

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5284596号
(P5284596)

(45) 発行日 平成25年9月11日(2013.9.11)

(24) 登録日 平成25年6月7日(2013.6.7)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 8/06 (2006.01)	HO 1 M 8/06 R
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 8/06 Z
HO 1 M 8/12 (2006.01)	HO 1 M 4/86 T
HO 1 M 4/88 (2006.01)	HO 1 M 4/86 U
	HO 1 M 8/12

請求項の数 19 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-72380 (P2007-72380)	(73) 特許権者	304021417 国立大学法人東京工業大学 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号
(22) 出願日	平成19年3月20日(2007.3.20)	(73) 特許権者	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(65) 公開番号	特開2008-198585 (P2008-198585A)	(74) 代理人	100125748 弁理士 高橋 徳明
(43) 公開日	平成20年8月28日(2008.8.28)	(72) 発明者	伊原 学 東京都目黒区大岡山二丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内
審査請求日	平成21年10月9日(2009.10.9)	(72) 発明者	長谷川 真一 東京都目黒区大岡山二丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内
(31) 優先権主張番号	特願2006-81679 (P2006-81679)		
(32) 優先日	平成18年3月23日(2006.3.23)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2006-220265 (P2006-220265)		
(32) 優先日	平成18年8月11日(2006.8.11)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2006-327130 (P2006-327130)		
(32) 優先日	平成18年12月4日(2006.12.4)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体酸化物型電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

固体炭素が担持され、複合金属酸化物又はサーメットを含むアノード材料を有するアノード、カソード材料を有するカソード、及び、アノードとカソードとの間に配置されたイオン伝導性の固体酸化物を含む電解質、を少なくとも有する固体酸化物型電池における発電方法であって、

固体炭素をアノード材料に担持する「賦活工程」と、該固体炭素を二酸化炭素と反応させて気体の一酸化炭素に変換し、当該気体の一酸化炭素を酸化する、下記反応式(1)及び(2)を利用した「発電工程」を有し、

かつ、賦活工程に用いた時間をT(分)、賦活工程から発電工程1サイクル間のアノードの単位面積あたりの電荷移動量をQ(mAh/cm²)としたとき、Q/Tの値が1(mAh/(cm²・分))以上であり、

かつ、発電工程時に、アノードにキャリアガスを実質的に導入しない

ことを特徴とする固体酸化物型電池の発電方法。



【請求項2】

発電工程時に消費される一酸化炭素の50モル%以上が、固体炭素と二酸化炭素との反応により生じた一酸化炭素である請求項1記載の発電方法。

【請求項3】

電荷移動量の50%以上が、固体炭素と二酸化炭素との反応により得られた一酸化炭素の酸化に起因する、請求項1または2に記載の発電方法。

【請求項4】

発電工程時に生成した反応生成ガスによる圧力上昇分以上はアノード外部に反応生成ガスを放出させないことを特徴とする、請求項1から3のいずれかに記載の発電方法。

【請求項5】

発電工程時に、系外からアノードへの酸素の流入を抑制することを特徴とする、請求項1から4のいずれかに記載の発電方法。

【請求項6】

賦活工程が炭素と水素を構成元素として少なくとも含む有機化合物をアノードに導入し、200～1200の温度条件下で、該有機化合物の熱分解反応を進行させることにより行なわれる請求項1から5のいずれかに記載の発電方法。

10

【請求項7】

炭素と水素を構成元素として少なくとも含む有機化合物が、プロパン又はブタンを主成分とするものである請求項6に記載の発電方法。

【請求項8】

アノードの総面積を S (cm^2)、25 1気圧でのアルゴンガスの流量を F ($\text{cm}^3/\text{秒}$)としたとき、 F/S の値が6.1 ($\text{cm}/\text{秒}$)となるように、25 1気圧のアルゴンガスを、賦活工程後、発電工程前にアノードに導入して測定した開回路電圧が0.6V以上である請求項1から7のいずれかに記載の発電方法。

20

【請求項9】

アノードの総面積を S (cm^2)、25 1気圧でのアルゴンガスの流量を F ($\text{cm}^3/\text{秒}$)としたとき、 F/S の値が0.30 ($\text{cm}/\text{秒}$)となるように、25 1気圧のアルゴンガスを、賦活工程後、発電工程前にアノードに導入して測定した開回路電圧が0.7V以上である請求項1から7のいずれかに記載の発電方法。

【請求項10】

アノードの総面積を S (cm^2)、25 1気圧でのドライ水素ガスの流量を F ($\text{cm}^3/\text{秒}$)としたとき、 F/S の値が6.1 ($\text{cm}/\text{秒}$)となるように、25 1気圧のドライ水素ガスを、賦活工程後、発電工程前にアノードに導入して測定した開回路電圧が0.9V以上である請求項1から7のいずれかに記載の発電方法。

30

【請求項11】

賦活工程に用いた時間を T (分)、出力密度を P (mW/cm^2)としたときの P/T の値が5 ($\text{mW}/(\text{cm}^2 \cdot \text{分})$)以上である請求項1から10のいずれかに記載の発電方法。

【請求項12】

発電工程時の温度が750 以下である請求項1から11のいずれかに記載の発電方法。

【請求項13】

発電工程時の温度が750 以下で、出力密度が50 (mW/cm^2)以上である請求項1から11のいずれかに記載の発電方法。

40

【請求項14】

電流密度9.3 mA/cm^2 で発電したときの燃料利用効率が60%以上である請求項1から13のいずれかに記載の発電方法。

【請求項15】

電流密度80 mA/cm^2 で発電したときの燃料利用効率が20%以上である請求項1から14のいずれかに記載の発電方法。

【請求項16】

アノード材料が、複合金属酸化物、又は、複合金属酸化物と金属からなるサーメットである請求項1から15のいずれかに記載の発電方法。

【請求項17】

50

サーメットが、Ni / Y S Z、Ni / G D C、Ni / S c S Z又はNi / S D Cである請求項 1 6 に記載の発電方法。

【請求項 1 8】

電解質が G D C である請求項 1 から 1 7 のいずれかに記載の発電方法。

【請求項 1 9】

請求項 1 から 1 8 のいずれかに記載の発電方法で発電することを特徴とする、固体酸化物型電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、賦活時に固体炭素をアノード材料に担持させ、発電時にその固体炭素を用いて発電する固体酸化物型電池に関する。

【背景技術】

【0002】

イオン伝導性の固体酸化物（酸化物イオン伝導体）からなる電解質層（固体電解質層）をカソード（空気極）とアノード（燃料極）との間に配置した積層構造を有する固体酸化物型電池（S O F C）は、第三世代の燃料電池として期待され、その開発が進んでいる。

【0003】

固体酸化物型電池は、アノードに還元剤、例えば、水素（ H_2 ）、一酸化炭素（CO）、メタン（ CH_4 ）等の炭化水素を含むガス（燃料ガス）を供給し、カソードに酸化剤、例えば、酸素（ O_2 ）等を含むガス（例えば空気）を供給することにより発電するデバイスである（例えば、下記特許文献1参照）。

【0004】

固体酸化物型電池（S O F C）を用いた発電システムのコンパクト化を容易かつ確実に図ることのできる構成を有する固体酸化物型電池及び固体酸化物型電池の運転方法が提案された（特許文献2参照）。すなわち、アノード内部で、炭素及び水素を構成元素として少なくとも含む有機化合物の熱分解反応を進行させることにより得られる固体炭素を、固体の燃料（還元剤）として発電に利用する固体酸化物型電池である。

【0005】

固体炭素は液体状の電極活物質（還元剤）やガス状の電極活物質（還元剤）に比較してエネルギー密度が非常に高く、液体状やガス状の電極活物質をアノードに供給するための装置構成が不要となり、アノードの側の装置構成を簡素化することができるという特徴がある。

【0006】

しかしながら、上記の固体酸化物型電池は、固体炭素の生成（賦活）に要する時間が長く、また1回の賦活による電荷移動量が小さく、賦活後の発電は出力密度が小さく、発電時間も短かった。更には、発電時に燃料極の生成物を外部に放出するためのキャリアガスの導入が必要であったため、コンパクト化において制限があった。

【0007】

【特許文献1】特開平9 - 129256号公報

【特許文献2】特開2005 - 071717号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は上記背景技術に鑑みてなされたものであり、その課題は、短時間の賦活で、高出力密度で長時間の発電が可能であり、また、発電時にキャリアガスの導入を不要にすることができ、そのため発電システムのコンパクト化を一層容易に実現することのできる固体酸化物型電池を提供することにある。特に、セルや周辺部材の劣化を小さくしたり、熱自立を容易にするために運転温度の低温化、例えば750以下にすることが望まれる。

【課題を解決するための手段】

10

20

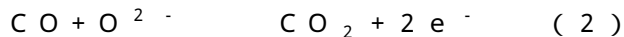
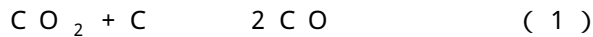
30

40

50

【 0 0 0 9 】

本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、アノード内部で、下記反応式(1)が進行することと、それにより生じた一酸化炭素が下記反応式(2)により発電に寄与することで、発電時に、「賦活時にアノードに担持された固体炭素」の利用効率や出力密度が向上することを見出し本発明に到達した。



【 0 0 1 0 】

すなわち、本発明は、以下の構成を有する。

(1) 固体炭素が担持され、複合金属酸化物又はサーメットを含むアノード材料を有するアノード、カソード材料を有するカソード、及び、アノードとカソードとの間に配置されたイオン伝導性の固体酸化物を含む電解質、を少なくとも有する固体酸化物型電池における発電方法であって、アノード材料に担持された固体炭素を二酸化炭素と反応させて気体の一酸化炭素に変換し、当該気体の一酸化炭素を酸化することにより発電することを特徴とする固体酸化物型電池の発電方法。

10

(2) 発電時に消費される一酸化炭素の50モル%以上が、固体炭素と二酸化炭素との反応により生じた一酸化炭素である上記(1)記載の発電方法。

(3) 電荷移動量の50%以上が、固体炭素と二酸化炭素との反応により得られた一酸化炭素の酸化に起因する、上記(1)または(2)に記載の発電方法。

(4) アノードの総面積を S (cm^2)、25 \pm 1気圧でのアルゴンガスの流量を F ($\text{cm}^3/\text{秒}$)としたとき、 F/S の値が3.0($\text{cm}/\text{秒}$)となるように、25 \pm 1気圧のアルゴンガスをアノードに導入しながら発電した場合の電荷移動量を Q_1 、アルゴンガスをアノードに導入しないで発電した場合の電荷移動量を Q_2 としたとき、 $[(Q_2 - Q_1)/Q_2] \times 100$ が50以上である上記(1)から(3)のいずれかに記載の発電方法。

20

(5) 発電時に、反応生成ガスによる圧力上昇分以上はアノード外部に反応生成ガスを放出させないことを特徴とする、上記(1)から(4)のいずれかに記載の発電方法。

(6) 発電時に、アノードにキャリアガスを実質的に導入しないことを特徴とする、上記(1)から(5)のいずれかに記載の発電方法。

(7) 発電時に、系外からアノードへの酸素の流入を抑制することを特徴とする、上記(1)から(6)のいずれかに記載の発電方法。

30

(8) 炭素と水素を構成元素として少なくとも含む有機化合物をアノードに導入し、200~1200の温度条件下で、該有機化合物の熱分解反応を進行させることにより、固体炭素が担持された、上記(1)から(7)のいずれかに記載の発電方法。

(9) 炭素と水素を構成元素として少なくとも含む有機化合物が、プロパン又はブタンを主成分とするものである上記(8)に記載の発電方法。

(10) アノードの総面積を S (cm^2)、25 \pm 1気圧でのアルゴンガスの流量を F ($\text{cm}^3/\text{秒}$)としたとき、 F/S の値が6.1($\text{cm}/\text{秒}$)となるように、25 \pm 1気圧のアルゴンガスを、賦活後発電前にアノードに導入して測定した開回路電圧が0.6V以上である上記(1)から(9)のいずれかに記載の発電方法。

(11) アノードの総面積を S (cm^2)、25 \pm 1気圧でのアルゴンガスの流量を F ($\text{cm}^3/\text{秒}$)としたとき、 F/S の値が0.30($\text{cm}/\text{秒}$)となるように、25 \pm 1気圧のアルゴンガスを、賦活後発電前にアノードに導入して測定した開回路電圧が0.7V以上である上記(1)から(9)のいずれかに記載の発電方法。

40

(12) アノードの総面積を S (cm^2)、25 \pm 1気圧でのドライ水素ガスの流量を F ($\text{cm}^3/\text{秒}$)としたとき、 F/S の値が6.1($\text{cm}/\text{秒}$)となるように、25 \pm 1気圧のドライ水素ガスを、賦活後発電前にアノードに導入して測定した開回路電圧が0.9V以上である上記(1)から(9)のいずれかに記載の発電方法。

