

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4776147号

(P4776147)

(45) 発行日 平成23年9月21日 (2011.9.21)

(24) 登録日 平成23年7月8日 (2011.7.8)

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

請求項の数 31 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2002-558352 (P2002-558352)	(73) 特許権者	502247396
(86) (22) 出願日	平成13年11月9日 (2001.11.9)		トラスティーズ オブ ザ ユニヴァーシ
(65) 公表番号	特表2004-518257 (P2004-518257A)		ティ オブ ペンシルヴァニア
(43) 公表日	平成16年6月17日 (2004.6.17)		アメリカ合衆国、ペンシルヴァニア州 1
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/051149		9104-3147, フィラデルフィア,
(87) 国際公開番号	W02002/058169		スイート 300, 3700 マーケット
(87) 国際公開日	平成14年7月25日 (2002.7.25)		ストリート
審査請求日	平成16年11月1日 (2004.11.1)	(74) 代理人	100094145
(31) 優先権主張番号	60/247,444		弁理士 小野 由己男
(32) 優先日	平成12年11月9日 (2000.11.9)	(74) 代理人	100094167
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 宮川 良夫
(31) 優先権主張番号	60/269,525	(72) 発明者	ゴータ, レイモンド ジェイ.
(32) 優先日	平成13年2月19日 (2001.2.19)		アメリカ合衆国、ペンシルヴァニア州 1
(33) 優先権主張国	米国 (US)		9072, ナーバース, 512 ブロード
			エーカーズ ロード
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体酸化物型燃料電池および電気エネルギー製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 陰イオンの移動を許す電子不導体から構成される固体電解質、セラミック-金属コンポジットアノード、およびカソード；

(b) 硫黄含有量が約 1 ppm から約 5000 ppm である硫黄含有炭化水素を含有しており、改質されること無く前記セラミック-金属コンポジットアノードに直接接触するように供給される燃料；ならびに

(c) 酸素源；

を含み、

前記セラミック-金属コンポジットアノードは孔を有し、

前記孔には、銅、セリア、および、これらの混合物のいずれかが設けられている、
 固体酸化物型燃料電池。

【請求項 2】

前記炭化水素が石油蒸留物である請求項 1 に記載の燃料電池。

【請求項 3】

前記石油蒸留物がガソリン、ディーゼル油、ナフサ、JP-4, JP-5, JP-8, ケロシン、モーター油、天然ガス、燃料油、およびそれらの混合物からなる群から選択される請求項 2 に記載の燃料電池。

【請求項 4】

前記石油蒸留物が JP-4, JP-5, JP-8, およびそれらの混合物からなる群か

ら選択される請求項 3 に記載の燃料電池。

【請求項 5】

前記石油蒸留物がナフサ、ケロシン、燃料油、およびそれらの混合物からなる群から選択される請求項 3 に記載の燃料電池。

【請求項 6】

前記石油蒸留物がガソリン、ディーゼル油、天然ガス、およびそれらの混合物からなる群から選択される請求項 3 に記載の燃料電池。

【請求項 7】

前記炭化水素がアルコールを含有する請求項 2 に記載の燃料電池。

【請求項 8】

前記アルコールがメタノール、エタノール、およびそれらの混合物からなる群から選択される請求項 7 に記載の燃料電池。

【請求項 9】

前記炭化水素がドライメタン、ブタン、トルエン、デカン、およびそれらの混合物からなる群から選択される請求項 2 に記載の燃料電池。

【請求項 10】

前記硫黄含有炭化水素燃料が約 1 p p m から約 1 0 0 0 p p m の硫黄含有量を有する請求項 1 に記載の燃料電池。

【請求項 11】

前記硫黄含有炭化水素燃料が約 1 0 から約 1 0 0 0 p p m の硫黄含有量を有する請求項 1 0 に記載の燃料電池。

【請求項 12】

前記硫黄含有炭化水素燃料が約 2 0 から約 1 0 0 0 p p m の硫黄含有量を有する請求項 1 1 に記載の燃料電池。

【請求項 13】

前記硫黄含有炭化水素燃料が約 1 0 0 p p m から約 1 0 0 0 p p m の硫黄含有量を有する請求項 1 2 に記載の燃料電池。

【請求項 14】

前記硫黄含有炭化水素燃料が約 2 5 0 p p m から約 1 0 0 0 p p m の硫黄含有量を有する請求項 1 3 に記載の燃料電池。

【請求項 15】

前記固体電解質が酸化物イオン導電性材料である請求項 1 の燃料電池。

【請求項 16】

前記酸化物イオン導電性材料がドーパセリア、ドーパジルコニア、およびドーパ没食子酸ランタンからなる群から選択される請求項 1 5 の燃料電池。

【請求項 17】

前記ドーパセリアがガドリニウムドーパセリア、サマリウム - ドーパセリア、およびイットリア - ドーパセリアからなる群から選択される請求項 1 6 の燃料電池。

【請求項 18】

前記酸化物イオン導電性材料がイットリア - ドーパジルコニアである請求項 1 5 の燃料電池。

【請求項 19】

前記ドーパジルコニアがスカンジウム - ドーパジルコニアである請求項 1 6 の燃料電池。

【請求項 20】

(a) 陰イオンの移動を許す電子不導体である固体電解質、セラミック金属コンポジットアノード、およびカソードを含む固体酸化物型燃料電池を提供すること、

(b) 前記カソードを酸素源から供給される酸素に接触させること、および

(c) 前記セラミック-金属コンポジットアノードに、硫黄含有量が約 1 p p m から約 5 0 0 0 p p m である硫黄含有炭化水素を含有する燃料を改質すること無く直接接触さ

10

20

30

40

50

せるように供給すること、
を含んでおり、

前記セラミック-金属コンポジットアノードは、複数の細孔を有する多孔質であり、
前記セラミック-金属コンポジットアノードの前記細孔には、銅、セリア、および、こ
れらの混合物のいずれかが設けられている、
電気エネルギー製造方法。

【請求項 2 1】

前記炭化水素が石油蒸留物である請求項 2 0 に記載の製造方法。

【請求項 2 2】

前記石油蒸留物がガソリン、ディーゼル油、ナフサ、J P - 4, J P - 5, J P - 8, ケロシン、モーター油、天然ガス、燃料油、およびそれらの混合物からなる群から選択される請求項 2 1 に記載の製造方法。

10

【請求項 2 3】

前記石油蒸留物が J P - 4, J P - 5, J P - 8, およびそれらの混合物からなる群から選択される請求項 2 2 に記載の製造方法。

【請求項 2 4】

前記石油蒸留物がナフサ、ケロシン、燃料油、およびそれらの混合物からなる群から選択される請求項 2 2 に記載の製造方法。

【請求項 2 5】

前記石油蒸留物がガソリンを含有する請求項 2 2 に記載の製造方法。

20

【請求項 2 6】

前記石油蒸留物がディーゼル油を含有する請求項 2 2 に記載の製造方法。

【請求項 2 7】

前記炭化水素がアルコール類、ドライメタン、ブタン、トルエン、デカン、およびそれらの混合物からなる群から選択される請求項 2 0 に記載の製造方法。

【請求項 2 8】

前記炭化水素がアルコールを含有する請求項 2 7 に記載の製造方法。

【請求項 2 9】

前記アルコールがメタノール、エタノール、およびそれらの混合物からなる群から選択される請求項 2 8 に記載の製造方法。

30

【請求項 3 0】

前記硫黄含有炭化水素が約 1 0 p p m から約 1 0 0 0 p p m の硫黄含有量を有する請求項 2 0 に記載の製造方法。

【請求項 3 1】

前記アノードが、
焼結時の亀裂を最小に抑える熱膨張係数であるセラミック材料を少なくとも含有する有孔セラミック層；

前記有孔セラミック層に隣接し、少なくとも Y S Z を含有する多孔質セラミック、および少なくとも部分的に前記孔内で分散した電子導電性材料を含む多孔質アノード層；ならびに

40

前記多孔質アノード層に隣接し、Y S Z を少なくとも含有する電解質層を有する三層構造を含む

請求項 1 に記載の固体酸化物型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

発明の背景

関連出願の相互参照

本特許出願は、2 0 0 0 年 1 1 月 9 日出願の継続発行中米国仮特許出願第 6 0 / 2 4 7, 4 4 4 号、2 0 0 1 年 2 月 1 9 日出願の継続中米国仮特許出願第 6 0 / 2 6 9, 5 2 5 号および 2 0 0 1 年 7 月 2 7 日出願の継続中米国仮特許出願第 6 0 / 3 0 8, 3 1 3 号の益に浴し、その内容全体を本願明細書に引用したものとする。

