

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6894705号  
(P6894705)

(45) 発行日 令和3年6月30日(2021.6.30)

(24) 登録日 令和3年6月8日(2021.6.8)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 8/02 (2016.01)	HO 1 M 8/02
C 2 5 B 1/02 (2006.01)	C 2 5 B 1/02
HO 1 M 4/88 (2006.01)	HO 1 M 4/88 T
HO 1 M 8/04701 (2016.01)	HO 1 M 8/04701
HO 1 M 8/12 (2016.01)	HO 1 M 8/12

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2016-574222 (P2016-574222)	(73) 特許権者	590000282
(86) (22) 出願日	平成27年6月25日 (2015. 6. 25)		ハルドール・トプサー・アクチエゼルスカ ベツト
(65) 公表番号	特表2017-527070 (P2017-527070A)		デンマーク国、2 8 0 0 コンゲンス・リ ュンビュー、ハルドール・トプサーズ・ア レー、1
(43) 公表日	平成29年9月14日 (2017. 9. 14)	(74) 代理人	100069556
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/064392		弁理士 江崎 光史
(87) 国際公開番号	W02015/197767	(74) 代理人	100111486
(87) 国際公開日	平成27年12月30日 (2015. 12. 30)		弁理士 鍛冶澤 實
審査請求日	平成30年6月22日 (2018. 6. 22)	(74) 代理人	100139527
審判番号	不服2020-5953 (P2020-5953/J1)		弁理士 上西 克礼
審判請求日	令和2年5月1日 (2020. 5. 1)	(74) 代理人	100164781
(31) 優先権主張番号	14174663. 6		弁理士 虎山 一郎
(32) 優先日	平成26年6月27日 (2014. 6. 27)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アノードサポートクリーブ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体酸化物電池の還元によって固体酸化物電池に含まれるアノードを活性化する方法において、前記固体酸化物電池が、更に、アノードサポート、電解質及びカソードを含む方法であって、次のステップ

・固体酸化物電池を、固体酸化物電池の意図された最大稼働温度よりも高い還元温度に加熱し、それにより電解質が、稼働中にアノードサポートにより圧縮された状態に維持されるステップ、

を含み、前記アノードサポートが、NiO及びイットリウム安定化二酸化ジルコニウムのサーメットを含み、そして活性化が前記アノードサポート中でのNiOからNiへの還元を伴い、及び前記固体酸化物電池の還元温度が800超であり、かつ前記固体酸化物電池の還元温度が、意図された最大稼働温度に温度範囲 T を足した温度であり、但し、T が、0 超 ~ 1 0 0 である、前記方法。

【請求項 2】

電解質の熱膨張係数が、アノードサポートの熱膨張係数よりも低い、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

電池の電解質が、還元温度以下の全ての温度においてアノードサポートによって圧縮状態に維持される、請求項 1 または 2 に記載の方法で製造された固体酸化物電池。

【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、固体酸化物電池（SOC）、詳しくは固体酸化物燃料電池（SOFC）スタックシステムまたは固体酸化物電解セル（SOEC）スタックシステムの製造方法に関する。具体的には、本発明は、SOCスタック中のセル中の熱機械的ストレスを制御するために還元中にアノードサポートクリーブを制御する方法に関する。

## 【背景技術】

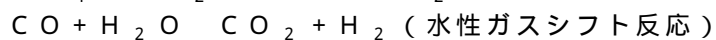
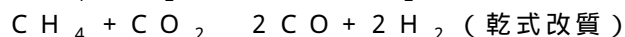
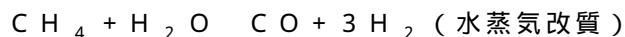
## 【0002】

以下では、固体酸化物セルスタックの構造を燃料電池に関連して説明する。しかし、燃料電池は、「リバースモード」でも稼働でき、それ故、電解セルとしても作動し得る。

10

## 【0003】

固体酸化物燃料電池（SOFC）は、酸素イオンの伝導を可能にする固体電解質、酸素が酸素イオンに還元されるカソード、及び水素が酸化されるアノードを含む。SOFC中の全体的な反応は、水素及び酸素が電気化学的に反応して電気、熱及び水を生成する反応である。必要な水素を生成するために、通常アノードは、炭化水素、特に天然ガスの水蒸気改質に触媒活性を有し、それによって水素、二酸化炭素及び一酸化炭素が生成される。天然ガスの主成分であるメタンの改質は、以下の反応によって表すことができる：



