

(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2004-199877

(P2004-199877A)

(43) 公開日 平成16年7月15日(2004.7.15)

(51) Int.Cl.⁷

H01M 8/02

F I

H01M 8/02

E

テーマコード (参考)

5H026

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-363386 (P2002-363386)

(22) 出願日 平成14年12月16日 (2002.12.16)

(71) 出願人 000190688

新光電気工業株式会社

長野県長野市小島田町80番地

(74) 代理人 100077621

弁理士 綿貫 隆夫

(74) 代理人 100092819

弁理士 堀米 和春

(72) 発明者 菅沼 茂明

長野県長野市大字栗田字舎利田711番地

新光電気工業株式会社内

(72) 発明者 堀内 道夫

長野県長野市大字栗田字舎利田711番地

新光電気工業株式会社内

最終頁に続く

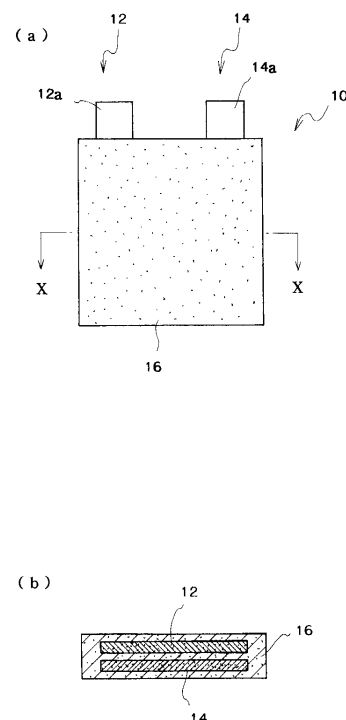
(54) 【発明の名称】 燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 燃料ガスと酸素とが混合された混合燃料ガス中に燃料電池用セルが載置されたシングルチャンバー型の燃料電池であって、燃料電池用セルの同一面側で酸素のイオン化及び酸素イオンと燃料ガスとの反応が同時に進行しても、電気を取り出すことのできると共に、生成した酸素イオンの伝導による損失を可及的に少なくし得る燃料電池を提案する。

【解決手段】 シングルチャンバー型の燃料電池の燃料電池用セルとして、キャリアが正孔であるp型半導体12とキャリアが電子であるn型半導体14との電極12a、14bの各々に電気取出用のワイヤの一端が接合され、且つp型半導体12とn型半導体14との間に、p型半導体12を形成し得る成分とn型半導体14を形成し得る成分とが混合されて形成されたpn混合層16が設けられているpn接合型半導体10が用いられ、p型半導体12、n型半導体14及びpn混合層16の各々が、前記混合燃料ガスが通過し得る程度に多孔に形成されていることを特徴とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水素等の燃料ガスと酸素とが混合された混合燃料ガス中に燃料電池用セルが載置されたシングルチャンバー型の燃料電池において、
該燃料電池用セルとして、キャリアが正孔である p 型半導体とキャリアが電子である n 型半導体との各電極に電気取出用ワイヤの一端が接合されている pn 接合型半導体が用いられ、
前記 p 型半導体及び n 型半導体の各々が、前記混合燃料ガスが通過し得る程度に多孔に形成されていることを特徴とする燃料電池。

【請求項 2】

p 型半導体と n 型半導体との間に、前記 p 型半導体を形成し得る成分と n 型半導体を形成し得る成分とが混合されて形成された、混合燃料ガスが通過し得る程度に多孔の pn 混合層が設けられている請求項 1 記載の燃料電池。

【請求項 3】

pn 混合層に酸化触媒が配合されている請求項 2 記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は燃料電池に関し、更に詳細には水素等の燃料ガスと酸素とが混合された混合燃料ガス中に燃料電池用セルが載置されたシングルチャンバー型の燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

燃料電池には、図 5 に示すシングルチャンバー型の燃料電池が提案されている（例えば、非特許文献 1 及び非特許文献 2 参照）。

【0003】

【非特許文献 1】

SCIENCE, Vol.288 (2000), p2031-2033

【非特許文献 2】

Journal of The Electrochemical Society, 149(2)A133-A136(2002)

【0004】

図 5 に示すシングルチャンバー型の燃料電池は、固体電解質層 100 の両面側にカソード層 102 とアノード層 104 とが形成された燃料電池用セル 106 を、燃料ガスと酸素又は酸素含有ガスとの混合燃料ガスが供給配管 108 を経由して供給される室 110 内に載置されているものである。かかる燃料電池の駆動温度は約 500～600℃である。
尚、室 110 内の気体は、排出配管 112 を経由して系外に排出される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

