

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4961614号
(P4961614)

(45) 発行日 平成24年6月27日 (2012. 6. 27)

(24) 登録日 平成24年4月6日 (2012. 4. 6)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/86 (2006. 01)	HO 1 M 4/86 T
CO 1 G 45/00 (2006. 01)	CO 1 G 45/00
CO 4 B 35/50 (2006. 01)	CO 4 B 35/50
HO 1 M 8/12 (2006. 01)	HO 1 M 8/12

請求項の数 19 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2004-525554 (P2004-525554)	(73) 特許権者	504012457
(86) (22) 出願日	平成15年7月31日 (2003. 7. 31)		ザ・ユニバーシティ・コート・オブ・ザ・
(65) 公表番号	特表2005-535084 (P2005-535084A)		ユニバーシティ・オブ・セント・アンドリ
(43) 公表日	平成17年11月17日 (2005. 11. 17)		ューズ
(86) 国際出願番号	PCT/GB2003/003344		イギリス、ケイ・ワイ・16 9・エス・
(87) 国際公開番号	W02004/013925		エス ファイフ、セント・アンドリュース
(87) 国際公開日	平成16年2月12日 (2004. 2. 12)		(番地なし)
審査請求日	平成18年6月21日 (2006. 6. 21)	(74) 代理人	100081086
(31) 優先権主張番号	0217794.7		弁理士 大家 邦久
(32) 優先日	平成14年8月1日 (2002. 8. 1)	(74) 代理人	100121050
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		弁理士 林 篤史
		(72) 発明者	ジョン・トーマス・シール・アーヴィン
			イギリス国, KY 16 9 ST, ファイフ
			エ, アンストウラーザー, サードパート
			3, ウェスト・ピットコーシー
			最終頁に続く

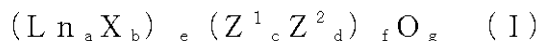
(54) 【発明の名称】 ペロブスカイトベースの燃料電池電極および膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I)

【化 1】



(式中、L nはY、L aおよびランタニド系元素から選択されるか、またはこれらの組合せであり、Xはペロブスカイト酸化物のAサイトを占める元素であって、S r、C aおよびB aから選択され、Z¹およびZ²はペロブスカイト酸化物のBサイトを占める異なる元素であって、C r、M n、M gおよびF eから選択され、そしてaは0～1の数値であり、bは1～0の数値であり、cおよびdは、各々0.25～0.75であるが、a+bは1、c+dは1であり、eは0.8～1.0の数値であり、fは0.8～1.0の数値であり、gは2.5～3.2の数値である。)で示される二重ペロブスカイト酸化物材料からなり、前記材料は少なくとも1種のドーパントを含んでいても良い固体酸化物燃料電池(SOFC)用アノード。

【請求項 2】

Z¹およびZ²が、それぞれC rおよびM nである請求項1に記載のアノード。

【請求項 3】

XがS rである請求項1または請求項2に記載のアノード。

【請求項 4】

前記した少なくとも1種のドーパントが、V、F e、C u、C o、R u、N i、P d、

C e、T i、N b、M oおよびM g からの群から選択されるBサイトドーパントである請求項1～3のいずれか1項に記載のアノード。

【請求項5】

前記Bサイトドーパントが20%以下の濃度で存在する請求項4に記載のアノード。

【請求項6】

前記Bサイトドーパントが5～20%の濃度で存在する請求項5に記載のアノード。

【請求項7】

一般式(I)中、cおよびdの各々が少なくとも0.4である請求項1～6のいずれか1項に記載のアノード。

【請求項8】

Bサイトの少なくとも30%が第三の元素Z³により占められている請求項1～6のいずれか1項に記載のアノード。

【請求項9】

一般式(I)中、aが0.7～1.0である請求項1～8のいずれか1項に記載のアノード。

【請求項10】

一般式(I)中、aが0.7～0.9である請求項9に記載のアノード。

【請求項11】

一般式(I)中、aが0.72～0.85である請求項10に記載のアノード。

【請求項12】

一般式(I)中、bが0.3～0である請求項1～11のいずれか1項に記載のアノード

。

【請求項13】

前記二重ペロブスカイト酸化物材料の多孔度が少なくとも20%である請求項1～12のいずれか1項に記載のアノード。

【請求項14】

前記二重ペロブスカイト酸化物材料の多孔度が40～50%である請求項13に記載のアノード。

【請求項15】

請求項1～14のいずれか1項に記載のアノード、または前記アノードからなる官能層を持つSOFC。

【請求項16】

請求項1～14のいずれか1項に記載のアノードを含むSOFCのためのアセンブリ。

【請求項17】

下記(a)および(b)の工程を有するSOFC中の燃料を酸化する方法：

(a) 請求項1～14のいずれか1項に記載のアノードを持つSOFCを供給する工程、

(b) 前記SOFCに電圧を加えて燃料を酸化する工程。

【請求項18】

使用される燃料が、水素、炭化水素化合物、炭化水素ベース化合物、非炭化水素水素化合物およびこれらを少なくとも部分的に改質した材料からの群から選択される燃料を用いる請求項17に記載の方法。