(13) 賦活時の時間を T (分)、アノードの単位面積あたりの電荷移動量を Q (mAh/cm^2)としたときの Q/T の値が1($\text{mAh}/(\text{cm}^2 \cdot \text{分})$)以上である上記(1)から(12)のいずれかに記載の発電方法。

50

(14) 賦活時の時間を T (分)、出力密度を P (mW/cm^2) としたときの P/T の値が 5 ($\text{mW}/(\text{cm}^2 \cdot \text{分})$) 以上である上記(1)から(13)のいずれかに記載の発電方法。

(15) 発電時の温度が 750 以下である上記(1)から(14)のいずれかに記載の発電方法。

(16) 発電時の温度が 750 以下で、出力密度が 50 (mW/cm^2) 以上である上記(1)から(14)のいずれかに記載の発電方法。

(17) 電流密度 $9.3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ で発電したときの燃料利用効率が 60% 以上である上記(1)から(16)のいずれかに記載の発電方法。

(18) 電流密度 $80 \text{ mA}/\text{cm}^2$ で発電したときの燃料利用効率が 20% 以上である上記(1)から(17)のいずれかに記載の発電方法。

10

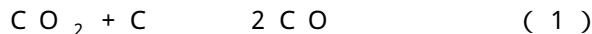
(19) アノード材料が、複合金属酸化物、又は、複合金属酸化物と金属からなるサーメットである上記(1)から(18)のいずれかに記載の発電方法。

(20) サーメットが、 Ni/YSZ 、 Ni/GDC 、 Ni/ScSZ 又は Ni/SDC である上記(19)に記載の発電方法。

(21) 電解質が GDC である上記(1)から(20)のいずれかに記載の発電方法。

(22) アノード材料を有するアノード、カソード材料を有するカソード、及び、アノードとカソードとの間に配置されたイオン伝導性の固体酸化物を含む電解質、を少なくとも有する固体酸化物型電池であって、該アノード材料が複合金属酸化物又はサーメットを含み、該アノード材料には固体炭素が担持されており、発電時にアノードにおいて、下記反応式(1)及び(2)を利用して発電することを特徴とする固体酸化物型電池。

20



(23) 反応式(2)で消費される一酸化炭素(CO)の 50% 以上が、反応式(1)で生成される上記(22)に記載の固体酸化物型電池。

(24) 電荷移動量の 50% 以上が、固体炭素と二酸化炭素との反応により得られた一酸化炭素の酸化に起因する、上記(22)または(23)記載の固体酸化物型電池。

(25) アノードの総面積を S (cm^2)、 25 1気圧でのアルゴンガスの流量を F ($\text{cm}^3/\text{秒}$) としたとき、 F/S の値が 3.0 ($\text{cm}/\text{秒}$) となるように、 25 1気圧のアルゴンガスをアノードに導入しながら発電した場合の電荷移動量を Q_1 、アルゴンガスをアノードに導入しないで発電した場合の電荷移動量を Q_2 としたとき、 $[(Q_2 - Q_1)/Q_2] \times 100$ が 50 以上である、上記(22)から(24)のいずれかに記載の固体酸化物型電池。

30

(26) 発電時に、反応生成ガスによる圧力上昇分以上はアノード外部に反応生成ガスを放出させないことを特徴とする、上記(22)から(25)のいずれかに記載の固体酸化物型電池。

(27) 発電時に、アノードにキャリアガスを実質的に導入しないことを特徴とする、上記(22)から(26)のいずれかに記載の固体酸化物型電池。

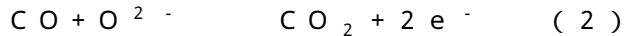
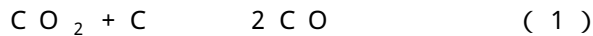
(28) 発電時に、系外からアノードへの酸素の流入を抑制することを特徴とする、上記(22)から(27)のいずれかに記載の固体酸化物型電池。

40

(29) アノードの総面積を S (cm^2)、 25 1気圧でのアルゴンガスの流量を F ($\text{cm}^3/\text{秒}$) としたとき、 F/S の値が 6.1 ($\text{cm}/\text{秒}$) となるように、 25 1気圧のアルゴンガスを、賦活後発電前にアノードに導入して測定した開回路電圧が 0.6 V 以上である上記(22)から(28)のいずれかに記載の固体酸化物型電池。

(30) アノード材料を有するアノード、カソード材料を有するカソード、及び、アノードとカソードとの間に配置されたイオン伝導性の固体酸化物を含む電解質、を少なくとも有する電気化学リアクターであって、該アノード材料が複合金属酸化物又はサーメットを含み、該アノード材料には固体炭素が担持されており、該固体炭素を酸化させる際に、下記反応式(1)及び(2)を利用して酸化させることを特徴とする電気化学リアクター

50



(31) 反応式(2)で消費される一酸化炭素(CO)の50モル%以上が反応式(1)で生成される上記(30)に記載の電気化学リアクター。

(32) 電荷移動量の50%以上が、固体炭素と二酸化炭素との反応により得られた一酸化炭素の酸化に起因する、上記(30)または(31)に記載の電気化学リアクター。

(33) アノードの総面積を S (cm^2)、25 mmHg でのアルゴンガスの流量を F ($\text{cm}^3/\text{秒}$)としたとき、 F/S の値が3.0($\text{cm}/\text{秒}$)となるように、25 mmHg のアルゴンガスをアノードに導入しながら固体炭素を酸化した場合の電荷移動量を Q_1 、アルゴンガスをアノードに導入しないで固体炭素を酸化した場合の電荷移動量を Q_2 としたとき、 $[(Q_2 - Q_1)/Q_2] \times 100$ が50以上である上記(30)から(32)のいずれかに記載の電気化学リアクター。

10

(34) 通電時に、反応生成ガスによる圧力上昇分以上はアノード外部に反応生成ガスを放出させないことを特徴とする、上記(30)から(33)のいずれかに記載の電気化学リアクター。

(35) 通電時に、系内にキャリアガスを実質的に導入しないことを特徴とする、上記(30)から(34)のいずれかに記載の電気化学リアクター。

(36) 通電時に、系外からアノードへの酸素の流入を抑制することを特徴とする、上記(30)から(35)のいずれかに記載の電気化学リアクター。

【発明の効果】

20

【0011】

本発明によれば、賦活時に固体炭素を該アノード材料に短時間で担持させても、高い出力密度で長時間の発電が可能であり、燃料利用効率が高く、発電システムのコンパクト化が容易にできる固体酸化物型電池を提供することが可能となる。

【0012】

すなわち、本発明の固体酸化物型電池では、アノードの燃料(還元剤)として固体炭素を使用する。固体炭素は液体状の燃料(還元剤)やガス状の燃料(還元剤)に比較してエネルギー密度が非常に高く、液体状やガス状の電極活物質をアノードに供給するための装置構成が不要となり、アノードの側の装置構成を簡素化することができる。従って、本発明によれば、発電システムのコンパクト化を容易に確実に達成できる構成を有する固体酸化物型電池を提供することができる。

30

【0013】

また、発電をして固体炭素を消費した後において、例えば、発電システムから固体酸化物型電池又はアノードを取り外し、200~1200 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で熱分解反応を行い、アノード材料に固体炭素を再び生成担持させることにより、固体酸化物型電池を繰り返し使用することも容易にできる。

【0014】

また、本発明の固体酸化物型電池は、発電システムに固定し、取り外さないで使用する構成としてもよい。このとき、担持された固体炭素を消費した後、アノード材料に固体炭素を再び担持させて使用するが、この場合、アノードに有機化合物を供給するための装置構成が必要となる。しかし、従来の還元剤を含むガスを供給するための装置構成と比較してシンプルな装置構成とすることが可能となるため、この場合にも発電システムのコンパクト化を容易かつ確実に達成することができる。また、この場合には、固体酸化物型電池が発電システムに固定されているため、固体炭素をより迅速かつより容易にアノード材料に固体炭素を再び担持させて繰り返し発電することができる。

40

【0015】

例えば、リチウムイオン二次電池等の二次電池は充電に比較的時間がかかるという問題があった。これに対し、固体炭素は、熱分解反応により速やかに形成させることができるため、本発明の固体酸化物型電池は、アノードの燃料(固体炭素)のチャージを極めて迅速に行うことができる。従って、本発明の固体酸化物型電池は、発電システムにおいて、

50

リチウムイオン二次電池等の二次電池のかわりに使用することもできる。

【0016】

なお、本発明の固体酸化物型電池は、上記のように有機化合物の熱分解反応を行う場合に、固体炭素と共に水素を反応生成物として得ることができる。そのため、本発明の固体酸化物型電池は、水素発生装置としても利用することができる。

【0017】

更に、本願発明の固体炭素を酸化させる作用を応用して、例えば、ディーゼル排ガス中の固体炭素系化合物（PM：Particulate Matter）の除去にも利用可能である。すなわち、本願発明は、二次電池、燃料電池、水素発生装置としての応用のほか、上記のような排ガス除去等への応用も可能であり、電気化学リアクター（電気化学的な反応場を提供する装置）としての利用が可能である。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。図1は、本発明の固体酸化物型電池の好適な一実施形態の基本構成を示す模式断面図である。

【0019】

図1に示す固体酸化物型電池1は、主として、アノード2と、カソード3と、アノード2とカソード3との間に配置される電解質4とから構成されている。

【0020】

図1に示すアノード2は、アノード材料2a及びアノードの集電体2bを有している。また、図1に示すカソード3は、カソード材料3a及びカソードの集電体3bを有している。

20

【0021】

アノード2のアノード材料2aは、複合金属酸化物又はサーメットである。ここで「サーメット」とは、金属と金属酸化物粉末が混合され焼結されたものをいう。複合金属酸化物又はサーメットは多孔質であることが好ましい。複合金属酸化物又はサーメットとしては、公知の固体酸化物型燃料電池にアノード活物質として一般に用いられているものが好適に使用できる。アノード材料2aの表面には、固体炭素が担持されている必要がある。ここで、「固体炭素」には、炭素の他に、水素、酸素、イオウ等が含まれていてもよい。

【0022】

複合金属酸化物としては、固体酸化物型燃料電池にアノード活物質として一般に用いられているものであれば特に限定はないが、発電の際に、十分な出力特性、耐久性等を確認に得る点からは、イットリアが配合された安定化ジルコニア（ $Y_2O_3 - ZrO_2$ ）（以下、「YSZ」と略記する）；Gd、La、Y、Sm、Nd、Ca、Mg、Sr、Ba、Dy及びYbからなる群より選ばれる少なくとも1種がドーブされた CeO_2 〔このうち特に、Gdがドーブされた CeO_2 （以下、「GDC」と略記する）、Smがドーブされた CeO_2 〕； $Sc_2O_3 - ZrO_2$ （以下、「ScSZ」と略記する）； $Sm_2O_3 - CeO_2$ （以下、「SDC」と略記する）等が特に好ましい。

30

【0023】

ここで、上記YSZの場合、 Y_2O_3 の割合（ Y_2O_3 の含有量）は、 $Y_2O_3 - ZrO_2$ に対して8～10モル％であることが好ましい。また、上記GDCの場合、Gdの割合（Gdの含有量）は、ドーブされた CeO_2 に対して3～40モル％が好ましく、8～40モル％がより好ましく、10～40モル％が更に好ましく、15～40モル％であることが特に好ましい。更に、上記Smがドーブされた CeO_2 の場合、Smの割合（Smの含有量）は、ドーブされた CeO_2 に対して15～40モル％であることが好ましい。また、特に好ましいセリア系固溶体としては、 $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ （式中、は酸素欠損量を示す）、 $Ce_{0.67}Gd_{0.33}O_2$ （式中、は酸素欠損量を示す）等が挙げられる。

40

【0024】

また、発電の際に、十分な出力特性を得る観点からは、複合金属酸化物の導電率は、1

50

000 において、 $0.01 \sim 10 \text{ S/cm}$ であることが好ましい。

【0025】

賦活時において、炭素と水素を構成元素として少なくとも含む有機化合物の熱分解反応を十分に進行させて、容易に十分量の固体酸素をアノード材料に析出担持させ、本発明の効果をより確実に得るとともに、優れた出力特性をより確実に得る観点から、アノード材料2aは、サーメットであることがより好ましい。

【0026】

サーメットとしては、固体酸化物型燃料電池にアノード活物質として一般に用いられているものであれば特に限定はないが、Ni、Pt、Au、Cu、Fe、W及びTaからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属と複合金属酸化物（特に上記複合金属酸化物）とのサーメットが好ましい。発電の際に、十分な出力特性を確実に得る点等からは、ニッケルと複合金属酸化物のサーメット等が好ましいものとして挙げられ、特に、ニッケルと上記した複合金属酸化物とのサーメット等が好ましいものとして挙げられる。