50

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池技術、さらに詳しくは硫黄含有炭化水素燃料で操作することが可能な、固体酸化物型燃料電池、さらにはそのような燃料電池の製造方法、および電気エネルギーを生産するための使用に関する。

【0002】

【従来の技術】

固体酸化物型燃料電池（SOFC）は、実行可能な、高温の電気エネルギー源として認知されてきた。これらの燃料電池の作動温度は、典型的には600℃を超え、かつ1,000℃にもなるので、電池構成材料に使用される材料はそのような温度で安定している材料に限られる。電池の電解質は、主として高密度セラミック材料から製造する。電解質は、酸素陰イオン（ O^{2-} ）を通すが電子不導体である。

10

【0003】

NiOおよびイットリア安定化ジルコニア（YSZ）粉から製造したニッケル（Ni）サーメットを使用して、固体酸化物型燃料電池用のアノード材料を製造する方法は周知である。N. Q. ミン（Minh）のアメリカセラミック学会誌（Journal of the American Ceramic Society、76：563（1993））参照、その内容全体を本願明細書に引用したものとする。アノードのYSZ部分に必要なイオン導電性を得るためには、1200℃以上で高温焼成することが必須である。

20

【0004】

従来の多くの燃料電池では、水素ガスは直接アノードに供給されるか、またはメタンなどの炭化水素の水蒸気改質によって産生されるかのいずれかである。水蒸気改質は、費用がかさみ、かつシステムを著しく複雑にする。ドライメタンの使用も提唱されているが、Niはドライメタン中に炭素繊維の形成させる触媒作用もち、結果としてアノード上に炭素を形成する。Ni含有アノードは、それを組み入れた燃料電池が、水蒸気／メタン率が1.7を超えて作動される場合にのみ利用できる。しかしながら、乾燥条件下で作動できれば際立つ利点をもつ。例えば熱の管理が簡単で、蒸気を加える必要も無く、かつ直接酸化の平衡が常に良好という点から低い温度で作動させることが可能という長所を持つ。

【0005】

SOFCにおけるニッケル型アノード材料の幾つかの欠点は、銅含有アノードを使用することで克服された。例えば、R. ゴルテ（Gorte）等、「先端材料（Advanced Materials）」、12：1465-69（2000）を参照、その内容全体を本願明細書に引用したものとする。ドライ炭化水素燃料を使用する場合、アノード材料中のニッケルを銅と交換すれば炭素の形成という問題をなくすることができるとの報告もある。S. パーク（Park）等、ネイチャー誌、404：265-57（2000）を参照、その内容全体を本願明細書に引用したものとする。

30

【0006】

燃料電池は、通常燃料として水素を使用し作動する。水素の代わりに市販の、より経済的な炭化水素燃料、例えば天然ガス、ガソリン、ディーゼル燃料、ナフサ、燃料油などの使用が提唱されている。これらの原燃料は、今のところ燃料電池の適当な燃料源としては使用されていない。なぜならこれらの燃料は、ときに複合有機硫黄化合物を自然発生させる比較的高レベルの硫黄を含有する。例えば、米国で販売されているガソリンの平均硫黄レベルは300ppmである。さらにガス漏れを検出するため、メルカプタンおよびチオールなどの硫黄化合物が、10から20ppmのレベルで付臭剤として天然ガスに添加されている。

40

【0007】

最も一般的な燃料電池は水素ガスで作動する。硫黄存在下での酸化は、水素発生システムに使用される触媒に、ときに燃料電池アノード触媒なども含まれるが、有害作用を及ぼす。従って、現在燃料電池に使用される炭化水素燃料は、定期的に脱硫した後水素ガスへ改質される。

50

【0008】

そのような作動例の一つとして、定置型燃料電池発電装置を使用する従来の燃料処理システムには、米国特許第5,516,344号に記載されるような熱水蒸気型改質装置がある。そのような燃料処理システムでは、硫黄は従来の水素脱硫法によって除去されるが、一般的にはシステム用の水素源として一定のレベルをリサイクルし利用している。再生された水素は有機硫黄化合物と結合し触媒床中で硫化水素に変わる。そして、酸化亜鉛床によって硫化亜鉛が生成され硫化水素が除去される。一般的な水素脱硫法は米国特許第5,292,428号に詳述されている。このシステムは大型定置型装置に使用できるが、システムは著しく複雑である。

【0009】

10

他の燃料処理システム、例えば従来の熱水蒸気型改質装置より作動温度が高い、従来のオートサーマル改質装置では、前述の複合有機硫黄化合物の存在下で予め脱硫せずに高濃度の水素ガスを生成できる。米国特許第6,159,256号によれば、オートサーマル改質装置を使用して、複合有機硫黄化合物を含有する原燃料を処理すれば、結果的にオートサーマル改質装置の触媒効果を下げ、かつ燃料処理システムの残留物である有益な触媒の寿命を縮小させるとある。改質油、改質ガソリンを燃料電池に供給する前に、 H_2S 濃度を0.05ppmにまで落とす必要があることが報告されている。Y・マツザキおよびI・ヤスダ、「SOFCA VII第7回国際シンポジウム会報」電気化学学会、NJ州ペニントン、2001:16(2001)、p.769参照。

【0010】

20

その代わりとして水酸化ナトリウム、水酸化カリウムもしくはアミン類などの液体洗浄剤(liquid scrubber)にガストリームを通すことによって硫黄を硫化水素の形態でガストリームから除去できる。液体洗浄剤は、かさ高で重量もあるので基本的には定置型燃料電池発電装置でのみ有用である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

燃料処理を複雑化せずに、燃料電池で使用する炭化水素燃料のストリーム中に存在する複合有機硫黄化合物に関する問題を克服することが本発明の目的である。

【0012】

さらに硫黄含有炭化水素燃料で作動する燃料電池を提供することが本発明の目的である。

30

【0013】

また複合有機硫黄化合物を除去するための前処理を施さなくてもよい燃料で作動する燃料電池を提供することも本発明の目的である。

【0014】

さらにまた硫黄被毒によって非活性化された後も、硫黄で汚染された燃料電池が、完全な性能を回復できる方法を提供することも本発明の目的である。

【0015】

またニッケルサーメットを開始材とする固体酸化物型燃料電池用の多孔質直接酸化アノードの製造方法を提供することも本発明の目的である。

40

【0016】

また支持電解質を備えた直接酸化アノードからなる積層セラミック構造体の、それは構造体の強度を一層高めるため、さらに別の層を組み入れることが可能であるが、製造方法を提供することも本発明の目的である。

【0017】

さらに固体酸化物型燃料電池用の多孔質直接酸化アノードとして使用するための多孔質銅もしくはNi-Cu合金サーメットの製造方法を提供することも本発明の目的である。

【0018】

また硫黄を含有するドライ炭化水素燃料を使用して効率的に作動する、セラミック-金属合金コンポジットアノードを有する固体酸化物型燃料電池を提供することも本発明の目

50

的である。

【0019】

さらにまた上記SOFCを用いる電気エネルギーの生産方法を提供することも本発明の目的である。

【0020】

【課題を解決するための手段】

これらおよびその他の目的は、陰イオンの移動を許し電子不導体である固体電解質、セラミック-金属コンポジットアノードおよびカソードからなり、ならびに黄含有炭化水素を含有し、かつ硫黄成分約1ppmから約5000ppmおよび酸素源を含有する燃料を使用して作動する、固体酸化物型燃料電池で具現化される本発明に従って達成される。

10

【0021】

【発明実施の形態】

炭化水素は、ガソリン、ディーゼル油、ナフサ、JP-4、JP-5、JP-8、ケロシン、モーター油、天然ガス、および燃料油からなる群から選択される石油蒸留物でよい。他の好ましい炭化水素およびそれらの誘導体には、エタノール、メタノール、ドライメタン、ブタン、トルエンおよびデカンなどのアルコール類がある。炭化水素の混合物もまた使用できる。硫黄含有燃料は、好ましくは硫黄濃度約1から約1000ppm、より好ましくは硫黄濃度約1から約500ppmである。

【0022】

本発明はまた電気エネルギーの生産方法を提供する。本発明の方法は、陰イオンの移動を許す電子不導体である固体電解質、セラミック-金属コンポジットアノード、およびカソードからなる固体酸化物型燃料電池を提供する工程、燃料電池のカソードを酸素源に接触させる工程、およびアノードを硫黄成分を約1ppmから約5000ppm含有する硫黄含有炭化水素を含む燃料に接触させる工程をからなる。本発明は、さらに硫黄被毒によって非活性化された燃料電池の性能を、硫黄除去が効果的に行われるように蒸気中で十分時間をかけてアノードを加熱することによって回復させる方法を提供する。