【請求項19】

一般式(I)中、bが0.25～0.75である請求項1～14のいずれか1項に記載のアノード。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は燃料電池電極に関するものであり、より詳しくは固体酸化物燃料電池(SOFCs)用電極に関するものである。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

化学エネルギーを電気エネルギーに変換する、より効率的な手段について大きな要求と関心があり、燃料電池に大きな関心を引き起こしている。しかしながら、これらの実用的で商業的な開発は多数の実用上の問題によって阻まれている。S O F Cは特に魅力のあるシステムであり、燃料の内部改質によってメタンのような炭化水素燃料を利用することができ、比較的高い効率を達成する。しかしながら、中でも、使用されるアノードの設計に関して、重要な問題が残る。

【 0 0 0 3 】

改善されたアノード性能を目指して、Ni / Y S Z (Y S Z = Y₂O₃ / Z r O₂) のような材料を含む多くの異なった材料の探索が試みられており、これらは比較的良好な性能を持つが、炭化水素燃料を使用する時の炭素沈積物の形成や、C H PユニットまたはA P U sのような自動車に適用する小さなシステムで出会うような炭化水素燃料中でしばしば出会い繰り返される還元 / 酸化周期に耐えられない硫黄毒感受性により、比較的作業寿命が短く実質的な不利を招く。

10

また、L a C r O₃を用いることが提案されており (P.Vernoux et al J. Electrochem. Soc. 145 3487-3492(1998) : 非特許文献 1)、より最近では、L a C r O₃を、その性能を改善するため種々の元素でドーピングして利用することが提案されている (J.liu et al Electrochemical and Solid-State Letters 5 A122-A125(2002) : 非特許文献 2)。

それでも、そのようなドーピングされたL a C r O₃では電気化学的性能および有効作業寿命が比較的制限されている。

【 0 0 0 4 】

20

【非特許文献 1】P.Vernoux et al J.Electrochem.Soc.,145 3487-3492(1998)

【非特許文献 2】J.liu et al Electrochemical and Solid-State Letters 5 A122-A 125 (2002)

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

本発明の目的は、上述した 1 以上の不利な点を回避するか、またはできるだけ少なくすることにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 6 】

30

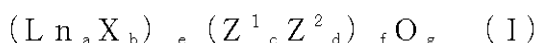
本発明では、新規なアプローチの仕方を考えることによって、ドーピングしたL a C r O₃の代わりに、L a C r O₃をベースとした二重ペロブスカイト材料を使用することによって、Niベースアノード (電流密度 4 0 0 m A c m⁻²で過電圧損失を 1 0 0 m Vより小さくすることができる) のような先行技術アノード材料に匹敵する電気的および触媒的性質を、金属電流伝導性成分 (通常Ni) の使用を必要とせずに、かつ炭化水素燃料使用時著しい炭素形成および沈積も無く達成できることが見出された。先に試みられたドーピングされたL a C r O₃は、L a C r O₃中の好ましくない少数のL aおよび / またはC r 原子が、概して 5 ~ 1 0 %、または最大 2 0 %で、異なった原子によって置換され、ドーピング型の “ 単一 ” ペロブスカイトになり、二重ペロブスカイト材料では、通常実質的に全部C rによって占められるペロブスカイト結晶格子構造のBサイトは、匹敵した量の二つの異なる元素によって占められる。二重ペロブスカイトの語は、二重占有B - サイトを強調するために本明細書中で用いられるものであるが、格子中に存在する、構造が異なった 2 つのB - サイトとして、それ自体を明示するいずれかの構造秩序を必ずしも意味するものでない。

40

【 0 0 0 7 】

このように、本発明は、1つの態様では、固体酸化物燃料電池、特にそのアノード用の新規な材料を提供し、その材料は、ドーピングされていてもよい、一般式 (I)

【 化 1 】



50

(式中、 L_n はY、Laおよびランタニド系元素から選択されるか、またはこれらの組合せであり、Xはペロブスカイト酸化物のAサイトを占める元素であって、Sr、CaおよびBaから選択され、 Z^1 および Z^2 はペロブスカイト酸化物のBサイトを占める異なる元素であって、Cr、Mn、MgおよびFeから選択され、そしてaは0~1、好ましくは0.7~1.0の数値であり、bは1~0、好ましくは0.3~0の数値であり、cおよびdは、各々0.25~0.75であるが、 $a+b$ は1、 $c+d$ は1であり、eは0.8~1.0の数値であり、fは0.8~1.0の数値であり、gは2.5~3.2の数値である。)で示される二重ペロブスカイト酸化物材料からなる。

