

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5359552号
(P5359552)

(45) 発行日 平成25年12月4日 (2013. 12. 4)

(24) 登録日 平成25年9月13日 (2013. 9. 13)

(51) Int. Cl.	F I
FO1N 3/08 (2006.01)	FO1N 3/08 ZABC
BO1D 53/94 (2006.01)	BO1D 53/36 IO2D
BO1J 37/02 (2006.01)	BO1J 37/02 SO1N
BO1J 23/76 (2006.01)	BO1J 23/76 A
FO1N 3/24 (2006.01)	FO1N 3/24 L

請求項の数 10 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2009-124625 (P2009-124625)	(73) 特許権者	000002130
(22) 出願日	平成21年5月22日 (2009. 5. 22)		住友電気工業株式会社
(65) 公開番号	特開2010-270720 (P2010-270720A)		大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(43) 公開日	平成22年12月2日 (2010. 12. 2)	(74) 代理人	110000693
審査請求日	平成24年1月18日 (2012. 1. 18)		特許業務法人ハートクラスタ
		(74) 代理人	100111936
			弁理士 渡辺 征一
		(72) 発明者	平岩 千尋
			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
		(72) 発明者	畑中 健一
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス分解装置およびその配置構造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

積層構造を構成する 2 層以上の M E A (Membrane Electrode Assembly) を備えるガス分解装置であって、

前記 M E A の間に介在して導電するためのインターコネクタに、金属多孔体を用い、
前記金属多孔体に金属めっき体を用いたことを特徴とする、ガス分解装置。

【請求項 2】

前記金属めっき体が、ニッケル (N i) めっき多孔体、または、ニッケルめっき多孔体に対して合金化処理が施されたもの、であることを特徴とする、請求項 1 に記載のガス分解装置。

【請求項 3】

前記金属めっき体の気孔率が、0. 6 以上 0. 9 8 以下であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のガス分解装置。

【請求項 4】

さらに前記積層構造の端層を構成する M E A の外側の電極に接する端部接続層に、前記金属めっき体を用いることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のガス分解装置。

【請求項 5】

前記 M E A の単層の厚みが 0. 2 5 mm ～ 1. 5 mm であり、前記金属めっき体の厚みが 0. 5 mm ～ 5 mm であることを特徴とする、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のガ

ス分解装置。

【請求項 6】

内燃機関を有する自動車に搭載され、当該内燃機関の廃熱により当該ガス分解装置を加熱するための加熱機構を備えることを特徴とする、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のガス分解装置。

【請求項 7】

積層構造を構成する 2 層以上の M E A を備えて分解対象のガス成分を電気化学反応に基づき分解するためのガス分解装置を、前記ガス成分を含む気体が流れる流路に、配置する構造であって、

前記 M E A の間に介在して導電するためのインターコネクタ、および前記積層構造の両端に位置する M E A の外側の電極に接する端部接続層、を、金属多孔体とし、該金属多孔体に金属めっき体を用い、

10

前記流路の壁と、前記ガス分解装置との間に隙間がないように気密保持部材が配置されることを特徴とする、ガス分解装置の配置構造。

【請求項 8】

内燃機関を有する自動車のマフラーを前記流路とすることを特徴とする、請求項 7 に記載のガス分解装置の配置構造。

【請求項 9】

前記ガス分解装置が複数あり、前記流路に沿って直列に、複数、配置されることを特徴とする、請求項 7 または 8 に記載のガス分解装置の配置構造。

20

【請求項 10】

前記両端に位置する M E A の外側の電極のうち一方は、前記ガス成分の分解が生じないほうの電極であり、前記ガス成分の分解が生じない電極に接する端部接続層の金属めっき体には、前記ガス成分を流さないようにしていることを特徴とする、請求項 7～9 のいずれか 1 項に記載のガス分解装置の配置構造。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガス分解装置およびその配置構造であって、より具体的には、電気化学反応を利用して所定のガス成分を効率よく分解することができる、ガス分解装置およびその配置構造に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

自動車では、ディーゼルエンジン搭載の自動車が増加する傾向にあるが、廃ガス規制をクリアする必要がある、ディーゼルエンジンの排出ガス中の所定成分を低減する各種の触媒装置が開発されている。それらの触媒装置のなかで、尿素選択還元システムは、N O x をエンジンスピードが低い温度域で効率よく窒素および水へと還元浄化するものとして推奨されている（非特許文献 1）。これらの排気ガス浄化装置は、自動車エンジンの排気経路に取り付けられ、排気ガスを浄化する。このために、排気経路の温度や N O x 濃度を測定して、尿素の排気経路への噴射量の制御を行う。たとえば、尿素噴射の後段に N O x センサを設け、N O と N O₂ とを化学量論的に個別に割り出し、最適な尿素の噴射量を制御する装置が提案されている（特許文献 1）。また、排気経路に酸化触媒を、その後段に尿素選択還元装置を配置して、尿素選択還元装置の前段において酸化触媒の前後に配置した 2 つの N O x センサを用いて、N O x 分解を行う方法の提案もある（特許文献 2）。

40

また、金属ハニカムの表面に、N O x 還元触媒と、炭化水素の酸化触媒と、イオン導電性の固体電解質と、を分散配置して、電気化学的に N O x を分解する方法の提案がなされている（特許文献 3）。この発明では、金属ハニカムとして、波状加工されたステンレス鋼と、ステンレス鋼平板との重ね合わせにより得られるハニカム構造（特許文献 4）が挙げられている。

また、電気化学反応によって N O x 分解を促進するために、固体電解質層を挟むアノー

50

ドとカソードの電圧を印加する方法が提案されている（特許文献5）。さらにNO_x分解容量を拡大して実用化するために、板状の「アノード／固体電解質／カソード」を主構成要素とするMEAを、十数枚、蛇腹状（畝状）に加工された金属板をインターコネクタとして介在させて積層することでモジュール化する構造の提案がなされている（非特許文献2）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2004-100699号公報