20

【0023】

本発明は、さらに直接酸化アノードとしての使用するための多孔質銅サーメットもしくは銅ニッケル合金サーメットを、ニッケル成分約10%から約60%含有する焼結ニッケルサーメットから製造する方法を提供する。該方法は、サーメットからニッケルの少なくとも一部を浸出させ、よってサーメットの空孔率を高めることからなる。その後、Cuサーメットを得るために、再びCuを空隙構造へ戻す。一つの実施形態では、多孔質構造体を可溶性銅含有含浸剤、好ましくは銅塩に含浸させる。この含浸サーメットを、銅含有含浸剤を酸化銅へ転化するために十分な温度で熱し、酸化銅を次に銅元素へ還元し、最終的には浸出工程中に除去されるニッケルの量にもよるが銅サーメットもしくは銅ニッケル合金サーメットを製造する。

30

【0024】

好ましい実施形態では、NiOおよびYSZを含有する層と、YSZのみの層からなるセラミックピースが製造される。

【0025】

これらの層は、各々従来のテープ成形法で製造できる。本発明の本実施形態の実施において、結合剤、キャリア媒体、酸化ニッケルおよびイットリア安定化ジルコニア(YSZ)を含有するセラミック粉、および任意に有機気孔形成剤を含有する第1テープ成形用配合剤のスラリーを、支持担体(例えばマイラーフィルム、登録商標)に塗布し第1テープを成形する。結合剤、キャリア媒体、および少なくとも一部はYSZであるセラミック粉を含有する第2テープ成形用配合剤をスラリーの形態で準備する。第2テープ成形用配合剤のスラリーを支持担体、それは第1テープであってもよいが、に塗布し第2テープを成形する。焼結後この第2テープから電解質の用に供する高密度YSZが成形される。

40

【0026】

第1テープおよび第2テープを重ね合わせてラミネートプリフォームを得る。酸化ニッ

50

ケルをニッケル元素へ還元した後、ラミネートプリフォームを十分な温度で熱してセラミック粉を焼結する。そして得られたラミネートを上記の方法で処理し、ニッケルサーメットを直接酸化アノード材料へ転化させる。

【0027】

本発明は、さらに上記直接酸化アノードを支持電解質を使用して（もしくは使用しないで）強化する方法を提供する。該方法は、別のテープ成形配合剤を作成し、これを使用して前述のラミネートプリフォーム上に強化層を付与することを含む。この配合剤は、結合剤、キャリア、およびYSZもしくは他の化合物からなるセラミック粉からなるスラリーの形態をとり、その熱膨張係数は、焼結時、焼結YSZの同係数に匹敵する。この第3テープ成形配合剤のスラリーを支持担体に塗布し第3テープを作成する。第3テープの厚みは第2テープより若干厚めにする。この第3テープに、そのテープの厚みを貫通する少なくとも一つの孔を、好ましくは孔を幾つか設ける。有孔第3テープを多孔質第1テープ上に積層する。そして、この3層プリフォームを焼結し、さらに上記の方法のNiを除去する処理をし、支持電解質構造を有する強化直接酸化用アノードを製造する。得られた3層構造の機械強度は2層ラミネートより高かった。

【0028】

本発明は、さらに陰イオンの移動を許す電子不導体、アノードおよびカソードからなる固体電解質を含む固体酸化物型燃料電池を提供する。アノード材料は、支持電解質を使用もしくは非使用に関わらず、上記方法で製造される。

【0029】

本発明は、さらに電気エネルギーの生産方法を提供する。該方法は、直前に記載する固体酸化物型燃料電池を提供する工程、その燃料電池のカソードを酸素源に接触させる工程、かつその燃料電池のアノードを燃料に接触させる工程からなる。

【0030】

【好ましい実施形態】

図1Aおよび2/20は、各々、固体酸化物型燃料電池の作動、および本発明の燃料電池の作動の概略図である。図1Aおよび図1Bによれば、酸素源からの O_2 分子は、カソードで O^{2-} 陰イオンに還元され、 O^{2-} は電解質の中を通過してアノードへ分散していった後、燃料を、この場合、炭化水素燃料を酸化する。外部電流は、外部回路を通過してアノードからカソードへ電子が流れることによって生じる。アノードでの酸化反応によって水および二酸化炭素もまた生じるが、燃料電池から除去される。

【0031】

電解質は、イオンの移動を許す電子不導体である。電解質は、酸化物イオン導電性材料が好ましい。適当な酸化物イオン導電性材料には、例えばガドリウム-ドープセリアやサマリウム-ドープセリアなどのドープセリア、スカンジウム-ドープジルコニア、イットリア-ドープジルコニアおよびカルシウム-ドープジルコニアなどのドープジルコニア、およびストロンチウム-ドープランタンガリウム酸化物などのドープ没食子酸ランタンがある。他の適当な酸化物イオン導電性材料としては、ビスマス酸化物もしくはバナジウム酸塩、ペロブスカイト含有マンガン、コバルト、鉄、ニッケル、バナジウム、クロムまたは他の金属類がある。電子不導体は、ドープセリアもしくはドープジルコニアが好ましく、最も好ましいのはイットリア安定化ジルコニアである。例えばバーネット（Barnett）等による米国特許第6,214,485号、クラマルツ（Kramarz）等による米国特許第6,303,098号、およびウォーリン（Wallin）による米国特許第5,670,270号を参照。それらの特許を本願明細書に引用したものとする。

【0032】

本発明の燃料電池のアノード／電解質構造は、いずれの適切な方法によっても製造でき、それらの幾つかを直下に例示する。例えば、電子導電性およびイオン導電性材料の非焼結混合物を、焼結もしくは非焼結イオン導電性電解質材料からなる層の上に乘せてから焼結し、本発明の第2態様の方法に示すように層同士を強固に密着させることもできる。そのような方法の一つの実施形態において、イオン導電性および電子導電性材料の混合物を電

解質材料の非焼結層上に置き、この混合物および電解質層を同時に焼結する。別の実施形態では、この混合物を予め電解質の焼結層上に置きそれから焼結する。

【0033】

イオン導電性および電子導電性粒子の混合物を、電解質材料（以後、電解質層とよぶ）の粒子を含有する層に、適切な手段によって、例えばテープ成形法や、材料のスラリーを電解質構造体上にスクリーン印刷もしくはシルクスクリン印刷によって塗布してもよい。

【0034】

他の電極／電解質構造体を形成する手段には、テープカレンダー成形および鋳込み成形がある。テープカレンダー成形は、通常、電子導電性成分から電子導電性テープを作成する工程、および電解質成分から電解質テープを作成する工程を含む。そしてこれらのテープを一緒に巻き多層コンポジットテープを製造する。鋳込み成形では、導電性セラミック材料および水などの液状媒体と、さらに任意で有機結合剤および界面活性剤からなるスラリーを鋳型に注ぎ込み望ましい形状の品物を作成する。セラミック材料、有機結合剤および液状媒体の量は、その鋳込み製品に求められる密度によって変化し得る。得られた鋳込み製品は、望ましい電極を作製するために乾燥させ、従来の方法で焼成する。さらに例えばミン（Minh）による米国特許第6,270,536号、およびウォーリン（Wallin）による米国特許第5,670,270号を参照。その特許の内容全体を本願明細書に引用したものとする。

【0035】

本発明の好ましい実施形態では、燃料電池のセラミック-金属コンポジットアノードは、図2A、2B、2C、2Dおよび2Eに示される通りに製造されるのが好ましい。本方法では、イットリア安定化ジルコニウム（YSZ）粉をポリマーと混合し、適当なフィルム材料、例えばマイラー（登録商標）の上に広げてグリーンテープを作製する。次に、類似のポリマー-YSZスラリーを気孔形成剤と混合し、気孔形成剤を含有しない第1テープの暴露面に塗布する。それから鋳込みテープ（cast tape）を共焼結し、通常比較的高密度のYSZ平面シート上に、基本的に多孔質YSZを含有する多孔質層を形成する。気孔形成剤、例えば炭素粒子は焼結工程中に消費され、得られた多孔質YSZ層には実質的に何も残存しない。

【0036】

その後、銅を $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ などの濃縮塩溶液を使用し、水性含浸によってアノード材料へ取り込み、続いておよそ600℃の温度で約2時間焼成すると、硝酸塩が分解され酸化物が生成される。酸化銅の還元によって銅の元素体が生じる。得られた材料はアノード支持型電解質として十分な機械強度を有する。

【0037】

アノード材料の金属成分は、少なくとも10%、好ましくは25%、より好ましくは少なくとも35重量%である。

【0038】

銅は、アノードへの使用に好ましい金属であるが、この金属は、例えば銅と第2導電性金属との合金でもよい。合金は、約5%から約95重量%の銅および約5%から約95重量%の第2金属、より好ましくは約50%から約90重量%の銅および約10%から約50重量%の第2金属を含有する。Cu100パーセント（100%）が好ましい。

