

(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2012-502441

(P2012-502441A)

(43) 公表日 平成24年1月26日 (2012.1.26)

(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 K	4 G O 4 8
HO 1 M 8/12 (2006.01)	HO 1 M 8/12	4 K O 3 O
HO 1 B 13/00 (2006.01)	HO 1 B 13/00 Z	5 H O 2 6
CO 1 G 25/00 (2006.01)	CO 1 G 25/00	
C 2 3 C 16/40 (2006.01)	C 2 3 C 16/40	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-526536 (P2011-526536)	(71) 出願人	502124444
(86) (22) 出願日	平成21年8月24日 (2009. 8. 24)		コミッサリア ア レネルジー アトミー
(85) 翻訳文提出日	平成23年5月9日 (2011. 5. 9)		ク エ オ ゼネルジ ザルタナティヴ
(86) 国際出願番号	PCT/FR2009/051617		フランス国 エフー 7 5 0 1 5 パリ,
(87) 国際公開番号	W02010/029242		パテイマン 「 ル ポナン デー 」 ,
(87) 国際公開日	平成22年3月18日 (2010. 3. 18)		リュ ルブラン 2 5
(31) 優先権主張番号	0856120	(74) 代理人	100108453
(32) 優先日	平成20年9月11日 (2008. 9. 11)		弁理士 村山 靖彦
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉

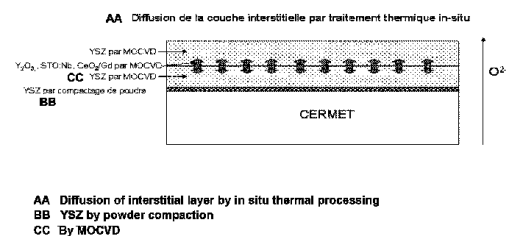
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 S O F C 電池用電解質およびその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、Y S Z / X / Y S Z 材料であって、X が Y S Z とは異なる材料である少なくとも 3 層のスタックを、基板上に、C V D (化学気相堆積) 堆積する段階を含む、S O F C 電池用電解質の製造方法に関する。

Fig. 3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

YSZ / X / YSZ 材料であって、X が YSZ とは異なる材料である少なくとも 3 層のスタックを、基板上に CVD (化学気相堆積) 堆積する段階を含む、SOFC 電池用電解質の製造方法。

【請求項 2】

前記材料 X が、 Y_2O_3 、 $CeO_2 : Gd$ 、 $SrTiO_3 : Nb$ 、 Bi_2O_3 またはこれらの材料の混合物を含む群から選択される、請求項 1 に記載の SOFC 電池用電解質の製造方法。

【請求項 3】

前記 YSZ 層を、 $Zr(thd)_2$ 中に $Y(thd)_3$ を含む前駆体の化学気相堆積によって形成する、請求項 1 または 2 に記載の SOFC 電池用電解質の製造方法。

【請求項 4】

前記 X 層を、
 $Y(thd)_3$ 、
 $Ce(thd)_3$ および $Gd(thd)_3$ 、
 $Sr(thd)_2$ 、 $Ti(O^iPr)$ および $Nb(thd)_4$ 、
をそれぞれ含む群から選択された前駆体の化学気相堆積によって形成する、請求項 2 または 3 に記載の SOFC 電池用電解質の製造方法。

【請求項 5】

前記材料 X を 10 から 100 nm、有利には 50 nm の厚さで堆積する、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の SOFC 電池用電解質の製造方法。

【請求項 6】

前記基板がサメット、有利には $Ni / NiO + YSZ$ である、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の SOFC 電池用電解質の製造方法。

【請求項 7】

前記層を堆積する段階の後に、有利には 650 から 850 の温度で加熱処理段階を実施する、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の SOFC 電池用電解質の製造方法。

【請求項 8】

YSZ / X / YSZ ユニットの繰り返し構造を有する多層スタックが得られるように、3 層を堆積する段階を繰り返す、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の SOFC 電池用電解質の製造方法。

【請求項 9】

有利には $CeO_2 : Gd$ または $STO : Nb$ からなる上部平滑層を堆積する、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の SOFC 電池用電解質の製造方法。

【請求項 10】

YSZ とは異なる材料である材料 X からなる界面によって分離される少なくとも 2 層の YSZ 層を備える、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法を用いて得ることが可能な SOFC 電池用電解質膜。

【請求項 11】

厚さが 5 μm 未満、有利には 2 μm 以下である、請求項 10 に記載の SOFC 電池用電解質膜。

【請求項 12】

有利には 500 から 800 の作動温度を有する、請求項 10 または 11 に記載の電解質膜を備える SOFC 電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、SOFC (固体酸化物燃料電池) 型の電池に関し、さらに遮熱層および拡散層に関する。

10

20

30

40

50

【0002】

特に、電解質を得るために、CVD（化学気相堆積）と称される気相における化学堆積法を使用することを提案する。実際には、該方法のパラメータを制御することによって、粒子の形態、堆積される材料の結晶構造、および拡散が調節される。

【0003】

そのため、この技術を用いてSOFC電池の電解質に求められる特性を有するヘテロ構造をインサイチューで堆積することが可能である。

【背景技術】

【0004】

SOFC型電池は、カソードとアノードとの間に電解質が配置された構成を有する。

10

【0005】

図1に示すように、SOFC型電池では、カソード上で酸化剤（空気、 O_2 ）が、アノードからの電子によって還元され、アノード上で燃料（ CH_4 、 H_2 、メタノール）がカソードからの酸素イオンによって酸化される。使用する電極の種類（アニオンまたはプロトン伝導）に応じて、形成される2つのイオン（ O^{2-} または H^+ ）の一方が電解質を通過し、酸素または水素と反応することによって水が形成される。この反応は高温で起こる。