図 5 に示すシングルチャンバー型の燃料電池によれば、燃料電池用セル 106 を混合燃料ガス内に載置することによって、燃料電池用セル 106 の全体を実質的に同一雰囲気とすることができる。このため、燃料電池用セル 106 は、燃料電池用セルの両面の各々を異なる雰囲気に晒すダブルチャンバー式の燃料電池に比較して、その耐久性の向上を図ることができる。

ところで、図 5 に示すシングルチャンバー型の燃料電池では、次の様にして発電が行われる。

つまり、燃料電池用セル 106 のカソード層 102 側の酸素 (O_2) が、カソード層 102 と YSZ 等の固体電解質から成る固体電解質層 100 との境界で酸素イオン (O^{2-}) にイオン化され、この酸素イオン (O^{2-}) が、固体電解質層 100 によってアノード層 104 に伝導される。アノード層 104 に伝導された酸素イオン (O^{2-}) は、アノード層 104 に供給されたメタン (CH_4) 等の燃料ガスと反応し、水 (H_2O)、二酸化炭素 (C

10

20

30

40

50

O₂)、水素(H₂)、一酸化炭素(CO)が生成される。かかる反応の際に、酸素イオンが電子を放出するため、カソード層102とアノード層104との間に電位差が生じる。このため、カソード層102とアノード層104を取出線114によって電氣的に接続することにより、アノード層104の電子はカソード層102の方向(矢印の方向)に取出線114を流れ、燃料電池から電気を取り出すことができる。

【0006】

しかしながら、図5に示すシングルチャンバー型の燃料電池では、カソード層102側の反応とアノード層104側の反応とが、固体電解質層100の表面において、カソード層102側とアノード層104側とに区別することなく混在して同時に発生しているものと考えられる。

従って、例えば、固体電解質層100のカソード層102側で発生した酸素イオン(O²⁻)は、カソード層102側にも存在するメタン(CH₄)等の燃料ガスと反応(酸化反応)する場合もある。この場合、カソード層102側のみで電子の授受が行われ、カソード層102とアノード層104との間に電位差が生ぜず、電気エネルギーとしては取出することができない。このため、シングルチャンバー型の燃料電池では、その発電効率が低下するおそれがある。

また、カソード層102と固体電解質層100との境界で生成した酸素イオンは、固体電解質層100を伝導してアノード層104側に移動する。このため、酸素イオンの固体電解質層100の伝導には大きな抵抗が作用する。この点からもシングルチャンバー型の燃料電池では、その発電効率が低下するおそれがある。

そこで、本発明の課題は、燃料ガスと酸素とが混合された混合燃料ガス中に燃料電池用セルが載置されたシングルチャンバー型の燃料電池であって、燃料電池用セルの同一面側で酸素のイオン化及び酸素イオンと燃料ガスとの反応が同時に進行しても、電気を取り出すことのできると共に、生成した酸素イオンの伝導による損失を可及的に少なくし得る燃料電池を提案することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は前記課題を解決すべく検討を重ねた結果、燃料電池用セルとして、pn接合型半導体を用いることが好適であることを知り、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、水素等の燃料ガスと酸素とが混合された混合燃料ガス中に燃料電池用セルが載置されたシングルチャンバー型の燃料電池において、該燃料電池用セルとして、キャリアが正孔であるp型半導体とキャリアが電子であるn型半導体との各々に電気取出用ワイヤの一端が接合されているpn接合型半導体を用いられ、前記p型半導体及びn型半導体の各々が、前記混合燃料ガスが通過し得る程度に多孔に形成されていることを特徴とする燃料電池にある。

【0008】

かかる本発明において、p型半導体とn型半導体との間に、前記p型半導体を形成し得る成分とn型半導体を形成し得る成分とが混合されて形成された、混合燃料ガスが通過し得る程度に多孔のpn混合層を設けることによって、p型半導体とn型半導体とのpn接合面積を拡大できる。

更に、pn混合層に酸化触媒を配合することによって、pn接合面における燃料ガスと酸素との反応を促進できる。

【0009】

本発明の様に、燃料電池用セルとして、混合燃料ガスが通過し得る程度に多孔のpn接合型半導体を用いていることによって発電できる詳細な機構は不明であるが、以下のように考えることができる。

