

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-533957

(P2010-533957A)

(43) 公表日 平成22年10月28日(2010.10.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 8/02 (2006.01)	H O 1 M 8/02 N	5 H O 2 6
H O 1 M 8/12 (2006.01)	H O 1 M 8/02 Z	
	H O 1 M 8/12	
	H O 1 M 8/02 E	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2010-517022 (P2010-517022)	(71) 出願人	507264996
(86) (22) 出願日	平成20年7月18日 (2008.7.18)		ナノダイナミクス エナジー, インコーポレイテッド
(85) 翻訳文提出日	平成22年3月12日 (2010.3.12)		アメリカ合衆国 ニューヨーク 14203, バッファロー, フールマン ブールバード 901
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/008776		
(87) 国際公開番号	W02009/014645	(74) 代理人	100078282
(87) 国際公開日	平成21年1月29日 (2009.1.29)		弁理士 山本 秀策
(31) 優先権主張番号	11/880,105	(74) 代理人	100062409
(32) 優先日	平成19年7月19日 (2007.7.19)		弁理士 安村 高明
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100113413
			弁理士 森下 夏樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 内部改質固体酸化物型燃料電池

(57) 【要約】

本教示は、内部改質能を有する固体酸化物型燃料電池に関する。固体酸化物型燃料電池は、概して、カソードと、電解質と、アノードと、アノードと接触する触媒層とを含む。触媒層は、支持膜と、支持膜に関連する改質触媒層とを含み得る。いくつかの実施形態では、改質触媒は、1つ以上の部分酸化改質触媒を含み得る。また、本教示は、上述の固体酸化物型燃料電池を生成および動作させる方法を提供する。いくつかの実施形態では、改質触媒は部分酸化改質触媒であり得る。例えば、白金およびパラジウムは、部分酸化改質触媒として使用可能である。また、ある実施形態では、改質触媒は蒸気改質触媒を含み得る。例えば、Ruは蒸気改質触媒として使用可能である。種々の実施形態では、改質触媒は支持膜内に含浸され得る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カソードと、
電解質と、
アノードと、

該アノードと接触する触媒層であって、該触媒層は、支持膜に関連する部分酸化改質触媒を備える、触媒層と
を備える、燃料電池。

【請求項 2】

前記部分酸化改質触媒は、Pt、Ni、W、Ru、Au、Pd、Mo、Cu、Sn、Rh、およびVのうちの少なくとも1つを備える、請求項1に記載の燃料電池。 10

【請求項 3】

前記部分酸化改質触媒は、PtおよびPdのうちの少なくとも1つを備える、請求項1または2に記載の燃料電池。

【請求項 4】

前記部分酸化改質触媒は、Ruを備える、請求項1－3のいずれか一項に記載の燃料電池。

【請求項 5】

前記支持膜は、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化ランタンストロンチウム、酸化セリウム、酸化モリブデン、および酸化亜鉛から選択される、1つ以上の金属酸化物を備える、請求項1－4のいずれか一項に記載の燃料電池。 20

【請求項 6】

前記アノードは、前記触媒層によって部分的に被覆される、請求項1－5のいずれか一項に記載の燃料電池。

【請求項 7】

前記アノードは、前記触媒層によって実質的に被覆される、請求項1－5のいずれか一項に記載の燃料電池。

【請求項 8】

前記部分酸化改質触媒は、前記支持膜内に含浸される、請求項1－7のいずれか一項に記載の燃料電池。 30

【請求項 9】

前記触媒層は、約5 μm乃至約50 μmの厚さを有する、請求項1－8のいずれか一項に記載の燃料電池。

【請求項 10】

前記支持膜は、分散剤、可塑剤、および結合剤のうちの少なくとも1つを備える、請求項1－9のいずれか一項に記載の燃料電池。

【請求項 11】

カソードと、
電解質と、
アノードと、

該アノードと接触する触媒層であって、該触媒層は、支持膜に関連する改質触媒を備え、該支持膜は、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化ランタンストロンチウム、酸化セリウム、酸化モリブデン、酸化亜鉛、および酸化カルシウムチタンから選択される、1つ以上の金属酸化物を備える、触媒層と
を備える、燃料電池。 40