10

【0027】

最も好ましくは、出力特性の点で、ニッケルとYSZとのサーメット（以下、「Ni/YSZ」と略記する）、ニッケルとGDCとのサーメット（以下、「Ni/GDC」と略記する）、ニッケルとScSZとのサーメット（以下、「Ni/ScSZ」と略記する）又はニッケルとSDCとのサーメット（以下、「Ni/SDC」と略記する）である。

【0028】

また、サーメットにおける金属の体積分率 V_1 と、複合金属酸化物の体積分率 V_2 とが下記式で表される条件を満たしていることが、電子伝導性確保の点で、好ましい。

20

$$0.2 \leq [V_1 / (V_1 + V_2)] \leq 0.8$$

【0029】

ここで、 $[V_1 / (V_1 + V_2)]$ が0.2未満となると、アノード材料2a中の電子伝導性が十分に確保できなくなり、固体酸化物型電池1の出力特性が不十分となる場合がある。また、 $[V_1 / (V_1 + V_2)]$ が0.8を超えると、アノード材料2a中のイオン伝導性が十分に確保できなくなり、固体酸化物型電池1の出力特性が不十分となる場合がある。アノード材料2a中の電子伝導性とイオン伝導性を共に十分に確保する観点から、 $[V_1 / (V_1 + V_2)]$ は0.2~0.8であることが好ましく、0.3~0.7であることが特に好ましく、0.4~0.6が更に好ましい。

30

【0030】

具体的には、Ni/YSZ、Ni/GDC、Ni/ScSZ又はNi/SDCにおいて、体積分率の比としてNi/(かかる複合金属酸化物+Ni)の値が、上記値の範囲に入っているものが好ましい。

【0031】

アノード膜厚は特に限定はないが、通常 $10 \mu\text{m} \sim 5 \text{ mm}$ であり、好ましくは $20 \mu\text{m} \sim 1 \text{ mm}$ 、より好ましくは $30 \mu\text{m} \sim 700 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $40 \mu\text{m} \sim 400 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $50 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ である。アノード膜厚を厚くすることで、出力密度 $P (\text{mW/cm}^2)$ や後述する P/T の値、及び、アノードの単位面積あたりの電荷移動量 $Q (\text{mAh/cm}^2)$ や後述する Q/T の値を向上させることができる。ここで、 T は賦活時の時間である。膜厚は、後述する実施例においては触針タイプの表面粗さ計で測定しているが、SEMによる断面観察で測定してもよい。

40

【0032】

なお、ここで言及したアノード（燃料極）の厚さは、後述の実施例で得られた空孔度での最適条件である。空孔度はアノード（燃料極）への燃料ガスの供給しやすさや、発生した一酸化炭素（CO）ガスの実効反応サイトへの移動しやすさや、熱分解炭素が析出に供する空間量に影響するため、空孔度が変わると厚さの最適条件は変わる可能性がある。例えば、空孔度が後述の実施例のアノード（燃料極）のものよりも大きければ、厚さの最適値はより厚い方にシフトする可能性があるが、上記アノード膜厚の数値を参考にして、得られた燃料極の空孔度に合わせて適宜アノード膜厚は決定することが可能である。

50

【 0 0 3 3 】

本発明の固体酸化物型電池の使用に際しては、賦活時（「賦活工程」ということもある）と発電時（「発電工程」ということもある）が存在する。賦活時には、固体炭素を該アノード材料 2 a に担持させる。

【 0 0 3 4 】

そして、発電時には、この固体炭素を使用し、少なくとも後記する反応式（ 1 ）及び反応式（ 2 ）により電子を発生させる。また同時に、カソードでは、酸化性ガスに電子を供与し、イオン化した酸化物イオン（ O^{2-} ）を電解質に注入する。

【 0 0 3 5 】

このことにより、発電システムのコンパクト化を容易かつ確実にできる構成を有する固体酸化物型電池 1 が提供可能となる。また、発電によって、固体炭素を消費した後は、例えば、発電システムから固体酸化物型電池又はアノードを取り外すか若しくは取付けたままで、熱分解反応を行いアノード中のアノード材料に固体炭素を迅速に再生成させること、すなわち賦活により、固体酸化物型電池 1 を発電に繰り返し使用することも容易にできる。

【 0 0 3 6 】

上記のように本発明の固体酸化物型電池は、従来のもののように反応ガスをアノードに供給するためのポンペ、改質器等の大きな設置スペースを必要とする設備が不要となるため、容易にコンパクト化を達成できる。なお、発電時だけでなく賦活時にも改質器が不要にできるので、それがコンパクト化に寄与する。本発明の固体酸化物型電池の大きさは特に限定はないが、 $0.5 \text{ cm}^3 \sim 2000 \text{ cm}^3$ であることが好ましく、 $1 \text{ cm}^3 \sim 100 \text{ cm}^3$ であることが特に好ましい。固体酸化物型電池の大きさが大きすぎる場合は、本発明の上記コンパクトにできるという特徴が生かせない。

【 0 0 3 7 】

固体酸化物型電池の発電時の出力は特に限定はないが、 $0.01 \text{ kW} \sim 500 \text{ kW}$ が好ましく、 $0.05 \text{ kW} \sim 70 \text{ kW}$ であることが特に好ましく、 $30 \text{ kW} \sim 100 \text{ kW}$ であることが更に好ましい。本発明の固体酸化物型電池は、上記大きさの場合に上記出力を発生できる。

【 0 0 3 8 】

本発明においては、アノード材料 2 a の表面に、固体炭素が担持されている必要があるが、賦活時に、固体炭素をアノード材料 2 a に担持させる方法としては、炭素と水素を構成元素として少なくとも含む有機化合物を該アノード 2 に導入し、該有機化合物の熱分解反応を進行させる方法が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

熱分解反応における温度は特に限定はないが、 $200 \sim 1200$ の範囲が、該有機化合物の良好な熱分解反応速度を得る点で好ましい。賦活時において、該有機化合物の熱分解反応の温度が 200 未満であると、該有機化合物の熱分解反応（例えば、メタンの場合には、 $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ ）が十分に進行せず、十分量の固体炭素を得ることができない場合がある。また、 1200 を超える場合、アノード材料 2 a の熱劣化が激しくなる場合がある。上記と同様の観点から、熱分解反応の温度は $300 \sim 1000$ であることが特に好ましく、 $400 \sim 800$ であることが更に好ましい。また、後述の実施例に示すように、熱分解炭素析出温度を変えることで、アノードの単位面積あたりの電荷移動量 $Q (\text{mAh} / \text{cm}^2)$ や後述する Q / T の値を向上させることができる。ここで、 T は賦活時の時間である。

【 0 0 4 0 】

熱分解反応に使用される「炭素と水素を構成元素として少なくとも含む有機化合物」は、酸素及び/又は硫黄を構成元素として更に含んでいてもよい。また、該有機化合物は 1 気圧、 25 の条件下で、気体であってもよく液体であってもよい。更に、還元剤として十分に機能する固体炭素をより容易かつ十分に得る観点から、有機化合物の炭素数は、1 個 \sim 100 個であることが好ましく、1 個 \sim 10 個であることが特に好ましく、1 個 \sim 6

10

20

30

40

50

個であることが更に好ましい。

【0041】

上記のような有機化合物の好ましい例としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等が挙げられる。中でも、取り扱い性や入手の容易性等の観点から、メタン、プロパン、ブタン又はメタノールが特に好ましい。中でも、高い出力密度と電荷移動量が得られることと、液状の分解物を生じないという観点から、プロパン又はブタンが主成分のものがより好ましい。「主成分」とは、50体積%以上含むことを意味する。

【0042】

アノード2の集電体2bの構成材料は電子伝導性を有し、かつ固体酸化物型電池1の作動温度領域において化学的及び物理的に安定であるものであればその形状及び構成材料は特に限定されず、公知の固体酸化物型燃料電池に備えられているものと同様のものを使用することができる。600 ~ 1200 で化学的及び物理的に安定であるものが好ましい。

10

【0043】

集電体2bには、賦活時に熱分解反応を行う際に、固体炭素の原料となる「炭素及び水素を構成元素として少なくとも含む有機化合物」の供給路(図示せず)が形成されている。また、この集電体2bは、固体酸化物型電池1を複数積層して使用する場合には、各単位セル間に配置されるセパレータとしての機能をも果たすものである。

【0044】

また、アノード2には、ガスの供給口(図示せず)及び放出口(図示せず)、並びに、これらの供給口と放出口とに接続されたガスの内部流路(図示せず)が設けられている。本発明の固体酸化物型電池は、一般の公知の燃料電池とは燃料の種類、使用方法、発電原理等は全く異なるが、ガスの供給口及び放出口並びにこれらの供給口と放出口とに接続されたガスの内部流路等の機械的外部構造については、一般の公知の燃料電池の構造と同様のものを使用できる。

20

【0045】

本発明の固体酸化物型電池1では、発電時に、アノードに対し反応生成ガスを外部に放出させるためのキャリアガスを実質的に導入しないことが好ましい。後述するように、キャリアガスを実質的に導入しないと、アノードにおいて反応式(1)で示される反応がより効率的に起こるので好ましい。またこれにより、発電時には装置構成をより極めてコンパクトにできる。

30

【0046】

発電時には、カソード2には、酸化剤を含むガス(例えば、空気)が供給され、カソード材料3aは、酸化剤の還元反応が進行する反応場となるものである。カソード材料3aの組成や形状については特に限定されず、公知の固体酸化物型燃料電池に備えられているカソードに一般に使用されているものと同様のものを使用することができる。例えば、(LaSr)MnO₃系、(LaSr)CoO₃系の複合金属酸化物からなる材料等を好ましく使用することができる。特に好ましくは、例えば、La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃等が挙げられる。

40

【0047】

カソードの集電体3bの構成は先に述べたアノード2の集電体2bと同様であり、構成材料及び形状については特に限定されず、公知の固体酸化物型燃料電池に備えられているものと同様のものを使用することができる。なお、集電体3bには、空気等の酸化剤を含むガスをカソード室3aに供給するためのガス流路(図示せず)が形成されている。また、この集電体3bは、固体酸化物型電池を複数積層して使用する場合には、各単位セル間に配置されるセパレータとしての機能をも果たすものである。

【0048】

電解質4は、イオン伝導性の固体酸化物である。電解質4は、酸化物イオン(O²⁻)の移動媒体であると同時に、還元剤(先に述べた固体炭素)と酸化剤を含むガス(例えば

50

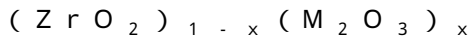
空気)を直接接触させないための隔壁としても機能し、ガス不透過性の緻密な構造を有している。この電解質4の構成材料は特に限定されず、公知の固体酸化物型燃料電池に用いられる材料を使用することができるが、酸化物イオンの伝導性が高く、カソード3側の酸化性雰囲気からアノード2側の還元性雰囲気までの条件下で、化学的に安定で熱衝撃に強い材料から構成することが好ましい。

【0049】

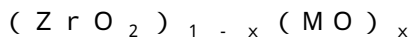
かかる要件を満たす材料としては、例えば、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)、スカンジウム安定化ジルコニア(ScSZ)等の安定化ジルコニア；ランタンガレート；セリア系固溶体等が好ましいものとして挙げられる。

【0050】

安定化ジルコニアは特に限定はないが、下記一般式



[式中、MはY、Sc、Sm、Al、Nd、Gd、Yb及びCeからなる群より選ばれた1種以上の元素を示す。ただしここで、MがCeの場合は M_2O_3 の代わりに CeO_2 である。]、又は、下記一般式



[式中、MはCa及びMgからなる群より選ばれた1種以上の元素を示す]

における、xが $0 < x < 0.3$ である固溶体が好ましい。特に好ましいものとしては、例えば、 $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ (式中、 $0 < x < 0.3$)等が挙げられ、より好ましくは、式中、 $0.08 < x < 0.1$ である。また、更に好ましいものとしては $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$ 等が挙げられる。

【0051】

電解質にイットリア安定化ジルコニア(YSZ)を用いることで、出力密度P(mW/cm²)や後述するP/Tの値、及び、アノードの単位面積あたりの電荷移動量Q(mAh/cm²)や後述するQ/Tの値を向上させることができる。ここで、Tは賦活時の時間である。

【0052】

なお、例えば「式中、Aは、Q、R及びTからなる群から選ばれた1種以上の元素を示す」という表現は、式中、AがQである固溶体とAがRである固溶体の混合でもよいことを示すだけでなく、AとしてQとRとを同時に結晶サイトに有する固溶体をも示すものとする。以下、同様である。

【0053】

ランタンガレートは特に限定はないが、一般式、 $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y-z}Mg_yA_zO_3$ (式中、AはCo、Fe、Ni又はCuのいずれか1種以上の元素を示し、 $x = 0.05 \sim 0.3$ 、 $y = 0 \sim 0.29$ 、 $z = 0.01 \sim 0.3$ 、 $y + z = 0.025 \sim 0.3$ の範囲である)で表される固溶体が好ましい。具体的には、 $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O_3$ (式中、は酸素欠損量を示す)等が挙げられる。

