

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3553061号

(P3553061)

(45) 発行日 平成16年8月11日(2004.8.11)

(24) 登録日 平成16年5月14日(2004.5.14)

(51) Int. Cl.⁷

F I

H O 1 M 4/86

H O 1 M 4/86

T

H O 1 M 8/02

H O 1 M 8/02

R

H O 1 M 8/12

H O 1 M 8/12

請求項の数 12 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平3-516926
 (86) (22) 出願日 平成3年10月1日(1991.10.1)
 (65) 公表番号 特表平6-502272
 (43) 公表日 平成6年3月10日(1994.3.10)
 (86) 国際出願番号 PCT/NL1991/000186
 (87) 国際公開番号 W01992/006515
 (87) 国際公開日 平成4年4月16日(1992.4.16)
 審査請求日 平成10年8月25日(1998.8.25)
 (31) 優先権主張番号 9002168
 (32) 優先日 平成2年10月5日(1990.10.5)
 (33) 優先権主張国 オランダ(NL)

(73) 特許権者
 シード・キャピタル・インベストメンツ・
 (エスシーアイ)・ベー・プイ
 オランダ国3527ジーエイ ユトレヒト
 ・ベルナドツテラーン15
 (74) 代理人
 弁理士 小田島 平吉
 (72) 発明者
 ジヤスパース、 ブランデイクス・カタリ
 クス
 オランダ国2611イージー デルフト・
 コールンマルクト20
 (72) 発明者
 バン・ドンゲン、 ベルナルドウス・アウグ
 ステイヌス・マリア
 オランダ国2611ビービー デルフト・
 オウデデルフト29エイ

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 気体のための少なくとも1個の入り口及び1個の出口開口部を備えた電気化学セルのための中空電極及びそのような電極を含む電気化学セル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

比較的に大きな表面積を有する対向する2つの面と、該比較的に大きな表面積を有する対向する2つの面の間で側面を構成している比較的小さな面積を有する面とを含む自己支持形の中空電極であって、

該比較的大きな表面積を有する対向する2つの面のうち少なくとも使用時に電解質と接触する面は、実質的に平面であり、

該比較的に小さな面積を有する面は、1つの面に気体のための入り口開口部および他の1つの面に気体のための出口開口部を備えており、

中空電極は、無機(セラミック)材料から作られており、その外側に同じ材料から作られて 10

いる気密層を備えており、該材料は混合伝導性である、

ことを特徴とする中空電極。

【請求項2】

電極セルが平板 - 型の構造であり、上部及び下部が平らであることを特徴とする、請求項1に記載の電極。

【請求項3】

中空空間が粗い多孔性の内部構造を含むことを特徴とする、請求項1又は2に記載の電極。

【請求項4】

電極のうち、カソードが

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+y}$ 、

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3+y}$

から作られていることを特徴とする請求項 1 - 3 に記載の電極。

【請求項 5】

アノードが、 $(\text{CeO})_{1-x} - (\text{LaO}_{1.5})_x$ 及び $(\text{CeO}_2)_{1-x} - (\text{YO}_{1.5})_x$ から選択されるセラミックからなり、および場合によっては Ti、Mn、Fe、Ni、Cu、Pt、NiO、CrO₂、CoO、Fe₂O₃、還元 TiO₂、V₂O₃、VO₂ 及び NiO/Ni から選択される金属又は金属酸化物からなる、無機材料から作られる、請求項 1 - 3 に記載の電極。

【請求項 6】

アノードが $(\text{CeO}_2)_{1-x} - (\text{LaO}_{1.5})_x$ 及び $(\text{CeO}_2)_{1-x} - (\text{YO}_{1.5})_x$ から作られていることを特徴とする、請求項 5 に記載の電極。 10