【請求項 12】

前記支持膜は、分散剤を備える、請求項11に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項 13】

前記支持膜は、可塑剤を備える、請求項11または12に記載の固体酸化物型燃料電池。 50

【請求項 14】

前記支持膜は、結合剤を備える、請求項 11－13 のいずれか一項に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項 15】

内部改質燃料電池を生成する方法であって、

燃料電池のアノードの少なくとも一部の上に支持スラリーを付着させることであって、該支持スラリーは、支持材料と、溶剤とを備える、ことと、
該支持スラリーを乾燥させて、支持膜を形成することと、
部分酸化改質触媒を該支持膜に関連させることと
を備える、方法。

10

【請求項 16】

前記支持材料は、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化ランタニウム、酸化セリウム、酸化モリブデン、酸化亜鉛、および酸化カルシウムチタンから選択される、1つ以上の金属酸化物を備える、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記部分酸化改質触媒は、Pt、Ni、W、Ru、Au、Pd、Mo、Cu、Sn、Rh、およびVのうちの少なくとも1つを備える、請求項 15 または 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記付着させることは、スリップコーティング、浸漬コーティング、またはスピンコーティングによって実行される、請求項 15－17 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 19】

前記方法は、約 800℃乃至約 1200℃の温度で前記燃料電池を焼成して、前記支持膜を形成することを備える、請求項 15－18 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 20】

部分酸化改質触媒を前記支持膜に関連させることは、溶剤中に部分酸化改質触媒を備える触媒組成を該支持膜上に付着させることと、約 800℃乃至約 1200℃の温度で前記燃料電池を焼成して、該支持膜を該部分酸化改質触媒に関連させることとを備える、請求項 15－19 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

固体酸化物型燃料電池（SOFC）は、化学燃料を直接電力に効率的に変換することが可能であるエネルギー変換装置である。典型的には、カソードと、電解質と、アノードとを含む、3層の電気化学セルから成る。酸素分子は、カソードにおいて酸化物イオンに触媒的に還元され、イオンは、電解質を通して拡散し、アノードに到達する。アノードでは、燃料（例えば、水素または合成ガス）が、酸化物イオンと反応して電子を放出する。電解質は、非伝導性であるため、電子は、外部回路を通してカソードに戻るように強制され、外部回路において派生エネルギーが仕事をするようにされる。

【背景技術】

【0002】

40

典型的なアノードは、イットリア安定化ジルコニア（YSZ）を有する多孔質ニッケルサーメットであって、ニッケルは、燃料酸化のための触媒および外部回路網への電子の導体の両方として機能する。水素または炭化水素燃料の酸化によって電力供給される燃料電池は、アノードにおける熱H－HまたはC－H結合活性化に依存し、その結果、典型的には、約700℃乃至約1,000℃の温度で動作する。炭化水素燃料を使用する際の一般的な問題は、ニッケル系アノードが、熱性触媒表面における燃料の熱分解による炭素付着（または、「コーキング」）を受けることである。得られた炭素付着物は、アノード上に障壁層を形成して、ニッケルの燃料との反応を妨げ、アノードの伝導性を低減させる。また、アノードがセルの構造的な支持体として作用する燃料電池では、コーキングは、燃料電池の機械的完全性を損ない得る。好ましくない条件下では、SOFCアノードは、わずか