つまり、p型半導体とn型半導体とが空乏層(pn境界相)を挟んで互いに隣接するpn接合型半導体において、p型半導体表面への酸素の吸着とn型半導体表面への燃料ガスの吸着とが同時に発生し、吸着した両者の間で水の生成反応が惹起された際に、空乏層近傍に電子正孔対が生成する。

10

20

30

40

50

生成した電子正孔対のうち、電子はn型半導体側に移動すると共に、正孔はp型半導体側に移動する。その結果、n型半導体側とp型半導体側とに電位差が生じ、この電位差を電力として取り出すことができる。

また、生成した電子正孔対の移動は、電子及び正孔の移動であるため、酸素イオンが固体電解質層を伝導する場合に比較して、その移動抵抗を実質的に無視できる。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明に係る燃料電池の燃料電池セルとして用いるpn接合型半導体の一例を図1に示す。図1に示すpn接合型半導体10は、その正面図である図1(a)及び図1(a)に示すX-Xの横断面図である図1(b)に示す様に、一端部がPtワイヤと接合される電極12a 10
に形成されたn型半導体12と、一端部がPtワイヤと接合される電極14aに形成されたp型半導体14とから構成されている。

更に、n型半導体12とp型半導体14とは、n型半導体12の形成成分とp型半導体14の形成成分とが混合されて形成されたpn混合層16を介して接合されていると共に、n型半導体12とp型半導体14との外周もpn混合層16によって覆われている。

かかるn型半導体12、p型半導体14及びpn混合層16は、混合燃料ガスが通過し得る程度に多孔に形成されている。このため、混合燃料ガスは、n型半導体12、p型半導体14及びpn混合層16を通過しつつ、空孔層(pn境界相)を挟んで互いに隣接するp型半導体表面及びn型半導体表面への酸素及び燃料ガスの吸着・反応を惹起し、その化学エネルギーを電気エネルギーとして取り出すことができる。 20

【0011】

かかるpn接合型半導体10のうち、n型半導体12は、n型半導体を形成し得る公知の成分、例えば酸化亜鉛[ZnO]、酸化チタン(IV)[TiO₂]、酸化スズ(IV)[SnO₂]、酸化鉄(III)[Fe₂O₃]、酸化ニッケル[NiO]の一種又は複数種を用いて形成できる。

更に、p型半導体14も、p型半導体を形成し得る公知の成分、例えば酸化コバルト[CoO]、四三酸化鉄[Fe₃O₄]、酸化銅(I)[Cu₂O]の一種又は複数種を用いて形成できる。

また、pn混合層16は、n型半導体を形成し得る成分とp型半導体を形成し得る成分とを混合して形成できる。かかる混合の際に、酸化触媒を添加して混合することによって、酸化触媒が配合されたpn混合層16を形成できる。 30

かかる酸化触媒としては、酸化ニッケル[NiO]を好適に用いることができる。この酸化ニッケル[NiO]は、酸化触媒としての機能と、p型半導体を形成し得る成分としての機能とを併せ有する。

尚、pn混合層16を形成する成分は、n型半導体12とp型半導体14との各々を形成する成分と同一成分であってもよく、異なる成分であってもよい。

【0012】

また、n型半導体12、p型半導体14及びpn混合層16を、混合燃料ガスが通過し得る程度に多孔に形成するには、例えば白金(Pt)から成るPtメッシュに、n型半導体12又はp型半導体14を形成し得る成分を含有する溶液やペーストを塗布し乾燥してn型半導体前駆体とp型半導体前駆体とを得る。 40

次いで、n型半導体12を形成し得る成分とp型半導体14を形成し得る成分とを混合して得たpn混合層用ペーストを、n型半導体前駆体とp型半導体前駆体との間及び両前駆体の外周面側に塗布して接合体を得る。

その後、得られた接合体を所定温度及び所定時間で焼成することによって、n型半導体12、p型半導体14及びpn混合層16が、混合燃料ガスが通過し得る程度に多孔に形成されたpn接合型半導体10を得ることができる。

【0013】

本発明では、pn接合型半導体を用いた燃料電池では、pn接合型半導体を混合燃料ガス雰囲気中に載置する必要がある。

唯、発火限界内の組成の混合燃料ガスは、着火すると爆発の危険性がある。このため、混 50

合燃料ガスの燃料ガスと酸素との組成を調整し、燃料ガス及び酸素の一方を極めて希釈化して発火限界外の組成に調整した混合燃料ガスを供給することが考えられる。

しかし、燃料ガス及び酸素の一方が極めて希釈化された混合燃料ガスでは燃料電池での発電効率が低下するため、燃料電池の発電効率の観点からは、発火限界内の組成の混合燃料ガスを供給することが有効である。

