

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-140652

(P2008-140652A)

(43) 公開日 平成20年6月19日(2008.6.19)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)	
HO 1 M	4/90	(2006.01)	HO 1 M	4/90	X	5HO18
HO 1 M	4/86	(2006.01)	HO 1 M	4/86	T	5HO26
HO 1 M	8/12	(2006.01)	HO 1 M	8/12		

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2006-325624 (P2006-325624)	(71) 出願人	000190688
(22) 出願日	平成18年12月1日 (2006. 12. 1)		新光電気工業株式会社
			長野県長野市小島田町80番地
		(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康
		(72) 発明者	片桐 史雅
			長野県長野市小島田町80番地 新光電気工業株式会社内

最終頁に続く

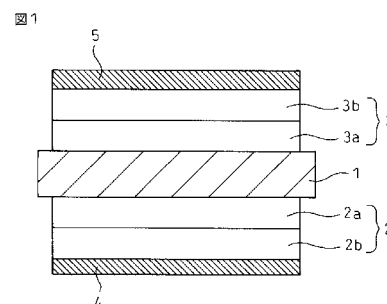
(54) 【発明の名称】 直接火炎型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】アノードへの煤の付着を抑えてセルの発電性能低下を抑制した直接火炎型燃料電池を提供すること。

【解決手段】本発明による直接火炎型燃料電池は、アノード2とカソード3が固体電解質1を挟んで位置する燃料電池セルを有し、アノード2が、火炎への暴露により発生する煤の抑制に有効な1種以上のアルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を含有する。アノード2が2以上の層2a、2bから構成される場合、1種以上のアルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物は最外層2bに含まれる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

アノードとカソードが固体電解質を挟んで位置する燃料電池セルを有し、アノードが 1 種以上のアルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を含有することを特徴とする直接火炎型燃料電池。

【請求項 2】

アノードが多層構造であり、その多層構造の最外層が 1 種以上のアルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を含有している、請求項 1 記載の直接火炎型燃料電池。

【請求項 3】

アルカリ金属化合物が、ナトリウム、カリウム又はセシウムの炭酸塩、酸化物、水酸化物、硝酸塩又は硫酸塩である、請求項 1 又は 2 記載の直接火炎型燃料電池。 10

【請求項 4】

アルカリ土類金属化合物が、カルシウム、バリウム又はストロンチウムの炭酸塩、酸化物、水酸化物、硝酸塩又は硫酸塩である、請求項 1 又は 2 記載の直接火炎型燃料電池。

【請求項 5】

アルカリ土類金属化合物として炭酸カルシウムを含有している、請求項 1 又は 2 記載の直接火炎型燃料電池。

【請求項 6】

炭酸カルシウム含有量が 1 ~ 10 wt % である、請求項 5 記載の直接火炎型燃料電池。

【請求項 7】

アノードの導電性電極材が酸化ニッケルと酸化コバルトとのサーメットを含む、請求項 1 から 6 までのいずれか一つに記載の直接火炎型燃料電池。 20

【請求項 8】

燃料成分と酸化剤成分が混合された雰囲気中で発電を行う単室型燃料電池として用いられる、請求項 1 から 7 までのいずれか一つに記載の直接火炎型燃料電池。

【請求項 9】

燃料電池セルを大気開放雰囲気中において火炎にさらし発電を行う大気開放型燃料電池として用いられる、請求項 1 から 7 までのいずれか一つに記載の直接火炎型燃料電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

本発明は、固体電解質を挟んでアノードとカソードを形成した構造の燃料電池セルを使用する直接火炎型燃料電池に関する。 30

【背景技術】**【0002】**

燃料電池の一つのタイプに、固体電解質を挟んでアノードとカソードを形成した構造のセルを火炎中又はその近傍に配置し、アノード側を火炎にさらすことで発電を行う直接火炎型燃料電池がある。このような直接火炎型燃料電池は、例えば、特許文献 1 に記載されている。