50

数時間中に、コーキングによって不活性化され得る。このため、最もよく市販されている S O F C は、燃料としての水素によって動作するように設計される。

【0003】

天然ガス、プロパン、ガソリン、灯油、およびディーゼル等の炭化水素燃料は、安価であって、より容易かつ安全に保管され、水素よりも手軽に利用可能である。また、合成メタノールおよび植物性エタノールも、燃料として検討されている。しかしながら、コーキングの問題は、多くの場合、現在最も利用可能な S O F C におけるこれらの燃料の使用を妨げる。可能性のある解決策は、炭化水素燃料を酸素（部分酸化改質）または水（蒸気改質）と触媒的に反応させることによって、炭化水素燃料を一酸化炭素と水素との混合物（すなわち、合成ガス）へと変換することが可能である改質装置を、燃料電池の構成要素として含むことである。

10

【0004】

蒸気改質は、以下の反応の触媒作用によって、一酸化炭素および水素を発生させる。

【0005】



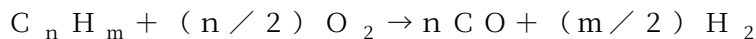
本プロセスは、非常に吸熱性であって、典型的には、燃料の外燃または原位置部分酸化（自己熱改質）によって供給される相当量のエネルギーを消費する。

【0006】

部分酸化（P O X）改質では、燃料は、触媒を介して、O₂によって部分的に酸化し、一酸化炭素および水素を発生する。本反応は、発熱性であるが、水素の低収率の犠牲のもとにある。

20

【0007】



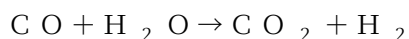
自己熱改質は、蒸気改質および部分酸化改質反応の両方が同時に生じるプロセスである。発熱性の部分酸化反応によって放出されるエネルギーは、吸熱性の蒸気改質反応を駆動する。

【0008】

一酸化炭素は、多くの改質触媒を破壊し得るため、上述の改質反応のいずれかによって発生されるガス流もまた、通常、水性ガスシフト反応に曝され、一酸化炭素を二酸化炭素に変換する。

30

【0009】



いくつかの残留一酸化炭素（典型的には、1－2％）は、ガス分離膜によって除去可能であって、次いで、水素が、S O F C に燃料を供給するために使用される。

【0010】

「一体型」燃料改質装置／燃料電池システムを設計するための様々な努力がなされており、そのうちの一部は、燃料電池によって生成される廃熱および／または水を捕捉し、吸熱性の燃料改質反応を駆動する。しかしながら、最も密接に関連した燃料改質装置／燃料電池の対であっても、依然として、単一モジュールという名の下での別個の装置のままである。改質装置ユニットおよびガス分離装置を含むことは、燃料電池のコストおよび複雑性を増加させ、付加的なダウンタイムおよびメンテナンスコストを課す。燃料改質ハードウェアの重量の追加は、電気またはハイブリッド車両、原野および戦場用電子機器、ならびに航空機のための電源等の可搬型用途においては、さらに不利である。さらに、燃料改質装置は、定常状態条件下では円滑かつ効率的に機能することが可能であるが、断続的および変動するエネルギー需要環境下では動作が困難である。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

純メタノールを直接酸化することが可能である燃料電池が開発されているが、現段階では、高価かつ比較的非効率であって、等しく高価である再充電可能リチウムイオンバッテ

50

りとのみ競合力がある。故に、コーキングによるアノード劣化を被ることなく、非改質炭化水素燃料で直接的に動作可能である燃料電池の必要性が依然として存在する。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上述に照らして、本教示は、上述のものを含む、最新技術の種々の欠陥および欠点を解決することが可能である内部改質固体酸化物型燃料電池を提供する。より具体的には、本教示は、一体型改質触媒層を有する固体酸化物型燃料電池に関する。

【0013】

一側面では、本教示は、カソードと、電解質と、アノードと、アノードと接触する触媒層とを含む、固体酸化物型燃料電池に関する。触媒層は、概して、支持膜と、支持膜に関連する改質触媒とを含む。改質触媒は、Pt、Ni、W、Ru、Au、Pd、Mo、Cu、Sn、Rh、V等から選択される1つ以上の金属を含み得る。いくつかの実施形態では、改質触媒は、部分酸化改質触媒であり得る。例えば、白金およびパラジウムは、部分酸化改質触媒として使用可能である。また、ある実施形態では、改質触媒は、蒸気改質触媒を含み得る。例えば、Ruは、蒸気改質触媒として使用可能である。種々の実施形態では、改質触媒は、支持膜内に含浸され得る。