本発明者等の検討によれば、発火限界内の組成の混合燃料ガスが供給された空間部でも、充填物を充填して充填物間の間隙を混合燃料ガスが存在していても着火し得ない距離、具体的には混合燃料ガスの消炎距離よりも狭くすることによって、発火限界内の組成の混合燃料ガスが存在していても発火し爆発する危険性を回避できる。

ここで言う「混合燃料ガスの消炎距離」とは、「化学便覧（応用化学編II）」（社団法人日本化学会編、昭和63年11月15日第2刷発行）の第407頁に規定されており、混合燃料ガスの発火が起こり得る最小電極間距離のことである。この距離よりも狭い電極間距離では、エネルギーをいくら大きくしても着火は起こらない。かかる消炎距離は、混合燃料ガス中の酸素濃度や圧力等に応じて変化するため、混合燃料ガスの消炎距離を実験的に求めておくことが好ましい。

【0014】

図1に示すpn接合型半導体10は、図2に示す様に、セラミック多孔体62a、62b内に挟み込んで燃料電池とした。

図2に示す燃料電池は、アルミナ製のセラミック管60内に、アルミナ製で且つ分割可能なセラミック多孔体62a、62bが挿入されている。このセラミック多孔体62aのセラミック多孔体62bとの分割面に凹部64が形成されている。この凹部64内に、pn接合型半導体10が収容される。

かかる凹部64内に収容されたpn接合型半導体10の電極12a、14bの各々には、Ptリード72、72の一端部が溶接されており、このPtリード72、72の各他端部は、セラミック多孔体62a、62bを貫通してセラミック管60外に引き出される。

この様に、pn接合型半導体10が挟み込まれて収容されたセラミック多孔体62a、62bを挿入したセラミック管60には、その一端側から混合燃料ガスが供給される。

【0015】

図2に示す燃料電池は、室温下で混合燃料ガスの燃料ガスが気体を保持できれば、室温下で発電できる。

但し、室温下で燃料ガスが凝縮する場合には、燃料ガスが気体を保持できる温度に保持することが好ましい。

この様に、pn接合型半導体10に混合燃料ガスを供給することによって発電できる機構は、図3に示す機構が考えられる。

図3には、pn接合型半導体のエネルギーバンド構造を示す。図3に示すpn接合型半導体は、p型半導体とn型半導体とが空乏層（pn境界相）を挟んで形成されている。

かかるpn接合型半導体の空乏層（pn境界相）近傍のp型半導体表面に酸素が吸着して分極し、同時に、n型半導体表面に水素が吸着して分極したとき、p型半導体表面にプラスの電荷（ $\delta+$ ）が生じると共に、n型半導体表面にマイナスの電荷（ $\delta-$ ）が生じる。

この様に吸着した水素と酸素とが反応して生成した水が脱離する一連の過程において、空乏層（pn境界相）近傍のp型半導体の電子帯の電子が励起され、その価電子帯には正孔が生成する。

生成した電子正孔対のうち、電子はn型半導体側に移動すると共に、正孔はp型半導体側に移動する。その結果、n型半導体側とp型半導体側とに電位差が生じ、この電位差を電力として取り出すことができる。

更に、かかる電子正孔の移動は、電子及び正孔の移動である。このため、酸素イオンが固体電解質層を伝導する場合に比較して、その移動抵抗を実質的に無視できる。

【0016】

図1(a)(b)に示すpn接合型半導体10の機械的強度が低い場合、図4に示す様に、電極12a、14bの各々に溶接したPtリード72、72の途中を、アルミナ板76に無

機接着剤 78, 78で接着して補強することが好ましい。

また、図1(a)(b)に示すpn接合型半導体10は、n型半導体12とp型半導体14とは、pn混合層16を介して接合されているが、n型半導体12とp型半導体14との接合面積を広くとれる場合は、n型半導体12とp型半導体14とを直接接合してもよい。更に、この場合は、n型半導体12とp型半導体14との外周を覆うpn混合層16も省略してもよい。

【0017】

【実施例】

本発明を実施例によって更に詳細に説明する。

実施例1

10

(1) pn接合型半導体10の製造

Ptワイヤ72の一端部を溶接したPtメッシュを、酢酸コバルト0.5mol/リットルの水溶液中に浸漬した後、工業用ドライヤーで加熱し、酢酸コバルトを酸化コバルト(CoO)に分解する。この作業を数十回繰り返すことによって、p型半導体前駆体を形成した。