【0003】

直接火炎型燃料電池では、アノードを火炎に直接さらすため、簡便な発電が可能であり、しかも必要に応じてセルを組み合わせた燃料電池モジュールの小型化が可能である。その上、直接火炎型燃料電池では燃料自由度も高い。そのため、直接火炎型燃料電池は様々な用途への応用が期待されている。 40

【0004】

【特許文献 1】特開 2004 - 139936 号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

直接火炎型燃料電池では、発電時にセルのアノードの表面が火炎に直接さらされること 50

から、アノードには火炎への暴露時間に依存して煤が大量に付着する。アノードに付着した煤は、時間とともに燃料電池セルの発電性能が大幅に低下する原因となる。

【 0 0 0 6 】

本発明の目的は、アノードへの煤の付着を抑制することにより、セルの発電性能低下を抑制した直接火炎型燃料電池を提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

本発明による直接火炎型燃料電池は、アノードとカソードが固体電解質を挟んで位置する燃料電池セルを有し、アノードが 1 種以上のアルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を含有することを特徴とする。

10

【 発明の効果 】

【 0 0 0 8 】

本発明によれば、1 種以上のアルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物の作用により、アノードへの煤の付着を抑制することによってセルの発電性能低下を抑制することができ、それにより長寿命の直接火炎型燃料電池を提供することができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 0 9 】

発明者らは、直接火炎型燃料電池のアノードに付着する煤の発生を抑制する技術を開発する過程で、酸化触媒として添加された Rh_2O_3 が、煤の発生を抑制する効果を示すことを見いだした。具体的には、図 1 に示したように、サマリアドーブセリア (SDC) からなる固体電解質 1 の片側に 2 層構造のアノード 2 (60 wt % SDC - $Ni_{0.9}Co_{0.1}O$ の内側アノード層 2 a と、5 wt % の Rh_2O_3 を添加した 30 wt % SDC - $Ni_{0.9}Co_{0.1}O$ の外側アノード層 2 b により形成される) と、その反対側に 2 層構造のカソード 3 (50 wt % SDC - SSC の内側カソード層 3 a と、55 vol % の造孔材を添加した 30 wt % SDC - SSC のカソード材料から作製した外側カソード層 3 b により形成される) を配置した燃料電池セルを用意した。図 1 のセルの外側アノード層 2 b と外側カソード層 3 b には、発電された電力を外部へ取り出すため、白金メッシュで作製した集電体 4、5 をそれぞれ接続した。比較のために、同じ 2 層構造のアノードとカソードを使用するが、外側アノード層が Rh_2O_3 を含有しない対照セルを用意した。これらのセルの外側アノード層を、6.5 % の n - ブタンを含む燃料 - 空気混合ガスを供給するブンゼンバーナーの火炎に当てて定電流 (400 mA / cm^2) で発電させ、時間の経過に伴う出力の変化を観測した。

20

30

【 0 0 1 0 】

得られた結果を、図 2 (対照セル) と図 3 (Rh_2O_3 添加の外側アノード層を使用したセル) に示す。対照セルでは、発電開始直後から煤の発生が顕著となり、出力の急激な低下が観測された。 Rh_2O_3 添加の外側アノード層を使用したセルでは、煤の発生に伴う出力の低下は約 20 時間経過後に観測された。しかし、この場合にも、長時間の発電実験を行う過程で煤の抑制は困難であった。

【 0 0 1 1 】

次に、発明者らは、様々な物質について、 Rh_2O_3 と同様にアノードでの煤発生の抑制効果を調べることにより、カルシウム、バリウム、ストロンチウムなどのアルカリ土類金属の化合物や、ナトリウム、カリウム、セシウムなどのアルカリ金属の化合物が、煤発生の抑制に有効であることを突き止め、この事実を基に本発明を完成した。