【特許文献2】特開2007-100508号公報

【特許文献3】特開2001-070755号公報

【特許文献4】特開平05-301048号公報

【特許文献5】特開平8-168673号公報

【0004】

【非特許文献1】平田公信ら、「大型車ディーゼルの尿素選択還元システム」，自動車技術，Vol.60, No.9, 2006, pp28-33

【非特許文献2】産総研プレスリリース2003年5月20日

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

NO_xを分解する尿素選択還元装置については、自動車にとって大掛かりな尿素選択還元装置を排気系統に配置するものであり、重量増をもたらす。自動車用では、当然のことながら小型で軽量であることが強く要求される。

また、金属ハニカムの表面に、NO_x還元触媒等を分散配置した方法では、金属ハニカムは薄くて、圧力損失がある程度低くなる利点はあるものの、電気化学反応箇所の密度はそれほど向上せず、また圧力損失の低減も十分ではない。すなわち、小型化と分解効率との両方を推進する点で、不十分である。

電気化学反応を用いる方法では、装置が大掛かりにならない利点を有する。しかし、これまでの容量拡大をはかるモジュール化方式においては、インターコネクタに適切な形態の材料がなく、改善の余地がある。インターコネクタは、当該インターコネクタに接触する電極（アノードまたはカソード）に対し集電作用を奏するとともに、通気性よく気体を通しながら、電極と当該気体との接触を良くする作用を持たなければならない。しかしながら、蛇腹状のインターコネクタを用いた従来の電気化学反応装置では、分解対象のガス成分が電極と接触せずに素通りする割合が高い配置と、それを避けられるが圧力損失が増大する配置とがあり、実際はその中間の配置をとることになる。しかし、この中間的な配置の場合でも、蛇腹の凹凸およびピッチが大きいため、分解対象ガスは電極と接触せずに素通りをする割合が高い。このため、圧力損失、および、気体と電極との接触、の両方をともに向上できるガス分解装置の開発が求められている。

【0006】

本発明は、電気化学反応を用いて所定のガスを分解する積層タイプの装置において、積層したMEAの間を、通気性よく気体を通しながら、電極と当該気体との接触を良くすることができる、ガス分解装置、およびその配置構造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】

【0007】

本発明のガス分解装置は、積層構造を構成する2層以上のMEA（Membrane Electrode Assembly）を備え、MEAの間に介在して導電するためのインターコネクタに、金属多孔体を用い、金属多孔体に金属めっき体を用いたことを特徴とする。

【0008】

上記の構成により、分解対象のガス成分を含む気体は、少なくとも金属多孔体のインターコネクタの部分を電気化学反応しながら通り過ぎる。上記の気体は、分解対象のガス成

10

20

30

40

50

分（被処理ガス）を含み、さらに他のガス成分を含んでもよい（後述する混合気体）。ガス分解装置は、インターコネクタの部分が、気体の主要流路を構成するように排ガス流路内に設置される。たとえば、少なくともインターコネクタの部分に対して抜け道となる流路が他にないようにするのがよい（端部接続層についての問題はあとで詳説する。）。金属多孔体は、当該金属多孔体を構成する材料について大きい気孔率を選択することで圧力損失を減少させながら、気体の乱流化を促進することができる。乱流状態の気体は、層流のようにM E Aの表面に停滞する表面層を作らず、M E A表面に接触する気体層を絶えず剥がして新しい気体をM E Aの表面に供給する。このため、圧力損失を低下させる気孔率を選択しながら、気体の乱流化という要因を通じて電気化学反応を促進させることができる。

10

また、金属多孔体は、孔以外の骨格部等は金属で形成されるので、高い導電率を有し、インターコネクタ、端部接続部材（集電材）としての電気的特性を備えている。金属多孔体は、シート状または層状のものをを用いるが、単層でも、または単層を重ねた複層であってもよい。また、分解対象のガス成分の他に、別の種類のガスを含む気体を混合気体と呼ぶ。混合気体は、複数種類の別のガス成分を含んでもよい。

上記の金属多孔体を、金属めっき体とする。ここで、金属めっき体は、樹脂に気泡を形成して、連続化処理の後、金属めっきするものである。金属多孔体の孔は、樹脂中の気泡サイズや金属めっき厚み等に影響を受ける。気泡サイズは、広い範囲に制御することができる。また孔を形成する金属骨格は金属めっきで形成され、所定範囲内の任意の厚みに形成することができる。これによって、乱流の反応促進作用を確保しながら、金属粒子の焼結体や金属繊維に比較して、気孔率を高くでき、通気性が良く、圧力損失の小さいカソード集電体とすることができる。なお、上記の金属多孔体は、柱状の金属めっき体が連続する骨格をなしている場合が多い。

20

【0009】

さらに積層構造の端層を構成するM E Aの外側の電極に接する端部接続層（集電材）に、金属めっき体を用いることができる。これによって、積層構造を構成するすべてのM E Aは、両面から金属めっき体特有の高密度の微細な多点接触によって挟まれる。このため、焼結体である、固体電解質、アノードおよびカソードの脆さに起因して、多層構造にするのが容易ではないM E Aに対して、均等に調節された圧力をかけて保持することが容易となる。金属めっき体は、M E Aに対して、面全体に均等に、単位面積当たりの応力は小さく調節しながら微細な多点応力をかけて、多層構造に保持することが容易となる。すなわち金属多孔体にクッションの役割を担わせることができる。

30

なお、インターコネクタにのみ金属多孔体を用いて、端部接続層に金属多孔体を用いない場合でも、端層を構成するM E A以外のM E Aについては、両側から面全体に均等に、単位面積当たりの応力は小さく調節しながら微細な多点応力をかけて、多層構造に保持することが容易となる。