【0006】

SOFC型電池において最も一般的に使用される材料は、
電解質用のYSZ（イットリア安定化ジルコニウム）、
アノード用のサーメット、すなわち金属セラミックまたはニッケルを分散させた安定化ジルコニウム（Ni-YSZ）、および
カソード用の $La_xSr_yMnO_3$ 型ペロブスカイト、である。

20

【0007】

電解質であるイットリア安定化ジルコニウムの伝導特性のために、電池は通常800から1000の間の高温で作動する。そのためYSZ電解質は、確かに優れたイオン伝導体であるが、高温に限定される。

【0008】

温度および膜厚の相対的影響は、温度による材料のイオン伝導度（ σ ）が、使用される材料に依存することを示している。したがって、Steelé（非特許文献1）によると、電解質の比抵抗 R_0 は、 $0.15 \Omega \cdot cm^2$ を超えてはならない。（ ZrO_2 ） $_{0.9}$ （ Y_2O_3 ） $_{0.1}$ が700の温度でこの伝導度の値に達する一方で、ドーブされたセリウム $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ およびペロブスカイト $LaSrGaMgO$ は500からこの値に達する。

30

【0009】

Gd_2O_3 でドーブされた CeO_2 において行われたMori（非特許文献2、3）の研究では、これらの値が確認されているのに対して、Vasylychko（非特許文献4）は、YSZに代えて、ペロブスカイト $LaSrGaMgO$ の代わりに $LaGaO_3$ を使用することを推奨している。これらのドーブ酸化物は、YSZに代わる最も有力な候補である。しかし、高温では、ドーブされたセリウムは還元雰囲気下で不安定であり、プロトン伝導体となる。

40

【0010】

現在のところ、工業的方法、主に液体手段によって得られる高密度電解質の最小厚さは、10から15 μm 程度であり、実験室規模では、5 μm の薄層が得られている。

【0011】

SOFC型燃料電池の大規模な商業的応用では、500~700程度まで作動温度を下げるが必要とされ得る。これにより、高温でインコネル型の高抵抗金属およびセラミックを使用することに関連する費用が低減され得る。

【0012】

SOFC型電池の分野における問題の1つは、YSZ電解質の5 μm 未満の薄膜を作製

50

することの難しさにある。実際に、電解質のオーム抵抗を低減すると、電池の電力密度が増大し得る。

【0013】

電解質の抵抗が低いと、電池はより低い温度（500から600程度）で機能することが可能であり、所与の電力でのSOFC電池の容積および費用が低減され得る。

【0014】

この視点において、化学組成および形状の両方の観点から電解質用の新規の材料を開発し、作動温度を低減し、また（電解質のイオン抵抗性を低減することによって）収量を増大させることが可能となるように電解質の厚さを低減する必要がある。

【0015】

その結果、また例として、1 μm 以下の厚さ、また最大3 μm であり得る封止された膜を作製することによって、作動温度がYSZでは約500、 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ またはNbでドーピングされた SrTiO_3 では250まで低減され得る。

【0016】

同時に、作動温度を低減するということは、アノードとカソードとの相互接続の材料を、より優れた電気触媒活性を有する、より安価な材料と置き換えることが可能であるということの意味し得る。

【0017】

Minh（非特許文献5）は、試験した電解質材料の大部分の粒子結合部でのイオン伝導度がかなり低いことを示している。したがって、電解質の結晶学的に配向した層を成長させることによって、粒子結合部での非配向性が大幅に減少し、その結果イオン伝導度が低減し、同様に電解質の抵抗が低減する。

【0018】

電解質としてYSZの薄層を作製するために、別の堆積方法も試験されている。

【0019】

第1に、湿式手段、有利には溶液によるエアロゾル-ゲル技法が特許文献1に開示されている。しかしながら、乾燥および加熱処理段階を必要とし、この方法で形成された層は、残留孔の問題によって浸透性が低減される。

【0020】

第2に、真空技法によって薄層を堆積する手段が広く研究されている。

【0021】

Donet（非特許文献6、7）は、NiO支持体上にYSZ、 Y_2O_3 および CeO_2 の膜を作製することを報告している。

【0022】

特許文献2では、マグネトロン反応性PVD（物理気相堆積）およびMOCVD（有機金属化学気相堆積）を使用してYSZ堆積物を作製している。

【0023】

特許文献3には、従来の平面構造の代わりに、管状構造を成長させることによって膨張率をSOFCの構造内部で一致させる方法が開示されている。

【0024】

特許文献4には、薄層のSOFCを作製する方法が開示されている。この文献では、PVD（IBAD“イオンビーム支援蒸着”）またはMOCVDのいずれかをを用いてYSZ電解質が作製されている。そうして、YSZ/ SmCeO_2 構造の試験がなされている。

【0025】

その他として、特許文献5には、電解質として使用することが可能な伝導性ヘテロ構造体が開示されている。該文献では、スクリーン印刷の後に加熱処理を施すことによって、 $\text{La}_{1-x}\text{E}_x\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ （E：希土類元素）構造を有するペロブスカイトからなる多層が作製されている。

【0026】

従来技術の解決方法には、

10

20

30

40

50

YSZの単層または複雑な構造を有するペロブスカイト材料に応用が限定される、液体手段は、いくつかの段階（乾燥、加熱）を必要として、孔が生じる、または段ベースの構造および/または内部制約をもたらすPVDによる真空堆積手段は、少なくとも5 μ mの厚さを有する厚い層を必要とする、という制限および欠点がある。

【0027】

その結果、これらの解決方法を携帯式の低電力システムに組み込むことは不可能である。したがって、SOFC型の電解質のために、より強力で、新規の技術的解決法を開発することが必要である。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0028】