10

【0014】

支持膜は、多孔質セラミックであり得る。いくつかの実施形態では、支持膜は、1つ以上の金属酸化物から調製可能である。例えば、1つ以上の金属酸化物は、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化ジルコニウム（ジルコニア）、酸化チタン、酸化ランタン（ランタナ）、酸化ランタンストロンチウム、酸化セリウム（セリア）、酸化モリブデン、酸化亜鉛、および酸化カルシウムチタンから選択され得る。ある実施形態では、支持膜は、酸化カルシウムチタン以外の1つ以上のペロブスカイトを含み得る。支持膜は、1つ以上の分散剤、可塑剤、および結合剤を含むが、それらに限定されない、種々の添加剤を含むことが可能である。

20

【0015】

いくつかの実施形態では、アノードの表面は、触媒層によって少なくとも部分的に被覆され得る。ある実施形態では、触媒層によって実質的に被覆され得、そのために、例えば、アノードの表面は、燃料がアノードに接触する前に触媒層を通過する必要がある。特定の実施形態では、アノードの露出表面の表面積のうちの約80%は、触媒層によって被覆され得る。いくつかの実施形態では、触媒層は、約5 μm乃至約50 μmの厚さを有し得る。

30

【0016】

特定の実施形態では、本教示は、アノード上に支持される部分酸化改質触媒層と一体化される、固体酸化物型燃料電池を提供する。そのような固体酸化物型燃料電池は、大幅なコーキングおよび／または電力損失を伴わずに、炭化水素燃料（例えば、プロパン）を内部で改質することが可能である。そのような固体酸化物型燃料電池の動作の際に、炭化水素燃料は、酸素の存在下において、多孔質触媒層の通過によって改質される。部分酸化改質反応は、炭化水素燃料からC-C結合を激減させ、それによって、アノード上への炭素付着を低減または防止することが可能である。いくつかの実施形態では、触媒層の組成は、炭化水素燃料中の他の不純物（例えば、硫黄）についての耐性を向上させるように可変である。

40

【0017】

本教示の別の側面は、内部改質固体酸化物型燃料電池を生成する方法に関する。本方法は、固体酸化物型燃料電池のアノードの少なくとも一部の上に支持スラリーを付着させるステップと、支持スラリーを乾燥させて支持膜を形成するステップと、改質触媒を支持膜に関連させるステップとを含み得る。

【0018】

支持スラリーは、溶剤中に分散される支持材料を含み得る。支持材料は、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化ジルコニウム（ジルコニア）、酸化チタン、酸化ランタン（ラン

50

タナ)、酸化ランタンストロンチウム、酸化セリウム(セリア)、酸化モリブデン、酸化亜鉛、および酸化カルシウムチタンから選択される、1つ以上の金属酸化物であり得る。ある実施形態では、支持材料は、酸化カルシウムチタン以外の1つ以上のペロブスカイトを含み得る。種々の実施形態では、支持材料は、1つ以上の分散剤、可塑剤、および結合剤を含むが、それらに限定されない、種々の添加剤を含むことが可能である。支持材料は、水性または有機溶剤、あるいはそれらの混合物中で均質化され得る。いくつかの実施形態では、支持スラリーは、スリップコーティング、浸漬コーティング、またはスピニングによって付着させられ得る。ある実施形態では、固体酸化物型燃料電池は、約800℃乃至約1200℃の温度で焼成され、支持膜を形成し得る。いくつかの実施形態では、上述の方法は、溶剤中に部分酸化改質触媒(例えば、金属触媒の塩)を含む触媒組成を支持膜上に付着するステップと、約800℃乃至約1200℃の温度で固体酸化物型燃料電池を焼成し、支持膜を部分酸化改質触媒に関連させるステップとを含み得る。ある実施形態では、部分酸化改質触媒は、Pt、Ni、W、Ru、Au、Pd、Mo、Cu、Sn、Rh、およびVのうちの少なくとも1つを含み得る。