20

## 【0004】

運転中、空気などの酸化剤が、カソード領域において固体酸化物燃料電池へ供給される。水素などの燃料は、燃料電池のアノード領域に供給される。その代わりに、メタンなどの炭化水素燃料がアノード領域に供給され、そこでこれは上記の反応によって水素及び炭素酸化物に転化される。水素は多孔性アノードを通過し、そしてカソード側で発生しそして電解質を通して拡散した酸素イオンとアノード/電解質境界面で反応する。酸素イオンは、電池の外部電気回路からの電子を取り込んでカソード側で生成される。

## 【0005】

電圧を上げるためには、複数の電池ユニットを組み立ててスタックを形成し、そしてインターコネクタによって互いに連結する。インターコネクタは通常は、アノード（燃料）及びカソード（空気/酸素）側を隣接する電池ユニットから隔離するガスバリアとして働き、またこれと同時にこれらは、隣接する電池間、すなわち余剰の電子を有する一つのセルのアノードと、還元プロセスのために電子を必要とする隣の電池のカソードとの間の電流の伝導を可能にする。更には、インターコネクタには通常、インターコネクタの片側の燃料ガスの移動及び反対側の酸化剤ガスの移動のための複数の流路が設けられる。

30

## 【0006】

アノード及びカソードガス流は、これらの二つのプロセスガスのそれぞれに共通のマニホルドを備えることによって、SOFCスタック中に分配される。マニホルドは、内部マニホルドまたは外部マニホルドのいずれかであることができる。マニホルドは、SOFCスタック中の個々の層へ、各々の層への流路によってプロセスガスを供給する。これらの流路は、通常はSOFCスタック中に含まれる繰り返しの要素の一の層、すなわちスペーサーまたはインターコネクタ中に配置される。

40

## 【0007】

SOCは、全てが異なる熱膨張係数（TEC）を有する複数の層の組み合わせである。

## 【0008】

SOCの製造では、これらの層は、薄い電解質が比較的厚いアノードサポートによって圧縮状態になるように一緒に焼結される。これは、層を高温（約1200）で一緒に焼結することによって、電解質のTECがアノードサポートのTECよりも低いという事実に基づいて達成される。これは、1200 から冷却する際にアノードサポートが電解質よりも大きく収縮して、それによって電解質を圧縮状態にすることを意味する。

50

## 【0009】

薄い電解質をアノードサポートによる圧縮下に置く理由は、薄い層は張力下で簡単に割れてしまうが、厚いアノードサポートはこの張力をより良好に扱うことができるからである。電解質は、焼結温度よりも低い全ての温度において圧縮された状態にあるが、焼結温度よりも高い温度では張力に付される。

## 【0010】

焼結段階では、アノードサポートはNiO及びYSZのサーメットを含む。アノード及びアノードサポートを活性化するためには、NiOはNiに還元する必要がある。SOCのこの還元は、SOCスタックを組み立て、そしてこれを500 を超える温度（還元温度）で状態調節した後に行われる。

10

## 【0011】

アノードサポートがNiOからNiへの還元の開始の間に非常に速くクリープを起こすが、このことは、SOCの内部応力が緩和されて、電解質はもはやアノードサポートによる圧縮状態ではなくなるということを示していることが見出された。

## 【0012】

還元の最初の部分が行われた時、アノードのクリープ速度は「通常の状態に戻っている (back to normal)」であり、これは、実際上の観点では、もはやそれ以上クリープを起こさないことを意味する。これは、スタックを還元温度から冷却すると、アノードサポートと電解質との間のTECの差異のために電解質が再び圧縮状態なることを意味する。しかし、焼結温度でもそうであるように、電解質は還元温度未満の温度でしか圧縮状態とならない。

20

## 【0013】

SOCスタックを稼働させる時に、電解質が全ての場所で全ての時間、圧縮状態にあることが、電解質の完全性にとって不可欠である。それ故、還元温度と比べてSOCスタックの稼働温度が、電解質の破壊を避けるために重要なパラメータである。

## 【0014】

US2009221421（特許文献1）は、サポートとしての多孔体と触媒活性金属粒子とを含む、水素製造用の触媒並びにその製造方法を記載しており、前記多孔体は、非晶質相酸化物、及びチタン及びジルコニウムを含む複合酸化物（ここで、これら二つの元素の合計に対して、チタンは、5～75パーセントのモル比を有し、ジルコニウムは25～95パーセントのモル比を有する）のいずれか一方を含み、前記多孔体は、3nm～30nmの範囲の微細孔径分布ピークを有し、前記触媒活性金属粒子は、前記サポートのガス接触面上に担持されており、そして触媒活性金属は、多孔体と触媒活性金属との合計に対し1～30質量パーセントの含有率である。これは、活性の低下を引き起こす焼結またはコーキングを抑制し、それによって経時的な反応比率の変動を最小化する。上記の触媒を装備した燃料改質器、及びこの燃料改質器を備えた燃料電池も記載されている。