【0008】

このように、 Z^1 および Z^2 元素は、好ましくは実質的に等しい量で存在するにもかかわらず、正確に等しい量から幾分離れていてもよい。また、ペロブスカイト材料中のAサイト(L_n およびXにより占められる)および/またはペロブスカイト材料中のBサイト(Z^1 および Z^2 により占められる)が、それらの結晶構造の混乱およびアノード特性の著しい低下無しで、幾分か減らされる($e < 1$ および $f < 1$)ことが可能である。同様に、gは通常3の数値であるが、Oサイトに関する若干の結晶欠陥もまた許容できる。より詳しくは、若干のOサイトの不足($g < 3$)は許容でき、材料の結晶格子内での異なったOサイト間のO原子移動性を許容するので、実際は有用でもある。また、制限された程度の過剰のO原子($g > 3$)は、少なくともある環境中では許容できる。

【0009】

本発明によって提供される新規な二重ペロブスカイト材料は、SOFCsで用いるアノードの製造に使用することができ、先に知られた材料のアノードと比較した時著しく改善された電気化学的性能、電気的および触媒的特性を持ち、メタン燃料で使用した時、同時に、Ni-YSZのような先に提案された電極の特別な問題および不利を回避する。より詳しくは、それらは化学的に酸化還元安定性であり、分解を引き起こす酸化還元周期間の体積不安定性を著しく減少させることが見出だされた。

【0010】

本発明の新規材料はSOFCsのアノードとして使用すると特に価値がある一方、それらはまた、アノード官能層、カソード官能層、カソード、および相互連結器の1以上を含むSOFCsで他の応用を持つ。

【0011】

本明細書中、“官能層”は、電極集電装置(アノードまたはカソード)と電解質との間、または可能ならアノードもしくはカソード集電装置と他の官能層との間に供給される薄い電子活性層を表し、電極それ自体の分解(典型的には界面反応による)からの保護、および/または触媒活性の増強および/または諸特性の性能の増強(例えば分極抵抗の減少)を目的とする。典型的には、そのような官能層は1~50 μm 、好ましくは20~30 μm の厚さとすることができる。官能層はその上実質的に固体であってもよく、または多少大きい多孔度、例えば、最大70%の多孔度、好ましくは30~60%の多孔度、好都合には40~50%の多孔度を持ってよい。

【0012】

相互連結器の語は、連続して一緒に連結される多数のセルの組立品中で隣り合ったセルの電極と一緒に連結させるために使用される部品を示す。この場合、材料は、それらを実質的にガス不透過性とするために好ましくは高密度(すなわち低多孔度、好ましくは多孔度1%以下、有利には連続した多孔度ゼロ)で製造される。

【0013】

上記で示されたように、本発明の材料は、驚くべきことに、アノードおよびカソードとして両方に使用することができる。これは、同じアノードおよびカソードを持つセルを製造することを可能とし、それによって、カソードおよびアノードとしてどちらの電極を使用するセルでも運転することが可能であり、例えば可逆燃料電池の使用(電極に電圧を加えることによってエネルギーを一時的に蓄積することができる)に必要な時は、セルの連結を変えアノードがカソードになるか、その逆になるようにすることによりセルを逆に運

10

20

30

40

50

転することも可能である。

【0014】

Z^1 および Z^2 は、それぞれCrおよびMnが好ましい。Xは、Srが有利である。

【0015】

本発明によって提供される新規材料の具体的特徴として、先に知られたドーパされた単一ペロブスカイト材料とは著しく異なった性質および組成を持っているということがあるけれども、本発明に従って用いられる二重ペロブスカイト材料は、それにもかかわらず、幾分かドーパされてもよく、すなわち、いずれか1以上のAおよびBサイト（それは、そうでなければ、Ln、X、 Z^1 および Z^2 によって占められることになる）は、さらになお電気的および/または触媒的特性を改善するために1以上の適当なドーパント元素によって制限される程度で置換されてよい。

10

【0016】

電子伝導性を改善するため若干の Z^1 および若干の Z^2 サイトのどちらかまたは両方を置換させる、Bサイトに適したドーパントとして、V、Fe、Cu、Co、Ti、Nb、Mo、RuおよびNiが挙げられ、一方、触媒活性を改善するために好適なドーパントとして、Pd、Ce、Ni、RuおよびMgが挙げられる。一般にドーパントは二重ペロブスカイト酸化物のBサイトの20%より多くは占めない。ドーパントが使用されるところでは、これは、好ましくは、20%以下の濃度好ましくは5~20%で存在する。

【0017】

本発明の新規な材料は、種々の異なった電解質と共に使用されてもよい。特に、それらは、良好な熱および化学的安定性を示すイットリア安定化ジルコニア（YSZ）電解質と適合性があり、共に使用して好適であることが見出されている。本明細書中、“二重ペロブスカイト”の表現は、前記材料の結晶格子構造中のBサイトに25%以上に匹敵する実質的な量の2つの異なった元素を組み込み、好ましくはBサイトの30%以上に前記2つの異なった元素を組み込んだ材料を示す。このように、本発明は、1つの元素がBサイトの75%を他の元素が25%を占めることができる材料を含むけれども、各々は実質的な量（少なくとも25%、好ましくは少なくとも30%）存在し、相対的な量（3:1またはそれより少ない）は匹敵する量で存在するが、これは、ドーパされた材料中で元素が相対的な割合すなわち少なくとも4:1およびしばしば10:1またはそれより多い割合で存在するのとは異なっている。