【0010】

M E Aの単層の厚みを0.25mm～1.5mmとして、金属めっき体の厚みを0.5mm～5mmとすることができる。これによって、厚み方向の電場を均質にM E Aの電解質内に形成し、かつ気体流路の断面積を広く形成しながら、M E Aに対するクッションの役割を担わせることができる。金属めっき体の厚みが0.5mm未満では、単層では気体流路が狭くなり、またクッション性を充分发挥することが難しい。この場合は、手数をかけて積層した金属めっき体を用いる必要があり、工数の増大を招き、また積層した金属めっき体どうしのずれ等について対策をとる必要がある。一方、厚みが5mmを超えると、乱流化を促進するものの、気体の流路長さが短いとすべてのガス成分がM E Aに十分接触してガス成分を分解させることが難しくなる。たとえばカソードで分解反応するガス成分が、インターコネクタのアノード側に進入してきた場合、当該インターコネクタを通り抜ける間に、すべての当該ガス成分が、反対側のカソードに接触することが難しくなる。インターコネクタの長さを大きくとれる構成の場合には、この厚みの上限は緩和される。

40

【0011】

50

【0012】

金属めっき体の気孔率を、0.6以上0.98以下とすることができる。これによって、非常に良好な通気性を得ることができる。気孔率が0.6未満では、圧力損失が大きくなり、ポンプ等による強制循環をするとエネルギー効率が低下し、またイオン導電材等に曲げ変形等を生じて好ましくない。圧力損失を低減し、イオン導電材の損傷を防止するために、気孔率は、0.8以上とするのがよく、更に好ましい範囲として0.9以上とする。一方、気孔率が0.98を超えると電気伝導性が低下して集電機能が低下する。

【0013】

上記のガス分解装置は、内燃機関を有する自動車に搭載され、当該内燃機関の廃熱により当該ガス分解装置を加熱するための加熱機構を備えることができる。これによって、高いエネルギー効率でNO_x分解を高速で行うことが可能になる。

10

【0014】

本発明のガス分解装置の配置構造は、積層構造を構成する2層以上のMEAを備えて分解対象のガス成分を電気化学反応により分解するためのガス分解装置を、ガス成分を含む気体が流れる流路に、配置する構造である。この配置構造では、MEAの間に介在して導電するためのインターコネクタ、および積層構造の両端に位置するMEAの外側の電極表面に接する端部接続層、を、金属多孔体とし、該金属多孔体に金属めっき体を用い、流路の壁と、ガス分解装置との間に隙間がないように気密保持部材が配置されることを特徴とする。

【0015】

上記の構成によって、MEAの電極に接触する可能性がない部分を通して、上記混合気体が素通りすることが防止される。混合気体中の分解対象のガス成分は、通常、極低濃度まで分解されることが要求される。ガス成分の素通りを防止することで、極低濃度まで分解する条件が確保される。

20

【0016】

内燃機関を有する自動車のマフラーを上記の流路とすることができる。これによって、廃熱を利用しながら、排気ガスをクリーン化する際のエネルギー効率を向上することができる。

【0017】

ガス分解装置が複数あり、流路に沿って直列に、複数、配置することができる。これによって、ガス成分の濃度を極低濃度にすることが容易となる。

30

【0018】

両端に位置するMEAの外側の電極のうち一方は、ガス成分の分解が生じないほうの電極であり、当該ガス成分の分解が生じない電極に接する端部接続層の金属めっき体には、ガス成分を流さないようにするのがよい。これによって、2つあるうちの一方の端部接続層を、ガス成分が素通りするのを防止することができる。たとえばガス成分がアノードでは分解反応しない場合、アノードに接する端部接続層を通る混合気体のなかのガス成分は、この端部接続層を素通りする。端部接続層を通る混合気体の割合は、MEAの多層構造の層数を増大させれば小さくなる。しかし、ガス成分を、たとえば一段で極低濃度たとえば数ppmまで分解することが要求される場合には、一方の端部接続層にガス成分を流さないようにするのがよい。

40

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、電気化学反応を用いて所定のガスを分解する積層タイプの装置において、積層したMEAの間を、通気性よく気体を通しながら、電極と当該気体との接触を良くすることができる、ガス分解装置、およびその配置構造を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本発明の実施の形態1におけるガス分解装置を示す断面図である。

【図2】図2のガス分解装置のカソードでの反応を説明するための図である。

50

【図 3】図 2 のガス分解装置のアノードでの反応を説明するための図である。

【図 4】金属多孔体をめっき法によって製造する方法を説明するための図である。

【図 5】Niめっき多孔体の、比表面積 ($y: \text{m}^2/\text{m}^3$) と孔径 ($x: \text{mm}$) との関係を示す図である。

【図 6】ガス分解装置をガス流路に配置する構造を示す平面図である。

【図 7】本発明の実施の形態 2 におけるガス分解装置を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

(実施の形態 1)

図 1 は、本発明の実施の形態 1 におけるガス分解装置 10 を示す断面図である。図 1 において、3つのMEAは同じものであり、固体電解質 1 を挟んで一方にアノード 2 が、また他方にカソード 3 が配置される。3つのMEAの間に介在するインターコネクタ 5 には金属めっき体で形成された金属多孔体が用いられている。また、両端に位置するMEAの外側の電極に接する端部接続層（電源とMEAとを電氣的に接続する集電材）15a, 15cにも、同じ金属多孔体が用いられている。金属めっき体による、低圧力損失および高導電性の顕著な作用については、このあと金属多孔体の項で詳しく説明する。