【0019】

本教示の上述ならびに他の特徴および利点は、以下の図面、説明、および請求項から、より完全に理解されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0020】

後述の図面は、例示目的のみであって、必ずしも、縮尺通りではないことを理解されたい。図面は、本教示の範囲を何ら限定することを意図していない。

【図1】図1は、本教示による、支持スラリーの実施形態の粒径分布を示す。

【図2】図2は、本教示による、ニッケルおよびドーブジルコニアサーメットアノード上にコーティングされる、支持膜の2つの異なる実施形態の走査型電子顕微鏡(SEM)画像を示す。図2aは、ジルコニアおよびアルミナ系支持膜を示す。図2bは、ペロブスカイト系(亜クロム酸ランタンストロンチウム)支持膜を示す。

【図3】図3は、本教示による、固体酸化物型燃料電池のSEM画像である。

【図4】図4は、種々の排ガス種を識別し、約0.56Vの一定負荷、室温乃至約800℃の下、プロパンで動作する参照3層SOFC(すなわち、本教示の触媒層を伴わないもの)によって生成される電力密度を示す。質量分析を使用して、種々の排ガス種の生成を監視した。

【図5】図5は、本教示による、種々の排ガス種を識別し、約0.56Vの一定負荷、室温乃至約800℃の下、プロパンで動作する4層SOFC(例えば、Pd-Pt改質触媒層を有するもの)の実施形態によって生成される電力密度を示す。質量分析を使用して、種々の排ガス種の生成を監視した。

【図6】図6は、本教示による、種々の排ガス種を識別し、約0.56Vの一定負荷、室温乃至約800℃の下、プロパンで動作する4層SOFC(例えば、Pd-Pt-Ru改質触媒層を有するもの)の別の実施形態によって生成される電力密度を示す。質量分析を使用して、種々の排ガス種の生成を監視した。

【図7】図7は、電圧および電力密度の観点から、異なる動作温度(すなわち、それぞれ、700℃、750℃、800℃、および850℃)における、本教示による固体酸化物型燃料電池の実施形態の性能を比較する。

【図8】図8は、種々の排ガス種の分圧と、本教示による、プロパンで動作する4層SOFC(例えば、Pd-Pt改質触媒層を有するもの)の実施形態によって、時間に応じて(経時的に負荷が段階的に増加された)生成される電流および電圧とを示す。質量分析を使用して、種々の排ガス種の生成を監視した。

【図9】図9は、本教示による、燃料流速に応じて、800℃で動作する4層SOFCの実施形態の排ガス組成および装置性能を示す。

【図10】図10は、本教示による、固体酸化物型燃料電池の実施形態の性能と、プロパンでの長期動作後における、改質触媒層を伴わない参照固体酸化物型燃料電池の性能とを

10

20

30

40

50

比較する。

【図 1 1】図 1 1 は、両方ともプロパンでの長期動作後における、本教示の固体酸化物型燃料電池の実施形態と、触媒層を伴わない参照 S O F C とから得られる昇温酸化 (T P O) プロファイルと比較する。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 1 】

本教示は、内部改質燃料電池と、それを作成および動作させる方法とに関する。より具体的には、本教示の燃料電池は、外部改質装置を伴わずに、燃料電池に種々の炭化水素燃料を内部で改質させる一体型改質触媒層を含む。また、触媒層は、コーキングによる不活性化からアノードを保護することが可能である。本教示の範囲は、固体酸化物型燃料電池、固体高分子型燃料電池、リン酸型燃料電池、アルカリ燃料電池、および溶融炭酸塩型燃料電池を含むが、それらに限定されない、異なる種類の燃料電池を包含するが、簡潔にするために、固体酸化物型燃料電池の実施形態のみが以下に詳細に論じられる。

