(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 1 月 5 日 (05.01.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/002309 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 19/08 (2006.01) B01J 23/86 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01)
B01J 23/85 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/064645

(22) 国際出願日: 2011 年 6 月 27 日 (27.06.2011)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2010-151382 2010 年 7 月 1 日 (01.07.2010) JP
特願 2010-164108 2010 年 7 月 21 日 (21.07.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平岩 千尋 (HIRAIWA, Chihiro) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 真嶋 正利 (MAJIMA, Masatoshi) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内 Hyogo (JP). 桑原 鉄也 (KUWABARA, Tetsuya) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 粟津 知之 (AWAZU, TomoyuW) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 中田 元己, 外 (NAKATA, Motomi et al); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP).

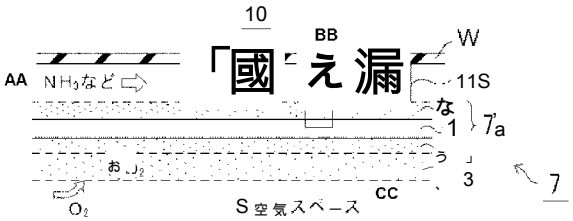
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, ML, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY, FUEL CELL, GAS-ELIMINATING UNIT, AND METHOD FOR PRODUCING MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY

(54) 発明の名称: 膜電極複合体、燃料電池、ガス除害装置、および膜電極複合体の製造方法

[図1]



AA NH_3 and the like
BB Part A
CC S air space

(57) Abstract: Provided are an MbA, iuel cell, gas-elimination unit, and method for producing an MEA, which are very economical and are capable of promoting, with high efficiency, general electrochemical reaction that accompanies gas decomposition and the like. An MEA (7) is obtained by lamination of a porous substrate (3), a porous anode (2), an ion-conductive solid electrolyte (1), and a porous cathode (5). The anode (2) or the cathode (5) is brought into contact with one surface of the porous substrate (3). The porous anode (2) has a metal precipitate (21) that catalyzes gas decomposition.

(57) 要約: ガス分解等を伴う電気化学反応一般において、その電気化学反応を高能率で進行させることが可能な、経済性に優れた、MEA、燃料電池、ガス除害装置、およびMEAの製造方法を提供する。このMEA7は、多孔質基材3と、多孔質のアノード2、イオン導電性の固体電解質1、および多孔質のカソード5、を積層したMEAであって、多孔質基材3の一方の面に、アノード2またはカソード5を、接触させており、多孔質のアノード2は、ガス分解に対して触媒作用を有する金属の析出体21を有することを特徴とする。

WO 2012/002309 A1

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可肯^: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

– 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称 :

膜電極複合体、燃料電池、ガス除害装置、および膜電極複合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、膜電極複合体 (MEA :Membrane Electrode Assembly) 、燃料電池、ガス除害装置、および膜電極複合体の製造方法に関し、より具体的には、製造が容易で、高能率のガス分解等が可能な膜電極複合体、燃料電池、ガス除害装置、および膜電極複合体の製造方法に等に関するものである。

背景技術

[0002] アンモニアは農業や工業に不可欠の化合物であるが、ヒトには有害であるので、水中や大気中のアンモニアを分解する方法が、多く開示されてきた。たとえば、高濃度のアンモニアを含む水からアンモニアを分解除去するために、噴霧状のアンモニア水を空気流と接触させて空気中にアンモニアを分離して、次亜臭素酸溶液または硫酸と接触させる方法が提案されている (特許文献1)。また、上記と同じプロセスで空気中にアンモニアを分離して触媒により燃焼させる方法の開示もなされている (特許文献2)。また、アンモニア含有排水を触媒を用いて分解して、窒素と水とに分解する方法が提案されている (特許文献3)。

また、半導体製造装置の廃ガスには、アンモニア、水素等が含まれるのが普通であり、アンモニアの異臭を完全に除去するには、ppmオーダーにまで除害する必要がある。この目的のために、半導体製造装置の廃ガス放出の際にスクラバーを通して、薬品を含む水に有害ガスを吸収させる方法が多く用いられてきた。一方、エネルギや薬品等の投入なしに、安価なランニングコストを得るために、リン酸型燃料電池でアンモニアを分解する、半導体製造装置の排気ガス処理の提案もされている (特許文献4)。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１ :特開平７_３１９６６号公報

特許文献2 :特開平７_１１６６５０号公報

特許文献3 :特開平１１—３４７５３５号公報

特許文献4 :特開２００３_４５４７２号公報

発明の開示

発明が解決しょうとする課題

[0004] 上記の中和剤などの薬液を用いる方法 (特許文献１)、燃焼する方法 (特許文献２)、触媒を用いた熱分解反応による方法 (特許文献３) などによれば、アンモニアの分解は可能である。しかし、上記の方法では、薬品や外部エネルギ (燃料) を必要とし、さらに触媒の定期的交換を要し、ランニングコストが高いという問題がある。また、装置が大掛かりとなり、たとえば既存の設備に付加的に設ける場合に配置が難しい場合も生じる。

リン酸型燃料電池を、化合物半導体製造の排気中のアンモニアの除害に用いる装置 (特許文献４) についても、除害能力の向上を阻害する圧力損失や電気抵抗の増大などを材料の改良まで踏み込んで解決する工夫がなされていない。経済的にも、ＭＥＡを用いてガス分解を行う場合、高能率のガス分解を可能にするＭＥＡを安価に入手しにくい問題がある。ＭＥＡは、燃料極のアノードと、空気極のカソードと、その間に挟まれる固体電解質とで構成され、電気化学反応装置の心臓部を構成する。燃料極には、上記のアンモニア等の水素を含むガス分子が導入されてそのガス分子の分解を進行させる。アノードは分解対象のガス分子と良好な接触をするために、また、カソードは酸素分子と良好な接触をするために、両方とも、多孔質である。両者に挟まれる固体電解質は多孔質ではなく、ガスを通さない緻密な壁を構成し、電子は通さないがィオンは通すィオン導電性の材料で形成される。

[0005] 本発明は、ガス分解等を伴う電気化学反応一般において、その電気化学反応を高能率で進行させることが可能な、経済性に優れた、膜電極複合体、燃料電池、ガス除害装置、および膜電極複合体の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の膜電極複合体 (ＭＥＡ :Membrane Elect rode Assemb ly) は、ガス分解を伴う電気化学反応に用いられる。このＭＥＡは、多孔質基材と、多孔質のアノード、イオン導電性の固体電解質、および多孔質のカソード、を積層したＭＥＡとを備える。多孔質基材の一方の面に、アノードまたはカソードを、接触させて該多孔質基材に積層しており、多孔質のアノードは、ガス分解に対して触媒作用を有する金属の多孔質層または析出層を有することを特徴とする。

上記の構成によれば、多孔質基材の一方の面に、アノード/ 固体電解質/ カソードからなる積層体が形成されているので、製造が簡単であり、製造経費を節減することが容易である。また、燃料極とも呼ばれるアノードにおいて実行されるガス分解は、このガス分解に対して触媒作用を有する金属によつて促進されるため、そのガス分解を伴う電気化学反応を能率良く行うことができる。上記の多孔質基材は、イオン導電性等は不要であり、どのような形状のものでも比較的容易に得ることができる。

[0007] 多孔質基材を筒状体として、アノードを筒状体の外周面に接して筒状に積層させ、固体電解質およびカソードを、該アノード上に筒状に積層させる構成とすることができる。

また、多孔質基材を筒状体として、カソードを、筒状体の内周面に接して筒状に積層させ、固体電解質およびアノードを、該カソードの内面側において筒状に積層させる構成としてもよい。

これによつて、厳格な気密性を要するガス、たとえばアンモニアを筒状のＭＥＡの内側に通して、ＭＥＡの外側に位置するカソードと酸素とを容易に接触させることができる。

上記の筒状体の多孔質基材は、カルシア安定化ジルコニァ (ＣＳＺ)、シリカ ($Si0_2$) などの材料で製造する方法が知られている。

ＭＥＡを、筒状体の多孔質基材の外面側に積層するか、内面側に積層するかは、アノードに導入するガス分子の大きさ (多孔質基材中の移動のしやす

さ）、ガスの出口濃度の限界値、集電体の構造、許容される圧力損失、筒状体の径、アノードを形成する多孔質の気孔率、などを考慮して採用すればよい。

[0008] 触媒作用を有する金属を、（Ｎｉ、Ｎｉ—Ｆｅ系、Ｎｉ—Ｃｏ系、Ｎｉ_Ｃｕ系、Ｎｉ_Ｃｒ系、およびＮｉ_Ｗ系）の１種以上からなるものとできる。

上記の金属は、いずれも、比較的入手が容易で、アノードの製造がしやすし。このため、経済性を確保しながら、ガス分解を伴う電気化学反応を高能率で進行させることができる。Ｎｉ_Ｆｅ系などは、Ｎｉ_Ｆｅ合金またはＦｅ-Ｎｉ合金をさす。

[0009] アノードの厚みを１μｍ以上１ｍｍ以下とすることができる。このような厚みの小さいアノードでは、分解対象のガス（燃料ガス）とアノード全体との接触を良くして、イオン（酸素イオンまたはプロトン）の移動にかかる時間を短縮することができる。この結果、電気化学反応の能率を高めることができる。アノードの厚みが１μｍ未満ではアノード反応を、面積当たり十分な量生起させることができない。また、厚みが１ｍｍを超えると、反応に寄与しない部分が増え、かつイオンの移動に時間がかかるようになる。