端部接続層 15a は、一方の端のMEAの外側電極であるアノード 2 と電源の高電位側とを、また、端部接続層 15c は、他方の端のMEAの外側電極であるカソード 3 と電源の低電位側とを、電氣的に接続する。このような形態のガス分解装置 10 は、NOx分解装置に限られないが、以下の説明では、NOx分解装置として説明する。すなわち、ガス分解装置 10 は、NOxを含む気体が排気される排気路内に配置され、NOxはカソード 3 において分解される。混合気体中に、（カソード 3 でNOxの分解／アノード 2 で「所定のガス成分」の分解）、という、NOxと対をなす所定のガス成分が、含まれることは想定していないが、含まれていてもよい。ただ、このような所定のガス成分を、排気路（たとえばマフラー）に意図して導入することはコスト増などを招くので、意図して含ませることはしない。アノード 2 では、カソード 3 で生成され固体電解質 1 を経由して移動してきた酸素イオン等が反応して、酸素分子（酸素ガス）が発生する。ガス分解装置 10 で用いられる電力がこの化学反応を駆動する。この分解反応が、実用レベルの反応速度となるように、ガス分解装置は、250℃～650℃の温度に加熱されて稼働するものとする。

図 1 において、NOxを含む気体（混合気体）が、MEAの積層構造に導入され、インターコネクタ 5 および端部接続層 15a, 15c を構成する金属多孔体を通り抜ける。他の部分、たとえばガス分解装置 10 の周囲を通り抜けることは、NOxが素通りすることを意味するので、NOx濃度を非常に低い範囲、たとえばppmオーダーまで低下させる場合には、好ましくない。このため、上記の混合気体は、インターコネクタ 5 および端部接続層 15a, 15c を構成する金属多孔体、以外の部分を通り抜けできないように、配置する必要がある（図 6 参照）。

【0022】

従来は、インターコネクタには、蛇腹状または畝状に加工されたステンレススティール板が用いられていた。この場合、蛇腹状の金属板がMEAに接触する部分は、畝状の平坦頂部であり、蛇腹の凹凸も、またその凹凸のピッチも大きい。MEAは、固体電解質 1、アノード 2 およびカソード 3 が、薄く、かつ焼結体であるため、脆いことで知られている。蛇腹状の金属板を介在させてMEAを積層した場合、押さえる領域がずれることで、曲げ応力等がMEAに生じて、簡単に破損にいたる。加熱中に温度差に起因する熱応力も加わるので、破損はさらに生じやすい。上記のように、金属めっき体の表面に均等に無数に分散している微小接続部で、両側からMEAを挟んで保持することで、金属めっき体が一種のクッション材のように作用する。このため、MEAに曲げ応力や局所的に高い応力を付加することがない。この結果、金属多孔体は、外力等に対する緩衝材として働き、脆いMEAを安定して確実に保持することができる。

【0023】

電気化学反応が、たとえば外部電源から電圧を印加して電気分解反応である場合、導電率が低い電極材料の場合、従来の蛇腹状のインターコネクタでは、固体電解質 1 に、電源電圧に見合った電場を、均等に形成することができないことが考えられる。ただし、導電率が高い電極の場合は、集電材がまばらに電極に接触しても全体が等電位になり、下記の問題は生じない。

一方側の電極の導電率が低いと、蛇腹状のインターコネクタのように接触する間隔が粗い場合、電源電圧に見合った電場を固体電解質全体に均一に形成することができず、ムラを生じると考えられる。

本実施の形態では、インターコネクタ 5、および、端部接続層 15 a, 15 c を構成する金属めっき体は、MEA に、表面に均等に無数に分散している微小接続部または接触点で電氣的に接続する。このため、MEA の全面にわたって上下両側から電氣的に接続するので、固体電解質 1 の全体にわたって均等に厚み方向の電場を形成することができる。すなわち電源電圧に見合った電場が、ムラ無く固体電解質 1 全体にわたって形成される。このため、カソード 3 で生成する酸素イオン O^{2-} は固体電解質 1 の全面にわたって、最短時間で、アノード 2 に到達することができる。上記の金属多孔体をインターコネクタ 5 および端部接続層 15 a, 15 c に用いることで、酸素イオンの固体電解質 1 の移動時間短縮を得ることができる。

【0024】

図 2 は、本実施の形態における NO_x 分解装置 10 のカソード 3 における電気化学反応を示す図である。また図 3 は、アノード 2 における電気化学反応を示す図である。アノード 2 およびカソード 3 は、既知のどのような材料で構成されてもよいが、ガス成分の出入りが容易なように、通常、焼結によって形成された多孔体であり、たとえばカソード 3 内には孔が存在する。アノード 2 にも、無数に孔はある。本実施の形態例では、たとえば、カソード 3 は、酸素イオン導電性電解質 32 と、Ni 粒連鎖体 31 a とその酸化層 31 b とで形成される酸化層付き Ni 粒連鎖体 31 とで形成するのがよい。また、アノード 2 は、酸素イオン導電性セラミックス 22 と、触媒の銀粒子 23 とで形成するのがよい。カソード 3 およびアノード 2 の材料の具体例は、あとで詳しく説明する。

【0025】

インターコネクタ 5 の金属めっき体に導入された、混合気体のうち、焼結体であるカソード 3 に接触または進入する混合気体中の NO_x は、図 2 に示すように、次の反応をして、酸素イオンを、イオン導電性セラミックス 32 を経由させて固体電解質へと送り出す。カソード反応： $2NO_2 + 8e^- \rightarrow N_2 + 4O^{2-}$ 、または $2NO + 4e^- \rightarrow N_2 + O^{2-}$ 、が生じる。カソード反応で生じた酸素イオン O^{2-} は、電場が形成されている固体電解質 1 を通ってアノード 2 に向かう。