【0039】

酸化セリウム（ CeO_2 ）を含有する他の成分も、同含浸法を使用して添加するのが好ましい。 CeO_2 はアノードにおいて2通りの役目を果たす。第1に、それはイオンおよび電子導電性を付与し、よってガス相、イオン導電体および電子導電体が集まり生じる、一般的に三相界面もしくはTPBと呼ばれる反応ゾーンを増加させる。第2に、 CeO_2 は炭化水素の酸化のための触媒活性を提供する。

【0040】

セラミック-金属コンポジットアノードの多孔質層に関して本明細書で使用する「基本

10

20

30

40

50

的にイットリア安定化ジルコニアを含有する」の目的は、完成したアノード材料の構成要素となって層を脆弱にする機能を有する繊維成分が、一切そのような層に実質的に存在させないため（焼結中に消費される気孔形成剤とは対照的に）、特に、珪質表面被膜のためSOFCの性能に有害な作用を及ぼすジルコン繊維等が含まれないようにするためである。

【0041】

本明細書で使用される「酸素源」とは、空気および空気中に存在する酸素より、純粋な形態の酸素を意味する。

【0042】

本明細書で使用される「燃料」とは、水素および全ての炭化水素燃料を意味し、そこでは炭化水素は主成分として水素、炭素、および酸素を排他的にもしくは包含的に含有する可燃性化合物全てとして定義する。

10

【0043】

上述のように従来の燃料電池は、水素を燃料として使用してきた。本発明の固体酸化物型燃料電池は、多種の炭化水素燃料およびそれらの燃料の混合物を含む燃料によって作動させる目的を持つ。硫黄含有炭化水素もまた使用できる。これには、限定しないが例えばガソリン、ディーゼル油、ナフサ、JP-4、JP-5、JP-8、ケロシン、モーター油、天然ガスおよび燃料油などの石油蒸留物が含まれる。他の好ましい炭化水素および誘導体には、エタノールおよびメタノール、ドライメタン、ブタン、トルエンおよびデカンなどのアルコール類がある。本発明の燃料電池は通常約650から900℃で作動される。

20

【0044】

本発明の燃料電池は、硫黄1ppmから5000ppmを含有する炭化水素を使用して首尾よく作動できる。以下に示すように本発明の燃料電池は、500ppmの硫黄および1000ppmの硫黄を含め、硫黄250ppmから5000ppmを含有する炭化水素を使用して首尾よく作動できる。燃料としては、硫黄1ppmから1000ppm、より好ましくは硫黄1ppmから500ppmを含有する炭化水素を使用するのが好ましい。市販のガソリンは、適当な燃料である。州の規定およびその他の要求事項によって、市販のガソリンは一般に硫黄約300ppmを含有するが、硫黄濃度約10ppm未満、約10ppm、約20ppm、もしくは約100ppmなどのガソリンもある。

30

【0045】

上述のように燃料電池の効率は、硫黄濃度1000ppm以下の炭化水素を使用する循環法などでは、燃料電池の作動時間が10時間以下であり、知覚できるような影響を受けるとは思われない。燃料電池を100時間以上連続使用する方法でも、硫黄濃度100ppm未満の炭化水素の使用をすれば燃料電池の効率はほとんど影響を受けないと思われる。燃料電池が硫黄被毒によって非活性化された場合、電池の性能は蒸気中でアノードを加熱することにより回復できる。好ましい実施形態では、この加熱工程は、水蒸気および希釈剤、好ましくはN₂もしくはCO₂の混合物中で行われる。好ましい水蒸気とCO₂の割合は、100:0から5:95である。再活性化のためにはアノードを、温度約600℃から約800℃、好ましくは約700℃、で1時間から5時間最も好ましくは約1時間から約3時間かけて加熱することが好ましい。

40

【0046】

図3に図示される本発明の好ましい特性に基づき、開始原料は、既知の方法で準備したニッケルサーメット（電子導電性を得るためNiを少なくとも10%含有するNiおよびYSZコンポジット）である。例えばN. Q. ミン（Minh）、アメリカセラミック学会誌（Journal of the American Ceramic Society）、76:563（1993）参照。NiOをニッケル元素へ還元すればサーメットに多孔質特性が付与される。サーメットを、ニッケルの少なくとも一部を除去するために浸出剤に接触させ、それによってサーメットの空孔率を上げる。多孔質サーメットを次に銅含有浸剤に接触させる。そして多孔質銅含有サーメットをさらに、多孔質銅サーメットも

50

しくは銅ニッケル合金サーメット（浸出中に除去されたニッケルの量次第）を製造するために処理するが、それらは固体酸化物型燃料電池用の直接酸化アノード材料として使用される。

【0047】

上に引例される好ましい実施形態では、第1テープ成形用配合剤のセラミック粉は、NiOおよびYSZを含有するセラミック粉、結合剤、およびキャリアとしての水を含みスラリーを形成する。支持体シートにはマイラー（登録商標）セルロースアセテート・フィルムが好ましい。第1テープ成形用配合剤はまた、可塑剤および気孔形成剤としてグリセロールを含有するのが好ましい。第1テープ成形用配合剤のスラリーを支持担体に塗布し第1テープを製造する。

10

【0048】

そして第2テープ成形用配合剤を結合剤、キャリア媒体、およびYSZからなるスラリーの形態で準備する。第2テープ成形用配合剤には気孔形成剤として機能する成分が一切含まれていてはならない。第2テープ成形用配合剤のスラリーを支持担体に塗布し、第2テープを製造する。第1テープを適宜第2テープの支持担体として使用してもよく、あるいは望むならば別個の支持体材料を使用してもよい。いずれの場合においても、テープを重層して集合体を形成し焼結後、第1テープは直接酸化アノードへ転化され、第2テープは支持電解質となる。

【0049】

テープ成形用スラリーに用いられる水の量は、組成物の総重量に対して約20から40重量%が好ましい。配合剤には分散剤や消泡剤など既知の工程促進剤を少量加えてもよい。分散剤および消泡剤の量は、セラミック粉の重量に対して、各々約1から5重量%および0.05から0.5重量%でよい。

20

【0050】

好ましい実施形態では、第1テープ成形用配合剤にはまた、NiOに加えて他の気孔形成剤も加えてよい。他の気孔形成剤には、有機材料が好ましい。特に好ましい気孔形成剤は粉末グラファイトである。

【0051】

通常、多層テープから支持体シートを除去して、テープの焼結を可能にし、セラミック製品を製造する。焼結中にシートが容易に分解されるならば、それが最も望ましい支持体シートの除去であろう。

30

【0052】

成形は既知のいかなるテープ成形法を利用して行ってもよい。好ましい成形方法は、以下の工程からなる通常のドクターブレードテープ成形である。第1に、スラリーを、一般的にフラットプレートで支えられた支持体シート上に注ぐ。そしてこの支持体シートおよびスラリーを、望ましいテープの厚みに応じてシート以上の高さにセットしたドクターブレードの下に通す。そして得られたテープを、強度を高め粘着性を低めるために乾燥させる。成形および乾燥中、結合剤が室温へ冷まされて凝固する。乾燥テープの厚みは約25から2,500 μmが好ましい。

【0053】

この好ましい実施形態において、多層集合体つまりラミネートプリフォームの焼結時間および温度は、一定しないが1500℃で2時間で行うのが好ましい。焼結工程では、いかなる有機気孔形成剤でもその全部もしくは一部が消費され、第1テープは多孔質なものとする。

40

【0054】

焼結工程終了後、図3に示す通りNiOはニッケル元素へ還元される。一般的に、この工程は温度500℃以上の水素ガス中で、還元の影響を受ける。そして少なくともニッケル元素の一部は集合体から浸出される。この工程の実施方法は集合体を熱硝酸と接触させるのが好ましく選択的にニッケルは溶解されるがYSZの溶解は見られない。望むならば、硝酸を選択的にニッケルを溶解する他の浸出剤に代えてもよい。全ニッケルが浸出され

50

るのが好ましい。他の好ましい実施形態では、約50%から99%のニッケルが浸出される。ニッケルを除去すれば結果として第1テープの空孔率が上がる。

【0055】

浸出工程の終了後、集合体を銅含有含浸剤、好ましくは $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ に含浸する。この材料の量は、浸出工程中に浸出するニッケル元素の重量と、およそ等しい量の銅元素が産出されるように選択されることが好ましい。この材料は温度少なくとも600℃での焼成によって酸化銅へ転化される。そして酸化銅を、通常水素ガス中温度約500℃で焼成して銅元素へ還元し、よって直接酸化アノードを製造する。

【0056】

アノード材料の銅成分は、少なくとも15%、好ましくは25%、より好ましくは少なくとも35重量%である。金属が銅ニッケル合金である本発明の実施形態において、合金は銅約5%から約95重量%およびニッケル約5%から約95重量%含有していることが好ましい。