20

30

【0018】

Bサイトは、また、少なくとも30%の量（最初の2つの元素のそれに匹敵する）で存在する第三の元素（ Z^3 ）で占めることができることも注目される。そのような材料は、三重ペロブスカイトとして述べることもできると同時に、本発明の“二重ペロブスカイト”の範囲内にも含まれる。繰り返して言うと、“三重”の語は、特定の型の構造上の配列よりはむしろBサイトの組成を反映している。

【0019】

本発明によって提供される好ましい材料は、一般式（I）中、cおよびdの各々が少なくとも0.4の値を持つ。望ましくは、一般式（I）中、aは0.7~0.9、最も好ましくは0.72~0.85の値を持つ。

40

特に好ましい Z^1 および Z^2 種はCrおよびMnであり、一方、特に好ましいX種はSrである。

【0020】

本発明の新規物質は、当技術分野で知られたいずれかの適当な方法によって調製される。一般に、必要とする適当な割合の本質的に金属元素からなる2以上の化合物が、適当な酸化物または硝酸塩の形で、一緒に密接した混合物中に持ち込まれ熱処理される。一つの便利な方法は、固体状態の反応を含み、その反応では、酸化物乾燥体および/または金属元素の炭酸塩（または酢酸塩、蔞酸塩等のような他の塩）と一緒に混合され、典型的には1000~1400の規定の高温で焼成される。他の便利な方法は、燃焼合成を含み、合成中、必要とする適当な割合の金属元素硝酸塩のエチレングリコール水溶液のような塩

50

溶液は、その溶液から水が徐々に除去され、ゲルを与え、ゲルは焼くと炭化物を与える。その炭化物を典型的には 1 1 0 0 より高い高温で焼成すると、二重ペロブスカイト型の材料を与える。

【 0 0 2 1 】

燃料電池電極としての使用に好適な材料とするためには、その材料は比較的多孔性であることが必要であり、その多孔性はそこで化学的相互作用が起こるための比較的大きな表面積を呈する。好ましくは、電極は、少なくとも 2 0 %、好ましくは 3 0 ~ 6 0 %、有利には 4 0 ~ 5 0 %、典型的には約 5 0 % の多孔度を持つ。一般に、好適な多孔性新規二重ペロブスカイト材料は、細孔形成剤 (P F A s) を加えることにより得られる。 P F A s は、 P V B (ポリビニルブチラール)、 P E G (ポリエチレングリコール)、テルピネオール、エチルセルロースのような炭素数 1 以上の有機材料であってもよい。

10

【 0 0 2 2 】

本発明の新規材料は、種々の型式および配置の S O F C s で使用される。このように、それらは アノード および / または カソード および / または官能層として、平面または筒状 S O F C または S O F C ロールで使用される。

【 0 0 2 3 】

本発明の新規材料は、S O F C s で使用される種々の電解質と実質的に適合性があり、その例として、特に、ドーブしたセリア (酸化セリウム) およびとりわけ、ストロンチウム (S r) およびマグネシウム (M g) ドーブ L a G a O₃ 等、ならびにドーブされないセリアのようなペロブスカイト類が挙げられる。

20

【 0 0 2 4 】

本発明は、他の態様では、本発明による新規材料からなる電極または官能層を持つ S O F C を提供する。

本発明は、好ましい態様では、本発明による新規材料からなる アノード を持つ S O F C を提供する。

【 0 0 2 5 】

本発明の アノード を使用しまたは含む S O F C s は、燃料電池用途として適当な任意の燃料を直接または少なくとも部分改質後酸化するために使用される。そのような燃料としては、水素、メタン、エタン、プロパン、またはブタンのような炭化水素化合物燃料、メタノール、またはエタノールのような炭化水素ベース化合物燃料およびアンモニア、硫化水素のような非炭化水素水素化合物燃料ならびに L P G、ガソリン、ジーゼル、生物ガス、バイオ燃料、ケロセン、または J P 8 のような化合物の混合物が挙げられる。

30

【 0 0 2 6 】

このように、本発明は、他の態様では、下記 (a) および (b) の工程を有する S O F C 中の燃料を酸化する方法を提供する：

(a) 本発明の新規材料からなる アノード を持つ S O F C を供給する工程、

(b) 前記 S O F C に電圧を加えて燃料を酸化する工程。

【 0 0 2 7 】

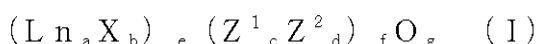
すくなくともいくつかの事例では、本発明によって提供される新しい二重ペロブスカイト材料を燃料電池 カソード において使用することもまた可能であり、それ故、本発明は、また、本発明による二重ペロブスカイトの多孔性体を実質的に含む燃料電池 カソード に及ぶ。これは、S O F C の カソード および アノード の両方に同じ材料を使用する機会を提供し、適合性の問題に関して明らかに有利である。