40

【 0 0 1 2 】

アルカリ土類金属化合物の代表的な例としては、カルシウム、バリウム、ストロンチウムの炭酸塩、酸化物、水酸化物、硝酸塩、あるいは硫酸塩を挙げることができる。アルカリ金属化合物の代表例としては、ナトリウム、カリウム、セシウムの、同じく炭酸塩、酸化物、水酸化物、硝酸塩、あるいは硫酸塩を挙げることができる。アルカリ金属化合物の混合物、あるいはアルカリ土類金属化合物の混合物を使用してもよく、アルカリ金属化合物とアルカリ土類金属化合物の混合物を使用してもよい。

50

【 0 0 1 3 】

例えば、先に説明した燃料電池セルの外側アノード層 (Rh_2O_3 を 5 w t % 含有) に更に CaCO_3 を 3 w t % 添加すると、煤の発生がうまく抑制されて、図 4 に示したように出力電圧の低下が遅くなることが分かった。

【 0 0 1 4 】

図 5 (a)、5 (b)、5 (c) は、それぞれ、 Rh_2O_3 と CaCO_3 のどちらも添加しない外側アノード層を使用したサンプル 1、 Rh_2O_3 のみ添加した外側アノード層を使用したサンプル 2、及び Rh_2O_3 と CaCO_3 の両方を添加した外側アノード層を使用したサンプル 3 の、15 時間発電後のアノード表面を撮影した写真である。 Rh_2O_3 も CaCO_3 もなしのサンプル 1 (図 5 (a)) ではアノード全面に煤が付着しており、 Rh_2O_3 のみ添加したサンプル 2 (図 5 (b)) では、サンプル 1 よりも煤の少ないことが分かる。 CaCO_3 と Rh_2O_3 の両方を添加したサンプル 3 (図 5 (c)) では、煤はほとんど認められない。なお、 Rh_2O_3 を添加せず CaCO_3 のみを添加したサンプルについて同様の試験をしたところ、やはりサンプル 3 と同様の結果が得られた。

【 0 0 1 5 】

本発明の燃料電池では、上記の 2 層構造のアノードだけでなく、下記で説明するように、2 層以上の多層構造、あるいは単層構造のアノードを用いることも可能である。いずれの場合も、火炎への暴露により発生する煤の抑制に有効なアルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物 (これらの物質は、本質的に非導電性である) は、セルの一番外側に位置し火炎に直接さらされる層に添加することが重要である。

【 0 0 1 6 】

CaCO_3 の添加量については、アノードが Rh_2O_3 を含むか否かにかかわらず、その添加量は、実用上アノードの材料の 1 ~ 10 w t % であるのが好適である。1 w t % 未満では添加による煤発生抑制効果がわずかであり、10 w t % を超えるとかえってセルの出力低下が早くなる。 CaCO_3 等の煤の抑制に有効な化合物の量は、アノードが多層構造の場合、火炎に直接さらされる一番外側のアノード層における量である。

【 0 0 1 7 】

本発明の直接火炎型燃料電池のセルにおいては、火炎に直接さらされるアノードに煤の発生を抑制するのに十分なアルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を添加することを除き、固体電解質、アノード、カソードのいずれも、通常の固体電解質燃料電池セルの同様の部材で用いられる材料を用いて、一般的な方法で製作することができる。

【 0 0 1 8 】

固体電解質については、例えば、次の (a)、(b) あるいは (c) の材料を用いることができる。

(a) S D C (サマリアドーブドセリア)、又は G D C (ガドリアドーブドセリア) 等のセリア系セラミックス。

(b) Y S Z (イットリア安定化ジルコニア)、S c S Z (スカンジア安定化ジルコニア)、又はこれらのジルコニアにさらに C e、A l 等をドーブしたジルコニア系セラミックス。

(c) L S G M (ランタンガレート)、又は酸化ビスマス系セラミックス。

【 0 0 1 9 】

アノードについては、例えば、次の (a)、(b)、(c) あるいは (d) の材料を用いることができる。

(a) ニッケルとコバルトとイットリア安定化ジルコニア系、スカンジウム安定化ジルコニア系又はセリア系 (S D C、G D C、Y D C) セラミックスとのサーメット。