[001 0] アノードの厚みを５０μｍ以下として、該アノードがイオン導電性のセラミックスを含まない構成にすることができる。

アノードは多孔質であり、固体電解質は緻密であるが表面には凹凸があり、両者の界面付近は出入りがあり、部分的に重複している。アノードの厚みを５０μｍ以下にすることで、固体電解質との界面付近の部分の比重が増え、アノード自身がイオン導電性のセラミックスを含まなくても、アノードは機能することができる。しかもイオンのアノード内での移動時間がないので、ガス分解の進行速度を向上させることができる。また、イオン導電性セラミックスは比較的高価なので、製造経費の節減にも有益である。

[001 1] アノードが、イオン導電性のセラミックスを含む構成としてもよい。これによって、アノードの厚み全体を使って、ガス分解を進行させることができ

る。

[001 2] 固体電解質の厚みを０．７μｍ以上２０μｍ以下とるすことができる。これによって、イオンの固体電解質を通過する時間を短くすることができ、電気化学反応の進行速度を高めることができる。また、イオンの固体電解質の通過時間を短縮するために高温に加熱していたが、加熱温度をより低温にすることができる。この結果、エネルギ効率を向上させるだけでなく、耐熱性の要求度を緩和して安価な装置材料を用いることができる。

固体電解質の厚みが０．７μｍ未満では、ガス通過 (漏れ）を防ぐために必須とされる緻密な層としにくし。また２０μｍを超えると、イオンの通過時間に時間がかかるようになる。

[001 3] 固体電解質を、酸素イオン導電性か、または、プロトン導電性とすることができる。

酸素イオン導電性の固体電解質は、入手が容易であり、経済性にも比較的優れているが、酸素イオンの移動速度は比較的遅い。一方、プロトン導電性の固体電解質は、プロトンの移動速度は大きく、電気化学反応速度を高めることができる。しかし、バリウムジルコネートなど一部の材料に限定され、高価である。

[0014] アノード、固体電解質、およびカソードを、電気泳動法またはめつき法によって形成することができる。

これによつて、アノード、固体電解質、カソード、の厚みを、いずれも精度よく、薄肉で形成することができる。とくにアノードについては、ガス分解に対して触媒作用の大きい金属を、単一金属または合金にかかわらず、容易に析出させて析出層または多孔質層とすることができる。また、イオン導電性セラミックス粉の分散の有無についても、分散めつき法などを用いることで、容易に制御することができる。なお、めっき法は、電気めつきでも無電解めつきでもよい。

[001 5] 多孔質基材の一方の面および他方の面、並びに、アノードにおける固体電解質と逆側の面およびカソードにおける固体電解質と逆側の面、のうち少な

くとも１つに、多孔質性を損なわない形態の導体を配置することができる。

これによつて、電気抵抗の低い電極と集電体との導電接続を形成しやすくなる。多孔質性を損なわない形態の導体とは、多孔質性と導電性とがあれば何でもよい。たとえば、（1）金属のメッシュシート(織布、不織布、微小孔打ち抜き加工シートなど）、格子（円周—母線）導線、母線配線など、（2）焼結後に多孔質になる金属ペースト、銀ペースト等をいう。

[001 6] 本発明の燃料電池は、上記のいずれかの膜電極複合体を用いたことを特徴とする。また、本発明のガス除害装置は、上記のいずれかの膜電極複合体を用いたことを特徴とする。

これによつて、燃料電池またはガス除害装置において、経済性を確保しながら高能率の電気化学反応を実現することができる。

上記の燃料電池等で電力を供給するには所定レベルの電圧が必要である。このために、マクロ形態的にまとまった１つの膜電極複合体が、電気的に複数の部分に絶縁分離されており、該複数の部分が導体によって直列接続されている構成をとることができる。これによつて、たとえば燃料電池等では出力電圧を高めて、実用的に使いやすい電源とすることができる。マクロ形態的にまとまっているとは、アノード等を形成する際に、分離しないで一単位として取り扱うのが合理的である態様をいう。たとえば、円筒形のＭＥＡをさす。上記の発明は、その円筒形のＭＥＡに絶縁分離帯を入れていくつかの区域に電気的に分離して、それらを直列接続することで、出力電圧等を高めることができる。

[001 7] 本発明のＭＥＡの製造方法は、ガス分解を伴う電気化学反応に用いられるＭＥＡを製造する方法である。このＭＥＡの製造方法は、多孔質基材を準備する工程と、電気泳動法またはめつき法によって、多孔質のアノード、固体電解質層、および多孔質のカソードが積層された積層体のＭＥＡを形成する工程と、ＭＥＡが形成された多孔質基材を焼結する工程とを備える。そして、積層体のＭＥＡを形成する工程では、多孔質基材の一方の面に、多孔質のアノード、または、多孔質のカソード、を接触させるようにして、積層体の

ＭＥＡを形成し、かつ、アノードの形成では、ガス分解に対して触媒作用を有する金属の、多孔質層または析出層を含むアノードを形成することを特徴とする。

上記の方法によって、ＭＥＡの骨格をなす多孔質基材に、そのガス分解能率の良いＭＥＡを、電気泳動法またはめっき法によって簡単に形成することができる。めっき法は、上述のように、電気めっき法でも無電解めっき法でもよい。また、めっき法には、分散めっき法は当然含まれる。

[001 8] 前記電気泳動法またはめっき法において、ＮｉまたはＮｉ合金の多孔質層または析出層に、イオン導電性のセラミックス粒を分散させた形態で、アノードを形成することができる。

上記の方法で、固体電解質との界面付近からアノード表面までの全厚みで、アノード反応を生起させるＭＥＡを簡単に製造することができる。

[001 9] また、電気泳動法またはめっき法において、ＮｉまたはＮｉ合金の多孔質層または析出層に、イオン導電性のセラミックス粒を含まない形態で、アノードを形成してもよい。

上記の方法によって、固体電解質とアノードとの界面付近において、アノード反応を生起させることができる。アノード反応に与るイオンのアノード内での移動はほとんど無くなるので電気化学反応の進行速度を高めることができる。

[0020] 多孔質基材を筒状体として、筒状体の外周面に接触させてアノードを筒状に形成し、次いで、該アノードの外面側に、順次、固体電解質、およびカソードを筒状に形成することができる。

また、多孔質基材を筒状体として、筒状体の内周面に接触させてカソードを筒状に形成し、次いで、該カソードの内面側に、順次、固体電解質、およびアノードを筒状に形成することができる。

これによつて、筒状ＭＥＡを容易に製造することができる。筒状ＭＥＡは、筒状体の多孔質基材の内面側または外面側に、いずれの場合も、筒状ＭＥＡの内面側をアノード、また外面側をカソードとして、配置することができ

る。筒状ＭＥＡを、筒状体の多孔質基材の内面側または外面側にするかは、上記のように、集電体の構造、許容される圧力損失、筒状体の径、アノー ドを形成する多孔質の気孔率、などを考慮して採用することができる。

発明の効果

[0021] 本発明のＭＥＡ等によれば、ガス分解等を伴う電気化学反応一般において、その電気化学反応を高能率で進行させることができ、かつ、経済性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1] 本発明の実施の形態 1 におけるＭＥＡを用いたガス除害装置を示す図である。

[図2] 図 1 のＡ部拡大図である。

[図3A] 本実施の形態のＭＥＡを製造する分散めつき法 (電気めつき法) の図である。

[図3B] 本実施の形態のＭＥＡを製造する分散めつき法 (電気めつき法) において、界面活性剤によってセラミックス粒がめっき液中に分散する仕組みの図である。

[図4] 本発明の実施の形態 2 におけるＭＥＡを示す図である。

[図5] 図 4 のＡ部拡大図である。

[図6] 実施の形態 2 の変形例であり、やはり本発明における 1 つの実施の形態であるＭＥＡのアノー ド 固体電解質、の界面の図である。

[図7] 本発明の実施の形態 3 におけるＭＥＡを示す図である。

[図8] 図 7 のＡ部拡大図である。

[図9] 本発明の実施の形態 4 におけるＭＥＡが用いられたガス除害 (分解) 装置を示す図である。

[図10] 図 9 のＸ＿Ｘ線に沿う断面図である。

[図11A] 金属メッシュシー トであって、孔を打ち抜き加工したシー トを示す。

[図11B] 金属メッシュシー トであって、金属の織布を示す。

[図12] 本発明の燃料電池システムを示す図である。

発明を実施するための形態

[0023] (実施の形態1)

図1は、本発明の実施の形態1におけるＭＥＡ7を用いたガス除害装置10を示す図である。このガス除害装置は、平板状のＭＥＡを繰り返し積層するタイプの装置である。1つの単位の積層構造は、次のとおりである。

(空気スペースS/ 多孔質基材3/ カソード5/ 固体電解質1/ アノード2／通路 ?／隔壁W)

アンモニアなどの分解対象のガスまたは燃料ガスは、隔壁Wとアノード2との間の通路Ｐを流れる。素通りを防止するためのめっき多孔体１１ｓが配置されているので、上記のガスは素通りすることなく、アノード2と接触して分解する (アノード反応)。アノード2は、燃料極とも呼ばれる。めっき多孔体１１ｓは、ガスの素通り防止とともに、アノード集電体を構成する。アノード集電体は複数の部品で構成されるのが普通であり、めっき多孔体１１ｓはその1つの部材となる。

空気極とも呼ばれるカソード5は、空気スペースＳに面しており、空気と接触して空気中の酸素分子を分解する (カソード反応)。

上記の2つの電極 (アノードおよびカソード)での電気化学反応の結果、一方でイオンが、また他方で電子が発生する。イオンは固体電解質1を通り、電子は負荷を介在させた外部回路 (図示せず)を通って、相手側の電極に到達して、それぞれアノード反応またはカソード反応に参加する。