40

【 0 0 2 8 】

本発明は、他の態様では、固体酸化物燃料電池の アノード での使用に適した新規な材料を提供し、その材料は、ドーブされていてもよい、一般式 (I)

【 化 1 】



(式中、L n は Y、L a およびランタニド系元素から選択されるか、またはこれらの組合

50

せであり、Xはペロブスカイト酸化物のAサイトを占める元素であって、Sr、CaおよびBaから選択され、Z¹およびZ²はペロブスカイト酸化物のBサイトを占める異なる元素であって、Cr、Mn、MgおよびFeから選択され、そしてaは0~1、好ましくは0.7~1.0の数値であり、bは1~0、好ましくは0.3~0の数値であり、cおよびdは、各々0.25~0.75であるが、a+bは1、c+dは1であり、eは0.8~1.0の数値であり、fは0.8~1.0の数値であり、gは2.5~3.2の数値である。)で示される二重ペロブスカイト酸化物材料である。

【0029】

本発明の新規な二重ペロブスカイト材料は、合成ガス反応器膜として、または他の材料(典型的には、ランタンストロンチウム-鉄-酸化コバルトの高密度層を含む)もしくは関連組成の合成ガス反応器膜層の天然ガス側上の保護層として、混合伝導性セラミック膜に使用されてもよい。そのようなセラミック膜は、天然ガスを、しばしばシンガス(syngas)と称される合成ガス(synthesis gas)に部分酸化するために有用である。合成ガスは、液体ジゼルおよび他の輸送燃料ならびに石油化学、ゴム、プラスチック、および肥料工業用の化学品を製造するために使用される。水素は、ガスから分離されてエネルギー源として使用され、または精製所で高品質、高性能ガソリンを製造することもできる。MIEC(mixed ionic/electronic conducting)(イオン/電子混合伝導性)膜技術の独特の取組方法は、酸素分離、蒸気およびCO₂改質、ならびにメタンの部分酸化を単一の工程に統合させる。この技術は、酸素製造プラントを別に必要としないので、好都合な合成ガス製造に付随するエネルギーおよび資本コストを実質的に減らす。MIEC膜技術は、酸素源として窒素酸化物を使用することによって、NO_x放出の減少に役立てる。その上、酸素減損空気流に含まれたエネルギーは、電力および蒸気の発生を通して回収することができる。

【0030】

このように、本発明は、さらなる態様では、本発明による新規な二重ペロブスカイト材料の層を含むイオン/電子混合伝導性膜を供給する。典型的には、前記層は、イオン/電子混合伝導性セラミック膜の少なくとも1側面上の保護層、および合成ガス反応器での使用に特に適した1側面上の保護層を含む。そのような保護層は、一般に、1~200μm、好ましくは20~70μmの厚さを持つ。膜が、本質的に、本発明による新規な二重ペロブスカイト材料からなるところでは、膜は、一般に、10~500μm、好ましくは20~100μmの厚さを持つ。そのようなイオン/電子混合伝導性膜は、また、種々の目的例えば(実質的に純粋な)酸素ガスを製造する目的または他の材料(例えば、合成ガス製造中のメタン)との反応に直接使用する目的で、空気から酸素を分離する使用に適している。そのような膜適用中、ペロブスカイト材料は、実質的にガス不透過性のものを製造するためには高密度(すなわち、低多孔度、好ましくは多孔度1%以下、有利には連続した多孔度ゼロ)で製造される。そのような膜は、自己支持膜として存在するかあるいは多孔性金属もしくはセラミックまたは金属/セラミック複合体支持体上に支持される。

【実施例】

【0031】

本発明のさらに好ましい特徴および利点は、次に例を挙げて述べる実施例および図面から明らかになる。

【0032】

実施例1：二重ペロブスカイト材料の調製

粉末形状のLa₂O₃(4.8873g)、SrCO₃(1.4763g)、Cr₂O₃(1.5199g)およびMnO₂(1.7388g)を瑪瑙(めのう)モルタル中で一緒に混合した。混合した粉末をジルコニア容器に移し、若干のアセトンまたはメタノールを追加して15分間2回ボールミルし、次いで10時間発煙棚中に放置し有機成分を蒸発させた。

【0033】

乾燥した粉末は、次いで、下記(1)~(4)のような、マッフル炉を使用する一連のサイクルで、高温焼成および中間粉碎した：

- (1) 1 4 0 0 で 1 2 時間
 (2) 2 0 分間粉碎
 (3) 1 4 0 0 で 1 2 時間
 (4) 2 と 3 を一回繰り返す

上記手順は、 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (L S C M) の組成を持つ粉末形状の二重ペロブスカイト 9 g を与えた。この相は、三方晶単位格子、 $a = 5.4562(3)$ 、 $= 60.440(9)^\circ$ を示す。