【 0 0 2 2 】

組成が、特定の構成要素を有するか、含むか、または備えるように記載される、あるいはプロセスが、特定のプロセスステップを有するか、含むか、または備えるように記載される説明全体を通して、本教示の組成はまた、列挙される構成要素から本質的に成るか、または構成されるか、本教示のプロセスはまた、列挙される処理ステップから本質的に成るか、または構成されることが想定される。

【 0 0 2 3 】

本願では、要素または構成要素が列挙される要素または構成要素のリスト内に含まれるか、および／またはリストから選択されると記載される場合、要素または構成要素は、列挙される要素または構成要素のうちの任意の 1 つであり得、列挙される要素または構成要素のうちの 2 つ以上から成る群から選択され得ることを理解されたい。さらに、本明細書に記載される組成、装置、または方法の要素および／または特徴は、明示的または暗示的であるかにかかわらず、本教示の精神および範囲から逸脱することなく、種々の方法で組み合わせ可能であることを理解されたい。

【 0 0 2 4 】

用語「include」、「includes」、「including」、「have」、「has」、または「having」の使用は、概して、別段に明示的に記載されない限り、制約がなく、非限定的であると理解されたい。

【 0 0 2 5 】

別段に明示的に記載されない限り、本明細書における単数形の使用は、複数形を含む（逆も然り）。加えて、用語「約」の使用が定量値の前である場合、別段に明示的に記載されない限り、本教示はまた、特定の定量値自体を含む。本明細書に提供される百分率は、別段に明示的に記載されない限り、概して、重量百分率を指す。

【 0 0 2 6 】

ステップの順番またはある作用を行なうための順番は、本教示の方法およびプロセスが動作可能である限り、重要ではないことを理解されたい。さらに、2 つ以上ステップまたは作用は、同時に行なわれてもよい。

【 0 0 2 7 】

本明細書で使用されるように、用語「約」は、公称値からの + / - 1 0 % の変動を指す。

【 0 0 2 8 】

本教示は、内部改質能を有する燃料電池を提供する。本教示の燃料電池は、低起動温度、コーキングに対する耐性、および電力劣化に対する耐性を含むが、それらに限定されない種々の利点および好ましい特性をもたらし得、合わせて、装置性能の改良および使用寿命の延長へとつながり得る。加えて、本明細書に開示される燃料電池は、広範囲の温度および種々の電気負荷で動作可能である。さらに、本教示によって提供される改良点は、最小の追加コストによって、確立された燃料電池加工プロセスに実装可能である。

【0029】

一側面では、本教示は、カソードと、電解質と、アノードと、アノードと接触する触媒層とを含む、固体酸化物型燃料電池に関する。換言すると、触媒層は、固体酸化物型燃料電池の一体部分であって、外部改質触媒または装置の必要性を排除する。いくつかの実施形態では、固体酸化物型燃料電池は、平面燃料電池であり得、アノード、電解質、およびカソードは、リストアップされた順番で直接隣接して、互いの上に形成され得る別個の層である。触媒層は、アノードの露出表面（すなわち、電解質と接触しない表面）に直接隣接し、その上に形成され得る。しかしながら、本教示は、他の幾何学形状（例えば、管状または一体型）の固体酸化物型燃料電池に適用可能であることを理解されたい。

【0030】

触媒層は、概して、支持膜と、支持膜に関連する改質触媒とを含む。種々の実施形態では、改質触媒は、支持膜内に含浸され得る。支持膜の組成および多孔率、ならびに改質触媒の組成は、異なる燃料条件下において、原位置改質の要求を満たすように調整可能である。