図 2 において、金属めっき体で形成されるインターコネクタ 5 は、骨格部（めっき部）5 a と、その間の孔部 5 h とで形成されている。

一方、図 3 に示すように、アノード 2 では、固体電解質 1 を移動してきた酸素イオン O^{2-} 同士が、次の反応をする。アノード反応： $O^{2-} + O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^-$ の反応が生じる。電子 e^- は、アノード 2 から外部回路を経て、カソード 3 に至り、上記のカソード反応にあずかる。

【0026】

排気である混合気体の中に配置されて、カソード 3 において NO_x を分解し、アノードで酸素ガスを生成する電気化学反応は、電力を投入しないと進行しない電気分解反応である。このために、電源を必要とする。図 1 に示す電源は、アノード 2 とカソード 3 との間に 10 V ~ 20 V を印加できればよいが、それより高い電圧、たとえば 50 V 程度の公称電圧のものであってもよい。この電圧印加によって、アノード反応およびカソード反応を含む全体の電気化学反応が促進され、また固体電解質 1 に形成される電場によって酸素イオンの固体電解質 1 の移動時間の短縮をはかることができる。固体電解質 1 内の酸素イオンの移動時間によって、分解反応が律速される場合が多いので、上記の電場による酸素イオンの加速は分解反応速度を向上させる上で効果的である。

【0027】

ー金属多孔体ー

インターコネクタ5および端部接続層15a, 15cに用いる金属多孔体は、めっきで形成された金属めっき体とする。この金属めっき体には、導電性および通気性が求められ、とくに通気性については圧力損失を生じにくいことが求められる。このような圧力損失を抑制できる高い通気性を持つ金属めっき体は、金属粒子や金属繊維の焼結体では得にくい。上記の特性を備える金属多孔体として、たとえば三角柱状の骨格が3次元に連なって連続気孔を形成する金属めっきの金属多孔体があり、その典型材として、たとえば住友電気工業(株)製のセルメット(商標登録)を用いることができる。図4は、めっき多孔体の製造方法の一例を示す図である。図4において、まずウレタン等の樹脂に発泡処理を施し発泡させたものを準備する。次いで、発泡した気孔を連続する気孔連続化処理を行う。気孔連続化処理は、除膜処理と呼ばれる処理であるが、ポリウレタン発泡体のセル膜(気泡膜)を除去する公知の処理である。公知の除膜処理として、アルカリ濃厚溶液中にポリウレタン発泡体を浸漬して加水分解によりセル膜を溶解除去するアルカリ処理法や、浸透剤によってポリウレタン発泡体中に水を含浸させ、その水を100℃以上に加熱して水の体積膨張でセル膜を破壊する湿潤過熱法や、ポリウレタン発泡体を密封容器に収容し、前記密封容器に水素、酸素の混合等からなるガスを充填して爆破させることによりセル膜を破壊させる熱処理(爆発法)などがある。上記の除膜処理によって、ポリウレタン発泡体はセル膜のほとんどが除去され、ほぼ骨格のみとなる。このあと、気孔内壁に、導電性炭素膜を付着させるか、または無電解めっき等により導電薄膜を形成する。次いで、電気めっきによって、金属めっき層を導電性炭素膜または導電薄膜上に形成する。この金属めっき層が気孔体の骨格となる。金属めっきはニッケルイオンを含むめっき液を用い、Niめっき層を形成するのがよい。Niは、上記の低温域で耐高温酸化性を有し、かつめっき層の形成が容易である。次いで、熱処理によって樹脂を消散させて、金属めっき層のみを残して、Niめっき多孔体とする。

より高温での耐酸化性能を得るためには、Niめっき多孔体に対して合金化処理を施すことができる。この合金化処理は、Cr、Al、その他の金属を外から表層に拡散導入することにより行われる。合金化を表層のみに止めて、合金化表層付きめっき多孔体とするのが普通であるが、中まで合金化する場合もある。

また、図4には示していないが、めっき液にニッケルイオンおよび他の金属イオンを溶解させて、めっき体をニッケル合金とすることができる。そのように、直接、合金めっき層を形成することで、ニッケル合金の骨格を形成してもよい。

【0028】

図4に示す方法で製造したNiめっき多孔体の、比表面積($y: \text{m}^2/\text{m}^3$)と孔径($x: \text{mm}$)との関係を図5に示す。図5の黒丸が実測値である。孔径0.45mm~3.2mmにわたって、上記の方法で製造することができる。実測値は、 $(x-0.3)y=400$ または 600 の双曲線に比して、同じ孔径において大きな比表面積を持つ。金属多孔体について、(1)孔径はSEM(Scanning Electric Microscopy:走査型電子顕微鏡)観察により、(2)比表面積はBET表面積法により、(3)気孔率は表面積、体積および重量から、それぞれ求めるのがよい。 $(x-0.3)y$ の値が大きいと、カソード集電体12に導入される気体と接触して、カソード3へと気体を乱流状態で送り込む機能を保持しながら、圧力損失を低くできる効果を生み出す。このため、 $400 \leq (x-0.3)y$ 、とするのがよい。より好ましくは、 $600 \leq (x-0.3)y$ 、とするのがよい。孔径をあまり大きくする弊害(導電性の低下など)が生じるおそれがあるので、上限は3000程度、より好ましくは2000程度とするのがよい。

Niめっき多孔体では、気孔の大きさ、および、骨格の太さ(薄さ)を、それぞれ独立に調節することができる。このため、Niめっき多孔体は、十分な導電性、十分な乱流生成作用を得ながら、容易に圧力損失を低下させることができる。