(b) ニッケルと、イットリア安定化ジルコニア系、スカンジウム安定化ジルコニア系又はセリア系 (S D C、G D C、Y D C 等) セラミックスとのサーメット。

(c) 導電性酸化物を主成分 (50 ~ 99 重量 %) とする焼結体 (導電性酸化物としては、例えば、リチウムが固溶された酸化ニッケルなどを用いることができる)。

(d) 上記 (a) ~ (c) の材料に、白金族元素からなる金属又はその酸化物を 1 ~ 1

10

20

30

40

50

0重量%程度配合したもの。

【0020】

本発明において好ましいアノード電極材は、酸化ニッケルと酸化コバルトとのサーメットを含むものである。

【0021】

カソードについては、例えば、ストロンチウム(Sr)が添加されたランタン、サマリウム等の希土類元素のコバルト酸化合物(例えば、サマリウムストロンチウムコバルタイト、ランタンストロンチウムコバルタイト)、ランタンのマンガン酸化合物、ガリウム酸化合物(例えば、ランタンストロンチウムマンガンライト)、又はフェライト系化合物(例えば、ランタンストロンチウムコバルトフェライト)を用いることができる。カソードには、必要に応じ炭素系造孔材などを添加してもよい。

10

【0022】

アノード、カソードは、単層あるいは多層のどちらの構造でもよい。多層構造を採用する場合、本発明の煤発生の抑制に資する化合物は、アノードの一番外側の、火炎に直接さらされる部分(最外層)に添加すればよい。また、多層構造の場合、アノード、カソードを形成する層の数は2又は3以上でよい。

【0023】

本発明の直接火炎型燃料電池は、燃料成分と酸化剤成分が混合された雰囲気中で発電を行う単室型燃料電池として有用であるとともに、燃料電池セルを閉じた空間に収容することなく大気開放雰囲気中において火炎にさらし発電を行う大気開放型燃料電池として特に有用である。

20

【実施例】

【0024】

次に、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はここに示す例に限定されるものではない。

【0025】

〔実施例1〕

次の手順により、燃料電池セルを作製した。

固体電解質として使用するSDC(サマリアドープセリア、 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$)セラミック基板を用意した。このSDCセラミック基板は、ドクターブレード法により成形したグリーンシートの両面に繊維状の布をあて、油圧プレスにより約15MPa(150kg/cm²)の圧力をかけグリーンシート表面に粗化形状を形成し、そしてこのグリーンシートを円形に打抜き1300で焼成して、厚さ180μm、直径15mmの円板として作製した。

30

【0026】

このセラミック基板の一面側(面積1.8cm²)に、内側アノード層用として、SDCを60wt%添加した $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_x$ ペーストを1.3cm²印刷し、その上に外側アノード層用として、 CaCO_3 を3wt%、 Rh_2O_3 を5wt%添加した30wt%SDC添加 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_x$ ペーストを1.3cm²印刷した。また他面側に、内側カソード層用として、SDCを50wt%添加したSSC(サマリウムストロンチウムコバルタイト、 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$)ペーストを1.3cm²印刷し、その上に外側カソード層用として、造孔材のカーボン粉末を55vol%添加した30wt%SDC添加SSCペーストを印刷した。

40

【0027】

次いで、白金線を溶接した白金メッシュを外側アノード層用及び外側カソード層用の印刷ペーストに埋め込んだ組立体を、大気中において1200で1時間焼成して、固体酸化物型燃料電池セル(図1に示したような、ともに2層構造のアノードとカソードを有するセル)を作製した。