【0031】

改質触媒は、Pt、Ni、W、Ru、Au、Pd、Mo、Cu、Sn、Rh、およびV、ならびに燃料改質のために使用可能な当該分野において周知の他の金属触媒から選択される、1つ以上の活性金属を含み得る。いくつかの実施形態では、改質触媒は、部分酸化改質触媒であり得る。ある実施形態では、PdおよびPtは、部分酸化改質触媒として使用可能である。特定の実施形態では、約1:10（例えば、1:9乃至1:11）の重量比であるPdおよびPtは、支持膜内に含浸され、焼成後、触媒層の約5%および固体酸化物型燃料電池の約0.1%までの総金属装填量を達成し得る。いくつかの実施形態では、改質触媒は、蒸気改質触媒を含み得る。ある実施形態では、改質触媒は、部分酸化改質触媒および蒸気改質触媒（例えば、Ruおよび／またはRh）の両方を含み得る。特定の実施形態では、改質触媒は、約0.5:約1.0の重量比であるRuおよびPtを含み得る。改質触媒の触媒性能をさらに改良するために、1つ以上の促進剤を添加可能である。促進剤は、Li、Mg、およびCeであり得るが、それらに限定されない。

【0032】

支持膜は、概して、多孔質であって、高表面積を有する。高い多孔率および表面積は、顕著な抵抗を伴わずに、膜を通して燃料および空気を拡散させ、触媒含浸のための十分な接触可能表面を提供することによって、高触媒性能を保証する。加えて、本教示の支持膜は、典型的には、十分な機械強度および熱膨張特性を有し、内部改質反応の際に経験する温度変化に耐える。

【0033】

いくつかの実施形態では、支持膜は、1つ以上の金属酸化物から調製される多孔質セラミックであり得る。例えば、支持膜は、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化ジルコニウム（ジルコニア）、酸化チタン、酸化ランタン（ランタナ）、酸化ランタンストロンチウム、酸化セリウム（セリア）、酸化モリブデン、酸化亜鉛、および酸化カルシウムチタンから選択される、1つ以上の金属酸化物を含み得る。ある実施形態では、支持膜は、酸化カルシウムチタン以外の1つ以上のペロブスカイトを含み得る。本明細書で使用されるように、「ペロブスカイト」は、一般式 ABO_3 を有し、式中、AおよびBは、異なる大きさの陽イオンである。ペロブスカイトの実施例は、亜クロム酸ランタンストロンチウム、亜クロム酸ランタンカルシウム、およびセリアージルコニア等のそれらの組み合わせを含むが、それらに限定されない。

【0034】

上述の金属酸化物は、機械的支持を提供することが可能である層の形成に加えて、種々の機能を有し得る。例えば、ペロブスカイト、セリア、ジルコニア、および酸化モリブデン等の活性金属酸化物は、改質触媒の触媒性能を促進することが可能である。特に、セリアおよびジルコニア等の金属酸化物は、酸素貯蔵材料として作用可能であって、したがって、部分酸化改質を促進するために特に有益であり得る。また、セリアおよびいくつかの

10

20

30

40

50

他の金属酸化物は、触媒上への炭素付着を低減する補助となり得る。種々の実施形態では、アルミナは、触媒層内に含められ、その化学的不活性によって、支持膜を修飾可能である。支持膜の総重量の約10%乃至約50%の範囲で含められ得るアルミナおよび触媒促進剤に加え、ランタナ等のいくつかの金属酸化物を触媒層内で使用し、支持膜（例えば、アルミナ）内に含められる他の金属酸化物の熱安定性を改良し、支持膜の微細構造および高表面積の保持を助けることが可能である。所望の安定効果を達成するために、そのような金属酸化物安定剤は、支持膜の総重量の約10%乃至約20%の範囲で含めることが可能である。酸化亜鉛等の他の金属酸化物を含め、触媒層の耐硫黄性（および／または、他の不純物に対する耐性）を促進することが可能である。金属酸化物に加えて、支持膜は、1つ以上の分散剤、可塑剤、および結合剤を含むが、それらに限定されない種々の添加剤を含み得る。それらの添加剤の実施例は、支持膜の加工プロセスに関連して後述される。