【0029】

カソード3、アノード2、および固体電解質1を形成する材料については、上述のよう

にとくに限定する必要はない。これから説明するカソード 3、アノード 2 および固体電解質 1 の材料は、あくまで一つの例示である。

－カソード－

図 2 において、カソード 3 は、表面酸化層 3 1 b に被覆された金属 3 1 a からなる N i 粒連鎖体 3 1 と、酸素イオン導電性のセラミックス 3 2 とを主成分とする焼結体とするのがよい。酸素イオン導電性のセラミックスとしては、S S Z（スカンジウム安定化ジルコニア）、Y S Z（イットリウム安定化ジルコニア）、S D C（サマリウム安定化セリア）、L S G M（ランタンガレート）、G D C（ガドリウム安定化セリア）などを用いることができる。酸素イオン導電性セラミックス 3 2 の他に、表面酸化した金属粒子、とくに表面酸化した金属粒連鎖体（ひも状）3 1 を加えると、触媒作用の増大と、上記の電子伝導性を高めることができるので、上記のカソード反応を促進することができる。金属粒連鎖体の導電部（酸化層 3 1 b で被覆される金属部）3 1 a は、N i のみでもよいし、N i に F e、T i 等を含ませたものでもよい。

金属粒連鎖体の金属は、ニッケル（N i）とするのがよい。N i に鉄（F e）を少し含むものであってもよい。さらに好ましくは T i を 2 ～ 1 0 0 0 0 p p m 程度の微量含むものである。（1）N i 自体、N O x の分解を促進する触媒作用を有する。また、F e や T i を微量含むことでさらに触媒作用を高めることができる。さらに、この N i を酸化させて形成されたニッケル酸化物は、これら金属単味の促進作用をさらに大きく高めることができる。（2）上記の触媒作用に加えて、カソードにおいて、電子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。上記のカソード反応 $2 \text{NO} + 4 \text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{O}^{2-}$ 、および $2 \text{NO}_2 + 8 \text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + 4 \text{O}^{2-}$ では、電子の寄与があり、N O x の分解速度を大きく向上させる。（3）カソード反応では、電子 e^- が反応に関与する。電子 e^- がカソードに導電されないと、カソード反応の進行は、妨げられる。金属粒連鎖体 3 1 は、ひも状に細長く、酸化層 3 1 b で被覆された中身 3 1 a は良導体の金属（N i）である。電子 e^- は、ひも状の金属粒連鎖体の長手方向に、スムーズに流れる。このため、電子 e^- がカソード 3 に導電しないことはなく、金属粒連鎖体 2 1 の中身 3 1 a を通って、流れ込む。金属粒連鎖体 3 1 により、電子 e^- の通りが、非常に良くなる。

【0030】

－アノード－

図 3 において、アノード 2 は、銀粒子（触媒）2 3 と、酸素イオン導電性セラミックス 2 2 とを含む焼結体とするのがよい。酸素イオン導電性セラミックス 2 2 としては、L S M（ランタニウムストロンチウムマンガンナイト）、L S C（ランタニウムストロンチウムコバルタイト）、S S C（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。

【0031】

－固体電解質－

固体電解質 1 は、酸素イオン導電性がある、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。固体電解質 1 としては、S S Z、Y S Z、S D C、L S G M、G D C などを用いるのがよい。

【0032】

上記の M E A を構成する、アノード 2 / 固体電解質 1 / カソード 3 は、個別に各部分を製造して、M E A に組んでもよいし、出来上がった市販の M E A を購入してもよい。

－M E A の製造方法－

上記のガス分解装置を構成する材料は、金属粒連鎖体以外は、市販されており市販品を用いることができる。固体電解質 1 は、たとえば Y S Z の薄板の市販品を購入することができる。厚みは強度を向上するために、数百 μm ～ 数 mm のものを用いてもよい。

固体電解質 1 の一方の面ごとに、上述の成分を含む、アノード 2 またはカソード 3 をスクリーン印刷法によって形成する。アノード 2 における銀粒子 2 3 の平均径は 1 0 n m ～ 1 0 0 n m とするのがよい。また、酸素イオン導電性のセラミックス粒子 2 2、たとえば

L S Mの平均径は0.5 μm ～50 μm の範囲内のものがよい。銀粒子と、L S Mとの配合比は、0.01～10程度とするのがよい。

スクリーン印刷では、バインダー樹脂および有機溶媒と、上記の粒子とを混練してペースト状にして、スクリーン印刷する。スクリーン印刷したあと、たとえば大気中で、1000℃～1600℃の温度に、30分間～180分間程度保持することで焼結する。

【0033】

—酸化層付き金属粒連鎖体の製造方法—

金属粒連鎖体は、市販されておらず、特別な材料なので、以下に製造方法を説明する。

(1) 金属粒連鎖体

金属粒連鎖体は、還元析出法によって製造するのがよい。この金属粒連鎖体の還元析出法については、特開2004-332047号公報などに詳述されている。ここで紹介されている還元析出法は、還元剤として3価チタン(Ti)イオンを用いる方法であり、析出する金属粒(Ni粒など)は微量のTiを含む。このため、Ti含有量を定量分析することで、3価チタンイオンによる還元析出法で製造されたものと特定することができる。3価チタンイオンとともに存在する金属イオンを変えることで、所望の金属の粒を得ることができる。Niの場合はNiイオンを共存させる。Feイオンを微量加えると、微量Feを含むNi粒連鎖体が形成される。

また、連鎖体を形成するには、金属が強磁性金属であり、かつ所定のサイズ以上であることを要する。NiもFeも強磁性金属なので、金属粒連鎖体を容易に形成することができる。サイズについての要件は、強磁性金属が磁区を形成して、相互に磁力で結合し、その結合状態のまま金属の析出→金属層の成長が生じて、金属体として全体が一体になる過程で、必要である。所定サイズ以上の金属粒が磁力で結合した後も、金属の析出は続き、たとえば結合した金属粒の境界のネックは、金属粒の他の部分とともに、太く成長する。カソード3に含まれる金属粒連鎖体の平均直径Dは5nm以上、500nm以下の範囲とするのがよい。また、平均長さLは0.5 μm 以上、1000 μm 以下の範囲とするのがよい。また、上記平均長さLと平均径Dとの比は3以上とするのがよい。ただし、これら範囲外の寸法を持つものであってもよい。