【請求項 7】

請求項 1 - 6 に記載の電解質と接触する平面を有する電極を少なくとも 1 個含み、電極が該平面において自由に動くことができることを特徴とする電気化学セル。

【請求項 8】

請求項 1 - 6 に記載の電極及び他の平板電極を含むことを特徴とする電気化学セル。

【請求項 9】

請求項 1 - 6 に記載の複数のアノード及び複数のカソードを、アノードとカソードが相互に互い違いになるように、含むことを特徴とする電気化学セル。

【請求項 10】

セルを構成する素子間に導電性粉末が与えてあることを特徴とする、請求項 7 - 9 に記載の電気化学セル。 20

【請求項 11】

一酸化炭素を含むアノードからの排気ガスを電極の積み重ねの回りに通過させる手段を備えていることを特徴とする、請求項 7 - 10 に記載の電気化学セル。

【請求項 12】

燃料電池であることを特徴とする、請求項 7 - 11 に記載の電気化学セル。

【発明の詳細な説明】

本発明は気体のための少なくとも 1 個の入り口及び 1 個の出口開口部を備えた電気化学セルのための中空電極及びそのような電極を含む電気化学セルに関する。 30

そのような電極及びそのようなセルはフランス特許明細書第 1.403.729 号に開示されており、該特許は燃料電池における固体電解質の利用、及び自由な素子 (loose element) の積み重ね及び積み重ねにおける該素子の保持 (holding) につき記載している。燃料電池は金属素子の自由な積み重ねを含み、中空電極は多孔性であり気密性ではない。中空電極は活性金属から作られ、各電極に種々材料が用いられる。電極間に連結部分は存在せず、電解質薄層が用いられる。

米国特許明細書第 4,469,580 号は、電極が金属枠上に乗せられている中空電極を開示しており、この場合電極は液体電解質と共に用いられる。

ドイツ特許出願第 65,05075 号は、電極が内部に強化手段を備えており、気体入り口パイプを有する中空円板形電極を開示している。電極の形は多角形であることもできる。 40

さらに欧州特許明細書第 50.717 号及び欧州特許出願第 285,727 号は、中空電極につき記載している。

ここで電極が、無機 (セラミック) 材料から作られており、該無機 (セラミック) 材料が電子及びイオン伝導性を示すことを特徴とする、前文中に記載した種類の中空電極を見いだした。本発明の電極はカソード又はアノードであることができる。気密性は、気体に対する透過性が非常に低く、空気を透過しない層を意味すると理解される。水素は浸透力が非常に強いが、非常に少量の水素しか通過できない層も運転に許容しうる。カソードの場合、少量の気体が外側を通して浸透できる構造は一般に許容でき、いくらかの水素が漏れてもアノードでさえ利用できる。

欧州特許第 0,063,807 号は、異なる熱膨張率に関する膨張の問題の存在につき述べている 50

。

電気化学セル、特に燃料電池は、電解質及び連結部分と共に本発明の中空電極を積み重ねることにより容易に形成することができる。気密性外側のために、気体は逃げることができず、種々のセル成分の熱膨張率の差を吸収する複雑な技術的な解決手段を必要としない。該セルの素子は互いに自由に動くことができ、そのため熱膨張の分野における多くの問題が取り除かれる。現在の平板モデルより有利な他の点は以下のとおりである：

a) 電極と電解質及び連結部分がすべて1種類の材料から作られており、それらの接着の必要がないので、中間層の形成などの種々の材料間の接着に関連する問題が避けられる；
b) セル及びセルの積み重ねは漏れを起こしにくい；
c) 材料の選択の自由度が大きい；
d) セル（の積み重ね）を気密性にする必要がない（これはこれまで側面で行われてきた）；

10

e) セルを容易に積み重ねることができる；
f) 電極成分の形及びその気密性のために、反応気体の入り口及び出口パイプを容易に取り付けることができる；
g) 反応気体に関する熱力学的向流原理（countercurrent principle）を容易に用いることができる；

h) 素子に欠陥が生じた場合、それを容易に置換することができ、これは運転設備においても行うことができる；

i) 電極素子を、製造しながら個別に容易に試験することができる；

20

j) 電解質及び電気連結部分は気密性である必要がない；

k) 各電極に1種類のみ材料が必要なので、電極の製造が容易である；

l) セルを比較的低温で運転することができる；

m) これらのすべての利点から運転の信頼度が大きくなる；

n) 必要な場合、リホーミング過程を触媒活性中空アノードで単離することができる；

o) 電解質及び連結部分が必ずしも気密性でなくても良いので、それらはさらに非常に薄いことが可能である；

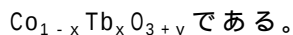
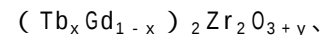
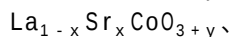
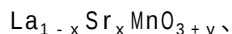
p) 電解質及び連結層がより薄い結果として電力損失がより低くなる。