多孔質基材3には、カルシア安定化ジルコニア (ＣＳＺ)、シリカ (SiO_2) 等の多孔質セラミックスを用いることができる。

[0024] 図2は、図1のＡ部拡大図である。アンモニアの分解を例にとり、また固体電解質1が酸素イオン導電性の場合について説明する。図2において、固体電解質1は、ガスを通さないように緻密 (非多孔質)であり、酸素イオンは通すが、電子は通さない。通路Ｐを流れるアンモニアNH_3は、カソード5で生成して固体電解質1を通ってきた酸素イオンと次の電気化学反応をする。

（アノード反応）：$2NH_3 + 3O^{2-} \rightarrow N_2 + 3H_2O + 6e^-$

より詳しくは、一部のアンモニアが、$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$の反応を生じ、この$3H_2$が酸素イオン$3O^{2-}$と反応して$3H_2O$を生成する。このアンモニア分解において、触媒作用を有する金属の析出体（層）21または多孔質体（層）21が、分解を促進する。アノード2には、触媒作用を有する金属の析出体21のほかに、酸素イオン導電性のセラミックス粒22が含まれており、酸素イオンをアノード反応地点へと導く。アンモニアは気孔2hを通つて、アノード2の中で分解箇所へと移動する。

このアノード反応の結果、このあと説明する出口濃度を所定レベル以下にしながら、少なくとも、アンモニア分解過程が、全体の電気化学反応のネック（律速過程）にならないようにできる。アノード2の厚みは、1μm以上1mm以下とするが、とくに薄くする場合には1μm以上50μm以下、さらに薄くする場合は25μm以下とするのがよい。

カソード5には空気とくに酸素ガスが、スペースSを通るように導入され、カソード5において酸素分子から分解した酸素イオンをアノード2に向かつて固体電解質1へと送り出す。カソード反応はつぎのとおりである。

（カソード反応）：$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$

上記の電気化学反応の結果、電力が発生し、アノード2とカソード5との間に電位差を生じ、カソード集電体からアノード集電体へと電流が流れる。カソード集電体とアノード集電体との間に負荷、たとえばこのガス除害装置10を加熱するためのヒータを接続しておけば、そのための電力を供給することができる。ヒータへの上記電力の供給は、部分的であってもよく、むしろ大部分の場合において、自家発電の供給量はヒータ全体に要する電力の半分以下であることが多い。

[0025] <アノード>

アノード2には、アンモニアを含む気体が導入され、気孔2hを通って流れる。アノード2は、触媒、すなわち金属の析出体21と、酸素イオン導電性のセラミックス22とを主成分とする焼結体である。ここでは、金属の析

出体２１は、 (Ｎｉ、Ｎｉ—Ｆｅ系、Ｎｉ—Ｃｏ系、Ｎｉ—Ｃｕ系、Ｎｉ_Ｃｒ系、およびＮｉ_Ｗ系）の１種以上からなるものとするのがよい。

酸素イオン導電性のセラミックス２２としては、ＳＳＺ（スカンジウム安定化ジルコニァ）、ＹＳＺ（イットリウム安定化ジルコニァ）、ＳＤＣ（サマリゥム安定化セリア）、ＬＳＧＭ（ランタンガレート）、ＧＤＣ（ガドリァ安定化セリア）などを用いることができる。

[0026] 上記の触媒作用に加えて、アノードにおいて、酸素イオンを分解反応に参加させている。すなわち、分解を電気化学反応のなかで行う。上記のァノード反応$2NH_3 + 3O^{2-} \rightarrow N_2 + 3H_20 + 6e^-$では、酸素イオンの寄与があり、アンモニアの分解速度を大きく向上させる。

また、アノード反応では、自由な電子ｅ-が生じる。電子ｅ-がアノード2に滞留すると、アノード反応の進行は、妨げられる。金属の析出体２１は良導体である。電子ｅ-は、金属の析出体２１を、スムースに流れる。このため、電子ｅ-がアノード2に滞留することはなく、金属の析出体２１を通って外部回路に巡回される。金属の析出２１により、電子ｅ-の通りが、非常に良くなる。要約すると、本発明の実施の形態における特徴は、下記のアノードにおける次の (ｅ１）、（ｅ２）および (ｅ３）にある。

（ｅ１）金属の析出体２１による分解反応の促進 (高い触媒機能）

（ｅ２）酸素イオンによる分解促進 (電気化学反応の中での分解促進）

（ｅ３）金属の析出体２１による電子の導通性確保 (高い電子伝導性）

上記の (ｅ１）、（ｅ２）および (ｅ３）によって、アノード反応は非常に大きく促進される。

温度を上げて、触媒に分解対象ガスを接触させるだけで、その分解対象ガスの分解は進行する。しかし、上記のように、燃料電池を構成する素子において、カソード5からイオン導電性の固体電解質１を経て、酸素イオンを反応に関与させ、その結果、生じる電子を外部回路を通して巡回させることで、分解反応速度は飛躍的に向上する。上記の (ｅ１）、（ｅ２）および (ｅ３）の機能、およびその機能をもたらす構成をもつことが、本発明の大きな

特徴である。

なお、上記は固体電解質１が酸素イオン導電性の場合の説明であるが、固体電解質１はプロトン (H+) 導電性でもよく、その場合、アノード2 におけるイオン導電性セラミックス２２はプロトン導電性のセラミックス、たとえばバリウムジルコネート等を用いるのがよい。

[0027] (金属の析出体とイオン導電性のセラミックスとを用いる場合) :アノード２の酸素イオン導電性の金属酸化物 (セラミックス) をＳＳＺとする場合、ＳＳＺの原料粉末の平均径は０．５μｍ~ ５０μｍ程度とするのがよい。金属の析出体２１と、ＳＳＺ２２とは、m_0 1比で０．１~ １０の範囲とする。分散めつき法などによるＭＥＡ７の製造方法については、このあと説明する。

多孔質基材３と、積層体のＭＥＡ本体７ａとを含むＭＥＡ７を共焼結する場合の条件は、たとえば大気雰囲気中で、温度１０００℃~ １６００℃の範囲に、３０分~１８０分間保持することで行う。

(金属の析出体のみを用いる場合) :このあと説明する分散めつき法などによって金属の析出体２１を形成する。Ｎｉ_Ｆｅ系合金の場合には、組成としては、たとえばＮｉ６０ａｔ％程度とするのがよい。

共焼結においては、上記の場合と同じ熱パターンを受ける。

[0028] <カソード>

カソード5 には、空気とくに酸素分子が導入される。カソード5 は、酸素ィオン導電性のセラミックスを主成分とする焼結体とする。この場合の酸素イオン導電性のセラミックスとして、ＬＳＭ (ランタンストロンチウムマンガナイト)、ＬＳＣ (ランタンストロンチウムコバルタイト)、ＳＳＣ (サマリウムストロンチウムコバルタイト) などを用いるのがよい。

カソード5 では、酸素の触媒作用が強力な銀粒子を含有させるのがよい。Ａｇ粒子はカソード反応$0_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$を大きく促進させる触媒機能を有する。この結果、カソード反応は非常に大きい速度で進行することができる。Ａｇ粒子の平均径は、１０ｎｍ~ １００ｎｍとするのがよい。

なお、上記は固体電解質１が酸素イオン導電性の場合の説明であるが、固体電解質１はプロトン (H+) 導電性でもよく、その場合、カソード5におけるイオン導電性セラミックスはプロトン導電性のセラミックス、たとえばバリウムジルコネート等を用いるのがよい。

カソード5におけるＳＳＺの平均径は０．５μｍ～５０μｍ程度のものを用いるのがよい。焼結条件は、大気雰囲気で、１０００℃～１６００℃に、３０分～１８０分間程度保持する。

[0029] < 固体電解質>

電解質１は、固体酸化物、溶融炭酸塩、リン酸、固体高分子などを用いることができるが、固体酸化物は小型化でき、取り扱いが容易なので好ましい。固体酸化物１としては、酸素イオン導電性の、ＳＳＺ、ＹＳＺ、ＳＤＣ、ＬＳＧＭ、ＧＤＣなどを用いるのがよい。

また、固体電解質１に、たとえばバリウムジルコネート ($BaZr0_3$) を用いてプロトンをアノード2で発生させて固体電解質１中をカソード5へと移動させる反応も、本発明の望ましい一つの形態である。プロトン導電性の固体電解質１を用いると、たとえばアンモニアを分解する場合、アノード2でアンモニアを分解してプロトン、窒素分子および電子を生じさせて、プロトンを固体電解質１を経てカソード5へと移動させ、カソード5において酸素と反応して水 (H_20) を生じさせる。プロトンは酸素イオンと比べて小さいので固体電解質中の移動速度は大きい。このため加熱温度を低くしながら実用レベルの分解容量を得ることができる。固体電解質１の厚みも、強度を確保できる厚みとしやすい。

[0030] 図３Ａは、本実施の形態のＭＥＡ７のアノード2を製造する分散めっき法（電気めっき法）を示す図である。めっき液には、マイナス極に析出させる材料のイオンやセラミックス粒を分散させる。セラミックス粒を分散させる場合は、界面活性剤を用いることで、セラミックス粒の表面に界面活性剤の分子を付着させて溶液中に分散することができる (図３Ｂ参照)。めっき浴は、均質性を保持するため撹拌をすることが望ましい。

図１におけるＭＥＡ本体部７ａを積層する場合、カソード5のめつき浴中でワークにめっきを行う。上記の電解質たとえばＬＳＭを分散させて、めつき層をワーク上に形成する。多孔質のカソードとするには、焦げめつきとなる、高電圧、低電流の条件でめっき層を形成するのがよい。