【0028】

比較のために、外側アノード層形成用に CaCO_3 を添加しないペーストを用いたこと

50

を除いて、同じ手順により固体酸化物型燃料電池セルを作製した。

【0029】

アノード表面の煤生成に関する評価を、6.5%のn-ブタンを含む燃料-空気混合ガス(総流量400sccm)を供給するブンゼンバーナーの火炎に燃料電池セルをかざして行った。セルのアノードに火炎を当てた状態で、定電流(400mA/cm²)の負荷を与えながら長時間発電を行い、アノード表面の煤の生成について調べた。先に説明した図5(b)と5(c)の写真は、15時間発電後のそれぞれのアノード表面を示しており、CaCO₃を添加しないアノード(図5(b))と比較して、CaCO₃を添加したアノード(図5(c))の方が明らかに煤の生成量が減少していることが分かる。それに伴い、CaCO₃を添加したアノードを用いた燃料電池セルの耐久性も向上した。

10

【0030】

〔実施例2〕

外側アノード層用ペーストに添加するCaCO₃の量を変えて実施例1を繰り返し、燃料電池の出力が初期値の50%の値まで低下する時間を調べて、図6に示す結果を得た。この結果から、外側アノード層に添加するCaCO₃の実用的な量は、1~10wt%程度であることが分かり、より好ましいCaCO₃添加量は2~7wt%である。

【0031】

これから分かるように、本発明によりアノードにカルシウム化合物を添加する場合、その実用的な添加量は、使用するアノード材料とカルシウム化合物の種類、火炎の条件等に応じて、簡単な実験から容易に決定することができる。同様に、カルシウム化合物以外の煤抑制に有効な化合物を使用する場合の添加量も、使用するアノード材料と添加する化合物の種類、火炎の条件等に応じて、簡単な実験で容易に決定することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】本発明を適用する直接火炎型燃料電池を例示する模式図である。

【図2】煤発生抑制に有効な成分を添加していないアノードを有するセルを使用した燃料電池の出力低下を示すグラフである。

【図3】Rh₂O₃を5wt%添加したアノードを有するセルを使用した燃料電池の出力低下を示すグラフである。

【図4】3wt%のCaCO₃と5wt%Rh₂O₃を添加したアノードを有するセルを使用した燃料電池の出力低下を示すグラフである。

30

【図5】15時間発電後のアノード表面を示す写真であって、(a)はRh₂O₃とCaCO₃のどちらも添加しない外側アノード層を使用したサンプルのもの、(b)はRh₂O₃のみ添加した外側アノード層を使用したサンプルのもの、(c)はCaCO₃とRh₂O₃の両方を添加したサンプルのものである。

【図6】外側アノード層に添加するCaCO₃の量と燃料電池の出力が初期値の50%の値まで低下する時間との関係を示すグラフである。

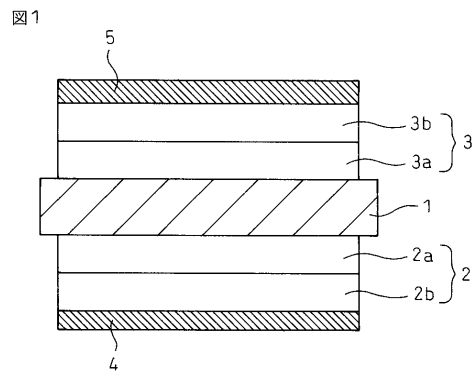
【符号の説明】

【0033】

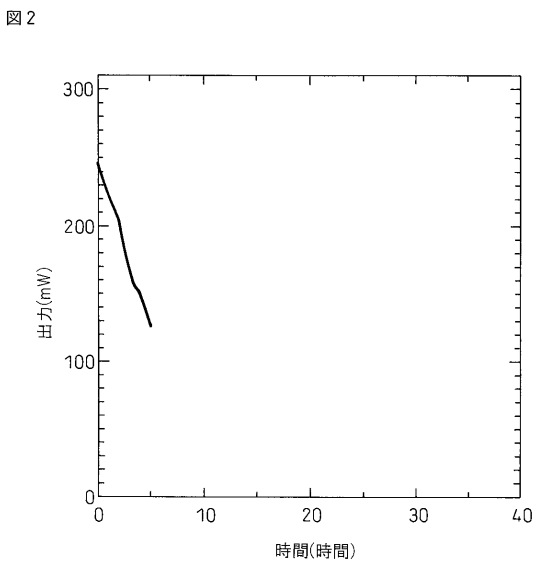
- 1 固体電解質
- 2 アノード
 - 2a 内側アノード層
 - 2b 外側アノード層
- 3 カソード
 - 3a 内側カソード層
 - 3b 外側カソード層
- 4、5 集電体