有利な具体化に従い、電極は平板 - 型の構造であり、上部及び底部が平らである。この構造は電極を容易に積み重ねることができるという利点を有する。

30

他の有利な具体化に従い、中空の空間を多孔性内部構造で満たす。そのような構造は活性反応領域がより大きくなるという利点を有する。

カソードはいずれの適した材料から形成することもでき、その例は



である。
アノードは無機材料、例えば $(\text{CeO})_{1-x} - (\text{LaO}_{1.5})_x$ 及び $(\text{CeO}_2)_{1-x} - (\text{YO}_{1.5})_x$ などのセラミックから、あるいはTi、Mn、Fe、Ni、Cu、Pt、NiO、CrO₂、CoO、Fe₂O₃、還元TiO₂、V₂O₃、VO₂及びNiO/Niなどの金属又は金属酸化物から製造する。

40

本発明のセルの使用において、金属及び金属酸化物は粒子がセラミック相に分散されているか、又は用いられるセラミック素子が、粒子が互いに十分に接触するような方法で充填された粗い粉末で満たされていることを意味する。

電気化学セル、特に燃料電池は、該電極から通常の方法で製造することができる。

そのようなセルは本発明の電極と他の電極を交互に含むことができる。明らかに本発明のアノードとカソードを交互に用いるのが特に有利である。

電気化学セルは、いわゆる再生燃料電池及びより普通の燃料電池を含む。そのような電池では燃料の変換及び再変換を行うことができる。この原理は、いわゆる水素の節約という魅力的な応用、及び貯蔵の可能性として見られている。（Robert Noyes, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, USA, による Fuel Cells for Public Utility a

50

nd Industrial Power, 12 - 32頁、及びM.I. Ismail, Elsevier, AmsterdamによるElectrochemical Reactors, Part A, 1989, 487及び488頁を参照)。

本発明の電極はそのようなセルすべてにおいて用いることができ、後文では燃料電池に言及して利用を説明する。

従来の平板電極の構築の場合、大きな問題のひとつはセラミック素子の気密封止である。これは空気と燃料流の分離のために必要である。本発明の電極の場合、電解質及び連結部分の気体 - 封止作用は、電極が代わって引き受ける。これらの中空電極は混合 - 伝導性材料から形成される。従って電極では電子伝導及び電極反応の両方がすべての(酸素)イオンの(イオン)伝導と共に起こる。しかし電解質の電子伝導遮蔽機能が存在し、同様に連結部分のイオン伝導遮蔽作用が存在する。従って燃料電池素子を積み重ねることができる。素子は本構造に従い互いに動くことができるので、熱膨張による機械的応用力を避けることができる。

10

本発明の素子を有するセルを図1に示し、そこで1は連結部分であり、2は気体入り口3及び気体出口4を備えたカソードであり、5は固体電解質であり、6は気体入り口7及び気体出口8を備えたアノードである。

本発明の中空電極の構造を図2に示し(カソードを示す)、そこで9は中空空間であり、それを酸化剤(ここでは気体酸素)が通過する。中空電極(カソード)は固体電解質と接触しており、それは今度は場合により中空電極(アノード)と接触している。

構造は別々の素子間の良い電氣的(電子及びイオンの)接触を保証しなければならない。接触の質は素子の平板性に依存し、素子間に固体電解質の導電性粉末を与えることにより改善することができる。そのような粉末は熱膨張の間の自由な水平の動きをより容易にもすることができる。