カソード5のめつき層を形成したあと固体電解質１のめつき層を形成する。固体電解質１の形成も、セラミックス材料が異なるだけで、同様の分散めつきを行う。ただし、固体電解質１は、多孔質としないで、焼結後に緻密な層とするように、電圧および電流を選択する。

固体電解質１のめつき層を形成したあと、その上にアノード2のめつき層を形成する。

アノード2は、本実施の形態では、固体電解質たとえばＹＳＺの粒子を分散させ、金属イオンたとえばＮｉイオンとＦｅイオンを溶解する (図３Ａ参照)。プラス極には、これら金属イオンの供給源となるＮｉ_Ｆｅ合金の板、棒または線を配置する。また、マイナス極には、被めつき処理材 (ワーク)である、多孔質基材3/ カソード5/ 固体電解質１、が配置されて、固体電解質１上に、金属Ｎｉ-Ｆｅ析出体２１とセラミックス粒２２とからなるめつき層を形成する。供給源の金属板は、上述のように、たとえばＮｉ:６０ａｔ％の一i-Ｆｅ合金を用いるのがよい。

このあと、多孔質基材3/ カソードのめつき層/ 固体電解質のめっき層/ アノードのめっき層、を共焼結する。共焼結条件は、上記したように、たとえば大気雰囲気で、１０００℃~１６００℃に、３０分一１８０分間程度保持する。

[0031] 図３に示す電気めつき法に代えて、無電解めつき法によってＭＥＡ本体部７ａのめつき層を形成してもよい。とくに固体電解質１は、電気めつき法でめっき層を形成して、アノード2およびカソード5を無電解めつき法で形成するのがよい。無電解めつき法では、めっき層の成長速度が遅いので、比較的容易に多孔質層を形成することができる。

アノード2のめつき層を無電解めつきで形成する場合、パラジウムなどの

触媒を下地に配置しておくのがよい。この下地処理用の触媒はＣＲＰキヤタリストなどの名称で市販されている（奥野製薬工業（株））。下地処理のあと、ＹＳＺが分散し、かつＮｉイオンおよびＦｅイオンが溶解している、無電解溶液にワークを浸漬させて保持する。保持時間に応じて、アノード2の無電解めつき層は成長する。無電解めつき法では、保持時間を長時間にしないかぎり、無電解めつき層は多孔質である。これは、セラミックス粒単独のめっき層のカソードめっき層でも、金属とセラミックス粒子とからなるアノードめっき層でも同様である。とくに厚みを薄くする場合、多孔質性の確保は容易である。

焼結によっても、締まることはあるかもしれないが、その分を見込んで、多孔質性を確保しためっき層とすれば、焼結後も多孔質は維持される。

[0032] （実施の形態２）

図４は、本発明の実施の形態２におけるＭＥＡ７を示す図である。このＭＥＡ７は筒状体である。参考のために、分解対象のガスの例であるアンモニアの流れ、および酸素分子の流れを示している。アンモニア等は、筒状ＭＥＡ７の内面側のアノード2に接し、酸素または空気は筒状ＭＥＡの外面側のカソード5に接する。筒状体の積層構造は次のとおりである。

（筒状の多孔質基材3/ 筒状の多孔質アノード2/ 筒状の固体電解質1/ 筒状の多孔質カソード5）

アノード2をＭＥＡ本体部７ａの中で、内側に配置している。アンモニア等の除害対象のガスは、漏れは極度に避けなければならないので、気密性にとって好都合の円筒内部を通すようにする。また、逆に、カソード5は空気と接触しやすい外側に位置している。

図５は、図４のＡ部拡大図である。アンモニア等の水素供給ガスは、通路Ｐ（図４参照）から多孔質基材3を通ってアノード2に到達する。アノード２では、気孔２ｈを囲むように、金属の析出体２１と、イオン導電性セラミックス２２とが位置している。

アノード2におけるアノード反応、およびカソード5におけるカソード反

応は、実施の形態１と同じである。

[0033] 図６は、本実施の形態の変形例であり、やはり本発明における１つの実施の形態である。この変形例では、アノード2は、金属の析出体２１のみで形成され、ィオン導電性セラミツクスは無い点に特徴がある。

一般に、固体電解質１とアノード2との界面は平坦ではなく、相互に出入りがあり入り組んでいる。このため、共焼結後において、金属の析出体２１のみからなるァノード2の中に、固体電解質１のイオン導電性セラミックス１５が入り込んでいる。言い換えれば、アノード2の厚みが薄い場合、固体電解質１のイオン導電性セラミックス１５と金属の析出体２１とは、ァノード2の厚みにおいて比較的高い割合で、重複している。このため、アノード２が薄い場合、アノード2にＹＳＺなどのィオン導電性セラミックスを混在させなくても、アノードの機能を全うすることができる。

ァノード2の厚みを薄くすることで、電気化学反応の進行速度を高めて高能率化をはかることができる。

さらに、比較的高価なＹＳＺ等のイオン導電性セラミックスの使用量を抑えて経済性を高めることができる。

固体電解質１の表面に凹凸する固体電解質１５と重複することで、ァノード2を金属の析出層２１のみで形成してアノードの機能を発揮できる厚みは、５μｍ以上５０μｍ以下、より好ましくは５μｍ以上２５μｍ以下とするのがよい。

図６に示すアノード2を形成するには、めっき液にイオン導電性セラミツクス粒を分散させなければよい。

[0034] (実施の形態３)

図７は、本発明の実施の形態3におけるＭＥＡ７を示す図である。このＭＥＡ７も筒状体である。しかし、実施の形態２と異なり、筒状の多孔質基材3の内面側にＭＥＡ本体部７ａを形成している。実施の形態２では、筒状の多孔質基材3の外面側にＭＥＡ本体部７ａを形成していた。図７のＭＥＡ７は、内面側から順に、次の積層構造を有する。

(筒状の多孔質アノード2/ 筒状の固体電解質1/ 筒状の多孔質カソード5／筒状の多孔質基材3)

アノード反応およびカソード反応は、実施の形態1で説明した電気化学反応と同じである。ただし、本実施の形態では、アンモニア等の除害対象ガスまたは燃料ガスが、多孔質基材3を経由しないで、直接、アノード2に接触する。このため、ガス除害装置のようにｐｐｍオーダーの出口濃度規定を目標とする場合、本実施の形態のＭＥＡ７を用いることが望ましい。その理由は、実施の形態2における形態のＭＥＡ７では、除害対象のガスが多孔質基材3中に残留する可能性があり、極低濃度までの除害に長時間かかるおそれがあるからである。逆に、本実施の形態では、 (T 1) 除害対象のガスが多孔質基材3中に滞留しないので、極低濃度まで短時間で除害することができる。

[0035] 図8は、図7のＡ部拡大図である。除害対象のガスたとえばアンモニアは、通路口から、直接、アノードに接触することができる。仮に、多孔質基材3を経由してアノード2に到達するとしたら、多孔質基材3内でガス移動の渋滞が生じるおそれがあり、ガス処理能力の妨げになる可能性がある。本実施の形態では、 (T 2) ガスは、移動の渋滞などなく、直接、アノード2に接触するので、ガス移動の渋滞が原因でガス処理能力の低下が生じることはない。

[0036] ＭＥＡ７の製造過程は、多孔質基材3からの出発を基本とする。筒状体の多孔質基材3をワークとして、分散電気めつきまたは分散無電解めつきを施す場合、内部に均等にめっき層が形成されるように、筒状の多孔質基材3の中にめっき液が円滑に流れて循環するようにする。そのために、たとえば撹拌具を船のスクリューのように横向き (水平向き) にして、水平姿勢の筒状の多孔質基材3の内面にめっき液を送り込むなどの工夫をするのがよい。

また、図8に示すアノード2についても、実施の形態2における変形例 (図6参照) のように、イオン導電性セラミックスを含まないで、金属の析出体２１のみによって形成してもよい。

[0037] （実施の形態４）

図９は、本発明の実施の形態4 におけるＭＥＡ７が用いられたガス除害装置１０を示す図である。また、図１０は、図９のＸ—Ｘ線に沿う断面図である。本実施の形態では、ＭＥＡ７において、多孔質基材３に比較的大きな開口部３ｈが設けられており、その開口部３ｈにおいてカソード5 の多孔質性を損なわない金属メッシュシート１２ａが配置されている。金属メッシュシート１２ａは、銀ペーストに合わせた条件で焼結された銀ペースト１２ｇとともにカソード5 に止められている。図９では、上下の開口部２ｈは同じ位置にあり、繋がっているように見えるが、そうではなく開口部３ｈは円周の数分の一以下の開口径を持ち断続的に配置されている。多孔質基材３の開口部３ｈにおいて、カソード5 の表面 (固体電解質１と反対側の面）に接触するように配置された金属メッシュシート１２ａは、カソード集電体１２の主体をなす。各開口部３ｈに限定された金属メッシュシート１２ａは、図示しない適当な導体または配線によって連続化されてカソード集電体１２として機能する。

また、アノード2 の表面に、アノード2 の多孔質性を損なわない金属メッシュシート１１ａが配置されている。アノード表面に配置された金属メッシュシート１１ａは、アノード集電体１１の一部を形成する。

金属メッシュシート１１ａ，１２ａは、たとえばＮｉ、Ｎｉ＿Ｆｅ系、Ｎｉ—Ｃｏ系、Ｎｉ—Ｃｕ系、Ｎｉ—Ｃｒ系、Ｎｉ＿Ｗ系で形成するのがよい。たとえば、これら金属の不織布またはこれら金属のめっき層が形成された金属の不織布を用いることができる。