また、Ptワイヤ72の一端部を溶接したPtメッシュに、酸化亜鉛(ZnO)の粉末にテレピネオールを添加して得たペーストを塗布し、100℃で乾燥して、n型半導体前駆体を形成した。

更に、等モルの酢酸コバルトと酸化亜鉛とを混合した後、酸化ニッケル(5wt%)を混合して得た混合粉末に、テレピネオールを添加してpn混合層用ペーストを得た。

次いで、得られたp型半導体前駆体とn型半導体前駆体とを、pn混合層用ペーストを介して接合して接合体とすると共に、この接合体の外周にも、pn混合層用ペーストを塗布した。

20

その後、p型半導体前駆体とn型半導体前駆体の各々から延出されている各Ptワイヤの途中をアルミナ板に無機接着剤で接着して補強した後、p型半導体前駆体、n型半導体前駆体及びpn混合層用ペーストから成る接合体を、900℃で1時間焼成し、図4に示すpn接合型半導体10を得た。

このpn接合型半導体10は、図1(a)(b)に示す様に、n型半導体12とp型半導体14とが、pn混合層16を介して接合されていると共に、n型半導体12とp型半導体14との外周もpn混合層16によって覆われているものであった。

【0018】

30

(2) 抵抗値の測定

得られたpn接合型半導体10の抵抗値についてテストによって測定した。この測定によれば、n型半導体12からp型半導体14の方向(順バイアス方向)に電流を流したときの抵抗値は約0.5MΩであった。これに対し、p型半導体14からn型半導体12の方向(逆バイアス方向)に電流を流したときの抵抗値は約1.2MΩであった。

この様に、得られたpn接合型半導体10は、その抵抗値が電氣的異方性を示すことから、その内部にpn接合が形成されていることを意味する

【0019】

(3) 発電実験

得られたpn接合型半導体10を、図2に示す様に、セラミック多孔体62a, 62bの間に挟み込み、セラミック多孔体62a, 62bと共に、アルミナ製のセラミック管60内に挿入して燃料電池を形成した。

40

燃料電池に混合燃料ガスを供給する前に、pn接合型半導体10の電極12a, 14aの各々に一端部が溶接されたPtワイヤ72, 72の他端部にマルチメータを接続し、電極12a, 14a間の電圧差を測定した。

電極12a, 14a間の電圧差は、+28mVであった。この電位差は、pn接合型半導体10内の拡散電位に因るものと考えられる。

次いで、セラミック管60の一端側から酸素と水素とを1:2の割合で混合した混合燃料ガスを供給し、電極12a, 14a間の電圧差(発電電位)をマルチメータによって測定した。その結果、混合燃料ガスを供給開始した後に、電極12a, 14a間の発電電位は

50

160 mVを示した。更に、電極12a, 14a間の短絡電流を測定したところ、1.6 μ Aであった。

この様に、得られたpn接合型半導体10は、水素と酸素との混合燃料ガスを供給することによって、発電することが確かめられた。

【0020】

実施例2

実施例1で用いたpn接合型半導体10をホットプレート上に載置し、エタノールをpn接合型半導体10に滴下した。その発電電位及び短絡電流を、マルチメータによって測定した。

更に、ホットプレートの温度も変更し、pn接合型半導体10の発電電位及び短絡電流を測定して、下記表1に併せて示す。 10

【表1】

温度 (°C)	発電電位 (mV)	短絡電流 (μ A)
室温	61	0.2
50	156	2.9
60	118	—
70	80	—

表1から明かな様に、pn接合型半導体10は、室温下でも発電機能を発揮する。この現象は、エタノールが室温下でも所定の蒸気圧を呈することから、エタノール蒸気が空気中の酸素と反応することに起因しているものと考えられる。このことは、エタノールが室温下よりも蒸発し易い温度である50°Cでは、最大の発電電位を示すことから判る。但し、ホットプレートの温度を50°Cを越えて高温にすると、pn接合型半導体10の発電電位は低下する。pn接合型半導体10の温度依存性に因るものと考えられる。 20