30

## 【0015】

US2002177032（特許文献2）には、触媒効率、燃料の拡散能力、安定化及び高出力が向上された燃料電池用の電極層が開示されている。導電性繊維からなる集電体層、及び集電体層の上に形成された触媒層からなる燃料電池用電極、触媒層中の層の厚さ方向の伝導性が、触媒層としての集電体の平面に対し垂直に成長したカーボンナノファイバーを用いることによって高められる。

40

## 【0016】

US2009068523（特許文献3）は、固体酸化物電気化学的セル用の燃料電極を開示しており、該燃料電極は、混合伝導性を持つ酸化物と、アルミニウムベースの酸化物及びマグネシウムベースの複合酸化物を含む群から選択された他の酸化物（この他の酸化物は、ニッケル、コバルト、及びニッケルコバルト合金から選択される少なくとも一種の粒子をその表面部分に担持した状態で有する）を含む混合相で構成された電極層12；電極層の表面層部分上に形成されていて及び電極層よりも高い電子伝導性を有する材料でできているメッシュ状のワイヤ；及び電極層の上を覆っておりそして少なくとも前

50

記ワイヤと接触している集電体を含んでいる。

【0017】

US2010028757(特許文献4)は、アノード基材及び/または機能性アノード層を有する高温燃料電池用のアノードに関し、前記アノードは、一般実験式 $Sr_{1-x}Ln_xTiO_3$ ( $Ln=Y, Gd$ 乃至 $Lu$ 、及び $0.03 < x < 0.2$ )を有する第一の主に電子伝導性の相と、イットリウムまたはスカンジウムで安定化された二酸化ジルコニウム( $YSZ$ または $ScSZ$ )を含む第二の主にイオン伝導性の相成分とを有する多孔性セラミック構造を含む。前記のアノード基材及び/または機能性アノード層では、第一の相と第二の相との体積比は $80:20 \sim 50:50$ 、特に $70:30 \sim 60:40$ の範囲である。アノード全体の多孔度は、 $15$ 体積パーセントと $50$ 体積パーセントとの間の範囲である。アノードは追加的に、全体積のせいぜい $15$ パーセントの量で触媒を含み、これは、セラミック構造体の孔の表面上に配置される。

10

【0018】

上記の既知技術のいずれも、SOCまたはSOCスタックの稼働全時間にわたって電解質を圧縮状態に維持するという上記の問題に対する解決策を提供していない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0019】

【特許文献1】US2009221421

【特許文献2】US2002177032

【特許文献3】US2010028757

【特許文献4】US2010028757

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

上記の考慮に基づき、SOCのどの箇所でも全ての時間においてSOCの稼働温度が、破壊を回避するための電解質の圧縮を保証するために還元温度よりも低いことを確実にする方法への要望がある。

【課題を解決するための手段】

【0021】

これらの及び他の課題は、以下に記載の発明によって解決される。

30

【0022】

SOCの稼働中は、電池を横切って温度プロファイルが存在し、このプロファイルの最大温度は、常に還元温度よりも低いのがよい。

【0023】

本発明は、還元の開始の間の温度が、通常稼働中の最高温度よりも安全マージンをもって高く維持される還元プロセスを設計するための、還元中のアノードサポートクリーブについての知識を使用するものである。この還元プロセスは、予期できない稼働状況を必ずしも補うものではない。稼働指示が満たされない場合またはサポートシステム部品の故障が起きた場合には、SOCの温度は、意図した稼働温度よりも高くなる恐れがある。しかし、これは通常起こることではなく、そして本発明は、予期できない温度の発生のための解決策を必ずしも提供するものではない。というのも、これは、予期できない稼働状況においてどのような温度が発生するかは未知であるので、高温及び未定義の温度レジメを有する還元プロセスを意味するであろうからである。それ故、本発明は、SOC及びSOCスタックの意図、予期された稼働温度に設計されたものである。

40

【0024】

本発明の一つの態様では、SOCスタックは約 $810$ で還元され、そして約 $800$ の最大温度で稼働される。

【0025】

[本発明の特徴]

50

1. 固体酸化物電池の還元によって固体酸化物電池に含まれるアノードを活性化する方法において、前記固体酸化物電池が、更に、アノードサポート、電解質及びカソードを含む方法であって、次のステップ