[0038] アノード集電体１１は、アノード2 / 金属メッシュシート１１a / ガス素通り防止用のめっき多孔体１１ｓ / 中心導電棒１１ｋ、によって構成される。アノード2 には、水素を含むアンモニア等の還元性ガスが導入される。

図１１Ａ，Ｂは、金属メッシュシート１１ａを示す図である。図１１Ａは単相の金属シートから打ち抜きによって、メッシュ状にしたものであり、図１１Ｂは、金属の織布であり、目を大きくして誇張してある。上記の金属メ

ッシュシー ト11aには、図１１Ａ，図１１Ａどちらを用いてもよい。金属のメッシュシー ト11aを、Ｎｉ、Ｎｉ—Ｆｅ系、Ｎｉ—Ｃｏ系、Ｎｉ—Ｃｕ系、Ｎｉ—Ｃｒ系、Ｎｉ—W系、で形成することで、アノー ド2における金属の析出体２１に加えて、これら金属メッシュシー ト11aも、触媒作用を発揮して、アンモニア等の分解を促進することができる。

また、Ｎｉ、Ｎｉ—Ｆｅ系、Ｎｉ—Ｃｏ系、Ｎｉ—Ｃｕ系、では、金属メッシュシー ト11aを、アノー ド2に還元接合することが容易になる。すなわちそれほど酸素分圧を低下させなくても、還元接合が可能になる。

[0039] カソー ド集電体１２を構成する金属メッシュシー ト12aは、Ｎｉ—Ｃｒ系またはＮｉ＿Ｗ系で形成された織布、またはこれら金属のめっき層が形成された金属織布とするのがよい。その理由は、カソー ド5には酸素が導入されて、高温環境で酸化が進行しやすいが、Ｎｉ＿Ｃｒ系またはＮｉ＿Ｗ系の金属は耐酸化性に優れているからである。これらの金属メッシュシー ト12aを用いることで、カソー ド集電体１２の耐久性を高めることができる。カソー ド集電体１２を構成する金属メッシュシー ト12aは、図１１Ａ，Ｂに示すアノー ド集電体１１の金属メッシュシー ト11aを、開口部3ｈの形状に合わせて部分的に切り取ったものである。

銀ペース トは、銀粒子１２ｇとして残存する。銀粒子１２ｇは、酸素分子の分解を促進する強力な触媒である。このため、周囲の材料の酸化反応の進行を実質的に非常に遅くすることができる。この結果、金属メッシュシー ト１２ａは、上記の耐酸化性の金属で形成されて耐酸化性はあるものの、実質的な酸素分子の濃度を減らす作用を通して、耐久性をさらに向上することができる。

その上、銀は優れた良導体なので、カソー ド集電体１２の電気抵抗を下げることができる。

[0040] 図9に示すＭＥＡ７の製造方法は、基本的に、実施の形態1等におけるＭＥＡの製造方法と同じである。相違点は、開口部3ｈがあること、カソー ド集電体１２およびアノー ド集電体１１を配置したことである。製造上のボイ

ン トは次のとおりである。

（１）多孔質基材３には、分散めつき処理前に、開口部３ｈをあけておく。

（２）分散めつき処理のときに、カソード5が、開口部３ｈにおいても非開口部の多孔質基材３の筒状面と揃うように、開口部３ｈに脱離可能な当て材を配置しておく。

（３）開口部３ｈ付きの多孔質基材3/ カソード3/ 固体電解質1/ アノード2、を分散めつき処理 (図３Ａ，Ｂ参照）で形成し、当て材を脱離したあと、金属メッシュシート１１ａ，１２ａを配置する前に、共焼結する。共焼結の条件は上述のとおりである。

（４）アノード集電体１１：

共焼結した中間製品に対して、アノード2に接して金属メッシュシート11ａを還元接合する。還元接合の条件は、不活性ガスと還元性ガスの両方を用いる場合、窒素ガスをベースにして、アンモニア等のガスを少量含有させて流すのがよい。たとえば、 (3％NH_3+ N_2) を用いることができる。これらの非酸化性ガスを用いて、かつリークチェックをして、酸素分圧１Ｅ—１５ａｔｍ程度の低い酸素分圧の実現を目指す。温度は拡散が十分起きる温度、たとえば９５０℃程度に加熱する。そして、十分低い酸素分圧が実現すれば、上記９５０℃で、自ずと還元接合が進行する。９５０℃での保持時間は、たとえば２０分間とするのがよい。これによつて、アノード2と分解対象のガスとの良好な接触が可能で、かつ低い電気抵抗の、電極接続構造を得ることができる。

中心導電棒１１ｋに巻き回すめっき多孔体１１ｓは、気孔率を高い範囲まで選べるセルメット (登録商標 :住友電気工業株式会社）を用いるのがよい。シート状のセルメット１１ｓを中心導電棒１１ｋに巻き回して、金属メッシュシート１１ａで囲まれた中に装入する。このとき、セルメット１１ｓの外周面または金属メッシュシート１１ａの内周面にＮｉ等の金属ペーストを十分塗布しておくのがよい。セルメット１１ｓを装入した状態で、もう一度、還元接合を行う。

アノード2と金属メッシュシート１１ａとの還元接合、および、金属メッシュシート１１ａとめつき多孔体１１ｓまたはセルメット１１ｓとの還元接合、を同じ機会に行ってもよい。

（５）カソード集電体１１：

開口部３ｈの形状に合わせた金属メッシュシート１２ａを準備して、銀ペーストを１２ｇおよびその他の止め具によつて、その金属メッシュシート１２ａをカソード5に接するように止める。銀ペーストを１２ｇの焼結条件に合わせて、たとえば９００℃の窒素雰囲気で焼結するのがよい。

孤立して配置されている開口部３ｈ中の金属メッシュシート１２ａは、図示しない導体または配線によって連結して、ひと繋がりのカソード集電体とすることができる。

[0041] (実施の形態５)

図１２は、本発明の実施の形態５における、燃料電池として機能するガス分解システムを示す図である。この燃料電池システム５０では、水素源から、アンモニア、トルエン、キシレン等の、水素を含む分子である水素源を供給され、発電セル１０またはガス分解素子１０において分解する。ガス分解素子１０の、図示しないＭＥＡには実施の形態１~４のいずれかで説明したＭＥＡが用いられている。上記のガス分解の電気化学反応によって、電力を生じる。この電力の一部は、ガス分解能力または発電能力を向上させるための加熱装置 (ヒータ)４１に用いられる。余剰の電力は、インバータ７１によって交直変換や、昇圧などされて、外部装置に適合する電力形態に変換される。これによつて、本実施の形態の燃料電池システムは、糖類などの有機物を含む多様な水素源を用いて、ＰＣや携帯端末等の電子機器の電源、より電力消費の多い電気機器の電源に利用されることができる。

分解されて、発電セル１０またはガス分解素子１０から排気される気体は、後処理装置 (センサー内蔵)７５によって残留成分濃度を検出して、安全なように処理する。この場合、残留成分濃度によっては元に戻して循環させることができる。

燃料電池システム５０では、ガス除害を目的とする場合のように、ガス成分の濃度を極端に低くする必要がなく、高いガス成分濃度において分解の電気化学反応を行うことで、高い発電能力を得ることができる。

[0042] （その他の電気化学反応）

表１は、本発明のＭＥＡ等を適用できる他のガス分解反応を例示する表である。ガス分解反応Ｒ１は、上記の実施の形態１等で説明したアンモニア/酸素の分解反応である。その他、ガス分解反応Ｒ２～Ｒ２０のどの反応に対しても本発明の触媒および電極は用いることができる。すなわち、アンモニア/水、アンモニア/ＮＯｘ、水素/酸素/、アンモニア/炭酸ガス、ＶＯＣ（揮発性有機化合物 volatile organic compounds）/酸素、ＶＯＣ/ＮＯｘ、水/ＮＯｘ、などに用いることができる。

[0043] [表1]

項目 / 番号	アノードに導入するガス	移動するイオン	カソードに導入するガス	形態	電気化学反応
R1	NH_3	O^{2-}	O_2	発電	酸化
R2	NH_3	O^{2-}	H_2O	発電	酸化
R3	NH_3	O^{2-}	NO_2,NO	発電	酸化
R4	H_2	O^{2-}	O_2	発電	酸化
R5	NH_3	O^{2-}	CO_2	電気分解(電力投入)	酸化
R6	CH_4など VOC	O^{2-}	O_2	発電	酸化
R7	CH_4など VOC	O^{2-}	NO_2,NO	電気分解(電力投入)	酸化
R8	H_2O	O^{2-}	NO_2,NO	電気分解(電力投入)	酸化
R20	HCNなど シアン系水素	O^{2-}	O_2	微少発電	酸化

[0044] 表１は、多くの電気化学反応の一部を例示したにすぎない。本発明のＭＥＡは、その他の多くの反応に適用可能である。たとえば表１は酸素イオン導電性の固体電解質の反応例に限定しているが、上述のように固体電解質をプロトン（H+）導電性とする反応例も本発明の有力な実施の形態例である。固

体電解質をプロトン導電性としても、固体電解質を透過するイオン種はプロトンになるが表1に示すガスの組み合わせにおいて、結果的にガス分子の分解を実現することは可能である。たとえば (R1) の反応において、プロトン導電性の固体電解質の場合、アンモニア (NH_3) はアノードで窒素分子、プロトン、および電子に分解し、プロトンは固体電解質中をカソードへと移動する。電子は外部回路をカソードへと移動する。そしてカソードにおいて酸素分子と、電子と、プロトンとが水分子を生成する。結果的にアンモニアが酸素分子と組み合わされて分解されるという点において、固体電解質が酸素イオンである場合と同じである。