【0057】

CeO_2 などの他の成分を、上記と同じ含浸方法で集合体のアノード部分へ加えることもできる。 CeO_2 はアノードにおいて2通りの役目を果たす。第1に、それはイオンおよび電子導電性を付与し、よってガス相、イオン導電体および電子導電体が集まり生じる、一般的に三相界面もしくはTPBと呼ばれる反応ゾーンを増加させる。第2に、 CeO_2 は炭化水素の酸化のための触媒活性を提供する。

【0058】

図4Aおよび4Bに示す通り、2層ラミネートプリフォームの製造方法を変化させて、完成構造体の強化層として使用するための第3テープを集合体に組み込むことができる。この方法によれば、第3テープ成形配合剤を、結合剤、キャリアおよびセラミック粉を含むが気孔形成剤は含まないスラリーの形態をとらせて作製することができる。このセラミック粉には先に記したYSZ、もしくは熱膨張係数が焼結YSZと匹敵する MgAlO_2 など、他の材料を含有させてもよい。第3テープは第2テープより若干厚めにする。この第3テープに、そのテープの厚みを貫通する孔を少なくとも一つ設け、ガスや液体（銅塩溶液など）がテープを通過できるようにする。穿孔の周囲は連続する曲線の輪郭であり、すなわち材料に亀裂もしくは割れを生じさせやすい鋭角ではないことが好ましい。有孔第3テープは、多孔質第1テープに接してラミネートプリフォームに積層される。そしてセラミック粉を1500℃で数時間焼結するために、得られた電池を加熱する。そして中間層中の全てのNiOは、Niへ還元され浸出されて除去される。先に引例された2層集合体の多孔質直接酸化アノードと比較して、この強化層が追加された3層集合体の機械的完成度はより高い。

【0059】

金属導体として銅もしくは銅ニッケル合金、さらには CeO_2 を2層集合体に組み入れることに関連して、3層集合体を焼結した後、電池をさらに上記工程にかけることもできる。この集合体の層を、焼成後のラミネート構造とともに図4Aに示す。本発明の態様を具現する完成燃料電池（Cu添加以前）を図4Bに示す。好ましい実施形態では、電解質層の厚さは100μmより薄く、多孔質層の厚さは約100μmから約1000μm、支持体の厚さは約300μmから約5,000μmである。

【0060】

固体酸化物型燃料電池において、アノードは炭化水素燃料と、電解質からの O^{2-} との反応を触媒しなければならない。なぜなら電子はこの反応によって生産されるので、アノードは電気導電性でなければならない。最終的に、アノードの熱膨張係数は亀裂を最少に抑えるため、高密度YSZ電解質の熱膨張係数と近似でなくてはならない。銅もしくは銅ニッケルアノードは、アノードに要求される導電性もしくはインターコネクタの役を持つ。燃料と O^{2-} の反応が触媒されている間に生産される電子のために、銅はさらに電子もしくは電流の集電体の役を担う。

【0061】

固体酸化物型燃料電池アノードの銅集電体およびインターコネクタの形はなんでもよく例えば、制限されないが、メッシュ、ガーゼ、ワイヤー、プレート（平面でも隆起もしくは突起があってもよい）、チューブ、他の構造的およびプリフォームの形でよい。

【0062】

集電体およびインターコネクタへの利用には、純Cuおよび銅ニッケル合金類に加えて、他のCu被膜金属も使用できる。例えば、ステンレス鋼は高温でCuより優れた機械的特性をもつ。Cuの不活性化学特性を維持しながら、ステンレス鋼もしくは他の金属の機械的特性の長所を利用する一つの方法は、金属構造体上をCuメッキすることである。このシステムでは、不活性Cuによる被膜によって金属の表面活性が不動態化もしくは消去される。Cu被膜をすればNiに加えて各種金属、例えば限定しないがFe、Wおよび、限定しないがフェライト鋼（例、FeCrAl合金類）、ニッケル合金類（例、インコネル（Inconel、登録商標）617）およびCr合金類（例、Cr₅FeY₂O₃）などの金属合金類、をドライ炭化水素で作動するSOFCに集電体およびインターコネクタとして使用できる。Cu被膜金属がより高い熱安定性を持つことに加えて、Cu被膜金属および合金類を使用すればコスト削減の長所が得られる。集電体およびインターコネクタとして使用されるCu被膜金属および合金類は、例えば純Cuについて上記に示したような多種の形態をしていてよい。

10

【0063】

本発明は例えば携帯用発電機用、自動車用、船舶の駆動および発電用など全てのSOFCに使用できる。

20

【0064】

【実施例】

以下の例は単に説明をのみ目的とし本発明を制限しない。

【0065】

例1

多孔質セラミック-銅コンポジットアノードを有する固体酸化物型燃料電池を上記デュアルテープ成形法によって製造したが、R. ゴルテ（Gorte）等、「先端材料（Advanced Materials）」、12:1465-69（2000）に詳述する。

【0066】

例2

固体酸化物型燃料電池を本発明に従って以下の通り製造した。YSZ粉、ポリマー結合剤および炭素粉気孔形成剤を含有するテープを、気孔形成剤を含まないYSZテープの片面に広げ1500℃で2時間焼した。50重量%のSr-LaMnO₃およびYSZ粉の物理的混合物からカソードを作製し、グリセロールスラリーに混ぜて高密度化された電解質の反対面にペーストし、そして1,250℃で2時間加熱した。それから多孔質YSZ層に、Cu(NO₃)₂およびCe₂(NO₃)₃の水溶液（フィッシャーサイエンティフィック（Fisher Scientific）社製）を含浸させた。950℃で2時間焼成後、銅塩はH₂中800℃で加熱され金属形態へ転化された。

30

【0067】

例3（比較試験）

例1および2の固体酸化物型燃料電池を、燃料として、硫黄を含有しない炭化水素を使用して、その性能評価試験を行った。例1の燃料電池を40重量%の炭化水素を用いドライ窒素中700℃で作動させ、電圧の電気価（electric values）、電流密度および電力密度の経時変化を計測した。使用した炭化水素はデカン、トルエンおよびディーゼル燃料である。図5に示される通り、このような試験では一般的な結果が得られた。

40

【0068】

例4

アノードの硫黄に対する感受性を試験するために、チオフェンとn-デカンを混合し、

50

n - デカン中の硫黄濃度（重量%硫黄）が250ppm、500ppm、1000ppmおよび5000ppmの、各種レベルの硫黄を含有する燃料を作製した。n - デカン／チオフェン燃料混合物を燃料として上記例1および2に示す条件で燃料電池に使用した。n - デカン／チオフェン燃料混合物の濃度は40重量%で残りの燃料はドライ窒素ガスで占められた。これら各種硫黄濃度を用いたn - デカン／チオフェン燃料混合物の、経時計測の電圧および電流密度の結果を図6に示す。この結果から250ppmの時、n - デカン／チオフェン燃料で性能がほんのわずかな下がる事が分かる。さらに図6からn - デカン／チオフェン燃料で、硫黄濃度が増加するにつれ性能劣化が多少大きくなることが分かる。この結果は、硫黄を含有しないn - デカンの使用によって性能に経時変化は見られないことを示す図5と一致する。図6は、n - デカンおよび硫黄濃度250ppm（チオフェンを添加して作製）を含有する炭化水素燃料を使用した結果、24時間後ほんのわずかな性能が劣化したことを示す。図6はさらに、硫黄1000ppmを含有する炭化水素燃料の使用によって、燃料電池性能に若干高い率で減少が生じたが、燃料電池は尚初めと近似の容量で10時間以上作動したことを示す。これら結果から、燃料電池は少なくとも硫黄1000ppmを含有する炭化水素で非常に効果的に作動でき、かつ炭化水素燃料が最大硫黄5000ppmを含有する時でさえ作動可能であることが分かる。

10

【0069】

例5

燃料電池がセリア非含有銅 - イットリア安定化ジルコニアアノードを含むことを除いて、例4で使用した試験手順を繰り返した。使用した燃料は、硫黄5000ppmを含有するn - デカン（チオフェンを添加して作製）である。燃料電池はショートさせて作動させた（すなわち最大電流で）。電池電流密度を経時計測した結果を図7に示す。図7は電流密度が6時間過ぎても高硫黄レベルに影響されなかったことを示す。開放電圧（0.9ボルト）（記載されない）でも影響を受けなかった。アノードの目視検査から、硫黄は銅に対してなんの影響も与えないと推測された。図7に示されるデータと共に、この検査からさらに、非常に高いレベル（すなわち5000ppm）の硫黄を含有する炭化水素燃料を使用しても、Cu成分、もしくは銅を導電体として使用しているアノード電池の性能は、なんの影響も受けないことが分かる。しかしながらCuは含有するがセリアを含有しない燃料電池の全体的性能が良好でなかったことから、アノード中に含有されるセリアが性能を高めると示唆される。