【特許文献1】米国特許第6,811,741号明細書

【特許文献2】米国特許第5,753,383号明細書

【特許文献3】米国特許第5,106,654号明細書

【特許文献4】米国特許出願公開第2004/0096572号明細書

【特許文献5】米国特許第7,190,568号明細書

【非特許文献】

【0029】

【非特許文献1】B. C. H. Steele、J. Materials Science、36、(2001)、1053 20

【非特許文献2】T. Mori、J. Drennan、Y. Wang、J. H. Lee、J. G. Li、T. Ikegami、J. Electrochem. Soc、150(6)、2003、A665-73

【非特許文献3】T. Mori、T. Ikegami、H. Yamamura、J. Electrochem. Soc、146(12)、1999、4380-85

【非特許文献4】L. Basylechko、V. Vashook、D. Savvytskii、A. Senyshyn、R. Niewa、M. Knapp、U. Ullmann、M. Berkowski、A. Matkovskii、U. Bismayer、J. Solid State Chem、172、2003、396 30

【非特許文献5】N. Q. Minh、Science and Technology of Ceramic Fuel Cells、Elsevier Science B. V、(1995)

【非特許文献6】S. Donet、F. Weiss、J. P. Senateur、P. Chaudouet、A. Abrutis、A. Teiserskis、Z. Salityte、D. Selbmann、J. Eichmeyer、O. Stadel、G. Wahl、C. Jimenez、U. Miller、Physica C 372-376(2002)、652

【非特許文献7】S. Donet、C. Jimenez、F. Weiss、Transworld Research Network-Recent Res. Dev. physics、5(2004) 40

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0030】

本発明は、特にSOFC電池用電解質である膜を、CVD（化学気相堆積）堆積法、特にMO-CVD（有機金属化学気相堆積）を用いて基板上に作製する方法に基づくものである。

【0031】

このような電解質は、基本的にイットリア安定化ジルコニウム（YSZ）からなるが、本来の意味では、連続したYSZ/X/YSZを有する少なくとも1つの異種3層を備え 50

る。本発明の範囲内において、３層のスタックを「３層」と称する。「異種３層」との考えから示唆されるように、 X は YSZ とは異なる材料である。

【００３２】

したがって、使用するデバイスを通じて、 SOC 電池の作動温度（６００ から ７００ の間）で多孔性基板上に YSZ の連続した膜を作製することが可能であり、内因性および界面の制約が低減される。

【００３３】

堆積物がその上に形成される基板は、有利にはサーメットであり、特に組成 $Ni/NiO + YSZ$ を有する。

【００３４】

結晶学的に配向した多層を作製すると、材料間のメッシュパラメータおよび膨張率を変更することを通じて電解質内部の制約が低減される。結果として、より膜が緻密化したヘテロ構造が得られる。

【００３５】

先に述べたように、 YSZ の２層間に堆積された材料 X は YSZ とは異なる。有利には、 Y_2O_3 、 $CeO_2 : Gd$ 、 $SrTiO_3 : Nb$ 、 Bi_2O_3 またはこれらの材料の混合物を含む群の中から選択される。

【００３６】

本発明の範囲内で使用される様々な材料の特性を以下の表に示す。

【００３７】

10

20

【表 1】

材料	結晶構造	$T_m(^{\circ}\text{C})$	格子定数 (300K)	面間隔 (nm)	Niに 対する 不整合 (%)	NiOに対する 不整合 (%)
Ni	cfc	1455	3.52	3.52	0.00	-18.47
YSZ	立方晶 / 螢石	2680	5.13	3.63	3.03	-14.88
Gd ₂ Zr ₂ O ₇	立方晶 / パイクロア		10.52	3.72	5.38	-12.10
Y ₂ O ₃	立方晶 / Mn ₂ O ₃	>2400	10.6	3.75	6.13	-11.20
LaAlO ₃	菱面体晶 / ペロブスカイト	2100	5.36	3.79	7.12	-10.03
La ₂ Zr ₂ O ₇	立方晶 / パイクロア	2300	10.8	3.81	7.61	-9.45
Gd ₂ O ₃	立方晶 / Mn ₂ O ₃	>2400	10.81	3.82	7.85	-9.16
CaTiO ₃	斜方晶 / ペロブスカイト		5.38x5.44	3.82	7.85	-9.16
CeO ₂	立方晶 / 螢石	2600	5.41	3.83	8.09	-8.88
Eu ₂ O ₃	立方晶 / Mn ₂ O ₃	>2300	10.87	3.84	8.33	-8.59
LaNiO ₃	菱面体晶 / ペロブスカイト		5.45	3.84	8.33	-8.59
NdGaO ₃	斜方晶 / ペロブスカイト	1670	5.43x5.5	3.86	8.81	-8.03
Sm ₂ O ₃	立方晶 / Mn ₂ O ₃	>2300	10.93	3.86	8.81	-8.03
La ₂ NiO ₄	正方晶		3.86	3.86	8.81	-8.03
Sr ₂ RuO ₄	正方晶		3.87	3.87	9.04	-7.75
LSMO	菱面体晶 / ペロブスカイト		5.49	3.88	9.28	-7.47
Pd	Cfc	1555	3.89	3.89	9.51	-7.20
Gd ₂ CuO ₄	正方晶		3.89	3.89	9.51	-7.20
SrTiO ₃	立方晶 / ペロブスカイト	2080	3.91	3.91	9.97	-6.65
LaMnO ₃	斜方晶 / ペロブスカイト		5.54x5.74	3.91	9.97	-6.65
Nd ₂ O ₃	立方晶 / Mn ₂ O ₃	>2300	11.08	3.92	10.20	-6.38
SrRuO ₃	斜方晶 / ペロブスカイト		5.57x5.54	3.93	10.43	-6.11
Nd ₂ CuO ₄	正方晶		3.94	3.94	10.66	-5.84
BaTiO ₃	正方晶 / ペロブスカイト		3.99	3.99	11.78	-4.51
Ag	Cfc	961	4.09	4.09	13.94	-1.96
SrZrO ₃	斜方晶 / ペロブスカイト	2800	5.79x5.82	4.10	14.14	-1.70
NiO	立方晶 / NaCl	1984	4.17	4.17	15.59	0.00
BaZrO ₃	立方晶 / NaCl	2690	4.19	4.19	15.99	0.48
MgO	立方晶 / NaCl	3100	4.21	4.21	16.39	0.95
TiN	立方晶 / NaCl		4.24	4.24	16.98	1.65