40

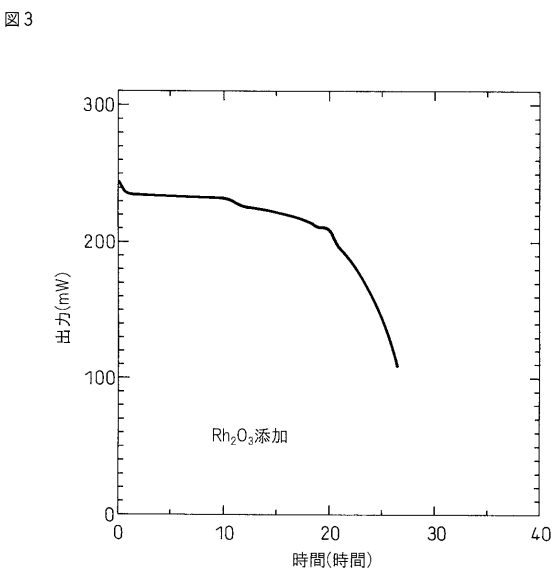
【 図 1 】



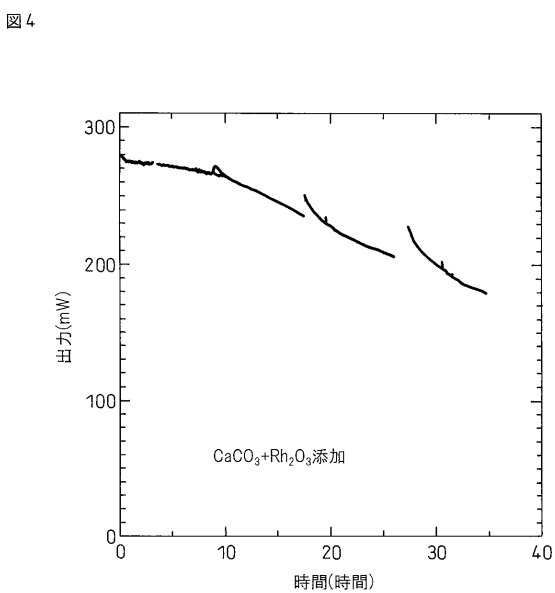
【 図 2 】



【 図 3 】

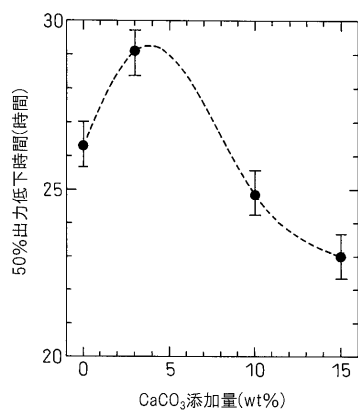


【 図 4 】



【 図 6 】

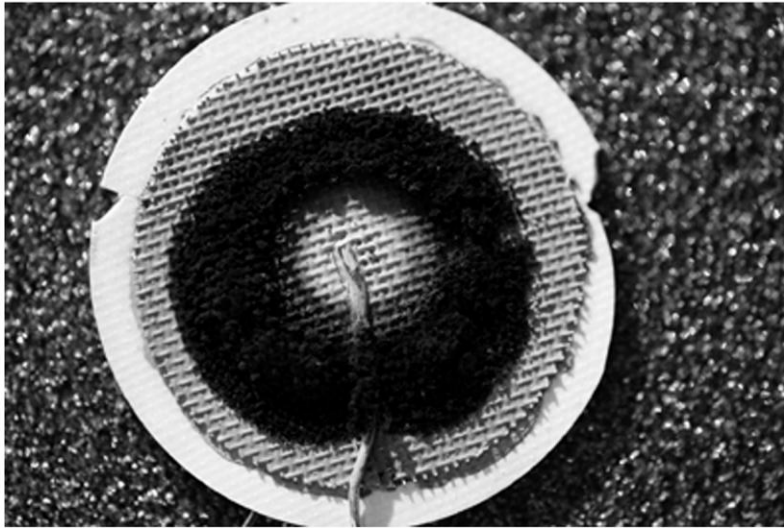
図 6



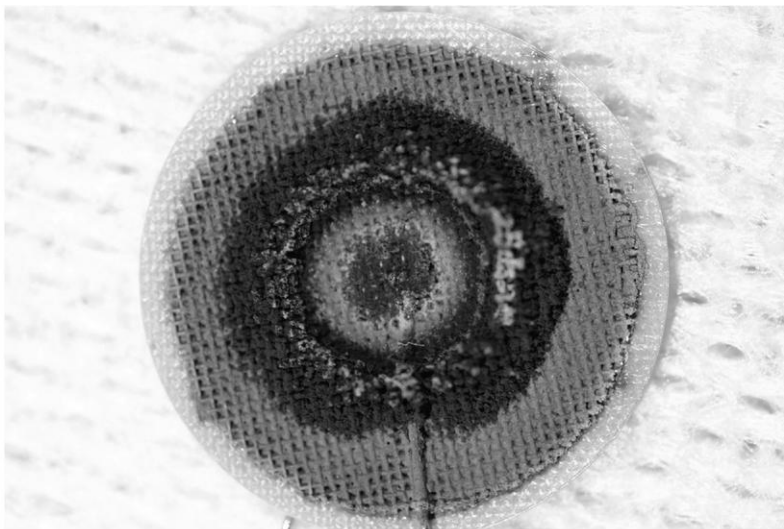
【図 5】