・ 固体酸化物電池を、固体酸化物電池の意図された最大稼働温度よりも高い還元温度に加熱し、それにより電解質が、稼働中にアノードサポートにより圧縮された状態に維持されるステップ、

を含む前記方法。

2. 固体酸化物電池が更に一つ以上のバリア層を含む、特徴1の方法。

3. 固体酸化物電池が更に一つ以上の接触層を含む、特徴1または2の方法。

4. 固体酸化物電池の還元温度が800 超である、特徴1の方法。

10

5. 固体酸化物電池の還元温度が775 超である、特徴1の方法。

6. 固体酸化物電池の還元温度が750 超である、特徴1の方法。

7. 固体酸化物電池の還元温度が700 超である、特徴1の方法。

8. 固体酸化物電池の還元温度が600 超である、特徴1の方法。

9. 固体酸化物電池の還元温度が500 超である、特徴1の方法。

10. 固体酸化物電池の還元温度が、意図された最大稼働温度に温度範囲 T を足した温度である、特徴1の方法。

11. T が、0 超 ~ 500 、好ましくは0 超 ~ 300 、好ましくは0 超 ~ 100 である、特徴10の方法。

12. アノードサポートが、NiO及びYSZのサーメットを含み、そして活性化がNiOをNiに還元することによって行われる、上記特徴のうちのいずれか一つの方法。

20

13. 電解質のTEC(熱膨張係数)が、アノードサポートのTECよりも低い、上記特徴のうちのいずれか一つの方法。

14. 電池の電解質が、還元温度以下の全ての温度においてアノードサポートによって圧縮状態に維持される、上記特徴1~13のいずれか一つの方法で製造された固体酸化物電池。

【0026】

本発明を、本発明の一態様の例を示す添付の図面によって更に説明する。

【図面の簡単な説明】

【0027】

30

【図1】図1は、SOCの様々な還元温度の効果の図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0028】

図1は、X軸上に還元温度を、Y軸上に本発明による半電池についての電池屈曲の高さを示す。

【0029】

上述のようにアノードサポートクリープを検証するために、様々な還元温度の効果モデル化しそして三つのSOCスタックについて試験した。

【0030】

TECの差異によって生じた室温での電池中の内部応力の目安として電池の屈曲を使用した。

40

【0031】

図1は結果のプロットを示す。下の方の曲線は、焼結温度の関数として、焼結後の未還元TOFC電池のモデル化曲線を表す。

【0032】

図の右端(1200)の所の三つの短い線は、約1200で焼結した実験で使用した電池の測定された屈曲を示す。

【0033】

最も長い一番上の曲線は、アノードサポートクリープが起こって、電池が還元温度で緩和されることを仮定して、還元温度の関数として、還元された電池の計算された屈曲を示

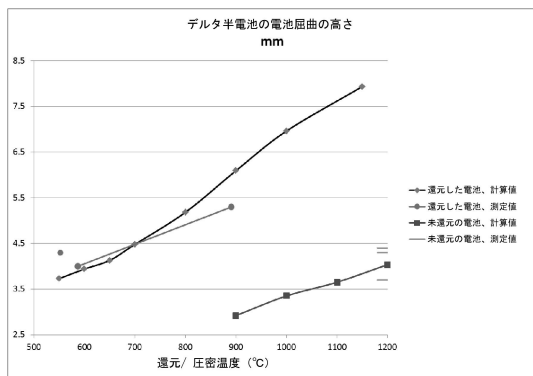
50

す。

【0034】

三つの丸い印及び中央の曲線は、還元温度を変化させた後の実験データであり、これは、上記の計算値と良好に一致した。これは、本発明の理論が実施で適用できることを証明している。

【図1】



## フロントページの続き

- (72)発明者 ハイレデル - クラウスン・トマス  
デンマーク王国、2100 コペンハーゲン・ウ、スィルゲボーゲーゼ、21、5・テホ
- (72)発明者 ロン・フランスン・ヘンレク  
デンマーク王国、2970 ハアスホルム、アベクコース・アレー、813
- (72)発明者 ピーダスン・トマス・カール  
デンマーク王国、2830 ヴィーロム、フォーアスクローウン、21
- (72)発明者 マスン・マス・フィン  
デンマーク王国、2700 ブランスホイ、ブランスホイヴァイ、81、エステ・テホ

## 合議体

審判長 栗野 正明

審判官 市川 篤

審判官 村川 雄一

- (56)参考文献 特開2014-6978(JP, A)  
特開2013-77582(JP, A)  
特開2012-99408(JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/00- 8/0297

H01M 8/08-8/2495