【0038】

従来の方法で、CVD堆積には、アルコキサイド、β - ジケトナート、カルボン酸塩、金属塩前駆体の中から選択された前駆体を使用する。

【0039】

好ましい実施形態によれば、

YSZ層にはY(thd)₃を含むZr(thd)₂前駆体、

Y₂O₃層にはY(thd)₃前駆体、

CeO₂:Gd層にはCe(thd)₃およびGd(thd)₃前駆体、

SrTiO₃:Nb層にはSr(thd)₂、Ti(OⁱPr)およびNb(thd)₄前駆体、

を前駆体として使用する。

【0040】

他の部分で、また加熱処理の前に、YSZの2層の間に位置する界面層は、有利には10から100nmの間の厚さ、さらに有利には50nmの厚さを有する。

【0041】

堆積後、該ヘテロ構造には、処理時間および処理温度に応じて、20から100%の酸素雰囲気下で、1から5時間の間、650から850の間の加熱処理が施される。最初に、サーメットに完全に酸素を送り込み、次にこれによりXにおいてアンダードープされ

10

20

30

40

50

た Y S Z の 2 層間の X の層が拡散する。したがって、該処理によって X の層自体を消失させて Y S Z の 2 層の間に拡散界面を形成することが可能となる。

【 0 0 4 2 】

好ましい実施形態によると、次いで、表面汚染を有さない少なくとも 1 つの上部層がインサイチューで堆積される。これは、有利には CeO_2 : Gd (1 0 から 2 0 質量%) (図 6) および / または S T O : N b (1 から 2 質量%) の層である。これら 2 つの堆積物が上部層に加えられ、それらの機能はスタックを平滑化することである。

【 0 0 4 3 】

別の好ましい実施形態は、Y S Z をホモエピタキシャル Y S Z に作製することに関する。互いに独立して、Y S Z の層は、同様の性質および構造を有する少なくとも 2 つの層のスタックを作製する、ホモエピタキシーによって得ることが可能であり、いずれの層も同一の方法にしたがって得られる。実際には、第 1 層の形成後に、温度を保持したままガスフローの下で、堆積を停止する。これは、層表面上の粒子が均一化され得ることを意味するものであり、次いで、第 1 層上の Y S Z の第 2 層のための堆積を適当な条件で再度開始する。その結果、構造の欠陥 (不規則な気孔率、破砕領域など) が制限されるため、等しい厚さでは、1 つの単一層よりも同一材料の多層のほうが興味深い。

10

【 0 0 4 4 】

この方法は、多層系または金属 / 酸化物もしくは金属酸化物に基づく複合体をより一般的に生成する。

【 0 0 4 5 】

20

方法全体を気相 (C V D) で実施することが可能であり、これは著しい利点である。

【 0 0 4 6 】

したがって、本発明による方法は、少なくともユニット Y S Z / X / Y S Z を有する多層の作製をもたらす。当然該ユニットを所定の回数反復することが可能である。さらに、先に述べたように、3 層を外部平滑層で被覆することが可能である。

【 0 0 4 7 】

本発明による方法によって得られた電解質の全厚さは、有利には $5 \mu\text{m}$ 未満、さらに有利には $2 \mu\text{m}$ 以下、さらには $1 \mu\text{m}$ である。

【 0 0 4 8 】

より密度の高い膜が得られることにより、より薄い膜と同様の浸透性能、あるいはより優れた性能がもたらされる。

30

【 0 0 4 9 】

さらに、基準物質と比較して、ヘテロ構造のイオン伝導性特性は保持される。

【 0 0 5 0 】

本発明による電解質を備える S O F C 型電池は、5 0 0 から 8 0 0 の作動温度を有する。

【 0 0 5 1 】

本発明の方法および該方法がもたらす利点は、添付の図面を用いた、例示の目的で与えられかつ限定的でない以下の実施例からより深く理解されよう。

【図面の簡単な説明】

40

【 0 0 5 2 】

【図 1】単一のセルの表示によって、S O F C 電池の機能の原理を説明する図である。

【図 2】本発明による S O F C 電池の異種多層からなる電解質の構造の略図である。

【図 3】加熱処理後の同一の電解質の構造の略図である。

【図 4】N i O サーマット上の電解質 Y S Z および Y S Z / Y ₂ O ₃ / Y S Z それぞれの回折スペクトルである。

【図 5】それぞれ N i O 上の電解質 (A) Y S Z 、 (B) Y S Z / Y ₂ O ₃ 、 (C) Y S Z / Y ₂ O ₃ 、および (D) 3 層電解質の一部分の走査型電子顕微鏡 (S E M) 画像である。

【図 6】本発明による異種多層スタックからなる電解質の断面図である。

50

【図 7】加熱処理後に得られるさまざまな電解質の浸透試験結果を示す。

【図 8】本発明による方法を用いた注入 CVD システムを図示する。

【発明を実施するための形態】

【0053】

1. サーマット支持体上の YSZ / Y_2O_3 / YSZ 多層の使用

図 2 および 3 にこの選択肢を示す。このユニットは、全体の厚さを維持しつつ、1 から 3 回まで反復することが可能である。

【0054】

支持体は、Ni / NiO + YSZ サーマットからなる。

【0055】

図 8 に示すような注入 CVD システム (DLI-MOCVD「直接液体注入有機金属化学気相堆積」) を用いて CVD 堆積を実施する。

【0056】

5 質量 % の Y を有する Zr を有する THF からなる第 1 化学溶液 (A) を調製して、インジェクター 1 に接続する。

【0057】

0.02 M の Y (thd)₃ を有する THF からなる第 2 化学溶液 (B) を調製して、インジェクター 2 に接続する。

【0058】

堆積は、以下の条件下で実施する。

YSZ 堆積: 620、 O_2 / Ar 比率 20 ~ 60 %、注入 2 Hz、3 ms、作動圧 3 ~ 8 Torr (400 ~ 1067 Pa)、蒸発温度 280 ;