【 0 0 3 4 】

実施例 2 : 二重ペロブスカイト材料の調製

La_2O_3 (4.8873 g)、 SrCO_3 (1.4763 g) および MnCO_3 (2.299 g) を希硝酸 (4 0 m L s 4 N) に溶解させ、溶液が得られるまで 8 0 に加熱撹拌した。次いで、その溶液中に 8.0028 g の $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を溶解させた。次いで、その混合硝酸塩溶液中に 2 5 m L の純エチルグリコールを加え 8 0 で 2 時間撹拌した。得られたゲルを磁製容器中に移し、ホットプレート上で加熱し焼いて炭化させた。その炭化物をさらに 1 1 0 0 ~ 1 4 0 0 に加熱して、 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ の組成を持つペロブスカイト酸化物を得た。

【 0 0 3 5 】

実施例 3 : アノードの製造

実施例 1 の二重ペロブスカイト材料 (0.45 g) を、炭素 (黒鉛) 0.05 g および 5 m L エタノールと混合した。混合物を、めのうモルタル中で粉碎するかまたは 3 0 分間ボールミルしてスラリー (泥漿) を形成した。そのスラリーを、2 mm の厚さを持つ直径 2 c m の 8 mol % Y_2O_3 安定化ジルコニア (Y S Z) ディスク上に塗布するかまたはスクリーン印刷した。次いで、その Y S Z 電解質上に支持されたアノードを室温から 1 1 0 0 まで 5 / 分で加熱し 1 1 0 0 に 4 時間維持して焼成し、次いで、5 / 分で室温に冷却した。このようにして得たアノードの厚さは約 3 0 ~ 1 0 0 μm で、その面積は 1 cm^2 である。少量の金ペーストをアノード上に部分的に被覆し (適用範囲約 5 0 %) 9 0 0 で 3 0 分間焼成した。このとき、3 0 0 ~ 9 0 0 の範囲で 5 / 分の加熱および冷却速度とした。より優れた電気接点を確保し試験に供した。白金ペースト (Engelhard Clal 608 2) を Y S Z ペレットの反対側の面上に塗布し 9 0 0 で 3 0 分間焼成した。このとき、3 0 0 より高い温度で 5 / 分加熱および冷却速度とした。厚さ約 5 0 μm の、対極 (またはカソード) および参照電極が得られた。

実施例 4 : アノードの使用

【 0 0 3 6 】

実施例 3 で得られたアノードを、0.2 mm の厚さの Y S Z 電解質層の形状で構成された固体酸化物燃料電池にはめ込んだ。 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (L S M) を Y S Z シートの他の側面上に被覆しカソードを得た。カソードの製造に使用されたスラリー組成物は、0.45 g の $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、0.05 g の黒鉛および 5 m L のエタノールであった。薄層白金ペースト (実施例 3 参照) を L S M 上に被覆し 9 0 0 で 3 0 分間焼成した。このとき、3 0 0 より高い温度で 5 / 分加熱および冷却速度とした。カソード集電装置が得られた。

【 0 0 3 7 】

図 1 は、実施例 3 の二重ペロブスカイト酸化物 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ アノードを使用するセルの性能を示し、これは種々の異なった燃料 (9 0 0 において、湿式 H_2 、湿式 5 % H_2 または湿式純粋 CH_4) を供給した時の性能である。湿式 5 % H_2 および湿式 H_2 の開回路電圧 (O C V s) は、Nerst 方程式によって予測された値、9 0 0 で 0.95 および 1.09 V に接近していたけれども、湿式および湿らせないシリンダー CH_4 の O C V はそれぞれ 0.87 および 0.86 V であって、それらは湿式 5 % H_2 のそれより僅かに低い。最高電力密度は、湿式 H_2 が湿式 5 % H_2 より高く、それぞれ 0.34 W cm^{-2} および 0.17 W cm^{-2} の値であった。湿式メタンの最高電力密度は 0.53 V で約 0.1 W cm^{-2} であって、それは湿式 5 % H_2 のそれより僅かに低い。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 8 】

実施例 5 : アノードの性質

実施例 3 のアノードの性質は、図 2 (A) および (B) (それらは、一つの面 3 上に環状のアノード 2 を持つディスク型電解質 1 および環状のカソード 4 および反対側の面 6 上の中央のディスク型参照電極 5 を示す) に図式的に例示した三電極配置試験セルを使って検査した。2 mm の厚さを持つ直径 20 mm の 8 mol % Y_2O_3 安定化ジルコニア (Y S Z) ペレットに電解質を焼結させた。約 50 μm の厚さを持つアノードをエタノールベースのスラリーを使用して Y S Z 電解質上に沈積させ、そして、代表例では 1000 ~ 1300 で焼成した。Pt ペースト (先に述べた) を対極またはカソード、および参照電極として Y S Z の他の側面上に塗付した。湿式 H_2 でのアノード過電圧を図 3 に示す。OCV より実際の運転条件に近い分極下でアノード抵抗は減少することが見出された。分極抵抗は、電流密度 300 mA / cm^2 で 0.3 / cm^2 より小さい。さらに最適化することにより、この性能をさらに改善するのは容易である。図 3 は、0.4 V バイアスで湿式 CH_4 を燃料として使用する運転下における、925 での電圧および電流変化を示す。湿式 CH_4 中での燃料電池の運転および同じ雰囲気中での冷却後、痕跡量の炭素が観測されたけれども、4 時間の運転の間、なんら著しい性能低下は観測されなかった。