20

30

【0070】

例6

使用された燃料電池がセリアを含む銅 - イットリア安定化ジルコニアであることを除いて例4に示す試験条件を繰り返した。使用された燃料は再度チオフェンを添加したn - デカンで硫黄濃度を5000ppmにしたものである。電池を24時間作動した。結果を図8に示す。図8には、この性能データが例4に示される先の結果と類似することが示されている。図6は、燃料電池の性能が最初の5時間に渡って落ちるが、その後安定状態に達することを示す。これは、約5時間後に $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 相が形成されたためと考えられる。

【0071】

特定の科学的理論によって縛られないことを願って、例5および6に示す結果は以下の理由によって生じたと考えられる。硫黄の長期作用およびCu - セリアアノードが硫黄含有環境において安定するかどうかを理解するために、硫黄被毒のメカニズムを理解することは重要である。700℃で、反応 $2\text{Cu} + \text{H}_2\text{S} = \text{H}_2 + \text{Cu}_2\text{S}$ の平衡定数は1500である。これより $\text{H}_2 : \text{H}_2\text{S}$ の割合が1500より大きい限り、Cuは金属成分のまま H_2 および H_2S の混合物中に残存すると推測される。炭化水素中のチオフェン平衡条件は若干これと異なるであろうが、硫黄レベルが非常に高くなるまでCuは硫黄被毒に対して安定しているだろうということが、この平衡条件からも示唆される。反応 $2\text{CeO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2 = \text{Ce}_2\text{O}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ の平衡データから、最も CeO_2 触媒の失活を導き易いと思われる反応が示される。D・アラン（Alan）、R・ケイ（Kay）、W・G・ウィルソン（Wilson）およびV・ジャラン（Jalan）、「合金および化合物学会誌（

40

50

Journal of Alloys and Compounds)」、1993、192、に記載されており、その内容全体を本願明細書に引用したものとする。 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 相の安定性は酸素の化学的ポテンシャルおよび硫黄の化学的ポテンシャルにかかっている。一般的な条件では燃料電池アノードの酸素の化学的ポテンシャルは、およそ 10^{-20} から 10^{-10} 気圧であるが、 H_2S の化学的ポテンシャルが 10^{-3} から 10^{-4} 気圧を超えた場合 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 相が形成されるであろうと平衡データから推測される。

【0072】

例7

以下の試験条件を付加し例4に従って銅-セリア-イットリア安定化ジルコニアを用いる燃料電池を製造し作動させた。第1試験では燃料電池を、硫黄250ppmを含有する炭化水素燃料を用いて24時間作動させ、そして硫黄500ppmを含有する炭化水素燃料を用いて14時間作動させ、次に硫黄1000ppmを含有する炭化水素燃料を用いて12時間作動させ、最終的に硫黄5000ppmを含有する炭化水素燃料を用いて8時間作動させた。第2試験では、硫黄5000ppmを含有する炭化水素燃料を用いて電池を7時間作動させた。第3試験では、燃料電池を硫黄500ppmを含有する炭化水素燃料を用いて20時間作動させた。これら3つの各試験の終了後、電池の銅-セリア-イットリア安定化ジルコニアアノードをX線回析測定にかけたが、結果を図9に、文字「a」から「c」の下で示す。「a」によって表される回折データから、硫黄が高レベルのとき 39° 付近に回折ピークを持つ新たなセリア相が生じたと推測される。第3試験の回折データ（「c」によって表される）からさらに、中レベルの硫黄では、硫黄含有種の存在の結果として形成されるこの新たな硫化相が生じていないことが分かる。3つの測定全てにおいて金属性銅相による約 43° のピークは、明確に視認できる。この結果は、硫黄は銅にいかなる影響も及ぼさないことを示唆する例6の結果と一致する。

【0073】

例8

例1および2の燃料電池を、例4に示される条件下、燃料として市販のガソリンを用いて試験した。燃料はドライ窒素ガスに40重量%ガソリンであった。結果を図10に示す。図10は、電池の電圧および電流密度が12時間以上安定していることを示す。この試験をドライ窒素に10重量%ガソリンを用いてさらに48時間繰り返した。繰り返し試験の結果を図11に示すが、この結果から、この電池による発電が追加された時間中も安定していたことが示される。これらの結果は、電池を市販のガソリンを用いて長期間に渡って作動させることが可能であることを示す。

【0074】

この試験の終了後、燃料電池のアノードを再度X線回析測定にかけた。X線回析の結果、銅、セリアおよびイットリア安定化ジルコニアに特有のラインが現れたが、いかなる硫黄含有種特有のラインも現れなかった。このX線回析データは市販等級のガソリン中に存在する硫黄はアノードにいかなる影響も及ぼさないことを示す。

【0075】

例9

銅-セリア-イットリア安定化ジルコニアを用いた燃料電池を製造し、例4に従い 70°C で異なる燃料混合物を使用して作動させた。使用した最初の混合物の割合は、硫黄を100ppm含有するn-デカン（「チオフェン」として存在）：水蒸気：窒素ガスが2：2：2であった。使用した次の混合物の割合は、硫黄を5000ppm含有するn-デカン：水蒸気： N_2 が2：2：2であった。混合物を水蒸気と交換した後、純粋デカンおよび硫黄5000ppmを含有するデカンの炭化水素混合物を使用した。これらの各混合物を使用する燃料電池の電流密度および電圧を図12に示す。図12は燃料電池がn-硫黄5000ppmを含有するデカンへ交換した後も作動し続けるが、電流密度は時間と共に減少することを示す。図12はさらに、燃料電池効率が水蒸気で処理した後、およびn-デカン燃料を使用している間も回復することを示す。

【0076】

例 10

Cu_2O 、 CeO_2 およびYSZを含有するアノードを用いて、新しく製造された電池を使用するこの例では、水素ガス中でアノードを徐々に700℃へ昇熱し処理した。この加熱工程中にアノードにかかる電気抵抗を、時間および温度についてオーム単位で測定した。結果を図13に示す。図13は Cu_2O が金属性Cuへ還元されたため、燃料電池導体の抵抗が下がったことを示す。硫黄含有燃料の添加はCu含有アノードの抵抗値に影響を及ぼさなかったが、これは、これらの条件下ではCuは硫黄に対して不活性であることを示している。

【0077】

例 11

10

この例では、一般的なテープ成形用スラリーに、40重量%のNiOおよび60重量%のYSZにグラファイト気孔形成剤を混ぜ、Ni-YSZサーメットを製造した。純粋YSZである第2層をこれへ広げ、この2層を1500℃で焼した。得られたセラミック薄片をNiOからNiへ還元するために H_2 中700℃で加熱後、この薄片をNiを除去するために HNO_3 で煮沸した。重量変化はNiが完全に除去されたことを示す。次に、50%のYSZ、50%のSr-ドープ LaMnO_3 のパウダーを2層薄片の密度の高い側へ塗布しカソードを形成した。そして $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ および $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ を薄片の多孔質側へ含浸させ、硝酸塩を分解するため H_2 中700℃で加熱し還元した。

【0078】

例 12

20

例11に記載される燃料電池の電流密度曲線と比較して、電池のポテンシャルを700℃で H_2 を流しながら、およびブタンを流しながら計測したが、そのデータを図14に示す。

【0079】

この結果は、水素および炭化水素燃料を使用する電池の性能は、他の方法で製造した電池の性能に匹敵することを示す。さらに、ドライブタンでの電池の性能は安定していた。Niベースアノードを使用する、SOFCの作動は急速なコークの形成によって不可能である。

【0080】

例 13

30

テープ成形用スラリーを、YSZおよびNiO粉の割合が、YSZ対NiOが70:30(2個)、80:20, 90:10および60:40で準備し、5個のニッケルサーメットを製造した。全ての配合剤にはさらにグラファイト気孔形成剤を含有させた。

【0081】

空气中1550℃でグリーンテープを焼成した直後に金属空孔率および重量測定を行った。サーメットを水素ガス中で加熱後(酸化ニッケルをニッケルへ還元するため)および沸騰硝酸で浸出後に、引き続き空孔率および重量の測定を行った。空孔率の結果を表1aに示す。

【0082】

重量の結果を表1bに示す。これらデータは、基本的にNiの全てがNiサーメットから除去できたことを示す。

40

【0083】

【表1】

A.

YSZ/NiO 重量比	添加された グラファイト (%)	初期空孔率	H ₂ 後空孔率	侵出後空孔率
70/30	22.2	0.362	0.431	0.455
80/20	32.9	0.414	0.474	0.460
90/10	32.9	0.405	0.432	0.430
70/30	15.2	0.425	0.472	0.564
60/40	—	—	0.384	0.419

10

B.