Y_2O_3 堆積: 775、 O_2 / Ar 比率 20 ~ 60 %、注入 2 Hz、3 ms、作動圧 3 ~ 8 Torr (400 ~ 1067 Pa)、蒸発温度 280

【0059】

図 4 は、加熱処理前に得られた層の 2 つの回折スペクトルを示す。1 つ目は、ピーク幅から粒子サイズが 8 nm と推定され、密度がより高いことを示唆している。2 つ目は、3 層が実際に形成されていることを示す。

【0060】

図 5 には、加熱処理前に撮影した写真を示す。YSZ、YSZ / Y_2O_3 および YSZ / Y_2O_3 / YSZ を比較した上記写真から、堆積が 3 層でより平滑であることが示される。

【0061】

全体にインサイチュー加熱処理を施し、サーメットに再度酸素を送り込み、化学量論未満のイットリア安定化ジルコニウム (YSZ) の 2 層内で Y_2O_3 を拡散させ、 Y_2O_3 は 50 nm 未満である。これにより、図 3 に示すような拡散界面の形成がもたらされる。

【0062】

2. サーマット支持体上の YSZ / CeO_2 : Gd / YSZ 多層の使用

同様の方法で、8 質量 % の Y を有する Zr を有する THF からなる第 1 化学溶液 (A) を調製して、インジェクター 1 に接続する。

【0063】

0.02 M の Ce (thd)₄ および 0.004 M の Gd (thd) を有する THF からなる第 2 化学溶液 (B) を調製して、インジェクター 2 に接続する。

【0064】

堆積は、以下の条件下で実施する。

YSZ 堆積: 620、 O_2 / Ar 比率 20 ~ 60 %、注入 2 Hz、3 ms、作動圧 3 ~ 8 Torr (400 ~ 1067 Pa)、蒸発温度 280 ;

CeO_2 堆積: 800、 O_2 / Ar 比率 20 ~ 60 %、注入 2 Hz、3 ms、作動圧 3 ~ 8 Torr (400 ~ 1067 Pa)、蒸発温度 280

【0065】

10

20

30

40

50

成長速度は、 $2.6 \mu\text{m/h}$ である。

図7は、MOCVDによって形成された全厚さ $2 \mu\text{m}$ （基準の $5 \mu\text{m}$ に代えて）の最良の基準物質の場合と類似の浸透を明らかにする。したがって、得られた構造はより緻密な膜であり、純ジルコニウムでは2倍または3倍薄い膜と類似の浸透性、およびYSZ/CeO₂:Gd/YSZヘテロ構造では2倍強力な性能がもたらされる。

【0066】

3. サーマット支持体上のYSZ/SrTiO₃:Nb/YSZ多層の使用

同様の方法で、8質量%のYを有するZrを有するTHFからなる第1化学溶液(A)を調製して、インジェクター1に接続する。

【0067】

0.0175MのSr(thd)₂、0.0137MのTi(OⁱPr)および0.0003MのNbを有するモノグライムからなる第2化学溶液(B)を調製して、インジェクター2に接続する。

【0068】

堆積は、以下の条件下で実施する。

YSZ堆積: 620、O₂/Ar比率20~60%、注入2Hz、3ms、作動圧3~8Torr(400~1067Pa)、蒸発温度280；

SrTiO₃堆積: 700、O₂/Ar比率20~60%、注入2Hz、3ms、作動圧3~8Torr(400~1067Pa)、蒸発温度280

【0069】

成長速度は $2 \mu\text{m/h}$ である。アルゴンフローのみで35滴注入し、次いで反応性キャリアガス(O₂)を徐々に加える。注入が停止した後、堆積の間に、システムを0Torr(Pa)にして、サンプルには50/50のO₂/Arガスフローを10分間流す。Sr/Ti比率は1.28に設定する。