【0054】

セリア系固溶体は特に限定はないが、 $Ce_{1-x}M_xO_2$ (式中、MはGd、La、Y、Sc、Sm、Al、Pr、Nd、Ca、Mg、Sr、Ba、Dy、Yb、Tb、及び他の2価又は3価のランタノイドからなる群から選ばれた1種以上の元素を示す)における、xが $0 < x < 0.5$ である固溶体が好ましい。中でも、MがGdである $Ce_{1-x}Gd_xO_2$ (式中、 $0 < x < 0.5$)、又は、MがSmである $Ce_{1-x}Sm_xO_2$ (式中、 $0 < x < 0.5$)がより好ましく、何れの式においても、式中、 $0.03 < x < 0.4$ が特に好ましく、 $0.08 < x < 0.4$ が更に好ましく、 $0.1 < x < 0.4$ が最も好ましい。また、特に好ましいセリア系固溶体としては、 $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-}$ (式中、は酸素欠損量を示す)、 $Ce_{0.67}Gd_{0.33}O_{2-}$ (式中、は酸素欠損量を示す)、 $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-}$ (式中、は酸素欠損量を示す)等が挙げられる。特に、GDCを電解質4の材料として用いると、発電時の温度が750以下であっ

10

20

30

40

50

ても、出力密度を充分大きくできるので好ましい。

【 0 0 5 5 】

また、発電の際に、十分な出力特性を得る観点からは、かかる複合金属酸化物の導電率は、1000 において、0.01 ~ 10 S / cmであることが好ましい。

【 0 0 5 6 】

図1に示した固体酸化物型電池1の製造方法は特に限定されず、公知の固体酸化物燃料電池の製造に適用されている公知の薄膜製造技術を使用することができる。例えば、スキージ法、スクリーンプリンティング法、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法等のPVD法、熱CVD法、プラズマCVD法、レーザーCVD法等のCVD法、溶射法等が挙げられる。

10

【 0 0 5 7 】

例えば、電解質4を形成する方法としては、例えば、公知のセラミックプロセスであるシート成形焼結法を例示することができる。より具体的には、原料及び溶媒を混合することによって得たスラリーをシート状に延ばし、乾燥させた後に、必要に応じてカッターナイフ等を用いて成形し焼成する。スラリーには、必要に応じて、バインダー、可塑剤、分散剤等の公知の添加剤を配合させてもよい。成形、焼成等の条件は、原料の組成に応じて適宜設定することができる。また、先に述べたPVD法、CVD法、溶射法等の薄膜形成法により、例えば、アノード2又はカソード3上に電解質層を形成することもできる。

【 0 0 5 8 】

固体酸化物型電池1の運転方法は、固体炭素をアノード材料に担持させる賦活工程後、カソードに酸化剤を含むガスを供給し、固体炭素を還元剤として発電する発電工程とを少なくとも含む方法であれば特に限定されない。通常、賦活工程及び発電工程からなる作業を繰り返して使用する。

20

【 0 0 5 9 】

以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。例えば、本発明の固体酸化物型電池は、例えば、図1に示した固体酸化物型電池1を複数積層した形態を有していてもよい。

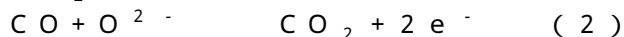
【 0 0 6 0 】

本発明の固体酸化物型電池1の構造は特に限定されるものではなく、例えば、平板状の電解質の層の一方の面にアノード、他方の面にカソードを形成した構造を有し、セパレータを介して順次積層したスタックからなる平板型の固体酸化物型電池の構成を有しているものであってもよく、円筒状の支持管の円筒面上にカソード、電解質の層及びアノードを順次形成し、積層させた構造を有する円筒型の固体酸化物型電池の構成を有しているものであってもよい。

30

【 0 0 6 1 】

本発明においては、発電時にアノードにおいて、少なくとも、反応式(1)及び(2)を利用して発電を行う。



【 0 0 6 2 】

反応式(1)を利用することで、アノードの空間中に広く分布する固体炭素を、気体のCOに変換して燃料として消費するので、発電時において固体炭素の存在位置の影響を極めて小さくすることが可能になる。つまり、固体酸化物型電池では、一般的に電解質表面に近いところでの電極反応ほど発電への寄与が大きいので、電解質表面から遠いところに分布する固体炭素は消費されにくい。そのため、反応式(1)で示される反応が起きない場合と比べて高い燃料利用率、つまりはより長時間の発電が可能になる。

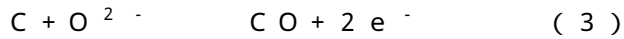
40

【 0 0 6 3 】

加えて、反応式(2)によるCOの酸化反応は、下記反応式(3)又は反応式(4)による固体炭素の酸化反応よりも反応速度が大きいため、高い出力密度が得られる。反応式(2)を支配的に起こすには、例えば、反応生成ガスによる圧力上昇分以上はアノード外

50

部に反応生成ガスを放出させないようにして、(1)式や(3)式で生成した一酸化炭素(CO)をアノードに滞留する時間を長くすることや、系外から流入する酸素によって起こる一酸化炭素(CO)の酸化による消費を抑える等が挙げられる。



【0064】

本発明においては、反応式(2)で消費される一酸化炭素(CO)の50モル%以上が反応式(1)で生成される固体酸化物型電池、すなわち、発電時に消費される一酸化炭素の50モル%以上が、固体炭素と二酸化炭素との反応により生じた一酸化炭素である、固体酸化物型電池が好ましい。特に好ましくは60モル%以上、更に好ましくは70モル%以上である。

10

【0065】

また、本発明においては、電荷移動量の50%以上が、固体炭素と二酸化炭素との反応により得られた一酸化炭素の酸化に起因する、固体酸化物型電池が好ましい。具体的には、後述の実施例に示すように、アノードの総面積をS(cm²)、25⁻¹気圧でのアルゴンガスの流量をF(cm³/秒)としたとき、F/Sの値が3.0(cm/秒)となるように、25⁻¹気圧のアルゴンガスをアノードに導入しながら発電した場合の電荷移動量をQ₁、アルゴンガスをアノードに導入しないで発電した場合の電荷移動量をQ₂としたとき、[(Q₂ - Q₁)/Q₂]×100が50以上である、固体酸化物型電池が好ましい。

20

【0066】

反応式(2)を支配的に起こす手段としては、(1)式や(3)式で生成したCOをアノードに滞留する時間を長くさせることや、系外から流入する酸素によって起こるCOの酸化による消費を抑えるために、酸素の流入を遮断すること等が挙げられる。従来は、アノードにキャリアガスを流していたので、反応式(2)は殆ど起こっていなかった。

【0067】

アノードにおいて反応式(1)で示される反応を起こすためには、電極反応(2)及び/又は(4)で生成したCO₂をアノード中に長く滞留させることが大事であり、そのために発電時のキャリアガスの導入を無くすことが好ましい。キャリアガスの導入を無くすためには、系外からの空気つまりは酸素の漏れこみを、シール性能を向上する等して、極力少なくし、酸素分圧の上昇による電圧低下を防ぐことが好ましい。

30

【0068】

発電工程において、カソードに供給する酸化剤を含むガスは、入手容易性から空気であることが好ましい。また、同様の観点から、酸化剤は酸素であることが好ましい。

【0069】

また、発電時における固体酸化物型電池1の電荷移動量や出力密度を向上させる観点から、アノード2に、該アノード2における反応生成ガスを外部に放出させるためのキャリアガスを供給しないことが好ましい。

【0070】

アノードの総面積をS(cm²)、25⁻¹気圧でのアルゴンガスの流量をF(cm³/秒)としたとき、F/Sの値が6.1(cm/秒)となるように、25⁻¹気圧のアルゴンガスを、賦活後発電前にアノードに導入して測定した開回路電圧が0.6V以上となる上記の固体酸化物型電池が好ましい。ここで、F/Sは、アノードの単位面積あたりのアルゴンガスの流量である。

40

【0071】

F/Sの値が6.1(cm/秒)となるように、アルゴンガスの流量F(cm³/秒)を調整して求めた開回路電圧が0.6V以上となるように、固体酸化物型電池の組成、構造、設定等を調整すれば、短時間の賦活で、高出力密度で長時間の発電が可能になる。本発明の固体酸化物型電池ではこのような条件に設定することが可能であり、また、このような条件に設定すれば、上記性能に優れた固体酸化物型電池が得られる。この場合の開回

50

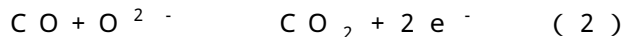
路電圧は、より好ましくは0.7V以上、特に好ましくは0.9V以上、更に好ましくは1.0V以上である。

【0072】

アルゴンガスを流量F (cm³/秒)でアノードに流すが、それは本発明の固体酸化物型電池の構成を特定するためにモニターとして流すのであって、本発明の固体酸化物型電池の使用時にその流量F (cm³/秒)でアルゴンガスを流すことを意味しない。

【0073】

F/Sの値が6.1 (cm/秒)のときの開回路電圧が0.6V以上となるようにすることは、下記反応式(1)及び(2)が効率よく進行するということの意味している。



【0074】

F/Sの値が6.1 (cm/秒)となるように、アルゴンガスの流量F (cm³/秒)を調整して求めた開回路電圧が0.6V以上となるように固体酸化物型電池の組成、構造、設定等を調整することが好ましい。具体的には、上記したように、系外からの空気すなわち酸素の漏れこみを、シール性能を向上する等して極力少なくしたり、アノードの大気への開口径を小さくしたりして、大気からアノードへの酸素の流入を抑制する等して、反応式(1)及び/又は反応式(2)における一酸化炭素(CO)の損失を軽減することによって実現される。この場合の開回路電圧は、より好ましくは0.7V以上、特に好ましくは0.9V以上、更に好ましくは1.0V以上である。

【0075】

また、F/Sの値が0.30 (cm/秒)となるように、25 1気圧のアルゴンガスを、賦活後発電前にアノードに導入して測定した開回路電圧が0.7V以上となるようにした固体酸化物型電池も、上記と同様の理由で好ましい。また、それを実現する手段も上記と同様である。この場合の開回路電圧は、より好ましくは0.8V以上、特に好ましくは1.0V以上、更に好ましくは1.2V以上である。

【0076】

また、F/Sの値が6.1 (cm/秒)となるように、25 1気圧のドライ水素ガスを、賦活後発電前にアノードに導入して測定した開回路電圧が0.9V以上となるようにした固体酸化物型電池も、上記と同様の理由で好ましい。また、それを実現する手段も上記と同様である。この場合の開回路電圧は、より好ましくは1.2V以上、特に好ましくは1.25V以上、更に好ましくは1.3V以上である。

【0077】

この場合のドライ水素ガスは、本発明の固体酸化物型電池の構成を特定するためにモニターとして流すのであって、本発明の固体酸化物型電池の使用方法に関係するものではない。水素ガスを、賦活後発電前にアノードに導入して測定した開回路電圧が一定の値以上になるということは、アノード反応において、反応式(1)及び(2)が効率よく進行しているということの意味し、このような構成にした固体酸化物型電池は、短時間の賦活で、高出力密度で長時間の発電が可能になる。

【0078】

開回路電圧測定に際しての、ガスの流量F (cm³/秒)は特に限定はなく、アノードの総面積S (cm²)に応じて、F/Sが所定の値になるように決められる。

【0079】

また、本発明の固体酸化物型電池は、賦活時の時間をT (分)、アノードの単位面積あたりの電荷移動量をQ (mAh/cm²)としたときのQ/Tの値を1 (mAh/(cm²・分))以上にすることができる。また、1 (mAh/(cm²・分))以上になるように、組成、構造、設定等が調整された固体酸化物型電池が好ましい。具体的には、上記したように、系外からの空気すなわち酸素の漏れこみを、シール性能を向上する等して極力少なくしたり、アノードの大気への開口径を小さくしたり、大気からアノードへの酸素

10

20

30

40

50

の流入を抑制したりして、反応式(1)及び/又は反応式(2)における一酸化炭素(CO)の損失を軽減することによって実現される。Q/Tの値は特に好ましくは10(mAh/(cm²・分))以上、更に好ましくは20(mAh/(cm²・分))以上である。

【0080】

賦活時の時間T(分)とは、固体炭素をアノード材料に担持させ終わるまでの時間をいい、アノードの単位面積あたりの電荷移動量Q(mAh/(cm²・分))とは、発電時に取り出せるアノードの単位面積あたりの電荷量をいう。Tを短くすれば、必然的にQは小さくなるが、その比(Q/T)を上記の値以上にした固体酸化物型電池が好ましい。ただし、賦活に要する時間T(分)には上限があり、それ以上賦活してもQが上昇しない点(以下、「Tの上限値」という)が存在するので、上記比(Q/T)は、TがTの上限値以下の部分のみで定義される。「賦活時の時間T(分)」とは、固体炭素をアノード材料に担持させ終わるまでの時間である。Tの上限値は固体炭素をアノード材料に担持できる空間が無くなるまでの時間である。上記した(特に)好ましいQ/Tの値等の意味は、TがTの上限値になるまでのTの何れかある1点において上記Q/Tの値になるような固体酸化物型電池が(特に)好ましいという意味である。以下、「アノードの単位面積あたりの電荷移動量」を、単に「電荷移動量」ということがある。