20

熱応力がないため、燃料電池は熱サイクルの間に漏れが起こりにくい。その結果材料を使用する場合、より自由な熱膨張に関する選択が可能になる。用いるすべての材料の熱膨張率が類似でなければならないという必要性はこの場合重要視されず、従ってより多くの材料を燃料電池素子として用いることができ、その結果(電子及びイオンの両方で)高い伝導性及び/又はより優れた触媒性ならびに他の好ましい性質を利用することができる。外部酸素が含まれる場合に短絡を避けるためにアノードを封止する必要は取り除かれる。もちろん実際には安全性を考慮してそのような封止をさらに用いることができる。これは気密性電極内部の気体流がすべて残り、燃料電池の積み重ねを酸素含有量の低い雰囲気中

30

におくことになるからである。その中のカソードから漏れる少量の酸素は、積み重ねの回りにアノード排気ガスを通過することにより除去し去ることができる。アノードから水素、一酸化炭素及び他の燃料が漏れている場合、爆発の危険は実質的に低下し、燃料気体の検出限界は重要性がかなり低くなる。カソードからの酸素損失が大きすぎる場合、別々の素子の封止は一体性の平板製品の場合よりかなり容易である。

酸素含有量の低い雰囲気を用いる場合、素子の積み重ねの回りに燃料電池気体を通過させることが考えられ、その結果必要なら解放アノードを用いることができる。これに関し、

酸素 - 含有気体を用いる場合のみに気密性構造が必要となる(図3を参照。図中1は連結

部分であり、5は電解質であり、10は気体入り口11(これが解放側であることができる)

及び気体出口12(これが解放側であることができる)を備えた解放電極であり、13は気体

40

入り口14及び気体出口15を備えた密閉電極である)。

密閉アノードと組み合わせた酸素 - 含有雰囲気中の解放カソードも原理的に可能である。

素子は導電性及び“潤滑性”粉末、例えば電解質粉末を用いて単に他の上部に置くことができる。正しい数のセルが用いられれば、積み重ねに圧力がかかり、平板間の良い接触を保証することができる。圧力をかけて熱サイクルを繰り返した結果、素子は安定し、より良い接触が得られる。

中空電極は電極材料から作られた入り口及び出口を備えており、その結果、段構造を容易に結合することができる。一群の燃料電池からの流出気体がすべての(他の)群の燃料電池を通過することさえでき、系の出力を最適化することができる。これは環境的必要性に注意しながら、例えばより良いエネルギー効率を達成するため、又は燃料気体の完全な変

50

換を保証するために行うことができる。

構造を特別に適応させることなく空気と燃料の向流原理を用いることができる。熱力学的観点から、これは最適変換率及び効率ならびに必要な活性表面がより少ない比較的清浄な方法を与える。

燃料電池の保守は、一体性／平板製品と比較して非常に簡単である。保守の場合、又は欠陥が起こった場合は、素子の積み重ねから圧力を除去し、試験又は置換のために素子を取り除くだけで十分である。

漏れの発生は、より容易に検出することができ、1個の素子の置換は一体性セルの積み重ね全体の置換（及びその後のその修復）より有利である。

電解質及び連結部分、ならびにもし必要ならその封止に、平面のための薄 - 層法を用いることができる。しかし電極の壁が気密性のままであり、ある場合には比較的厚い電極の使用が必要となることに注意しなければならない。しかし全体として、平板 - 型製品の圧縮性は失われず、その結果、体積／重量当たりの高い電力及び体積／重量当たりの高いエネルギーが可能となる。

本発明の製品において、電解質層の気体 - 封止作用は電極に移される。その結果かなり薄い電解質層を用いることができるようになり、それは、電解質の低効率が従来の製品における合計電気抵抗率の重要な成分なので重要である（図4を参照）。他方、所望の気密性が電極の厚さを増加させる。結局イオン伝導性が電極に課せられる要求なので、この増加は大きすぎることはできない。従って伝導性の問題は、電解質から電極に移る。従って酸素 - イオン伝導性が十分に高い混合 - 伝導性材料を利用することが重要である。

原則的に各素子は1種類のみ材料を含み、その結果この場合も熱応力の危険がかなり軽減され、熱サイクルに対する高い抵抗性（熱伝導性）が得られる。1種類の材料のみを用いるので製造はかなり簡単で、より経済的である。