【図1】

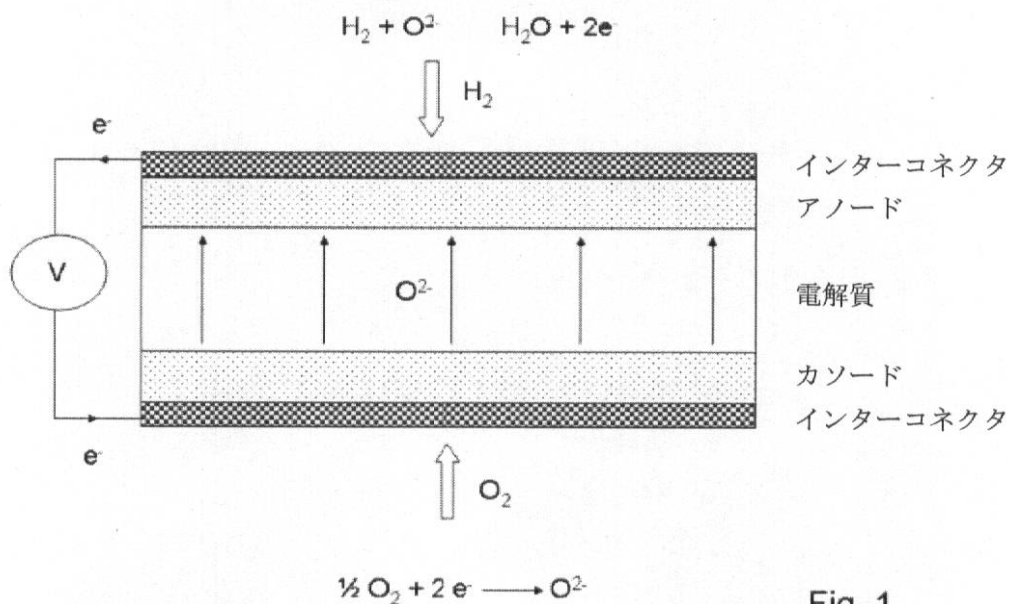


Fig. 1

【 図 2 】

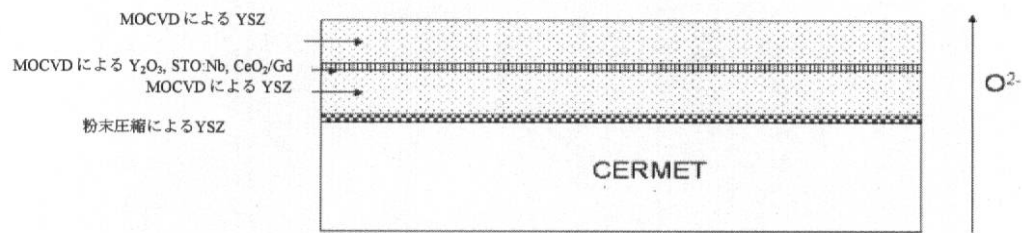
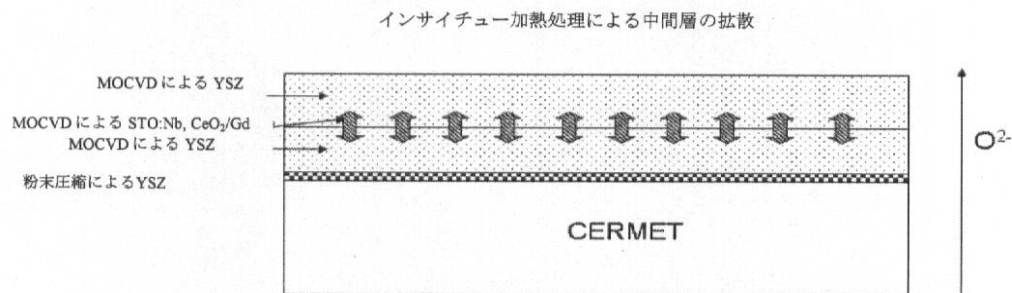


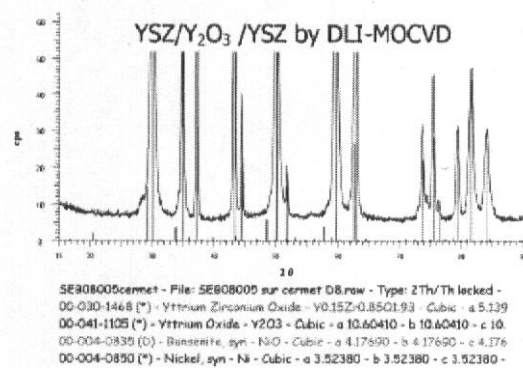
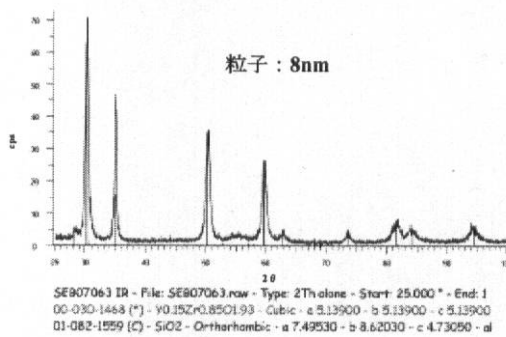
Fig. 2