(2) 表面酸化

金属粒連鎖体31の表面酸化処理は、(i)気相法による熱処理酸化、(ii)電解酸化、(iii)化学酸化の3種類が好適な手法である。(i)では大気中で500～700℃にて1～30分処理するのがよい。最も簡便な方法であるが、酸化膜厚の制御が難しい。(ii)では標準水素電極基準で3V程度に電位を印加し、陽極酸化することにより表面酸化を行うが、表面積に応じ電気量により酸化膜厚を制御できる特徴がある。しかし、大面積化した場合、均一に酸化膜をつけることは難しい手法である。(iii)では硝酸などの酸化剤を溶解した溶液に1～5分程度浸漬することで表面酸化する。酸化膜厚は時間と温度、酸化剤の種類でコントロールできるが薬品の洗浄が手間となる。いずれの手法も好適であるが、(i)または(ii)がより好ましい。

望ましい酸化層31bの厚みは、1nm～100nmであり、より好ましくは10nm～50nmの範囲とする。ただし、この範囲外であってもかまわない。酸化皮膜が薄すぎると触媒機能が不十分となる。また、わずかな還元雰囲気でもメタライズされてしまう恐れがある。逆に酸化皮膜が厚すぎると触媒性は充分保たれるが、反面、界面での電子伝導性が損なわれ、発電性能が低下する。

【0034】

—ガス分解装置の配置構造—

図6は、図1に示すガス分解装置10を3基、分解対象のガス成分および相手方のガスを含む気体の経路40に配置した構造50を示す平面図である。経路40の壁と、ガス分解装置10の外側とは、気密性を保持するように、両者の間に気密保持部材41を介在させる。これによって、NO_xは、インターコネクタ5または端部接続層15a、15cを形成する金属多孔体を通ることが強制され、MEAの電極に接触することなく素通りことが防止される。また、次の実施の形態2において説明するように、端部接続層15aを形

成する金属多孔体を通る混合気体のうち NO_x は反応に関与することなく、素通りする。これは、極低濃度まで分解する必要がある場合、無視できないことであるが、図6に示すように、3基をシリーズに配置することで、弊害を軽減することができる。すなわち、確率的に素通りする NO_x の割合を低くして、極低濃度にまでして排出することができる。

【0035】

(実施の形態2)

図7は、本発明の実施の形態2におけるガス分解装置10を示す断面図である。本実施の形態では、積層体の端に位置するMEAのアノード2と電源とを接続する端部接続層15aのめっき多孔体には、 NO_x を通さないとした点に特徴がある。端部接続層15aは、インターコネクタ5と異なり、カソード3に接することがない。このため、たとえば NO_x を含む排気である混合気体が導入されたとき、 NO_x は反応しないで素通りする。このため、図7に示すガス分解装置10、一段で、極低濃度レベルまで NO_x を分解する場合には、端部接続層15aには NO_x 、または NO_x を含む混合気体を通さないほうがよい。

10

【0036】

10層～20層のMEAを積層する場合、端部接続層15aの断面における割合は小さいかもしれない。しかし、極低濃度まで NO_x を一段で分解しなければならないとき、素通りする NO_x は、出口での濃度に大きな影響を及ぼすと考えられる。すなわちアノード2は導電性が低いため端部接続層（集電材）15aが必要であるが、この部分を NO_x に素通りさせないようにするのがよい。

20

【0037】

NO_x の素通りを防止するために、端部接続層15aを塞いでもよい。端部接続層15aを塞いだ場合、端部接続層15aに接する端部のMEAのカソード3では酸素イオンが生成し、電場により固体電解質1→アノード2へと移動して、アノード2において酸素イオンは酸素 O_2 となり排出される。この結果、 NO_x による端部接続層15aの素通りを防止しながら、すべてのMEAを有効に活用することができる。

【0038】

(分解対象のガス成分について)

本発明のガス分解装置は、表1に示すすべてのガス分解反応R1～R8、およびそのほかのガス分解反応に用いることができる。上記実施の形態1は、表1のいずれの反応にも該当せず、アノードには、カソードと同じ、 NO_x および不純物ガスなどが導入される。電圧印加されているので、アノードでは酸素イオン同士が反応して酸素ガスを生成し、放出される。

30

【0039】

【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	電気化学反応
R1	NH ₃	O ²⁻	O ₂	発電
R2	NH ₃	O ²⁻	H ₂ O	発電
R3	NH ₃	O ²⁻	NO ₂ ,NO	発電
R4	H ₂	O ²⁻	O ₂	発電
R5	NH ₃	O ²⁻	CO ₂	電気分解(電力投入)
R6	CH ₄ など VOC	O ²⁻	O ₂	発電
R7	CH ₄ など VOC	O ²⁻	NO ₂ ,NO	電気分解(電力投入)
R8	H ₂ O	O ²⁻	NO ₂ ,NO	電気分解(電力投入)

10

【0040】

20

NO_xの分解も含めて、実施の形態1とは異なり、カソードに導入する気体と異なる気体をアノードに導入してもよい。表1によれば、NO_x分解の場合、NO_xと対をなす相手側ガス（燃料極で分解する気体）に、アンモニアを用いることで、反応R3が可能である。この場合、発電反応なので、外部から電圧を印加する必要がない。このため、外部回路に負荷として加熱用ヒータを配置することができる。また、上記アンモニアに代えて水蒸気、またはVOCを用いることもできる（反応R8、または反応R7）。この場合には、実施の形態1と同様に、電力を投入する必要がある。