上記の電気化学反応はガス除害を目的としたガス分解反応である。しかし、ガス除害を主目的としないガス分解素子もあり、本発明のガス分解素子は、そのような、電気化学反応装置、たとえば燃料電池等にも用いることができる。

[0045] 上記において、本発明の実施の形態について説明を行ったが、上記に開示された本発明の実施の形態は、あくまで例示であって、本発明の範囲はこれら発明の実施の形態に限定されない。本発明の範囲は、特許請求の範囲の記載によって示され、さらに特許請求の範囲の記載と均等の意味および範囲内でのすべての変更を含むものである。

産業上の利用可能性

[0046] 本発明のＭＥＡ等によれば、ガス分解等を伴う電気化学反応一般において、その電気化学反応を高能率で進行させることができ、かつ、経済性を向上させることができる。とくに多孔質基材を筒状体とすることで、厳格な気密性が求められるガスの処理装置を小型化でき、ガスを発生する装置の近くに設置しやすくなる。このため、従来のように大型のガス処理設備へと、高濃度のガスを配管で引き回すことが無くなり、地震等においても、大きな事故になるのを防ぐことができる。

符号の説明

[0047] 1 固体電解質、2 アノード、2h アノード中の気孔、3 多孔質基

材、３ｈ　多孔質基材の開口部、５　カソード、７　ＭＥＡ（膜電極複合体）、７ａ　ＭＥＡ本体部、１０　ガス分解装置（素子）、１１　アノード集電体、１１ａ　金属メッシュシート、１１ｋ　中心導電棒、１１ｓ　多孔質金属体（めっき多孔体）、１２　カソード集電体、１２ａ　金属メッシュシート、１２ｇ　銀ペースト塗布部（銀粒子）、１５　イオン導電性セラミックス、２１　アノードの金属の析出体または多孔質体、２２　アノードのイオン導電性セラミックス、４１　ヒータ、７１　インバータ、７５　後処理装置、Ｐ　ガスの通路、Ｓ　空気スペース。

請求の範囲

[請求項1] ガス分解を伴う電気化学反応に用いられる膜電極複合体 (MEA : Membrane Elect rode Assemb ly) であって、

多孔質基材と、

多孔質のアノード、イオン導電性の固体電解質、および多孔質のカソード、を積層したＭＥＡとを備え、

前記多孔質基材の一方の面に、前記アノードまたは前記カソードを、接触させて該多孔質基材に積層しており、

前記多孔質のアノードは、前記ガス分解に対して触媒作用を有する金属の多孔質層または析出層を有することを特徴とする、膜電極複合体。

[請求項2] 前記多孔質基材が筒状体であり、前記アノードが前記筒状体の外周面に接して筒状に積層し、前記固体電解質およびカソードが、該アノード上に筒状に積層することを特徴とする、請求項１に記載の膜電極複合体。

[請求項3] 前記多孔質基材が筒状体であり、前記カソードが、前記筒状体の内周面に接して筒状に積層し、前記固体電解質およびアノードが、該カソードの内面側において筒状に積層する、ことを特徴とする、請求項１に記載の膜電極複合体。

[請求項4] 前記触媒作用を有する金属が、 (Ｎｉ、Ｎｉ＿Ｆｅ系、Ｎｉ—Ｃｏ系、Ｎｉ＿Ｃｕ系、Ｎｉ＿Ｃｒ系、およびＮｉ＿Ｗ系）の１種以上からなることを特徴とする、請求項１～３のいずれか１項に記載の膜電極複合体。

[請求項5] 前記アノードの厚みが１μｍ以上１ｍｍ以下であることを特徴とする、請求項１～４のいずれか１項に記載の膜電極複合体。

[請求項6] 前記アノードの厚みを５０μｍ以下として、該アノードがイオン導電性のセラミックスを含まないことを特徴とする、請求項１～５のいずれか１項に記載の膜電極複合体。

[請求項7] 前記アノードが、イオン導電性のセラミックスを含むことを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載の膜電極複合体。

[請求項8] 前記固体電解質の厚みが0．7μm以上20μm以下であることを特徴とする、請求項1～7のいずれか1項に記載の膜電極複合体。

[請求項9] 前記固体電解質が、酸素イオン導電性か、または、プロトン導電性であることを特徴とする、請求項1～8のいずれか1項に記載の膜電極複合体。

[請求項10] 前記アノード、固体電解質、およびカソードが、電気泳動法またはめっき法によって形成されていることを特徴とする、請求項1～9のいずれか1項に記載の膜電極複合体。

[請求項11] 前記多孔質基材の一方の面および他方の面、並びに、前記アノードにおける前記固体電解質と逆側の面および前記カソードにおける前記固体電解質と逆側の面、のうち少なくとも1つに、多孔質性を損なわない形態の導体が配置されていることを特徴とする、請求項1～10のいずれか1項に記載の膜電極複合体。

[請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載の膜電極複合体を用いたことを特徴とする、燃料電池。

[請求項13] 請求項1～11のいずれか1項に記載の膜電極複合体を用いたことを特徴とする、ガス除害装置。

[請求項14] ガス分解を伴う電気化学反応に用いられる膜電極複合体（MEA：Membrane Electrode Assembly）の製造方法であって、

多孔質基材を準備する工程と、

電気泳動法またはめつき法によって、多孔質のアノード、固体電解質層、および多孔質のカソードが積層された積層体のMEAを形成する工程と、

前記MEAが形成された多孔質基材を焼結する工程とを備え、

前記積層体のMEAを形成する工程では、前記多孔質基材の一方の面に、前記多孔質のアノード、または、前記多孔質のカソード、を接

触させるようにして前記積層体のＭＥＡを形成し、かつ、前記アノードの形成では、前記ガス分解に対して触媒作用を有する金属の、多孔質層または析出層を含むアノードを形成することを特徴とする、膜電極複合体の製造方法。

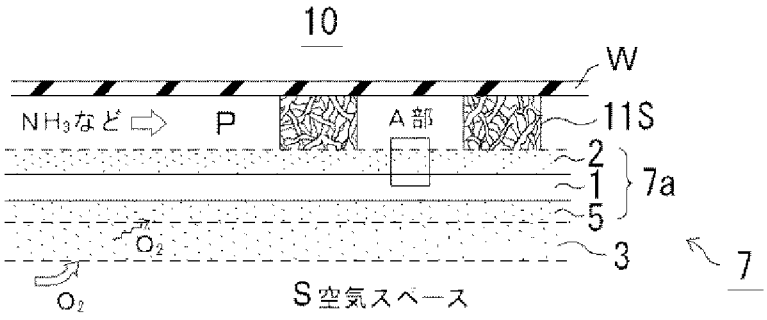
[請求項15] 前記電気泳動法またはめつき法において、ＮｉまたはＮｉ合金からなる多孔質層または析出層に、イオン導電性のセラミックス粒を分散させた形態で、前記アノードを形成することを特徴とする、請求項１４に記載の膜電極複合体の製造方法。

[請求項16] 前記電気泳動法またはめつき法において、ＮｉまたはＮｉ合金の多孔質層または析出層に、イオン導電性のセラミックス粒を含まない形態で、前記アノードを形成することを特徴とする、請求項１４に記載の膜電極複合体の製造方法。

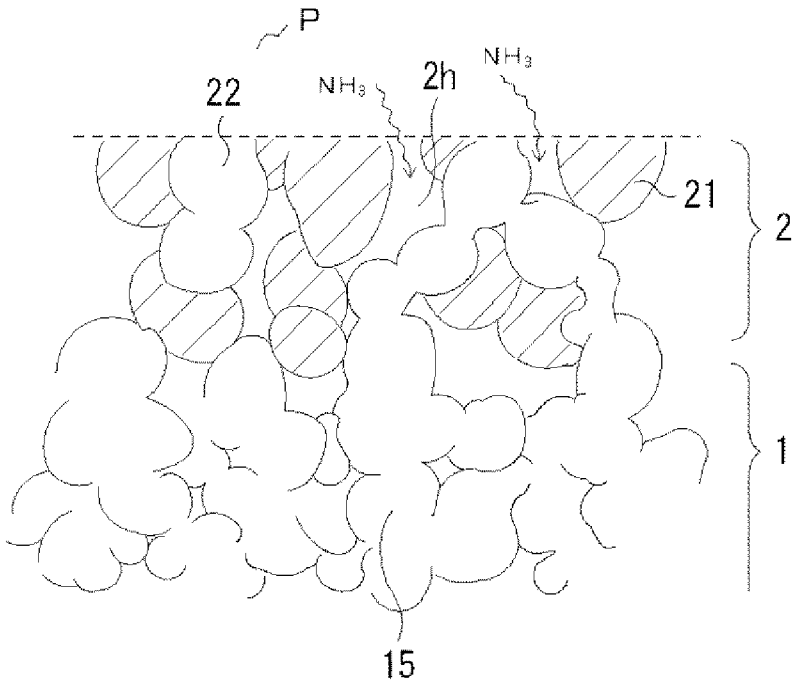
[請求項17] 前記多孔質基材を筒状体として、前記筒状体の外周面に接触させて前記アノードを筒状に形成し、次いで、該アノードの外面側に、順次、固体電解質、およびカソードを筒状に形成することを特徴とする、請求項１４～１６のいずれか１項に記載の膜電極複合体の製造方法。

[請求項18] 前記多孔質基材を筒状体として、前記筒状体の内周面に接触させて前記カソードを筒状に形成し、次いで、該カソードの内面側に、順次、固体電解質、およびアノードを筒状に形成することを特徴とする、請求項１４～１６のいずれか１項に記載の膜電極複合体の製造方法。