10

【 0 0 3 9 】

実施例 6 : 修飾されたアノードの製造および使用

セルによっては、ゾルゲル工程によって調製された $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ (C G O) の薄いフィルム中間面を、Y S Z 電極およびアノードの間に適用した。さらに、図 4 に示すように、Y S Z 電解質および L S C M アノードの間に沈積させた C G O の薄い層 (5 μm) でアノード分極抵抗を減少させた。湿式 5 % H_2 および湿式 H_2 中の分極抵抗は、それぞれ約 0.62 cm^{-2} および 0.25 cm^{-2} であった。925 での湿式 H_2 中のアノード分極は、1000 での慣用の Ni - Y S Z サーマットアノードのそれに匹敵する。

20

【 0 0 4 0 】

実施例 7

実施例 1 の新規なペロブスカイト材料の他の可能な応用として、この材料を厚さ約 20 ~ 50 ミクロンの薄い官能層 (それは、電気化学的に活性で、ニッケルジルコニアサーマットのような導電支持体の上部上にあるかまたは多孔性スチール集電支持体上にあり、そしてどちらのケースにおいても、高密度 (< 2 % 多孔度) Y S Z 電解質より密度が低い) として使用することが挙げられる。

30

【 0 0 4 1 】

一つの実用的な応用では、実施例 1 により調製した二重ペロブスカイト L S C M 材料が、純粋なニッケル集電層、L S C M 外側官能層、および一連の漸次勾配 Ni - L S C M サーマット中間体層を持つ多層アノード構造組成において、以下の表 1 のように使用される :

【 0 0 4 2 】

【表 1】

表 1

層	厚さ	%組成物 ニッケル／LSCM
集電体	500 μ m	100／ 0
中間体	10 μ m	80／ 20
中間体	10 μ m	50／ 50
中間体	10 μ m	20／ 80
官能性	30 μ m	0／100

10

【0043】

実施例 8：連結系の製造および使用

La_2O_3 、 SrCO_3 、 Cr_2O_3 および MnO_2 を化学量論的割合（実施例 1 と同様）で混合し、若干のアセトンを加え、ジルコニア容器中ジルコニアボールで 30 分間ボールミルする。1200 で 20 時間、2 回焼成し、各焼成後、アセトンと共に 30 分間ボールミルし、次いで、乾燥、直径 30 mm のペレットにプレスし、最終的に 1500 で 36 時間焼成する。これにより、約 94%（すなわち 6% 多孔度）の相対密度を持つペレットが得られる。代表例としては、ランタンストロンチウムクロム鉄鉱は、同様の高密度化を達成するためには 1600 の加熱処理を必要とする。

20

【0044】

図 5 は、燃料ガスから電気を発生する本発明の SOFC 発電装置 7 を図式的に示す。発電装置 7 は、室 9 中に据え付けた筒状の SOFC 要素 8 を含み、これは外側筒状アノード 10 および内側筒状カソード 11 を持ち、電解質 12 をそれらの間に持ち、アノード、カソードおよび電解質は、図 2 中で例示された実施例中のそれらと同一の材料である。空気導入管 13 は、SOFC 要素 8 の内部 15 中に予備加熱された空気 14 を導入するために備えられ、そして燃料ガス供給パイプ 16 は、予備加熱された燃料ガス 17 をアノード 10 の周りの室 9 中に供給するために備えられる。電気結線 18 は、発電装置使用中の電気負荷に対する発電装置 7 の結線として、カソード 11 およびアノード 10 に接続される。排気ガス 19 は、使われた空気、未使用燃料、および酸化産物を含み、排気パイプ 20 によって室 9 から排出されるが、一般に、使われた空気 21 は分離排気導管 22 を通して未使用燃料ガスから分離し排気するのが好ましい。

30

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図 1】本発明のアノードを用いて得られた電気特性の測定結果を示す。