10

【0081】

Q/Tの値が1(mAh/(cm²・分))以上の固体酸化物型電池において、発電時の温度は特に限定はないが、750以下に設定しても十分な性能が得られるため、かかる範囲で発電することが好ましい。

20

【0082】

また、本発明の固体酸化物型電池は、上記賦活時の時間をT(分)、出力密度をP(mW/cm²)としたときのP/Tの値を5(mW/(cm²・分))以上にすることができる。また、5(mW/cm²・分)以上になるように、組成、構造、設定等が調整された固体酸化物型電池が好ましい。P/Tの値は特に好ましくは7(mW/(cm²・分))以上、更に好ましくは10(mW/(cm²・分))以上である。

【0083】

具体的には、上記したように、系外からの空気すなわち酸素の漏れこみを、シール性能を向上する等して極力少なくしたり、アノードの大気への開口径を小さくしたりして、大気からアノードへの酸素の流入を抑制して、反応式(1)及び/又は反応式(2)における一酸化炭素(CO)の損失を軽減することによって実現される。

30

【0084】

P/Tの値が5(mW/(cm²・分))以上の固体酸化物型電池において、発電時の温度は特に限定はないが、750以下に設定しても十分な性能が得られるため、かかる範囲で発電することが好ましい。

【0085】

本発明の固体酸化物型電池において、賦活工程での温度は400~1000が好ましく、600~900が特に好ましい。温度が低すぎると、熱分解反応の反応速度が小さくなり賦活工程の時間が長くなる場合がある。一方、高すぎると、熱分解成分と析出炭素の平衡関係で析出炭素量が少なくなる場合がある。また、発電工程での温度は400~1000が好ましく、500~900がより好ましく、600~750が特に好ましい。温度が低すぎると反応式(1)が進行しにくくなることや、セル(電極及び電解質)の抵抗が大きくなるために、出力密度が低下する場合がある。一方、高すぎると、セルや周辺部材の劣化が早まる場合がある。

40

【0086】

本発明の固体酸化物型電池は、発電時の温度750以下で、出力密度が50(mW/cm²)以上にすることができる。また、出力密度が50(mW/cm²)以上になるように、組成、構造、設定等が調整された固体酸化物型電池が好ましい。特に、電解質としてGDCを用いることによって、発電時の温度が750以下であっても、出力密度を5

50

0 (mW/cm²)以上にすることができる。また、発電時の温度が700以下であっても、電荷移動量を17 (mAh/cm²)以上にすることができる。

【0087】

また、本発明の固体酸化物型電池は、電流密度9.3 mA/cm²で発電したときの燃料利用効率を60%以上にできる。また、燃料利用効率60%以上になるように、組成、構造、設定等が調整された固体酸化物型電池が好ましい。ここで「燃料利用効率」とは、賦活工程でアノード材料に担持させた固体炭素量に対する、反応式(4)を仮定し電荷移動量から計算した消費炭素量の割合である。

【0088】

また、本発明の固体酸化物型電池は、電流密度80 mA/cm²で発電したときの燃料利用効率を20%以上にできる。また、燃料利用効率20%以上になるように、組成、構造、設定等が調整された固体酸化物型電池が好ましい。ここで「燃料利用効率」とは、賦活工程でアノード材料に担持させた固体炭素量に対する、反応式(4)を仮定し電荷移動量から計算した消費炭素量の割合である。特に好ましくは30%以上、更に好ましくは40%以上である。

【0089】

具体的には、上記したように、系外からの空気すなわち酸素の漏れこみを、シール性能を向上する等して極力少なくしたり、アノードの大气への開口径を小さくしたりして大气からアノードへの酸素の流入を抑制して、反応式(1)及び/又は反応式(2)における一酸化炭素(CO)について損失を軽減することによって実現される。

【0090】

上記は本願発明を主として燃料電池として利用する際の最良の形態の一例を示したものであるが、本願発明は、二次電池、水素発生装置、排ガス除去等への応用、すなわち、電気化学リアクターとしての利用も可能であり、この場合も上記に準じて適宜実施可能である。

【実施例】

【0091】

以下、実施例を挙げて本発明について更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0092】

実施例1

電解質として厚さ0.3 mmの8YSZ(8モル%のY₂O₃がドーブされたZrO₂)ディスクを使用し、アノード材料にはNi/GDC(Gdがドーブされたセリア)多孔質サーメットを、カソード材料にはLa_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃多孔質膜を用いた。アノード(燃料極)の厚さは30 μmであった。ただし、二酸化炭素(CO₂)の生成量を調べた図4の実験のみ、アノード(燃料極)の厚さは50 μmであった。なお、構成と製造方法は、一般的な固体酸化物型燃料電池の構成と製造方法に従った。すなわち、アノード材料及びカソード材料の粉体を溶媒に分散し、有機バインダー等を添加してスラリーを調製した。次いで、当該スラリーをドクターブレード法でディスクに塗布し、焼成して固体酸化物型燃料電池を作成した。

【0093】

固体酸化物型電池の開放状態で純ドライプロパンを、ガスの供給口から、46 STPL/分(ここでSTPは標準条件、すなわち25、1気圧の条件を意味する)の流量で、900にて5分間供給し、熱分解反応により固体炭素を析出させた。

【0094】

その後、アノードに純アルゴン(Ar)を202 STPL/分で約1時間供給し、CH₄、H₂、CO等の残留ガスが十分排出されたことをガスクロマトグラフィーで確認した後、アルゴン(Ar)のフローを止めた。発電初期における上記残留ガスの残存濃度は0.02体積%以下であった。

【0095】

10

20

30

40

50

上記の固体酸化物型電池のアノードの総面積を S (cm^2) は 0.55 cm^2 であったので、 2.5×10^5 気圧でのアルゴンガスの流量 F ($\text{cm}^3/\text{秒}$) を 3.3 ($\text{cm}^3/\text{秒}$) にして、 F/S の値を 6.1 ($\text{cm}/\text{秒}$) とした。このように、 2.5×10^5 気圧のアルゴンガスを、上記流量 3.3 ($\text{cm}^3/\text{秒}$) で、賦活後発電前にアノードに導入して測定した開回路電圧は 6 回のサイクルで順に 0.95 、 1.01 、 1.00 、 0.96 、 1.01 、 1.02 V であった。

【0096】

また、 2.5×10^5 気圧でのドライ水素ガスの流量 F ($\text{cm}^3/\text{秒}$) を 3.3 ($\text{cm}^3/\text{秒}$) とし、 F/S の値を 6.1 ($\text{cm}/\text{秒}$) とした。 2.5×10^5 気圧のドライ水素ガスを、上記流量 3.3 ($\text{cm}^3/\text{秒}$) で、賦活後発電前にアノードに導入して測定した開回路電圧は 1.32 V であった。

10

【0097】

発電中はカソード側に純酸素を酸化剤として供給し、アノード側はアルゴン (Ar) ガスをフローしなかった。セルのシールを確実にし、アノードから 3.5 m の $1/8$ インチステンレス管をつなぎ、ガスクロマトグラフ装置をはさんで 5 m のビニルチューブ (内径 8 mm) で外に排気することで、大気からの空気の逆拡散を抑制した。 900 で電流を $80 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の一定電流密度で発電し、端子電圧をモニターして、端子電圧が 0 V になったところで発電を終了した。

【0098】

純ドライプロパンの導入による熱分解炭素 (固体炭素) 析出とそれに続く発電実験を 6 回繰り返したときの電圧の変化を図 2 に示す。1 回目のサイクルでは、 $44.2 \sim 50.4 \text{ mW}/\text{cm}^2$ の出力で安定に 83 分間発電した。2 回目は $45.5 \sim 51.0 \text{ mW}/\text{cm}^2$ で 66 分間、3 回目は $44.4 \sim 49.1 \text{ mW}/\text{cm}^2$ で 70 分間、4 回目は $44.1 \sim 48.6 \text{ mW}/\text{cm}^2$ で 58 分間、5 回目は $44.3 \sim 50.0 \text{ mW}/\text{cm}^2$ で 36 分間、6 回目は $44.3 \sim 50.0 \text{ mW}/\text{cm}^2$ で 60 分間であった。各回での定電流発電時間は、各々 105、90、83、89、95、92 分であった。

20

【0099】

このことから、アノードの単位面積あたりの電荷移動量を Q (mAh/cm^2)、固体炭素析出時間 T (分) としたときの Q/T は、各回で 28、24、22、24、25、24 ($\text{mAh}/(\text{cm}^2 \cdot \text{分})$) であった。

30

【0100】

出力密度 W (mW/cm^2)、固体炭素析出時間 T (分) としたときの W/T は、各回で 10、10、9.8、9.7、10、10 ($\text{mW}/(\text{cm}^2 \cdot \text{分})$) であった。この 6 回の固体炭素析出 (賦活) と発電のサイクルでは、性能劣化は見られなかった。

【0101】

図 2 のサイクル 1 回目から 6 回目の各回の電圧変化では、発電開始直後に電圧が少し上昇する挙動が見られた。このことから、反応式 (3) 及び (4) の固体炭素の酸化よりも反応速度の速い (2) 式による CO の酸化が電極反応に寄与したことが分かった。つまり、発電開始時に反応式 (3) 及び / 又は「(4) (1)」式が起こり、生成した CO の酸化反応が引き続いて始まるためである。

40

【0102】

次に 7 回目の熱分解炭素 (固体炭素) 析出を行い、電流密度をスweepして出力密度と電流密度の関係を調べた。結果を図 3 に示す。図 3 より、最大出力密度 $52 \text{ mW}/\text{cm}^2$ が得られたことが分かった。また、 W/T は 10 ($\text{mW}/(\text{cm}^2 \cdot \text{分})$) であった。

【0103】

最後に、反応式 (1) がアノードで起こることの確認実験を行った。 $80 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の一定電流密度下では、反応式 (4) を仮定すると CO_2 量の生成量は $73 \text{ STP mL}/\text{分}$ である。そこで、固体炭素析出を行ったアノードに、 $73 \text{ STP mL}/\text{分}$ の CO_2 を 900 でフローし、排出されるガスの組成をガスクロマトグラフィーで分析した。このとき発電は行っていない。

50

【 0 1 0 4 】

図4に示すように、アノードに導入された CO_2 が CO に変換されたことが確認できた。時間とともに CO 流量が減少するのは、析出した固体炭素が(1)式により消費されていくためである。図4中の横のラインは CO_2 の流量に相当する。固体炭素の酸化反応は、電解質表面に近い3相界面に限定されるが、反応式(1)によって、アノード内の全域に分布した固体炭素を燃料として消費することができ、出力密度の向上と1回の固体炭素析出、すなわち1回の賦活工程による長時間の発電が可能になった。

【 0 1 0 5 】

また、電流密度 80 mA/cm^2 で発電したときの燃料利用効率は、各回で順に48.9、41.6、38.6、41.2、44.2、42.6%であった。アノード多孔体の内部に堆積した固体炭素だけでなく、それよりももっと優勢なアノードの最表面上に堆積した固体炭素も合わせた賦活性炭素の40質量%以上が発電のために消費されていることから、発電時には反応式(3)及び/又は(4)よりも、反応式(1)及び(2)が支配的に起こっていることがわかった。

【 0 1 0 6 】

賦活工程で導入する有機化合物の種類の影響を調べるため、ドライメタン及びドライプロパンを賦活時に導入した際の、 900 、 9.3 mA/cm^2 での発電時の出力密度の時間変化を図5に示した。用いたセルは上記実施例と同じく、電解質として 0.3 mm の8YSZディスクを使用し、アノード材料にはNi/GDC多孔質サーメットを、カソード材料には $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ 多孔質膜を用いた。

【 0 1 0 7 】

ドライ水素を 900 で $3.3\text{ cm}^3/\text{秒}$ で導入したときの開回路電圧は 1.36 V であった。固体炭素の賦活工程は、 900 で同一セルのアノードにドライメタンは $200\text{ cm}^3/\text{分}$ で30分間及び240分間導入し、ドライプロパンは $200\text{ cm}^3/\text{分}$ で30分間導入した。

【 0 1 0 8 】

図5から分かるように、賦活工程でドライプロパンを導入した方がメタンよりも高出力密度で長時間の発電ができた。アノードの単位面積あたりの電荷移動量を $Q(\text{ mA h/cm}^2)$ 、固体炭素析出時間 $T(\text{ 分})$ としたときの Q/T は、ドライメタンの30分及び240分の導入では各々 $0.15(\text{ mW}/(\text{ cm}^2 \cdot \text{ 分}))$ と $0.11(\text{ mW}/(\text{ cm}^2 \cdot \text{ 分}))$ であり、ドライプロパンの30分の導入で $7.8(\text{ mW}/(\text{ cm}^2 \cdot \text{ 分}))$ であった。