空気及び燃料気体の両方共、電極の内面と直接接触しているのみである。燃料の内部リホーミング（internal reforming）の場合、これらの反応は他の燃料電池と完全に別に行われ、（酸素）イオンのみが気密性の壁を通過するので他の燃料電池は汚染されたり悪影響を受けたりしない。

特に熱サイクルが起こった場合の漏れに関する信頼性が増す。積み重ねが重い機械的負荷に耐えることができるように素子を構築することができる。微細な溝を用いる必要がなく、壁を互いに結合する小担体を用いて中空電極を強化することができる。外壁は同一の、しかしこの場合もっと圧縮された材料を含むことができる（図5を参照。図中3は気体入り口であり、4は気体出口であり、16は多孔性内部構造であり、17は強化材である。17は気体分配材及び追加の電流経路としても働く）。

非常に薄い電解質成分を用いる場合、適したイオン伝導性のために必要な高温を軽減することができる、その結果セル反応の理論的効率を高くすることができる。

本発明の方法から、中空電極が気密性外壁を有し、多孔性内面が優れた混合 - 伝導性材料から形成されていることが重要である。そのような中空電極の形成は既知である。

D. F. Kroon and J. K.

Dahms, "Fuel Cell Electrodes: part

1", Elsevier Sequoia Société Anonyme, Lausanne, Switzerland (1974),

40 - 46及び51頁を参照。

別々の素子を他の上のひとつへ積み重ねることにより、導電性が低下することがある。これは素子の表面の平滑性の変動の結果である。この問題は該表面を注意深く研磨することにより軽減することができる。最後に微細な導電性粉末、例えば電解質材料そのものが導電性表面の有効性を増すことができる。YSZ（イットリウム - 安定化ジルコニア）電解質

10

20

30

40

50

表面の最大利用性は粒径が4マイクロメートル以下の場合に得られることが知られている (W.van Gool, Interphase Phenomena in Solid Electrochemical Cells, Fast Ion Transport in Solids, Solid State Batteries and Devices, North Holland, Amsterdam (1973), 477頁)。そのような微粉末の利用の他の利点は、それが熱膨張の間に動く素子の間の潤滑作用を示すことである。電気的接触が悪い場合、酸素移動機構 (oxygen transfer mechanism) も起こる。酸素電極反応が電極及び電解質表面間で逆方向に起こり得る。ここで前向きの電極反応は電解質表面又は3界面上で起こることができる。この場合、電流経路は電解質材料の表面、又は混合 - 伝導性粉末を用いた場合粉末中のみ置かれるであろう。この方法で電気的接触の損失を部分的に補うことができる。図6を参照。ここで18は電極であり、19は電解質であり、20は接触面である。M.P.van Dijk, Ordering, Electrical Conductivity and Electrode Property of Ceramics with Fluorite Related Structures, Ph.D. thesis, University of Technology, Twente, The Netherlands (1985)。

気密性中空電極を用いることにより、すべての電流が(酸素-)イオン電流の形態で電極の気密性壁を通過することが必要となる。電極材料において優れた電子伝導性の他に優れたイオン伝導性が必要である。熱膨張率に対する要求が低いので、可能な選択の数は大きい。

本発明の製品において電解質の気体 - 封止機能は有り余っているので、イオン伝導性に関する要求のみが残されている。これは固体電解質の選択に関連する意味を有する。安定化ジルコニウムオキシドから作られた電解質の、酸化及び還元両雰囲気中における安定性及び容易に気体 - 封止を得られる性質のせいで、他の電解質にほとんど注意がはらわれてこなかった。しかし本発明の場合、他の固体電解質も用いることができる。連結部分材料は純粋な電子伝導体でなければならない。2 - 4モル-%のMnをドーブした CoCr_2O_4 は還元及び酸化両雰囲気中で安定であり、特に適しているようである。しかしこの材料の導電率はかなり低い。マグネシウム - ドーブ LaCrO_3 は導電率が1,000 で約 2s/cm であり、優れた導電性を有する連結部分であると思われる。