【 図 3 】



【 図 4 】

Fig. 4



【 図 5 】

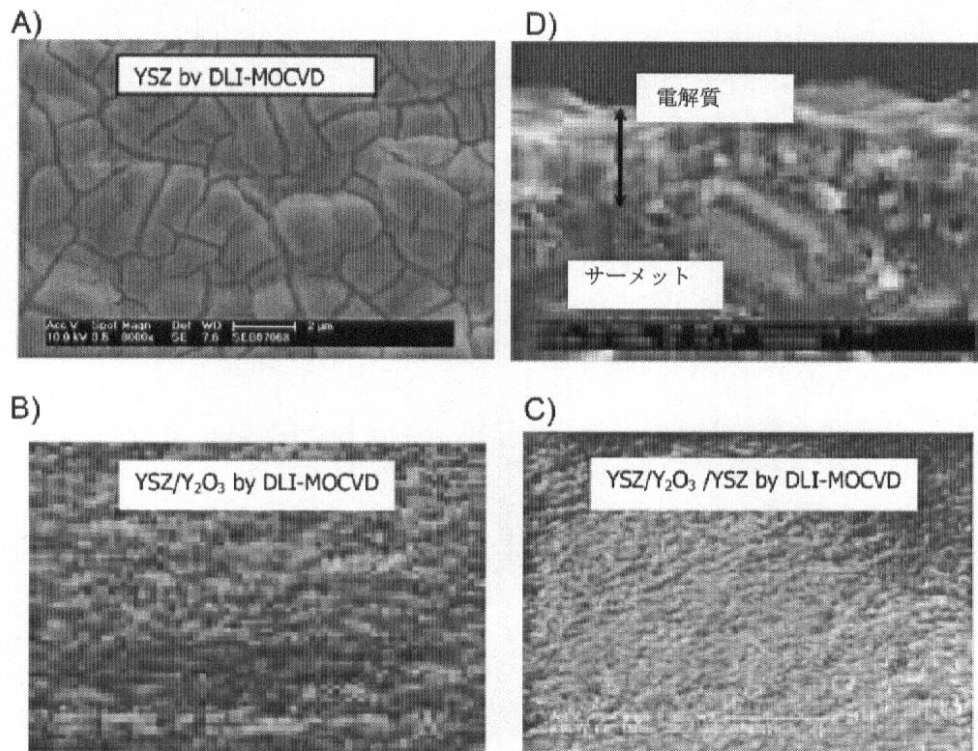


Fig. 5

【 図 6 】

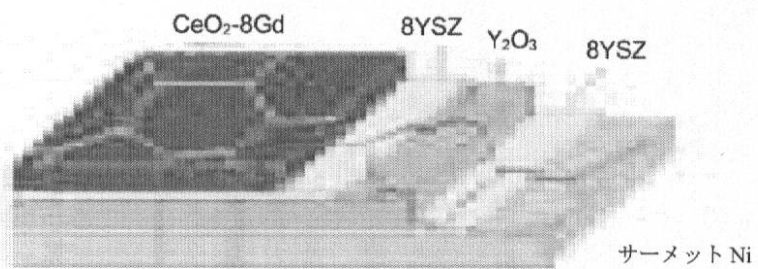


Fig. 6

【図 7】

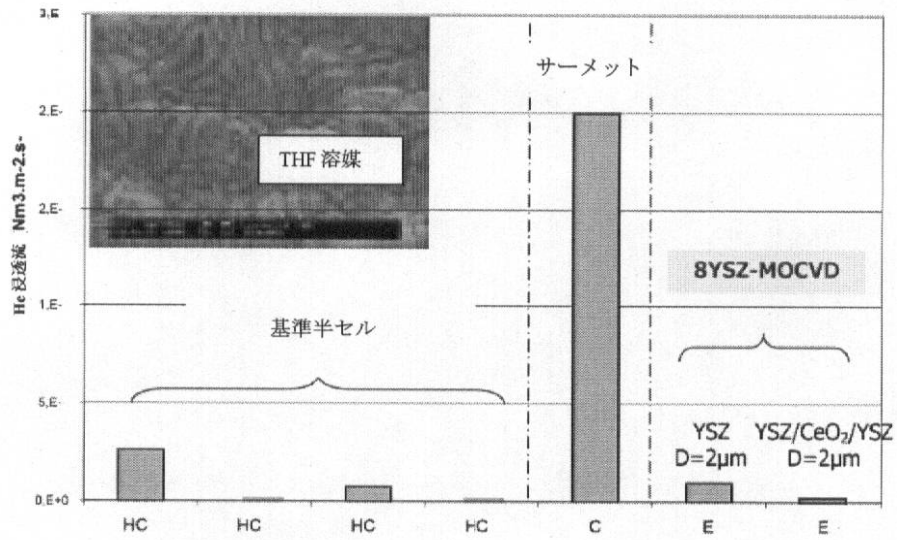


Fig. 7

【図 8】

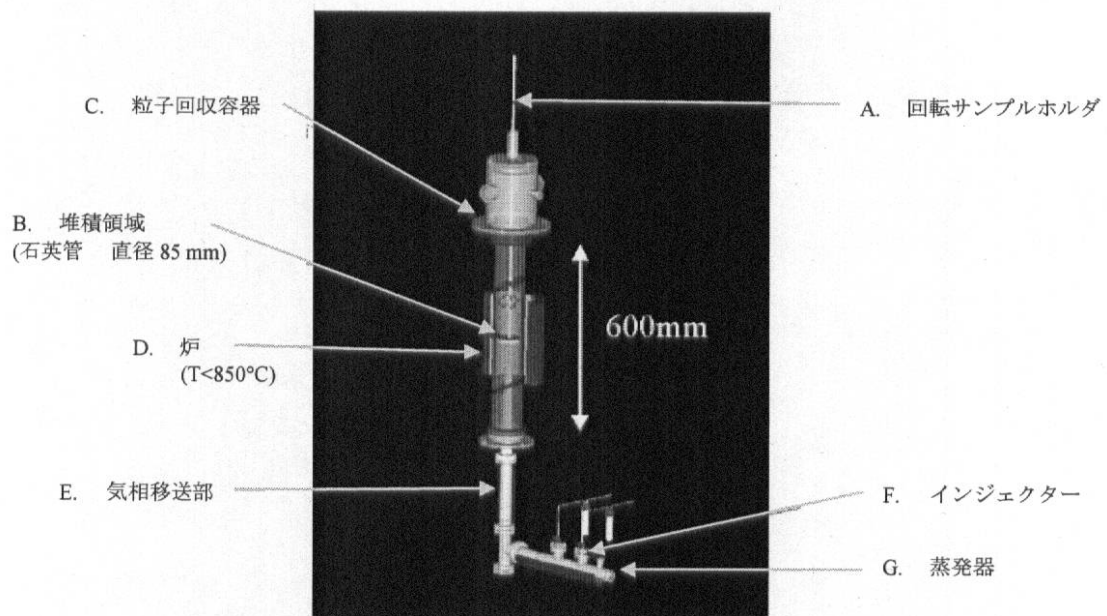


Fig. 8

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2009/051617

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M4/88 H01M4/86 H01M8/12		
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		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HORITA T ET AL: "Ceria-Zirconia Composite Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells" JOURNAL OF ELECTROCERAMICS, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, BO, vol. 1:2, 1 January 1997 (1997-01-01), pages 155-164, XP002500495 ISSN: 1573-8663	10-12
A	the whole document	1-9
A	US 6 007 683 A (JANKOWSKI ALAN F [US] ET AL) 28 December 1999 (1999-12-28) column 5, lines 1-21; figure 3d column 2, lines 38-67 column 6, line 10 figure 1 claims 2,3	1,6-8, 10-12
----- -/-		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 24 November 2009		Date of mailing of the international search report 03/12/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Jacquinet, Patrick