【 0 1 0 9 】

実施例2

電解質として、厚さ 0.3 mm のGDC($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-x}$)ディスク、又は、厚さ 0.3 mm の8YSZ(8モル%の Y_2O_3 がドーピングされた ZrO_2)ディスクを用いた。また、アノード材料(燃料極材料)としてNi/GDCサーメットを用いた。アノード(燃料極)の厚さは $40\text{ }\mu\text{m}$ であった。また、カソード材料(空気極材料)としては、電解質としてGDCディスクを用いた場合にはSSC($\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$)を用い、電解質として8YSZディスクを用いた場合にはLSM($\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$)を用いた。構成と製造方法は、一般的な固体酸化物型燃料電池の構成と製造方法に従った。

【 0 1 1 0 】

燃料電池の開放状態でドライプロパンを $50\text{ STP mL/分}(\text{ ccm})$ の流量で、5分間、アノードに供給し、 $700\sim 900$ で熱分解反応により炭素をアノードに析出させた。ここで、熱分解反応の温度は発電温度と同じにした。その後、Arのみをアノードに供給し、 CH_4 、 H_2 、 CO 等の残留ガスが十分排出されたことをガスクロマトグラフィで確認した後、発電実験を行った。電流密度を一定にして、端子電圧が 0 V になったところで発電を終了した。発電温度は $700\sim 900$ とした。カソード側での酸化剤には

純酸素を用いた。

【0111】

図6に、GDC電解質を用いた固体酸化物型電池の750における発電特性を示す。ドライプロパンを用いた5分間の賦活で、電流密度 40 mA/cm^2 では27分間、 80 mA/cm^2 では13分間の発電が可能であった。また、 80 mA/cm^2 における最大出力密度は 58.9 mW/cm^2 であった。一方、8YSZ電解質を用いて900、 80 mA/cm^2 で発電したときの最大出力密度も、これとほぼ同じであった。すなわち、GDC電解質を用いた場合、750でも同等の出力密度を得ることができた。ここで、750でのGDCの酸素イオン伝導度は8YSZの900でのイオン伝導度と同等であるが、このことだけでは本結果を説明できない。つまり、電極過電圧は低温ほど高くなるので、GDC電解質を用いることでアノード過電圧の低減を実現できた。

10

【0112】

図7に、GDC電解質を用いた固体酸化物型電池において、電流密度(横軸)と、一回の発電における「アノードの単位面積あたりの電荷移動量」(縦軸)との関係について示す。 40 mA/cm^2 と 80 mA/cm^2 の各電流密度において、電荷移動量は $17\sim 18\text{ mAh/cm}^2$ と充分であった。なお、電流密度が高いほど電荷移動量は少なくなる傾向にあった。また、電荷移動量は、700でも、750の場合と比較して顕著な違いは見られず充分であった。

【0113】

一方、8YSZ電解質を用いた固体酸化物型電池では、900、 80 mA/cm^2 での発電において、 120 mAh/cm^2 の電荷移動量が得られ優れていた。

20

【0114】

実施例3

電解質として、厚さ 0.3 mm の8YSZ(8モル%の Y_2O_3 がドーブされた ZrO_2)ディスク、ScSZ(10モル%の Sc_2O_3 と1モル%の CeO_2 がドーブされた ZrO_2)ディスク及びGDC($\text{Ce}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_{2-x}$)ディスクを使用した。アノード(燃料極)には、Ni/GDCサーメットを用いた。Ni/GDCの重量比は50/50か40/60であった。特に断らない限りは50/50である。アノード(燃料極)の厚さは $30\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ であった。カソード(空気極)には、電解質が8YSZディスクかScSZディスクのときは $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ の多孔質膜を用い、電解質がGDCディスクのときはSSC($\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$)の多孔質膜を用いた。構成と製造方法は、一般的な固体酸化物型燃料電池の構成と製造方法に従った。

30

【0115】

開回路状態で純ドライプロパンを 50 STPL/min (ccm)の流量で、 $5\sim 30$ 分間、アノードに供給し、 $700\sim 900$ で熱分解反応により炭素をアノードに析出させた。なお、特に断らない限りは、熱分解温度と発電時間は同じである。その後、Arのみをアノードに供給し、 C_3H_8 、 H_2 、 CO 等の残留ガスが十分排出されたことをガスクロマトグラフィーで確認した後、Arの供給を止め、発電実験を行った。電流密度を一定にして、端子電圧が 0 V になったところで発電を終了した。発電温度は $700\sim 900$ とした。カソード側での酸化剤には純酸素を用いた。

40

【0116】

炭素析出量は、発電時と同様に炭素を熱分解させた後、Ar希釈の酸素をアノード(燃料極)に供給して炭素を燃焼させ、排出ガスに含まれる CO 、 CO_2 の発生量をガスクロマトグラフィーで測定することにより求めた。

【0117】

<GDC電解質>

図8に、8YSZ電解質及びGDC電解質を用いたセルの固体炭素における発電特性を示す。アノード(燃料極)の厚さは、各々 $30\text{ }\mu\text{m}$ と $35\text{ }\mu\text{m}$ であった。熱分解炭素析出はプロパンを 50 ccm で供給し、時間については、YSZ電解質は5分、GDC電解質は30分とした。また、発電時の電流密度は何れも 80 mA/cm^2 とした。

50

【0118】

8 Y S Z 電解質では 900 において $44 \sim 52 \text{ mW} / \text{cm}^2$ で約 80 分の安定発電が可能であった。一方、G D C 電解質においては 700 において $44 \sim 57 \text{ mW} / \text{cm}^2$ で約 40 分間の安定発電が可能であった。G D C 電解質を用いることで 700 において、Y S Z 電解質を用いた 900 の発電と同等の出力密度が得られたが、電荷移動量は Y S Z 電解質を用いて 900 で発電した場合の方が大きかった。G D C 電解質を用いた場合の高い出力密度は、アノード過電圧が低減したためである。

【0119】

図 9 に、800 において $80 \sim 200 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で発電したときの G D C 電解質を用いたセルの発電特性を示す。アノード（燃料極）の厚さは何れも $35 \mu\text{m}$ であった。熱分解炭素析出時間はそれぞれ 30 分とした。電流密度の上昇と共に出力密度は増加し、 $200 \text{ mA} / \text{cm}^2$ において最大出力密度 $138 \text{ mW} / \text{cm}^2$ を達成した。

10

【0120】

図 10 に、それぞれの電流密度の発電における、発電開始直後の端子電圧及び出力密度を、電流密度に対してプロットしたものを示す。ここで電流密度 $0 \text{ mA} / \text{cm}^2$ のときの端子電圧は固体炭素発電の開始直前の開回路電圧 O C V を示しており 0.819 V であった。また、電流密度を $80 \sim 200 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の範囲で変化させた場合、開始直後の端子電圧は $0.775 \sim 0.690 \text{ V}$ と電位低下は少なく、固体炭素燃料でも良好な特性が得られた。

【0121】

< S c S Z 電解質 >

図 11 に、S c S Z を電解質に用いたセルの発電特性を 8 Y S Z と比較したものを示す。何れもアノード（燃料極）の厚さは $30 \mu\text{m}$ であった。熱分解炭素析出は 900 においてプロパンを 50 ccm で 5 分間供給して行った。発電実験は 900 で $80 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度で行なった。電荷移動量 Q (mAh / cm^2)、及び、熱分解炭素析出時間（賦活時の時間）を T (分) としたときの Q / T の値は、S c S Z 電解質で、それぞれ $Q = 234 \text{ mAh} / \text{cm}^2$ 、及び、 $Q / T = 46.8 \text{ mAh} / (\text{cm}^2 \cdot \text{分})$ であった。また、Y S Z 電解質で、それぞれ $119 \text{ mAh} / \text{cm}^2$ 、及び、 $Q / T = 23.8 \text{ mAh} / (\text{cm}^2 \cdot \text{分})$ であった。

20

【0122】

< アノード膜厚の影響 >

図 12 と図 13 に、S c S Z を電解質に用いたセルの発電特性を、アノードの厚さとアノードの組成 (Ni / G D C の重量比) について調べたものを示す。熱分解炭素析出は、900 においてプロパンを 50 ccm で 5 分間供給して行った。発電実験は、900 で電流密度 $80 \text{ mA} / \text{cm}^2$ と $160 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で行った。

30

【0123】

アノードの膜厚が厚い $50 \mu\text{m}$ の方が高い出力密度と長い発電時間が得られた。すなわち、電流密度が $80 \text{ mA} / \text{cm}^2$ のとき、最大出力密度は $72.4 \text{ mW} / \text{cm}^2$ ($P / T = 14.5 \text{ mW} / (\text{cm}^2 \cdot \text{分})$) で、電荷移動量は $302 \text{ mAh} / \text{cm}^2$ ($Q / T = 60.4 \text{ mAh} / (\text{cm}^2 \cdot \text{分})$) であった。また、電流密度が $160 \text{ mA} / \text{cm}^2$ のときは、最大出力密度は $134 \text{ mW} / \text{cm}^2$ ($P / T = 26.8 \text{ mW} / (\text{cm}^2 \cdot \text{分})$) で、電荷移動量は $310 \text{ mAh} / \text{cm}^2$ ($Q / T = 62.0 \text{ mAh} / (\text{cm}^2 \cdot \text{分})$) であった。アノードの組成は Ni / G D C = 50 / 50 の方が 40 / 60 よりも出力密度と発電時間点で良好であった。

40

【0124】

図 14 に、S c S Z 電解質を用いたセルにおける熱分解炭素析出温度と炭素析出量の関係を示す。熱分解炭素析出は、所定の温度において、プロパンを 50 ccm で 5 分間供給して行った。アノード膜厚を変化させた場合、膜厚が厚いほど炭素析出量が多くなったことから、膜厚を厚くすることによる電荷移動量の向上は、析出炭素量の増加が主要因と考えられる。プロパンの熱分解反応による炭素析出量は 700 付近で最大となった。

50

【0125】

<炭素析出温度の影響>

図15に、ScSZを電解質に用いて、熱分解炭素析出の温度を変えたときの、発電特性を示す。アノードの膜厚は50 μm であった。熱分解炭素析出は、800 から900 において、プロパンを50ccmで5分間供給することで行い、900 において80mA/cm²の電流密度で発電実験を行なった。

【0126】

炭素析出温度が900 のときは、50~62mW/cm²で約200分の安定発電が可能で、電荷移動量は302mAh/cm² (Q/T=60.4mAh/(cm²・分))であった。炭素析出温度が800 の場合は45~55mW/cm²で約400分の長時間発電が可能で、電荷移動量は613mAh/cm² (Q/T=123mAh/(cm²・分))と、約2倍の発電時間、電荷移動量の向上を得た。なお、熱分解炭素析出後の温度変化によるセルの顕著な劣化は見られなかった。

10

【0127】

図16に、熱分解炭素析出時間(賦活時の時間)と1回の発電における電荷移動量の関係を示す。電荷移動量は熱分解炭素析出時間(賦活時の時間)とともに増加した。

【0128】

実施例4

<アノード(燃料極)の厚さを80 μm にした場合>

電解質として厚さ0.3mmのScSZ(10モル%のSc₂O₃と1モル%のCeO₂がドープされたZrO₂)ディスクを使用した。アノード(燃料極)には厚さ80 μm のNi/GDC(GDC:Ce_{0.67}Gd_{0.33}O₂)サーメットを用いた。Ni/GDCの重量比は50/50であった。カソード(空気極)には厚さが40 μm のLa_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃(LSM)とGDCからなる多孔質コンポジット膜で、LSM/GDCの重量比が60/40で、厚さが40 μm の多孔質コンポジット膜を用いた。構成と製造方法は、一般的な固体酸化物型燃料電池の構成と製造方法に従った。

20

【0129】

開回路状態で純ドライプロパンを50ccmの流量で、5分~20分間、アノードに供給し、800 あるいは900 で熱分解反応により炭素をアノードに析出させた。その後、Arのみをアノード極に供給し、C₃H₈、H₂、CO等の残留ガスが十分排出されたことをガスクロマトグラフィーで確認した後、Arの供給を止め発電実験を行った。

30

【0130】

電流密度を一定にして、端子電圧が0Vになったところで発電を終了した。発電温度は熱分解温度と同じ温度にし、800 から900 であった。酸化剤には純酸素を用いた。一つの燃料電池セルを用いて、熱分解炭素析出条件、発電温度、電流密度等の条件を表1に記載したように逐次変えて発電特性を調べた。発電時間に対する出力の変化を図17~20に示す。

