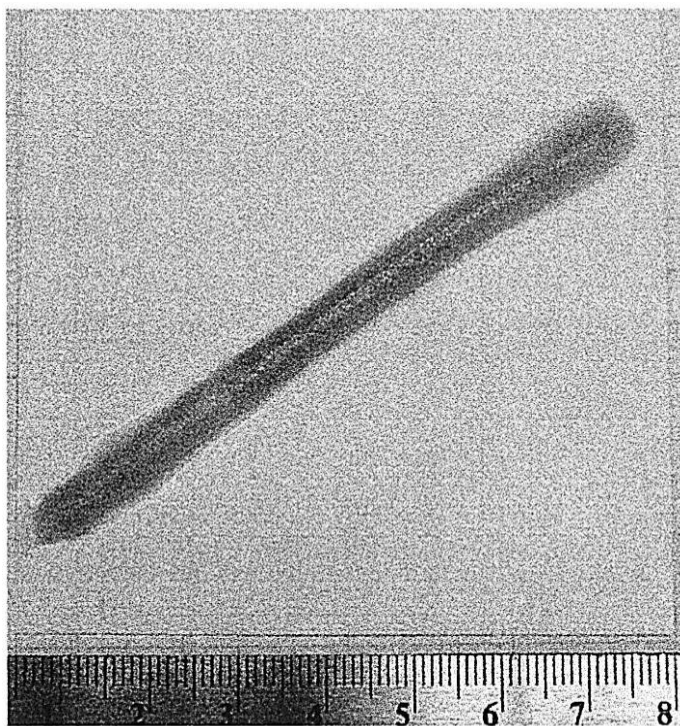
【図 8】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

- (72)発明者 ジョン・レモン
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スカラリー、エッカー・ハロウ・ロード、598番
- (72)発明者 チャン・ウェイ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカユナ、ノース・ウッド・コート、1013番
- (72)発明者 ベンカト・ベンカタラマニ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、クリフトン・パーク、サクソニー・ストリート、5番
- (72)発明者 ジェームズ・ルード
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、デルマー、ブルックビュー・アベニュー、17番
- (72)発明者 ウェイン・ハス
アメリカ合衆国、バーモント州、パウナル、プディングストーン・ロード、304番
- (72)発明者 アンソニー・トンプソン
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカユナ、ウェンプル・レーン、1341番
- (72)発明者 カーチス・ジョンソン
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカユナ、ヴァレー・ロード、379番
- (72)発明者 オルティエ・シクロバン
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、レクスフォード、ブルー・ジェイ・ウェイ、22番
- (72)発明者 カノン・ハードウィック
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタディ、サンドラ・レーン、1230番
- (72)発明者 スティーブン・ルトコフスキ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、デュアンズブルク、ダロー・ロード、1966番
- (72)発明者 メルビン・ジャクソン
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカユナ、ニスカユナ・ドライブ、2208番
- (72)発明者 マイケル・ピリオド
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカユナ、ゴッドfrey・レーン、1175番
- Fターム(参考) 5H018 AA06 BB00 BB01 BB05 EE12 EE13
5H026 AA06 BB00 BB01 BB03 EE12 EE13
5H027 AA06