図 5

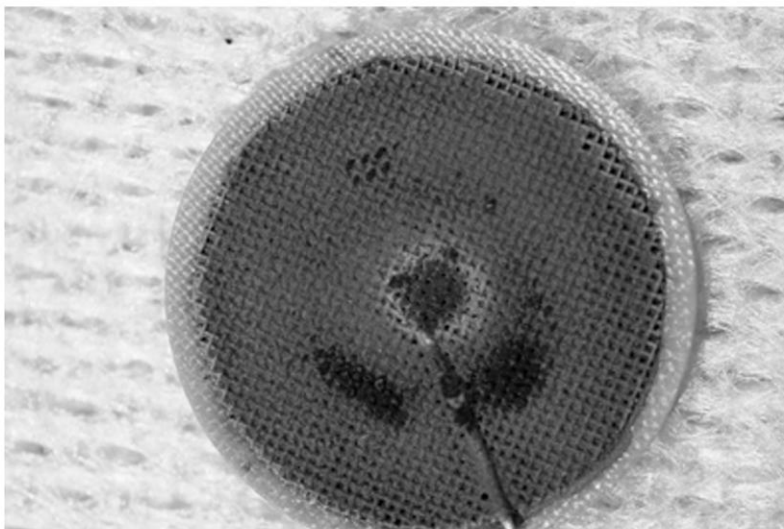
(a)



(b)



(c)



フロントページの続き

(72)発明者 菅沼 茂明
長野県長野市小島田町 8 0 番地 新光電気工業株式会社内
(72)発明者 吉池 潤
長野県長野市小島田町 8 0 番地 新光電気工業株式会社内
(72)発明者 徳武 安衛
長野県長野市小島田町 8 0 番地 新光電気工業株式会社内
F ターム(参考) 5H018 AA06 CC06 EE12 HH05
5H026 AA06 BB04 EE12 HH05