【図 2】(A) は本発明の電気化学セルの主な部分の正面断面図である。(B) は (A) のセルの裏面概観図である。

40

【図 3】本発明のアノードを用いて得られた電気特性の測定結果を示す。

【図 4】本発明のアノードを用いて得られた電気特性の測定結果を示す。

【図 5】SOFC の断面図である。

【符号の説明】

【0046】

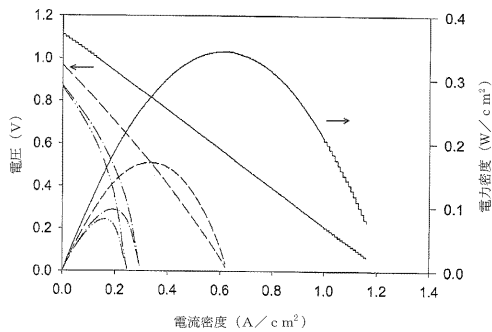
- 1 ディスク型電解質
- 2 環状のアノード
- 3 一つの面
- 4 環状のカソード
- 5 中央のディスク型参照電極

50

- 6 反対側の面
- 7 本発明のSOFC発電装置
- 8 筒状のSOFC要素
- 9 室
- 10 外側筒状アノード
- 11 内側筒状カソード
- 12 電解質
- 13 空気導入管
- 14 予備加熱された空気
- 15 内部
- 16 燃料ガス供給パイプ
- 17 予備加熱された燃料ガス
- 18 電気結線
- 19 排気ガス
- 20 排気パイプ

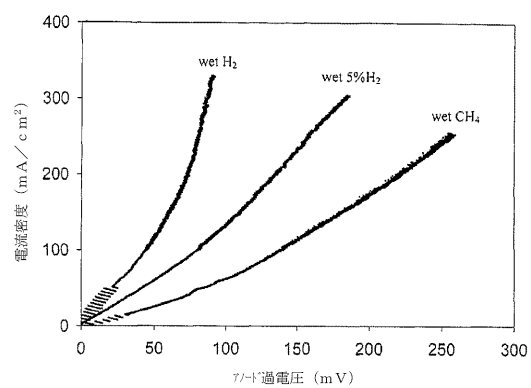
10

【図1】



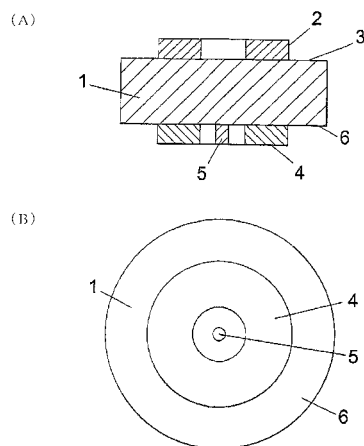
LSCM7/1を用いたSOFCの電力密度および電流密度と電圧との関係。0.2mmの電解質を有するセル、およびデータが湿式H₂(実線)、湿式5% H₂(破線)、湿式CH₄(一点鎖線)およびCH₄(二点鎖線)燃料について示されている(1173°K)。

【図3】

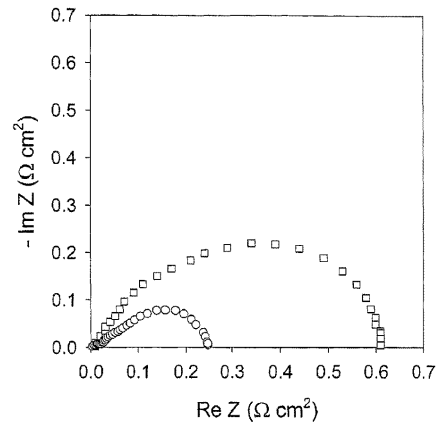


アノードとしてLa_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O₃を単独で使した異なる燃料のアノード過電圧(925°C)

【図2】

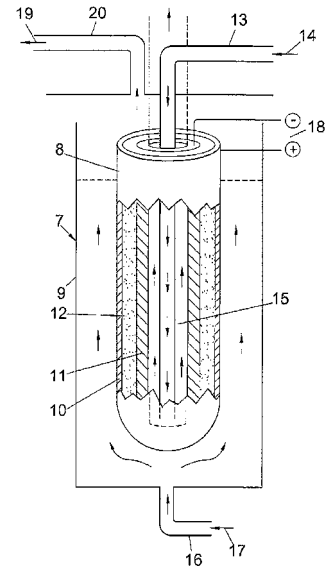


【図4】



LSCM/CGOの電極インピーダンススペクトルの比較。
 スペクトルは、4.9% H+2.3% H₂O+92.8% Ar (Y) および
 9.7% H+3% H₂O (O) で測定された (92.5°C)。
 3電極構造：
 作用電極：LSCM/CGO
 対向電極及び参照電極：Pt

【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 シャンウェン・タオ

イギリス国, KY 10 3 L S, ファイフェ, セント・アンドリュース, キャロン・プレイス 9

審査官 國島 明弘

- (56)参考文献 特開平09-027330(JP, A)
特開平02-236959(JP, A)
特開平02-288159(JP, A)
特開平03-017958(JP, A)
特開平03-017959(JP, A)
特開平04-048553(JP, A)
特開平06-044991(JP, A)
特開2001-196069(JP, A)
特開2001-155752(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/86
C01G 45/00
C04B 35/50
H01M 8/12