YSZ/NiO 重量比	初期重量 (g)	H ₂ 後重量 (g)	侵出後重量 (g)	(a)の推定重 量(g)	重量変化 (%)
70/30	0.74	0.70	0.55	0.52	21
80/20	0.55	0.52	0.40	0.44	23
90/10	0.81	0.79	0.74	0.73	6
70/30	0.86	0.80	0.62	0.60	22
60/40	1.33	1.06	0.78	0.68	26

【0084】

推定重量は、Niは完全に浸出され得るという仮説に基づく。

20

上述の明細書において、本発明はそれらの特定の好ましい実施形態に関して記述および明示され、かつ多くの項目は説明を目的として記述され、当業者であれば、本発明が他の実施形態を受け入れることが可能であり、かつ本明細書に詳述された項目の幾つかは本発明の基本原理解から逸脱することなく多様な変更が可能であることが明らかであろう。

【0085】

(付記32)

焼結時、焼結YSZの熱膨張係数に匹敵する熱膨張係数であるセラミック材料を少なくとも含有する有孔セラミック層；

前記有孔セラミック層に隣接し、少なくともYSZを含有する多孔質セラミック、および少なくとも部分的に前記孔内で分散した電子導電性材料を含む多孔質アノード層；ならびに

30

前記多孔質アノード層に隣接し、YSZを少なくとも含有する比較的高密度の電解質層を有する三層構造を含むアノードであって、

前記電子導電性材料は、ニッケル、銅、セリア、およびそれらの混合物からなる群から選択されるアノード。

【0086】

(付記33)

前記電子導電性材料が銅である付記32に記載のアノード。

【0087】

(付記34)

前記電子導電性材料が銅およびセリアの混合物である付記32に記載のアノード。

40

【0088】

(付記35)

焼結時、焼結YSZの熱膨張係数に匹敵する熱膨張係数であるセラミック材料を少なくとも含有する有孔セラミック層；

前記有孔セラミック層に隣接し、少なくともYSZを含有する多孔質セラミック、および少なくとも部分的に前記孔内で分散した電子導電性材料を含む多孔質アノード層；ならびに

前記多孔質アノード層に隣接し、YSZを少なくとも含有する比較的高密度の電解質層を有する三層構造を含むアノードであって、

50

前記有孔セラミック層中の前記セラミック材料がY S Z、M g A I O 2、およびそれらの混合物からなる群から選択されるアノード。

【0089】

(付記36)

焼結時、焼結Y S Zの熱膨張係数に匹敵する熱膨張係数であるセラミック材料を少なくとも含有する有孔セラミック層；

前記有孔セラミック層に隣接し、少なくともY S Zを含有する多孔質セラミック、および少なくとも部分的に前記孔内で分散した電子導電性材料を含む多孔質アノード層；ならびに

前記多孔質アノード層に隣接し、Y S Zを少なくとも含有する比較的高密度の電解質層を有する三層構造を含むアノードであって、

前記有孔セラミック層の厚さが約300 μmから約5000 μmの範囲内であるアノード。

【0090】

(付記37)

焼結時、焼結Y S Zの熱膨張係数に匹敵する熱膨張係数であるセラミック材料を少なくとも含有する有孔セラミック層；

前記有孔セラミック層に隣接し、少なくともY S Zを含有する多孔質セラミック、および少なくとも部分的に前記孔内で分散した電子導電性材料を含む多孔質アノード層；ならびに

前記多孔質アノード層に隣接し、Y S Zを少なくとも含有する比較的高密度の電解質層を有する三層構造を含むアノードであって、

前記多孔質アノード層の厚さが約100 μmから約1000 μmの範囲内であるアノード。

【0091】

(付記38)

焼結時、焼結Y S Zの熱膨張係数に匹敵する熱膨張係数であるセラミック材料を少なくとも含有する有孔セラミック層；

前記有孔セラミック層に隣接し、少なくともY S Zを含有する多孔質セラミック、および少なくとも部分的に前記孔内で分散した電子導電性材料を含む多孔質アノード層；ならびに

前記多孔質アノード層に隣接し、Y S Zを少なくとも含有する比較的高密度の電解質層を有する三層構造を含むアノードであって、

前記電解質層の厚さが約100 μm未満であるアノード。

【0092】

(付記39)

焼結時、焼結Y S Zの熱膨張係数に匹敵する熱膨張係数であるセラミック材料を少なくとも含有する有孔セラミック層；

前記有孔セラミック層に隣接し、少なくともY S Zを含有する多孔質セラミック、および少なくとも部分的に前記孔内で分散した電子導電性材料を含む多孔質アノード層；ならびに

前記多孔質アノード層に隣接し、Y S Zを少なくとも含有する比較的高密度の電解質層を有する三層構造を含むアノードと、

前記比較的高密度の電解質層に隣接するカソードとを含む固体酸化物型燃料電池。

【図面の簡単な説明】

【図1A】 本発明の固体酸化物型燃料電池の作動の概略図である。

【図1B】 本発明の実施の使用に適切な燃料電池の概略図である。

【図2】 図2A～Eは本発明のアノードの好ましい製造方法の概略図である。

【図3】 本発明に従う製造方法の概略図。

10

20

30

40

50

【図４】 図４Ａは支持電解質によって強化された直接酸化アノードを製造するために使用される３個のグリーンテープの写真、および焼成後の構造である。

図４Ｂは固体酸化物型燃料電池の構成要素の側面概略図である。

【図５】 燃料として、硫黄を含有しないデカン、トルエンおよびディーゼル油を使用して得られた本発明の燃料電池の電圧および電流密度の結果を示す。

【図６】 異なる濃度の硫黄を含有するｎ－デカンを使用して、図１Ｂに示す型の電池から生産された電圧および電流密度である。

【図７】 セリアを含有しない銅－イットリア安定化ジルコニアアノードを有する燃料電池内のドライ窒素中に、硫黄５０００ｐｐｍを含有するｎ－デカンを４０重量％で使用して作動させた燃料電池の最大電流密度ＱＰ示す。

10

【図８】 アノードが銅－セリア－イットリア安定化ジルコニアアノードであり、かつ窒素ガス中に、硫黄５０００ｐｐｍを含有するｎ－デカンを４０重量％使用して作動させた燃料電池の電圧および電流密度を示す。

【図９】 銅－セリア－イットリア安定化ジルコニウムアノードの各種処理後のＸ線回析結果を示す。

【図１０】 ドライ窒素ガス中で市販のガソリン４０％を使用して作動させた燃料電池の電圧および電流密度の結果を示す。

【図１１】 ドライ窒素中で市販のガソリン１０％を使用して作動させた燃料電池の電圧および電流密度の結果である。

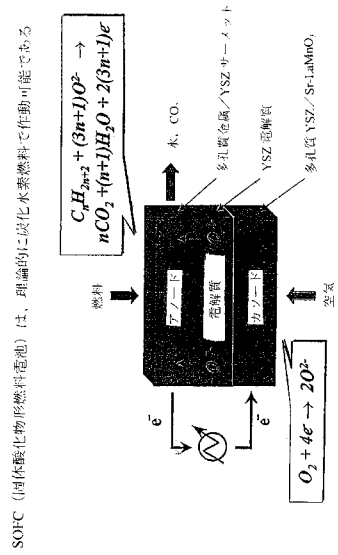
【図１２】 異なる濃度の硫黄を含有するデカンを使用して作動させた燃料電池の電圧および電流密度の結果である。

20

【図１３】 硫黄５０００ｐｐｍを含有する炭化水素燃料でコンダクタを７００℃へ昇熱したときのＣｕ製アノードの抵抗変化を示す。

【図１４】 水素およびブタンを燃料とし、７００℃で本発明の固体酸化物型燃料電池を作動させたときの電流密度曲線と比較する、燃料電池の性能を示すグラフである。水素を円、ブタンを正方形の曲線で示す。白い円および正方形は、電池電圧に関する結果である。太い円および正方形は、電力密度に関する結果である。

【図 1 A】



【図 1 B】

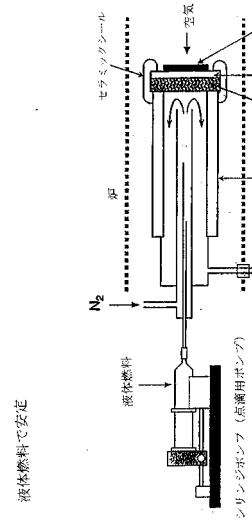
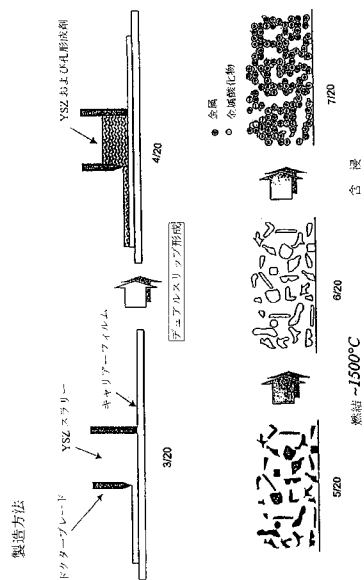