【0021】

実施例3

実施例2において、ホットプレートの温度を50°Cに保持すると共に、エタノールに代えてメタノールを使用した他は、実施例2と同様にして発電電位を測定した。

その結果、pn接合型半導体10の発電電位は、41 mVであった。メタノールでも、pn接合型半導体10によって発電可能である。 30

【0022】

実施例4

実施例1において、pn混合層用ペーストとして、等モルの酢酸コバルトと酸化亜鉛とを混合した混合粉末に、酸化ニッケル(5 wt%)を混合することなくテレピネオールを添加して得たpn混合層用ペーストを用いた他は、実施例1と同様にしてpn接合型半導体10を得た。

次いで、得られたpn接合型半導体10を用いて実施例1と同様にして発電実験を行ったところ、発電電位は110 mVであり、短絡電流は3.2 μ Aであった。

【0023】

【発明の効果】

本発明に係る燃料電池は、燃料電池用セルとしてpn接合型半導体を用いたシングルチャンバー型の燃料電池であるため、その構造を簡単化できると共に、室温或いは50°C程度の低温下で発電できる。このため、家庭用や車用等の低温燃料電池に好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る燃料電池に用いるpn接合型半導体を説明する正面図及び横断面図である。

【図2】図1に示すpn接合型半導体を収容した燃料電池を説明する部分断面図である。

【図3】図1に示すpn接合型半導体における発電機構を説明する説明図である。 50

【図 4】 pn接合型半導体の他の例を説明する正面図である。

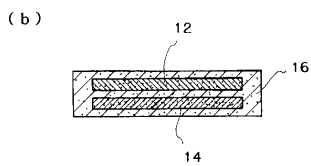
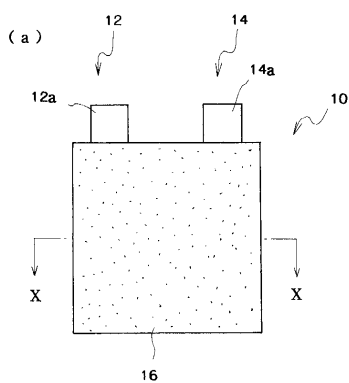
【図 5】 従来の燃料電池を説明する説明図である。

【符号の説明】

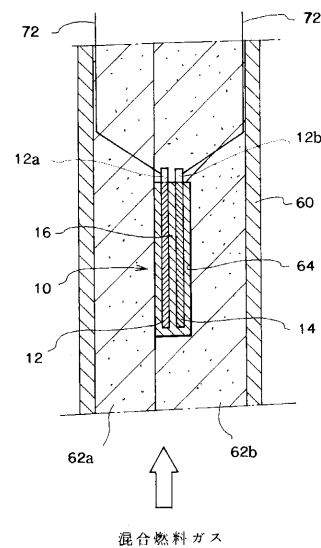
- 10 pn接合型半導体
- 12 n型半導体
- 12a, 14a 電極
- 14 p型半導体
- 16 pn混合層
- 60 セラミック管
- 62a, 62b セラミック多孔体
- 64 凹部
- 72 ワイヤ
- 76 アルミナ板
- 78 無機接着剤

10

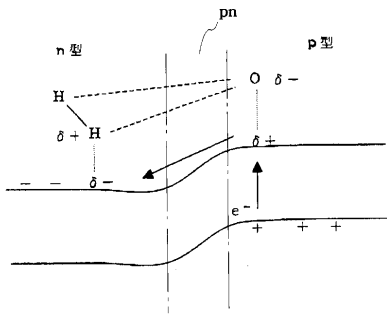
【図 1】



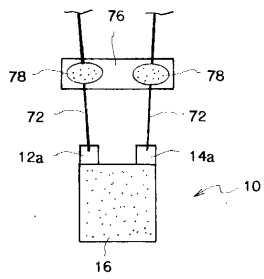
【図 2】



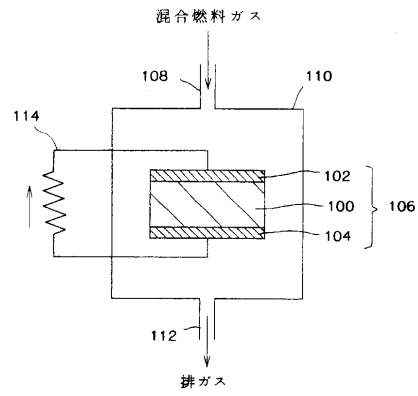
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 渡邊 美佐

長野県長野市大字栗田字舎利田 7 1 1 番地 新光電気工業株式会社内

(72)発明者 深澤 亮

長野県長野市大字栗田字舎利田 7 1 1 番地 新光電気工業株式会社内

Fターム(参考) 5H026 AA02