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2009/051617

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GARCIA G ET AL: "Preparation of YSZ layers by MOCVD: Influence of experimental parameters on the morphology of the films" JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 156, no. 4, 1 December 1995 (1995-12-01), pages 426-432, XP004000432 ISSN: 0022-0248 the whole document	1,3-5,8, 10-12
A	SIADATI M H ET AL: "CVD OF CEO ₂ -DOPED Y ₂ O ₃ -STABILIZED ZIRCONIA ONTO DENSE AND POROUS SUBSTRATES" CHEMICAL VAPOR DEPOSITION, WILEY-VCH VERLAG, WEINHEIM, DE, vol. 3, no. 6, 1 November 1997 (1997-11-01), pages 311-317, XP000721684 ISSN: 0948-1907 the whole document	1-12
A	US 2002/042165 A1 (PUTKONEN MATTI [FI]) 11 April 2002 (2002-04-11) example 3 figure 8 paragraphs [0018], [0036], [0043]	1-12
A	G. MENG, H. SONG, C. XIA, X. LIU AND D. PENG: "Novel CVD techniques for micro and IT-SOFC fabrication" FUEL CELLS, vol. 4, no. 1-2, 2004, pages 48-55, XP002528328 the whole document	1-12
X,P	WO 2009/023383 A (HARVARD COLLEGE [US]; RAMANATHAN SHRIRAM [US]; JOHNSON ALEXANDER C [US]) 19 February 2009 (2009-02-19) page 8, line 20 - page 9, line 5 page 14, lines 22-24	1,5-7, 10-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2009/051617

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6007683	A	28-12-1999	US 5753385 A	19-05-1998
US 2002042165	A1	11-04-2002	FI 20000898 A	15-10-2001
			JP 2001355070 A	25-12-2001
			TW 567584 B	21-12-2003
WO 2009023383	A	19-02-2009	US 2009087697 A1	02-04-2009

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2009/051617

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01M4/88 H01M4/86 H01M8/12		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01M		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	HORITA T ET AL: "Ceria-Zirconia Composite Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells" JOURNAL OF ELECTROCERAMICS, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, BO, vol. 1:2, 1 janvier 1997 (1997-01-01), pages 155-164, XP002500495 ISSN: 1573-8663	10-12
A	le document en entier	1-9
A	US 6 007 683 A (JANKOWSKI ALAN F [US] ET AL) 28 décembre 1999 (1999-12-28) colonne 5, ligne 1-21; figure 3d colonne 2, ligne 38-67 colonne 6, ligne 10 figure 1 revendications 2,3	1,6-8, 10-12
-/-		
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque la document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
24 novembre 2009		03/12/2009
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040. Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Jacquinot, Patrick

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale n°

PCT/FR2009/051617

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GARCIA G ET AL: "Preparation of YSZ layers by MOCVD: Influence of experimental parameters on the morphology of the films" JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 156, no. 4, 1 décembre 1995 (1995-12-01), pages 426-432, XP004000432 ISSN: 0022-0248 le document en entier	1,3-5,8, 10-12
A	SIADATI M H ET AL: "CVD OF CEO ₂ -DOPED Y ₂ O ₃ -STABILIZED ZIRCONIA ONTO DENSE AND POROUS SUBSTRATES" CHEMICAL VAPOR DEPOSITION, WILEY-VCH VERLAG, WEINHEIM, DE, vol. 3, no. 6, 1 novembre 1997 (1997-11-01), pages 311-317, XP000721684 ISSN: 0948-1907 le document en entier	1-12
A	US 2002/042165 A1 (PUTKONEN MATTI [FI]) 11 avril 2002 (2002-04-11) exemple 3 figure 8 alinéas [0018], [0036], [0043]	1-12
A	G. MENG, H. SONG, C. XIA, X. LIU AND D. PENG: "Novel CVD techniques for micro and IT-SOFC fabrication" FUEL CELLS, vol. 4, no. 1-2, 2004, pages 48-55, XP002528328 le document en entier	1-12
X,P	WO 2009/023383 A (HARVARD COLLEGE [US]; RAMANATHAN SHRIRAM [US]; JOHNSON ALEXANDER C [US]) 19 février 2009 (2009-02-19) page 8, ligne 20 - page 9, ligne 5 page 14, ligne 22-24	1,5-7, 10-12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2009/051617

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6007683	A	28-12-1999	US 5753385 A	19-05-1998
US 2002042165	A1	11-04-2002	FI 20000898 A	15-10-2001
			JP 2001355070 A	25-12-2001
			TW 567584 B	21-12-2003
WO 2009023383	A	19-02-2009	US 2009087697 A1	02-04-2009

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 3 C 16/30 (2006.01)		C 2 3 C 16/30	
C 2 3 C 16/56 (2006.01)		C 2 3 C 16/56	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, 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, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 セバスチャン・ドネ
フランス・ 3 8 1 1 2 ・メオードル・ル・コットル・ (番地なし)

(72) 発明者 クリステル・アングラード
フランス・ 3 8 2 2 0 ・サン・ピエール・ドゥ・メザージュ・モンテ・ドゥ・ラ・リーヌ・ (番地なし)

(72) 発明者 ベルトラン・モレル
フランス・ 3 8 0 0 0 ・グルノーブル・リュ・ラザール・カルノ・ 3

F ターム (参考) 4G048 AA03 AB01 AC06 AD02 AE05 AE08
4K030 AA11 AA14 BA01 BA22 BA42 BB12 CA02 CA05 CA12 DA09
FA10 JA01 JA10 LA11
5H026 AA06 BB00 BB01 BB04 CX05 EE02 EE12 EE13 HH03 HH08