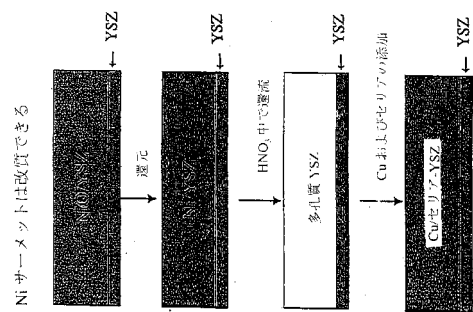
FIGURE 1/20

FIGURE 2/20

【図 2】



【図 3】



FIGURES 3/20, 4/20, 5/20, 6/20 and 7/20

FIGURE 8/20

【図 4】

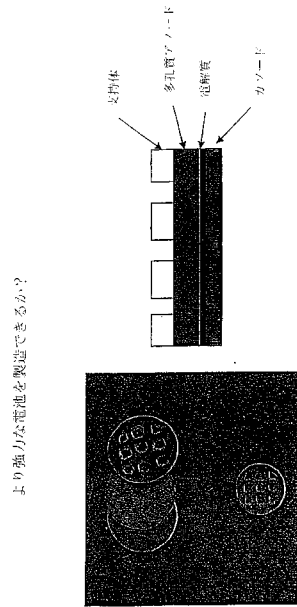


FIGURE 10/20

【図 5】

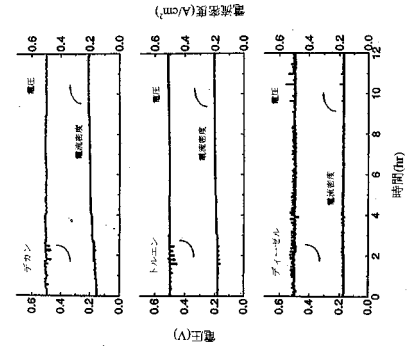


FIGURE 11/20

【図 6】

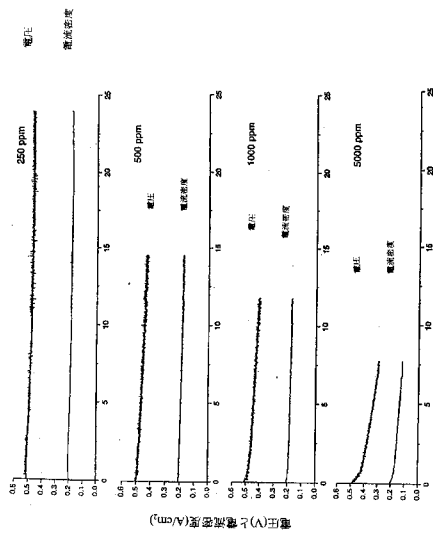


FIGURE 12/20

【図 7】

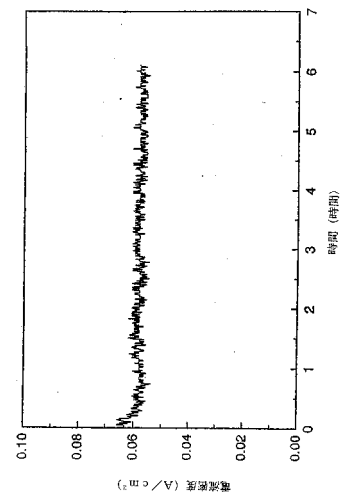


FIGURE 13/20

【図 8】

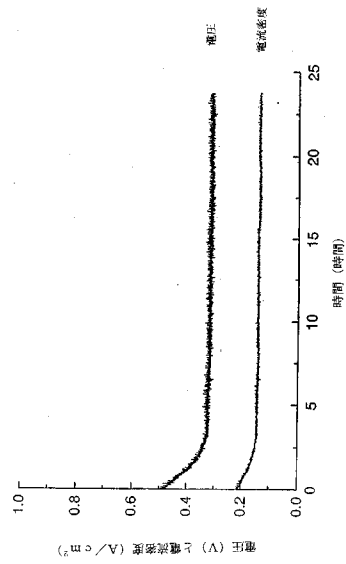


FIGURE 14/20

【図 9】

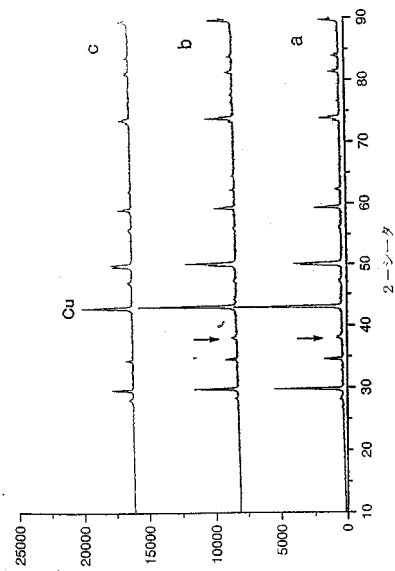


FIGURE 15/20

【図 10】

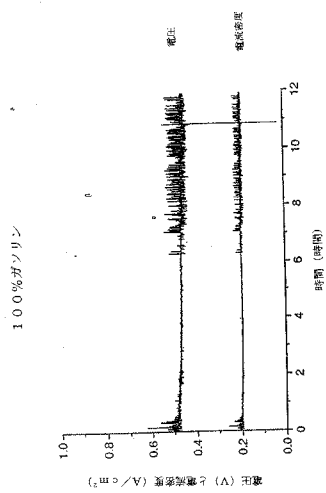


FIGURE 16/20

【図 11】

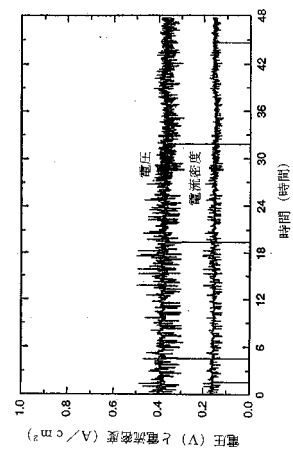


FIGURE 17/20

【図 1 2】

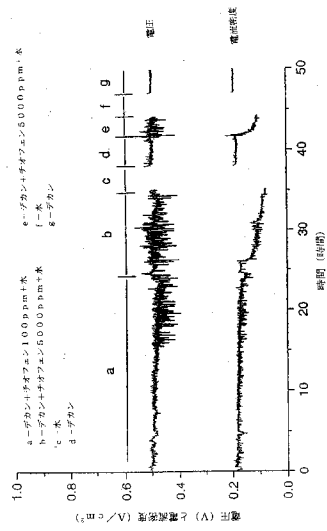


FIGURE 18/20

【図 1 3】

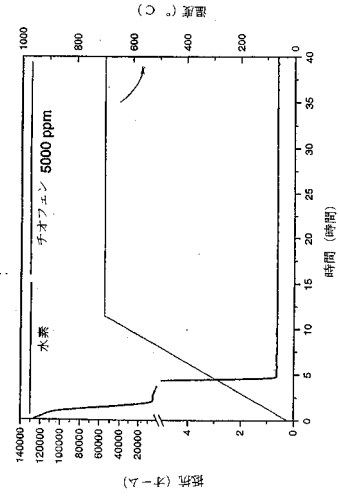


FIGURE 19/20

【図 1 4】

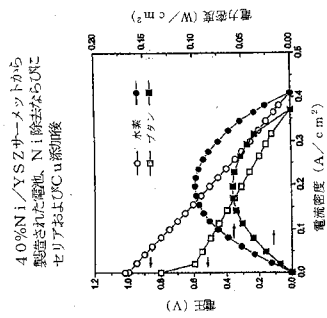


FIGURE 20/20

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 60/308,313

(32)優先日 平成13年7月27日(2001.7.27)

(33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 ヴォース, ジョン エム.

アメリカ合衆国, ペンシルヴァニア州 19073, ニュートン スクエア, 45 ソーグラス
レーン

審査官 渡部 朋也

(56)参考文献 特表2000-500606 (JP, A)

特開2000-133280 (JP, A)

特開平04-206362 (JP, A)

国際公開第99/067018 (WO, A1)

特表平10-505738 (JP, A)

特開平11-297344 (JP, A)

特開平04-322061 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/86-4/98

H01M 8/00-8/24