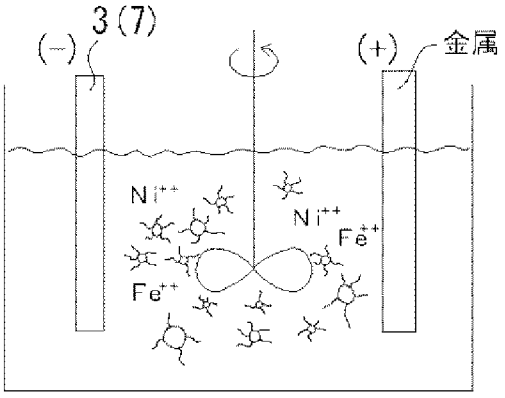
[図1]



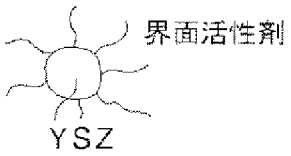
[図2]



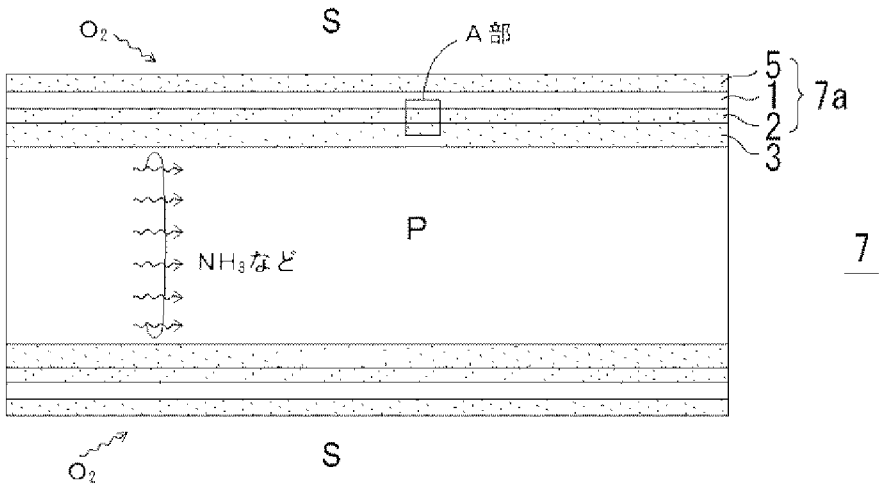
[図3A]



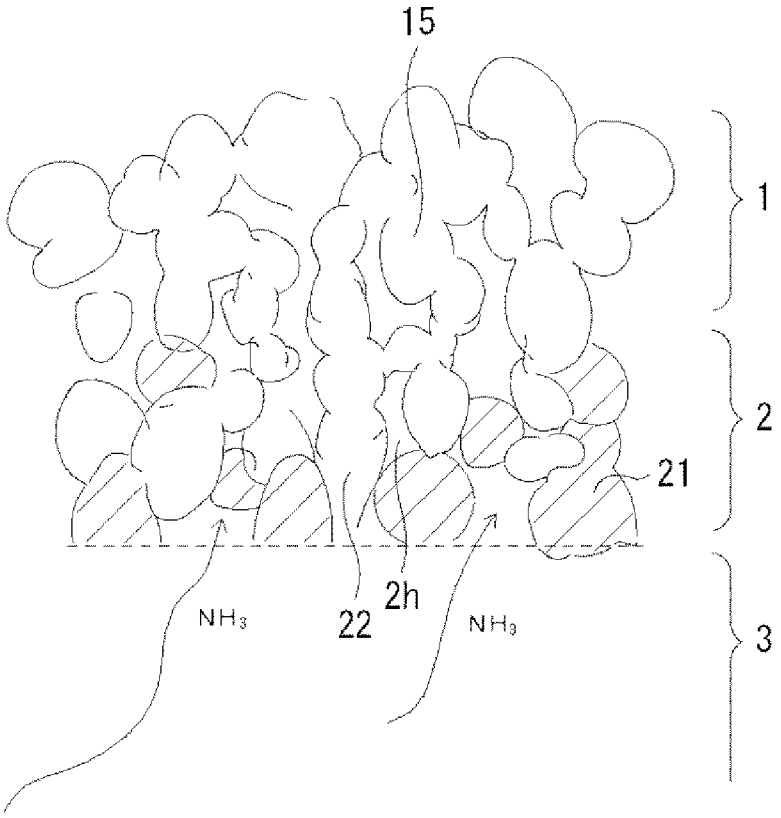
[図3B]



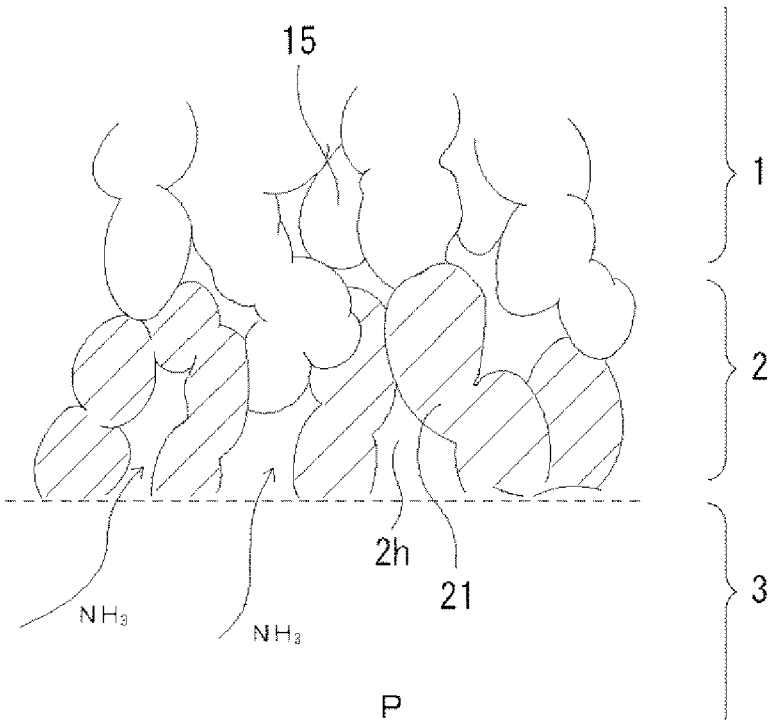
[図4]



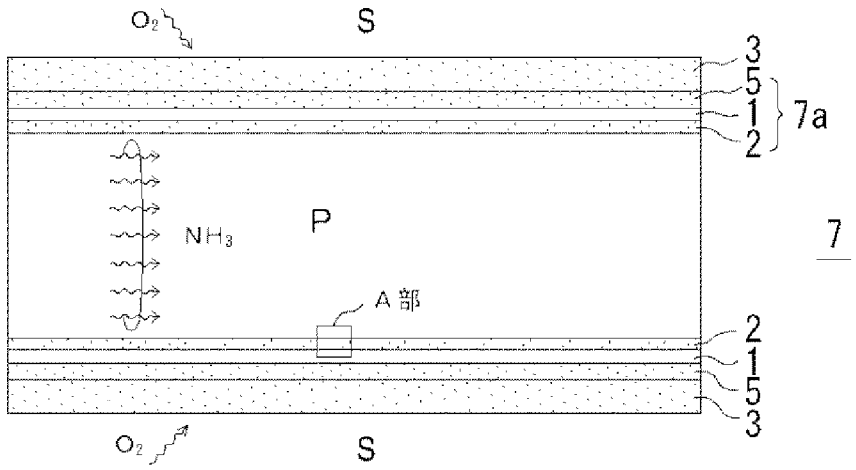
[図5]



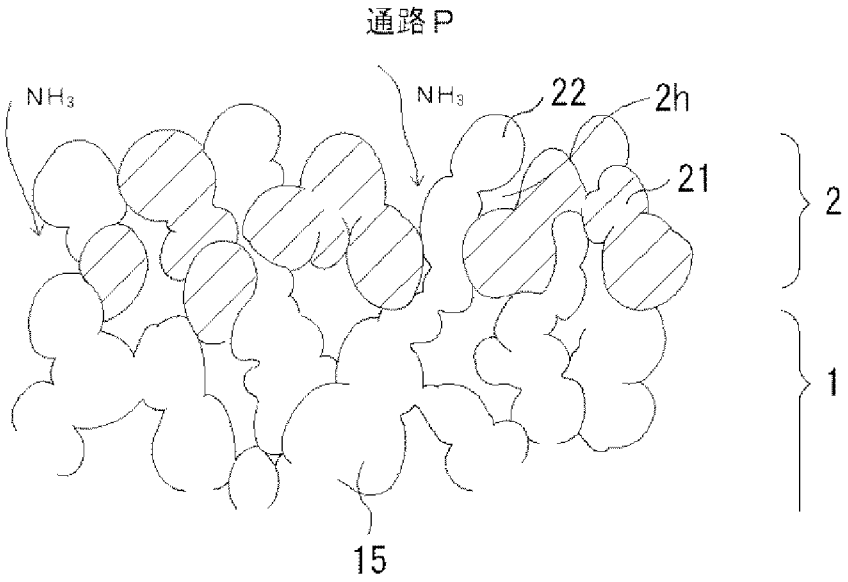
[図6]