【0041】

アンモニアの除害についていえば、R1～R3、R5の反応が可能である。このうち反応R5は燃料電池反応ではなく電気分解反応であるが、電力の取り出しと投入との相違があるだけで、電気化学反応という点で、上記の実施の形態1と同じである。また、VOC（Volatile Organic Compounds）の分解もできる。これらすべての電気化学反応、およびその他の同様の電気化学反応について、図1または図7の構造のガス分解装置および、図6の配置構造を採用することができる。この結果、脆いことで知られるMEAを多層に重ねた多層構造を用いて、インターコネクタおよび端部接続層に金属めっき体を用いることで、圧力損失を低く保ち、気体の乱流化を促進し、破損しにくいMEA多層構造を得ることができる。

30

【0042】

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。

40

【産業上の利用可能性】

【0043】

本発明によれば、電気化学反応を用いて所定のガスを分解する装置において、MEAの間を、通気性よく気体を通しながら、電極と当該気体との接触を良くすることができるガス分解装置等を得ることができる。また、金属多孔体によってMEAを挟むことで強度的に脆いMEAを多層構造にして安定して保持することができる。

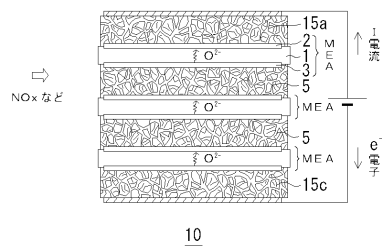
【符号の説明】

【0044】

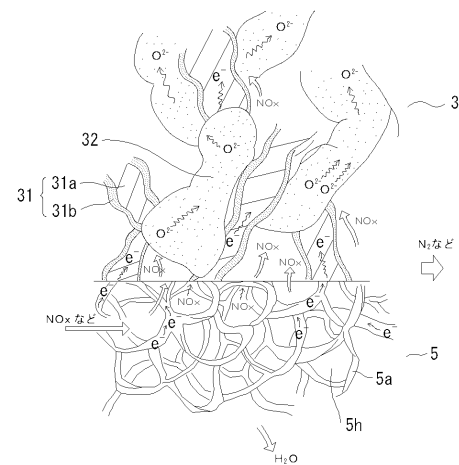
50

1 固体電解質、2 アノード、3 カソード、5 インターコネクタ、5 a 骨格部（めっき部）、5 h 孔部、15 a アノード端部接続層、15 c カソード端部接続層、22 酸素イオン導電性セラミックス、23 銀粒子、31 酸化層付きNi粒連鎖体、31 a Ni粒連鎖体、31 b 酸化層、32 酸素イオン導電性セラミックス、40 経路（排出路）、41 気密保持部材、50 ガス分解装置の配置構造。

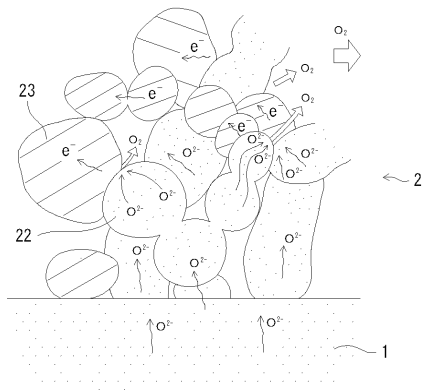
【図 1】



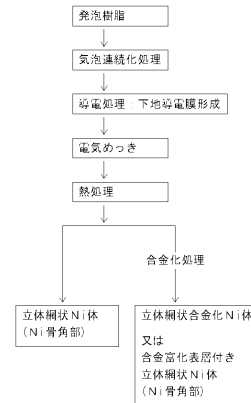
【図 2】



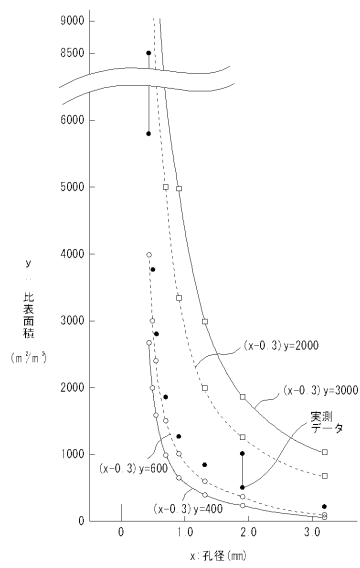
【図 3】



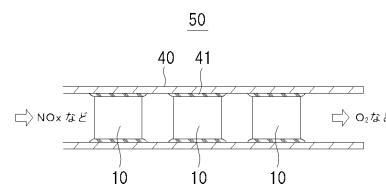
【図 4】



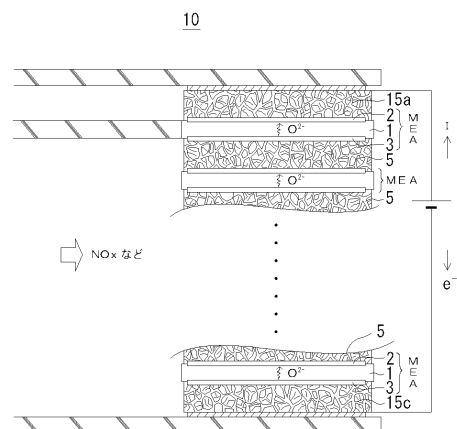
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

- (72)発明者 江頭 繁樹
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
- (72)発明者 真嶋 正利
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
- (72)発明者 福永 篤史
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

審査官 菅野 裕之

- (56)参考文献 特開2003-181246 (JP, A)
特開2007-273195 (JP, A)
特開2002-329508 (JP, A)
特開2001-357861 (JP, A)
国際公開第2007/099871 (WO, A1)
特開平08-066621 (JP, A)
特開2007-301435 (JP, A)
特開2006-189023 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|-------|
| F01N | 3/08 |
| B01D | 53/94 |
| B01J | 23/76 |
| B01J | 37/02 |
| F01N | 3/24 |