中空電極の製造は既知であり、これに関してD.F.Kroon and J.K.Dahms, Fuel Cell Electrodes: part 2, Elseviers Sequoia S.A., Lausanne, Switzerland (1974), 76 - 79頁を参照することができる。これは、電極本体を通じて多孔性の程度が異なる(差孔 (differential porosity)) 電極の製造法を開示している。本発明の電極の場合、図3を参照する。

電解質 / 連結部分は、既知の方法で形成することができる。セラミック材料の平板を形成する従来の技術、例えば圧延を用いることができる。板が平らであり、圧縮されており、亀裂を示さないという注意を払わなければならない。これは電気化学的短絡を防ぐためである。

素子を積み重ねる場合、すでに前に述べた通り素子間の導電性粉末を与えるのが有利である。さらに電気的接触を改善するために機械的圧力を与えるのが有利である。圧力を増した時に素子のアセンブリーを横切る電圧がもはや増加しなかったら、正しい大きさの圧力が適用されている。

積み重ねの重量のために、底部の素子の機械的負荷がより重くなるので、積み重ねを水平に行うのが望ましい。この場合、素子間に自由な粉末が残らないように注意しなければならない。

熱膨張のために変化しないので、重りを用いることにより力を与えるのが最も良い。垂直の重力は既知の方法でより容易に水平力に変換することができる。

積み重ねの最後で連結部分はアセンブリー全体のための連結部分として用いられる。従来の金属ケーブルへの連結は、積み重ねられた空間の内部で行われる。従って金属ケーブル内の熱勾配を避けることはできない。しかし高い熱伝導率の結果、過剰の熱応力は避けられる。

温度を選ぶ場合、高温を選ぶ基礎を与える因子及び低温を選ぶ基礎を与える因子が働いている。以下の因子は高温を選ぶ理由である：

10

20

30

40

50

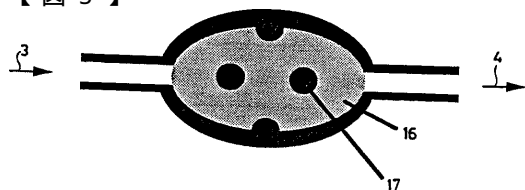
- a) 電気抵抗の減少、
- b) 拡散が増加し、その結果濃度分極が低くなる、
- c) 内部リホーミングを含む反応速度の向上、及びその結果活性化分極の低下、
- d) Boudoir反応の結果としての炭素付着の減少、
- e) 出口温度の上昇、及びその結果排気ガスの熱力学的質の向上。

温度を下げる理由となる因子は：

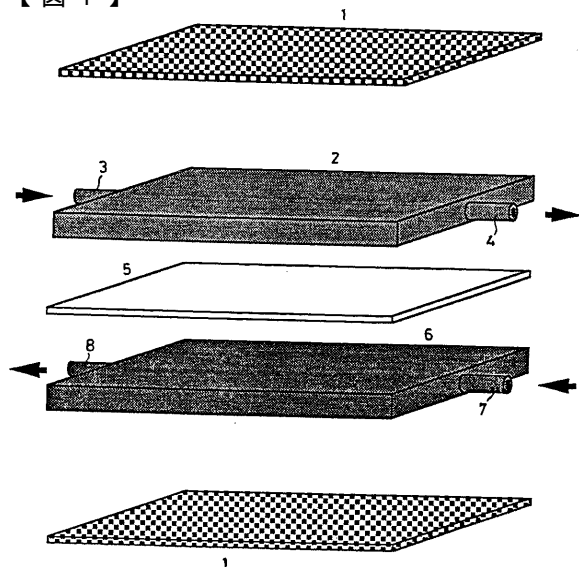
- a) 電流発生のより高い熱力学的効率、
- b) 低い熱損失、
- c) 素子間の中間層形成の結果として電気絶縁が上昇する危険が少ないことである。

材料のすべての組み合わせに関して常に適した条件の選択がなされるであろう。これに関 10
し、いくつかの臨界効果（例えば中間層の形成）について安全限界が必要であるという事
実に対して注意を払わなければならない。