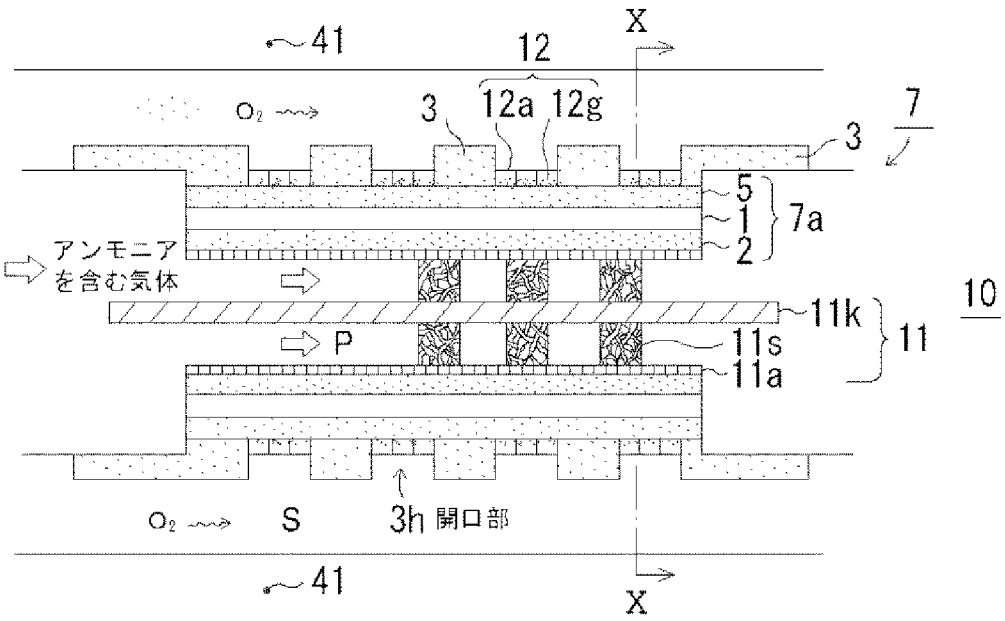
[図7]



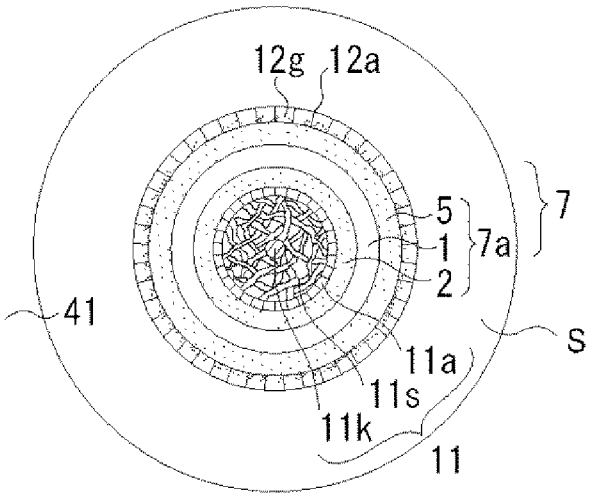
[図8]



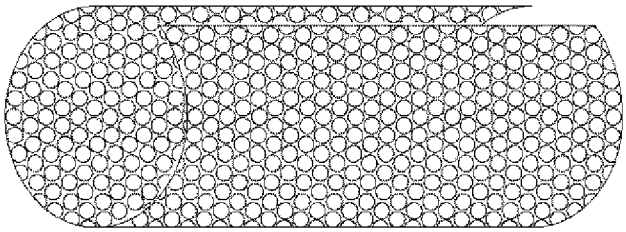
[図9]


41
12
X
O2
3
12a
12g
7
3
5
1
2
7a
アンモニア
を含む気体
10
11k
P
11s
11
11a
O2
S
3h
開口部
41
X

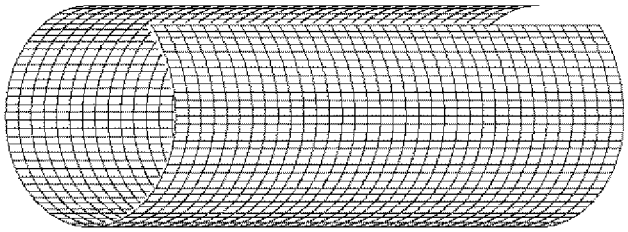
[図10]


12g
12a
7
5
1
2
7a
41
S
11a
11s
11k
11
10

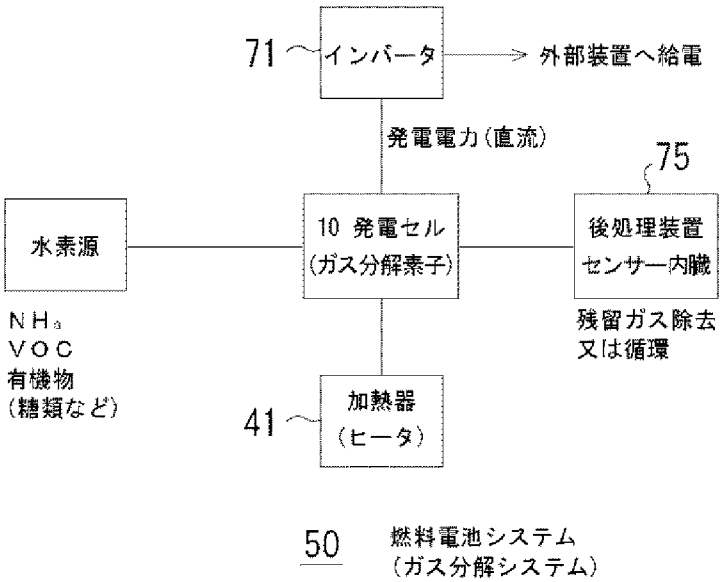
[図11A]



[図11B]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT / JP2 011 / 064645

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J19/08(2006.01)i, B01 J23/755 (2006.01)i, B01J23/85(2006.01)i, B01 J23/86 (2006.01)i, H01M4 / 90(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J19/08, B01J23/755, B01J23/85, B01J23/86, H01M4 / 90

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994 - 2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2009-76395 A (Toyota Motor Corp.), 09 April 2009 (09.04.2009), claims 1, 4; paragraphs [0001], [0009], [0014], [0015], [0018], [0020] to [0023], [0030], [0033] to [0040]; fig. 1, 2, 4, 7 to 9 (Family: none)	1-4, 6, 8-10, 12 5, 7, 11, 13 14-18
Y	JP 2009-277448 A (Sharp Corp.), 26 November 2009 (26.11.2009), claim 1; paragraphs [0001], [0016], [0023], [0025], [0027], [0028], [0030] to [0033]; fig. 1 & US 2011/0065016 A1 & WO 2009/139370 A1	5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. [ ] See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority ciaim(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 Hie 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, suet 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	Date of mailing of the international search report
16 September, 2011 (16.09.11)	04 October, 2011 (04.10.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/064645

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-100929 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 06 May 2010 (06.05.2010), claims 1, 2, 5, 7, 14; paragraphs [0001], [0006], [0010], [0013], [0015], [0016], [0022], [0023], [0027] to [0032], [0035], [0039], [0045], [0048], [0057] to [0059], [0061]; fig. 1 to 3, 6, 9 & EP 2335807 A1 & WO 2010/035691 A1	7, 11, 13
A	JP 2007-103217 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 19 April 2007 (19.04.2007), claims 1 to 3; paragraphs [0001], [0011] to [0013], [0020] to [0023], [0028], [0033] to [0035], [0045] to [0053], [0056], [0057]; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-18
A	JP 3-112058 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 13 May 1991 (13.05.1991), claims 1 to 4; fig. 1 (Family: none)	1-18

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2011/064645

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

IntCl. B01J19/08 (2006.01)i, B01J23/755 (2006.01)i, B01J23/85 (2006.01)i, B01J23/86 (2006.01)i, H01M4/90 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

IntCl. B01J19/08, B01J23/755, B01J23/85, B01J23/86, H01M4/90

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922—1996年
日本国公開実用新案公報	1971—2011年
日本国実用新案登録公報	1996—2011年
日本国登録実用新案公報	1994—2011年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2009-76395 A (トヨタ自動車株式会社) 2009.04.09, 【請求項1】、【請求項4】、【0001】、【0009】、【0014】、【0015】、【0018】、【0020】～【0023】、【0030】、【0033】～【0040】、【図1】、【図2】、【図4】、【図7】～【図9】 (ファミリーなし)	1-4、6、8-10、12
Y		5、7、11、13
A		14-18

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 16.09.2011	国際調査報告の発送日 04.10.2011
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100—8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 4Q 4156 増田 健司 電話番号 03—3581—1101 内線 3468

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2009-277448 A（シャープ株式会社）2009. 11. 26, 【請求項１】、【０００１】、【００１６】、【００２３】、【００２５】、【００２７】、【００２８】、【００３０】～【００３３】、【図１】 & US 2011/0065016 A1 & WO 2009/139370 A1	5
Y	JP 2010-100929 A (住友電気工業株式会社) 2010. 05. 06, 【請求項１】、【請求項２】、【請求項５】、【請求項７】、【請求項１４】、【０００１】、【０００６】、【００１０】、【００１３】、【００１５】、【００１６】、【００２２】、【００２３】、【００２７】～【００３２】、【００３５】、【００３９】、【００４５】、【００４８】、【００５７】～【００５９】、【００６１】、【図１】～【図３】、【図６】、【図９】 & EP 2335807 A1 & WO 2010/035691 A1	7、１１、１３
A	JP 2007-103217 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2007. 04. 19, 【請求項１】～【請求項３】、【０００１】、【００１１】～【００１３】、【００２０】～【００２３】、【００２８】、【００３３】～【００３５】、【００４５】～【００５３】、【００５６】、【００５７】、【図１】～【図４】 (ファミリーなし)	1－１８
A	JP 3-112058 A (大阪瓦斯株式会社) 1991. 05. 13, 特許請求の範囲１～４、第１図 (ファミリーなし)	1－１８