【0131】

最大出力密度については、瞬間的ではあるが、図17(表1の実験番号4、5)に示す通り、900 において電流密度320mA/cm²及び360mA/cm²のときに、250mW/cm²を超えた(P/T=50mW/(cm²・分))。電荷移動量については、図18(表1の実験番号7)の900 において電流密度80mA/cm²のときに323mAh/cm² (Q/T=64.5mAh/(cm²・分))、図20(表1の実験番号14)の800 で電流密度80mA/cm²のときに1014mAh/cm² (Q/T=203mAh/(cm²・分))であった。図19(表1の実験番号10)の熱分解炭素析出時間を20分間にした場合、900 で電流密度280mA/cm²のときに約150mW/cm²の高出力で約120分安定的に発電できた。このときの電荷移動量は、646mAh/cm² (Q/T=32.3mAh/(cm²・分))であった。

40

【0132】

以上の発電実験で、900 で発電した場合の最大出力密度と電圧の電流密度依存性を

50

図 2 1 に示した。

【 0 1 3 3 】

発電時のアルゴン (Ar) ガスフロー (以下、「 Ar フロー」と略記する) の影響を調べるため、本実施例の上記で用いた同一の燃料電池セルを用いて、900 で発電時にアルゴン (Ar) ガスを 10 c c m 及び 100 c c m フローして、電荷移動量のアルゴン (Ar) ガス流量依存性を調べた。熱分解炭素析出の条件は、これまで同様に純ドライプロパンを 50 c c m の流量で 5 分間、アノードに供給し、900 で熱分解炭素析出した。発電は 900 で 280 m A / c m ² の定電流で行った。

【 0 1 3 4 】

図 2 2 (表 1 の実験番号 3、11、12) のように、Ar フローが無いときの電荷移動量 280 m A h / c m ² は、100 c c m の Ar フローによって、21 m A h / c m ² まで大幅に減少した。燃料利用率は Ar フローが無いときの 45.6 % から、100 c c m の Ar フローにより 3.3 % に低下した。これは、Ar フローによってアノード近傍の C O ₂ や C O ガスの排出が促進され、反応式 (1) 及び (2) を利用した発電が起きにくくなったためである。Ar フロー時の発電反応は反応式 (3) や (4) が主になり、析出した固体炭素のごく一部しか発電に利用できなかった。

10

【 0 1 3 5 】

Ar フローでの発電完了に引き続いて、Ar フローを止めた状態で、同じく 280 m A / c m ² で発電を行ったところ (表 1 の実験番号 11 - 2、12 - 2)、電荷移動量は 247 m A h / c m ² (Ar フロー 100 c c m の発電完了後) 及び 235 m A h / c m ² (Ar フロー 10 c c m の発電完了後) が得られ、Ar フロー時と Ar フロー無しでの電荷移動量を合わせると、最初から Ar フロー無しで発電したときの電荷移動量に近い値が得られた。Ar フロー時には利用できずに残った固体炭素が、Ar フローを止めたことで、反応式 (1) 及び (2) によって発電に利用できたことが分かった。本実施例 4 において、Ar フローが無いときの発電の電荷移動量の内、反応式 (1) 及び (2) の寄与の割合は、 $100 \times (280 - 21) / 280 = 93 \%$ と見積もられた。

20

【 0 1 3 6 】

表 1 は、ドライプロパンを熱分解炭素析出した S c S Z 電解質セルを用いた実験条件と結果である。1つのセルを用いて実験番号の順に実施した。

【表 1】

実験番号	対応図	熱分解に 用いた ガス	熱分解時 燃料流量 [ccm]	熱分解 時間[min]	熱分解 温度[°C]	発電時A 流量 [ccm]	発電温度 [°C]	電流密度 [mA/cm ²]	発電時間 [min]	最大出力 密度 [mW/cm ²]	電荷移動 量 [mAh/cm ²]	有効炭素 質量[mg]	析出炭素 量 [mg]	燃料利用 率 [%]	備考
1		C3H8	50	5	900	0	900	200	59.3	169	198	11.9	36.86	32.28	
2		C3H8	50	5	900	0	900	240	76	191	304	18.2	36.86	49.38	
3	図17	C3H8	50	5	900	0	900	280	59.9	215	280	16.8	36.86	45.58	
4	図17	C3H8	50	5	900	0	900	320	48.7	251	260	15.6	36.86	42.32	
5	図17	C3H8	50	5	900	0	900	360	39.9	258	239	14.4	36.86	39.07	
6		C3H8	50	5	900	0	900	160	124	138	331	19.8	36.86	53.72	
7	図18	C3H8	50	5	900	0	900	80	242.3	75.8	323	19.4	36.86	52.63	
8		C3H8	50	10	900	0	900	280	104.2	220	486	29.1			
9		C3H8	50	15	900	0	900	280	116.7	223	545	32.6			
10	図19	C3H8	50	20	900	0	900	280	138.5	222	646	38.7	81.12	47.71	
11	図22	C3H8	50	5	900	100	900	280	4.4	209	20.6	1.23	36.86	3.34	
11-2						0	900	280	53	160	247	14.8	36.86	40.15	
12	図22	C3H8	50	5	900	10	900	280	7	214	32.7	2	36.86	5.43	
12-2						0	900	280	50.3	84	235	14.1	36.86	38.25	
13		C3H8	50	20	900	0	900	280	134.5	207	628	37.6	81.12	46.35	20分発電10分停止を繰り返した
14	図20	C3H8	50	5	800	0	800	80	760.6	56.8	1014	60.8	95.07	63.95	
15		C3H8	50	5	800	0	800	160	110.3	102	293	17.6	95.07	18.51	
16		C3H8	50	5	900	0	900	280	62.8	193	293	17.6	36.86	47.75	

【 0 1 3 7 】

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱

10

20

30

40

50

することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

【産業上の利用可能性】

【0138】

本発明の固体酸化物型電池は、携帯機器（小型電子機器）等の電源、そのバックアップ用電源、ハイブリッド車向けの補助電源等として広く利用することができるものである。

【図面の簡単な説明】

【0139】

【図1】本発明の固体酸化物型電池の好適な一実施形態の基本構成を示す模式断面図である。

【図2】ドライプロパンの導入による固体炭素析出とそれに続く発電を6回繰り返したときの電圧の変化を示すグラフである（実施例1）。

【図3】固体炭素析出を行い、電流密度をスイープして出力密度と電流密度の関係を求めたグラフである（実施例1）。

【図4】固体炭素析出を行ったアノードに、 CO_2 を900でフローして排出されるガスの組成を示すグラフである（実施例1）。

【図5】ドライメタン及びドライプロパン導入による固体炭素析出と、それに続き発電をしたときの出力密度の時間変化を示すグラフである（実施例1）。

【図6】GDC電解質を用いた固体酸化物型電池の、750における発電特性を示すグラフである（実施例2）。

【図7】GDC電解質を用いた固体酸化物型電池の、電流密度と電荷移動量との関係を示すグラフである（実施例2）。

【図8】8YSZ電解質及びGDC電解質を用いた固体酸化物型電池の発電特性を示すグラフである（実施例3）。

【図9】GDC電解質を用いた固体酸化物型電池の電流密度を変えたときの発電特性を示すグラフである（実施例3）。

【図10】GDC電解質を用いた固体酸化物型電池の発電開始直後の端子電圧及び出力密度を、それぞれ電流密度に対してプロットしたグラフである（実施例3）。

【図11】8YSZ電解質及びScSZ電解質を用いた固体酸化物型電池の発電特性を示すグラフである。

【図12】ScSZ電解質を用いた固体酸化物型電池について、アノード膜厚と重量比を変えたときの発電特性を示すグラフである（電流密度80mA/cm²の場合）（実施例3）。

【図13】ScSZ電解質を用いた固体酸化物型電池について、アノード膜厚と重量比を変えたときの発電特性を示すグラフである（電流密度160mA/cm²の場合）（実施例3）。

【図14】ScSZ電解質を用いた固体酸化物型電池における熱分解炭素析出温度と炭素析出量の関係を示すグラフである（実施例3）。

【図15】ScSZ電解質を用いた固体酸化物型電池について、熱分解炭素析出の温度を変えたときの発電特性を示すグラフである（実施例3）。

【図16】ScSZ電解質を用いた固体酸化物型電池について、熱分解炭素析出時間（賦活時の時間）と電荷移動量の関係を示すグラフである（実施例3）。

【図17】ドライプロパンを900で5分間熱分解炭素析出したScSZ電解質セルの900での発電特性（電流密度：280、320、360mA/cm²）である（実施例4）。

【図18】ドライプロパンを900で5分間熱分解炭素析出したScSZ電解質セルの900での発電特性（電流密度：80mA/cm²）である（実施例4）。

【図19】ドライプロパンを900で20分間熱分解炭素析出したScSZ電解質セルの900での発電特性（電流密度：280mA/cm²）である（実施例4）。

【図20】ドライプロパンを800で5分間熱分解炭素析出したScSZ電解質セルの

10

20

30

40

50

800 での発電特性（電流密度：80 mA/cm²）である（実施例4）。

【図21】ドライプロパンを900 で5分間熱分解炭素析出したScSZ電解質セルの900 での定電流発電における最大出力密度と電圧の電流密度依存性である（実施例4）。

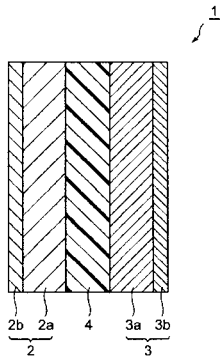
【図22】ドライプロパンを900 で5分間熱分解炭素析出したScSZ電解質セルの900 での発電における電荷移動量のAr流量依存性（電流密度：280 mA/cm²）である（実施例4）。

【符号の説明】

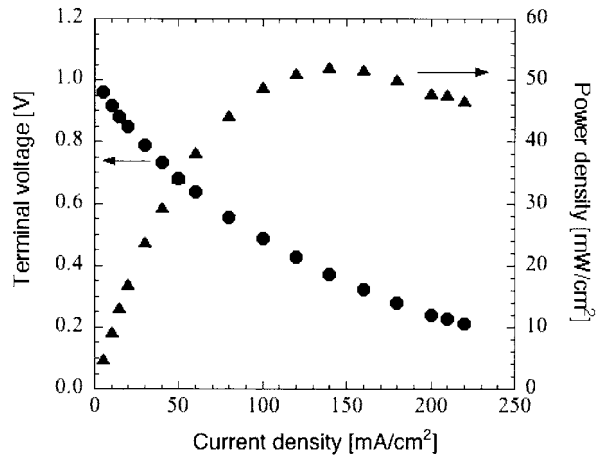
【0140】

- 1 固体酸化物型電池
- 2 アノード
- 2a アノード材料
- 2b アノードの集電体
- 3 カソード
- 3a カソード材料
- 3b カソードの集電体
- 4 電解質