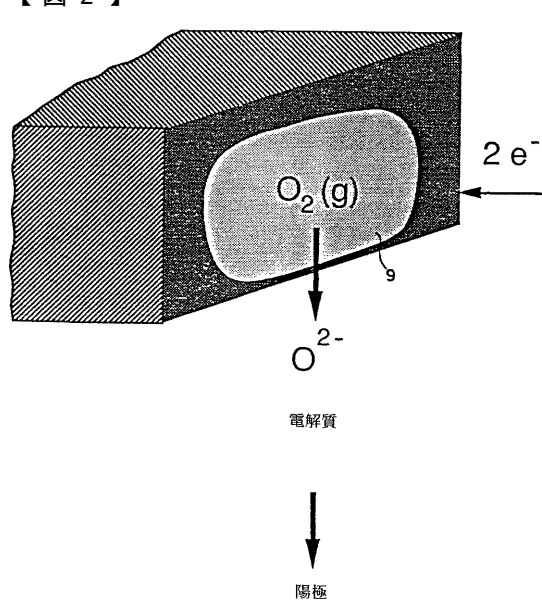
【図5】



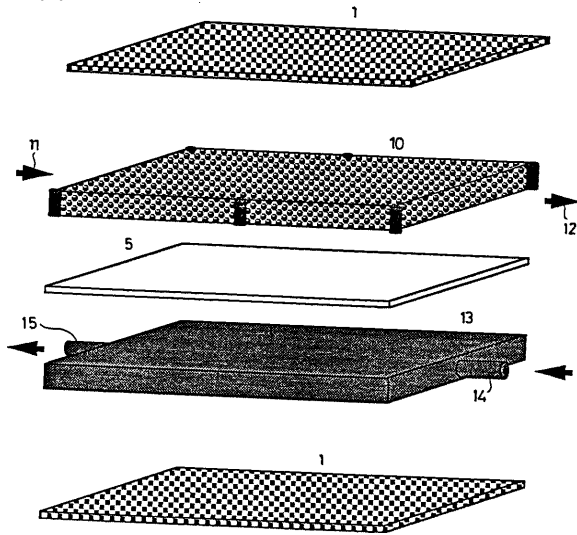
【図1】



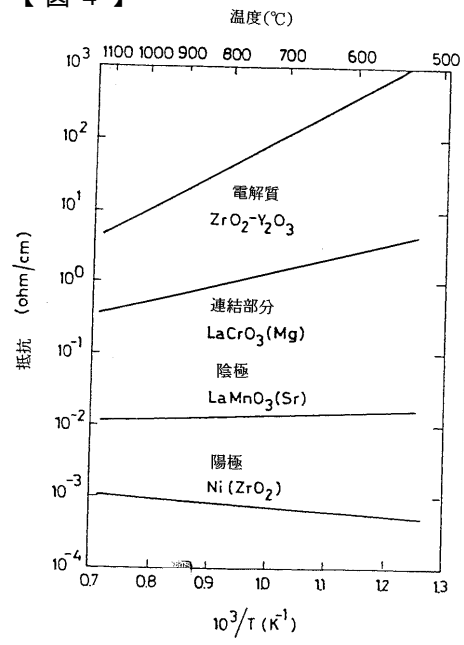
【図2】



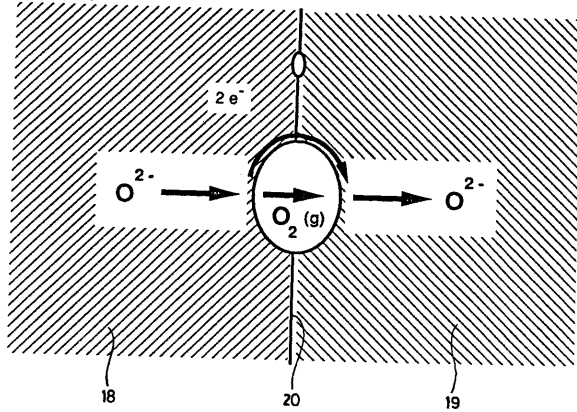
【図 3】



【図 4】



【図 6】



フロントページの続き

審査官 原 賢一

(56)参考文献 特公昭45-033982(JP,B1)
特開平02-197055(JP,A)
特開昭62-281271(JP,A)
特開平04-062754(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷,DB名)
H01M 4/86,8/02,8/12