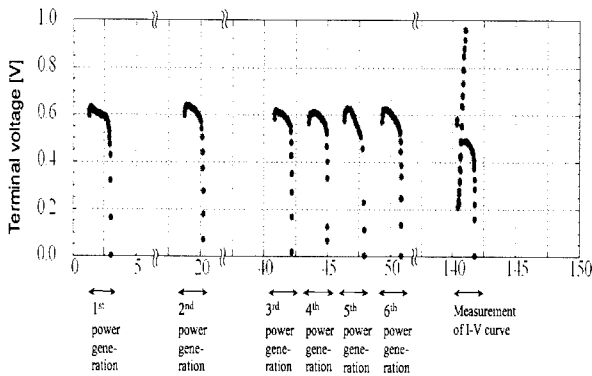
【図1】



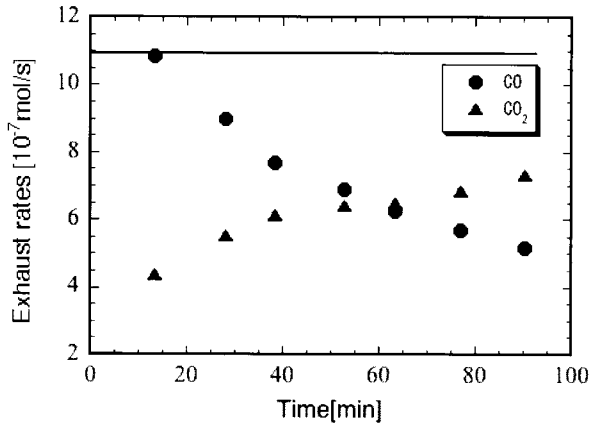
【図3】



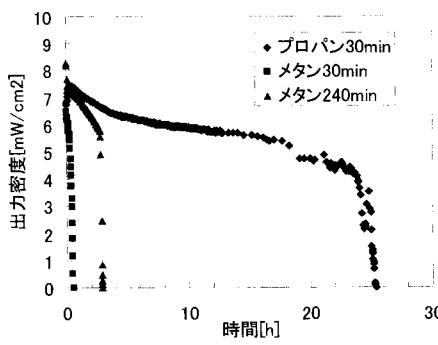
【図2】



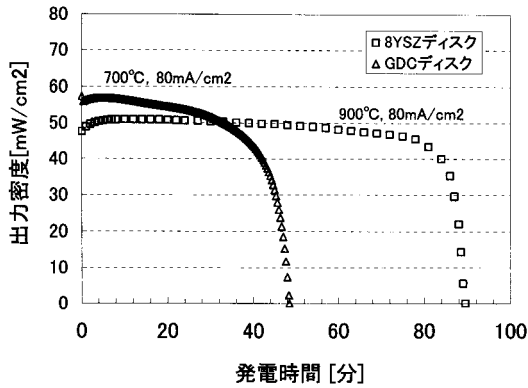
【図4】



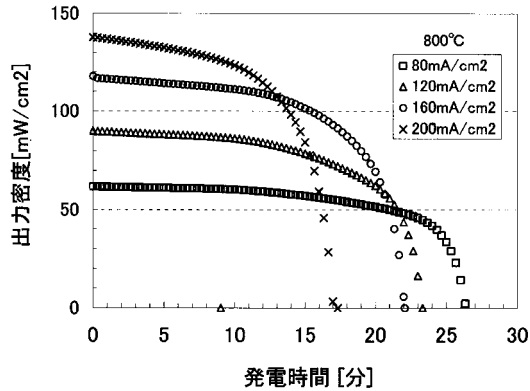
【図5】



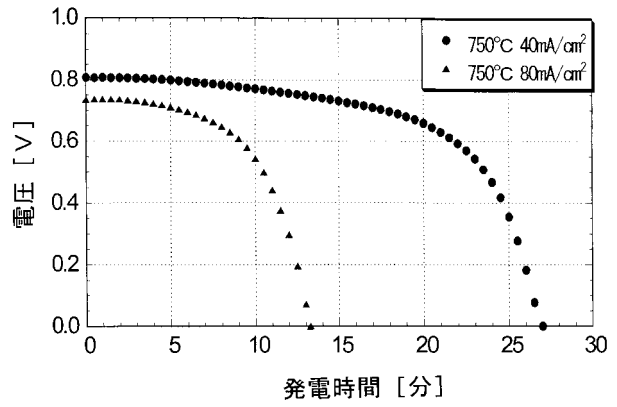
【図8】



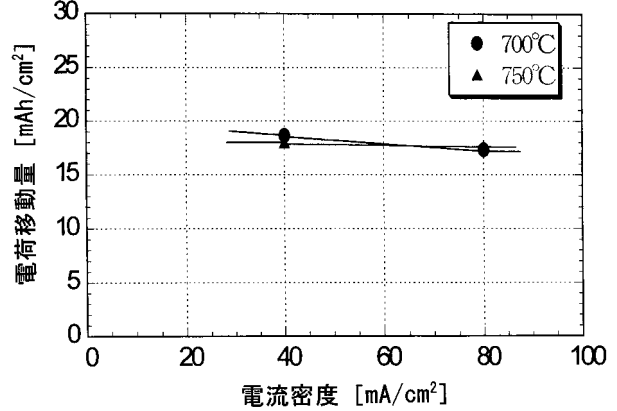
【図9】



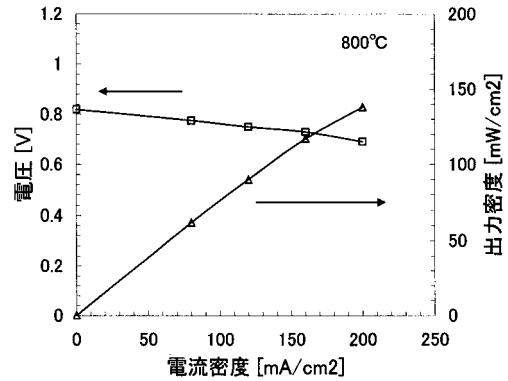
【図6】



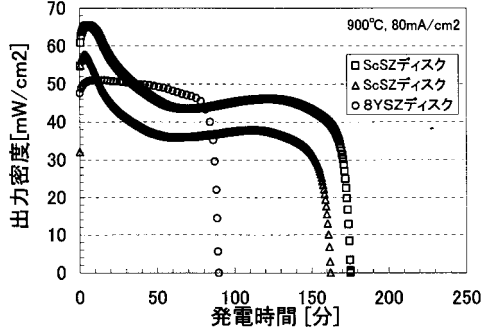
【図7】



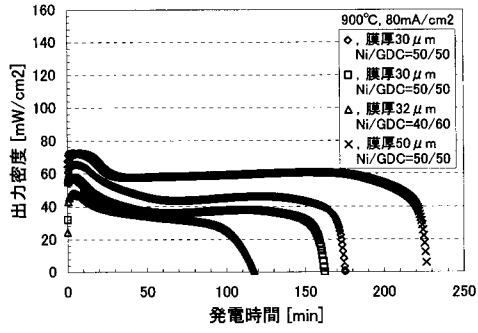
【図10】



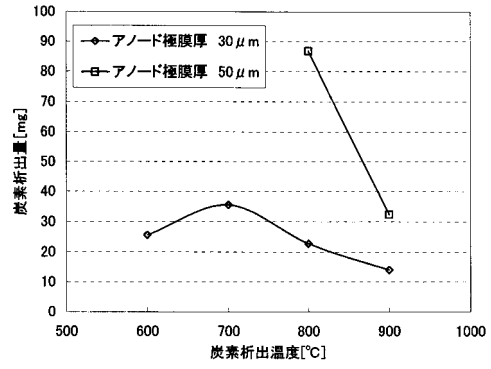
【図11】



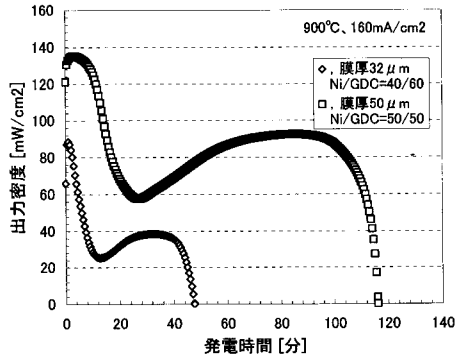
【図 1 2】



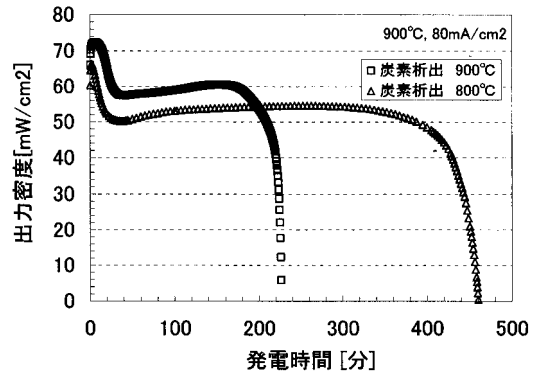
【図 1 4】



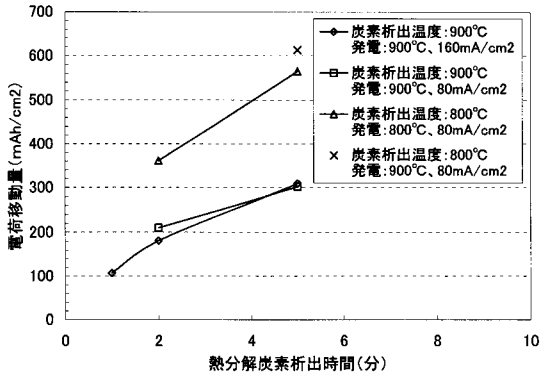
【図 1 3】



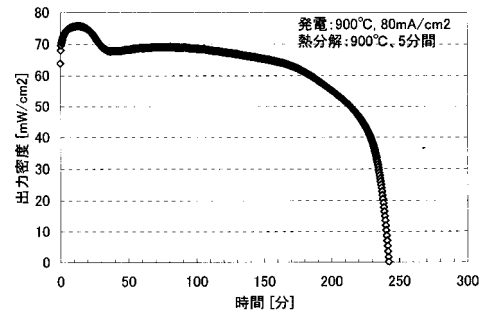
【図 1 5】



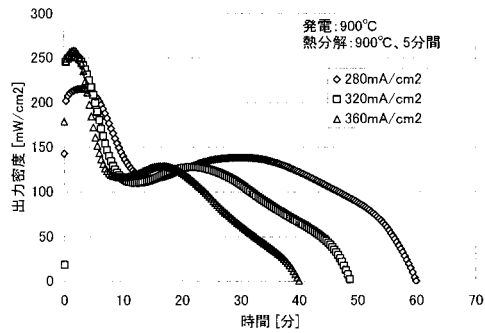
【図 1 6】



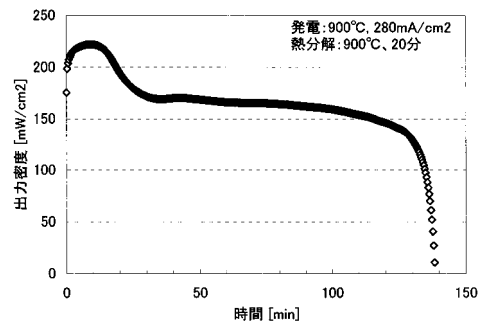
【図 1 8】



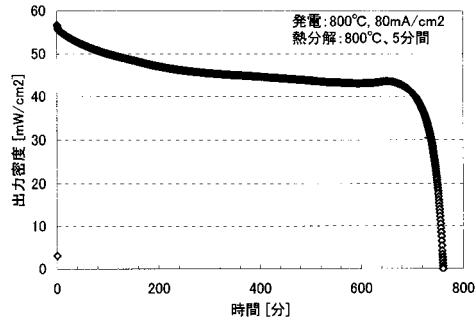
【図 1 7】



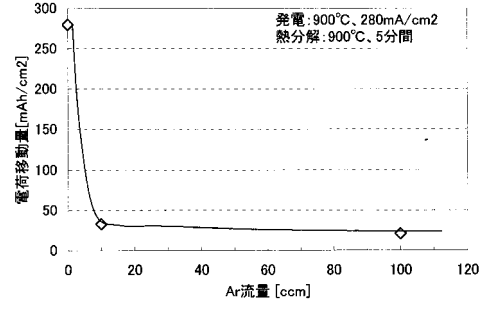
【図 1 9】



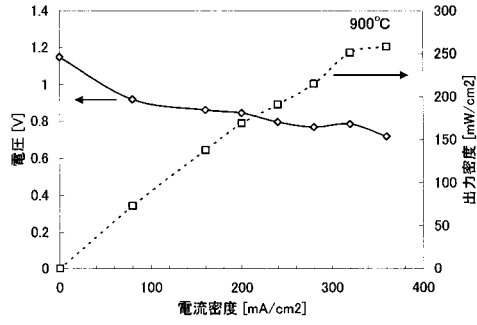
【図 20】



【図 22】



【図 21】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/88 T

(31)優先権主張番号 特願2007-10359(P2007-10359)

(32)優先日 平成19年1月19日(2007.1.19)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

特許法第30条第1項適用 化学工学会第71年会研究発表講演要旨集講演番号M209発行日2006年2月28日CDのパッケージと内容のコピー

特許法第30条第1項適用 電気化学第73回大会講演要旨集(社団法人電気化学会)、講演番号1029、第360頁発行日2006年4月1日

特許法第30条第1項適用 Journal of The Electrochemical Society, 153(8)A1544-A1546(2006)発行日2006年6月13日

特許法第30条第1項適用 7th European Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Forum Session B12P0417発行日2006年7月3日CD-ROMの内容の印刷物

特許法第30条第1項適用 Fuel Cells for a Sustainable World and 7th European SOFC Forum Session B12P0417, p.26発行日2006年7月3日

前置審査

(72)発明者 山原 圭二
東京都港区芝四丁目14番1号 三菱化学株式会社内

審査官 山内 達人

(56)参考文献 特開2005-071717(JP,A)
特開2000-260442(JP,A)
特開2006-073346(JP,A)
特開2005-310701(JP,A)
長谷川真一他, 熱分解炭素を直接燃料に用いたリチャージャブルSOFCの燃料極膜厚と発電特性の関係, 電気化学会第72回大会講演要旨集, 2005年4月1日, p.176
長谷川真一他, 熱分解炭素を直接燃料に用いたリチャージャブルSOFCの供給ガスと発電特性の関係, 化学工学会第70年会(2005)研究発表講演要旨集, 2005年2月22日, p.617
長谷川真一他, 固体炭素リチャージャブルSOFCのチャージングガスと発電特性の関係, 化学工学会秋季大会研究発表講演要旨集, 2005年9月5日, Vol.37, G109
長谷川真一他, 熱分解炭素を用いたリチャージャブルSOFCの発電特性と炭素利用効率の評価, 2005年電気化学秋季大会講演要旨集, 2005年9月8日, p.37
Manabu Ihara et al., Solid state fuel storage and utilization through reversible carbon deposition on an SOFC anode, Solid State Ionics, 2004年, 175, p.51-54

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 8 / 0 0 - 8 / 2 4

H 0 1 M 4 / 8 6 - 4 / 9 6