10

【0035】

支持膜の特定の実施形態は、高触媒性能の促進、および固体酸化物型燃料電池内の他の層の熱膨張特徴の整合等の配慮に基づいて、最適化され得るが、それらに限定されない。いくつかの実施形態では、ジルコニアおよびセリアは、約0.1乃至約0.9の比率、例えば、約0.1乃至約0.5の比率で、アルミナとともに含められ得る。ある実施形態では、支持膜は、重量比約10%のセリアまたはジルコニア、約15%のランタナ、および約70%の高表面積アルミナ（例えば、約120m²乃至約140m²/gの表面積を有するアルミナ）を含み得る。他の実施形態では、支持膜は、主に、サブミクロンサイズのドーブクロム酸ランタンペロブスカイトを含み得る。

20

【0036】

いくつかの実施形態では、アノードの表面は、触媒層によって、少なくとも部分的に被覆され得る。ある実施形態では、アノードの表面は、例えば、燃料が、アノードに接触する前に、触媒層を通過することが必要とされるように、触媒層によって、実質的に被覆され得る。特定の実施形態では、アノード表面のうちの1つの表面積の約80%は、触媒層によって被覆され得る。いくつかの実施形態では、触媒層は、約5μm乃至約50μmの厚さを有し得る。

【0037】

いくつかの実施形態では、本教示は、4層固体酸化物型燃料電池に内部改質能を提供する。4層固体酸化物型燃料電池は、アノード支持体、電解質層、およびカソード層に加えて、アノード支持体と接触する多孔質部分酸化改質触媒層を含み得る。触媒層は、1つ以上の部分酸化改質触媒によって含浸される多孔質触媒支持膜を含み得る。多孔質触媒支持膜は、1つ以上の金属酸化物から成り得る。いくつかの実施形態では、触媒層は、酸素の存在下（すなわち、部分酸化改質によって）、プロパンを改質するように適合可能である。ある実施形態では、触媒層は、水の不在下において（すなわち、いかなる水性ガスシフト反応も存在しない）、動作する場合であっても、アノード支持体上への炭素付着を最小にするようにさらに適合可能である。いくつかの実施形態では、アノード支持体は、イットリア安定化ジルコニア（YSZ）との多孔質ニッケルサーメットを含み得る一方、触媒層は、ジルコニア、セリア、およびアルミナを含む支持膜内に含浸される、白金およびパラジウム触媒を含み得る。

30

40

【0038】

本教示の別の側面は、内部改質固体酸化物型燃料電池の加工に関する。より具体的には、本教示による加工手順は、サーメットアノード（例えば、ドーブジルコニアとの多孔質ニッケルサーメットから成るアノード）と、ペロブスカイト系カソード（例えば、マンガン酸ランタンストロンチウムおよびドーブジルコニアの混合物から成るカソード）と、セラミックまたはサーメット電解質（例えば、ドーブジルコニアから成る電解質層）とを有する、3層固体酸化物型燃料電池を含むが、それに限定されない、現在利用可能な固体酸化物型燃料電池に適用可能である。特に、本教示による触媒層は、製造プロセスの最終ステップとして、アノード上に加工され得るため、本教示は、大幅な追加コストを被ることなく、確立された燃料電池加工プロセスに容易に統合可能である。

50

【0039】

本明細書に開示される触媒層は、種々のコーティング技術および触媒含浸方法を使用して、アノード上に形成することが可能である。より具体的には、触媒層の支持膜は、最初に、溶剤中に支持材料を含む支持スラリーを調製し、次いで、固体酸化物型燃料電池のアノードの表面の少なくとも一部の上に支持スラリーを付着させ、支持膜を形成することによって加工され得る。使用される支持材料の種類は、概して、支持膜の組成に関連して、上述の種々の配慮に基づき得る。例えば、支持スラリーは、上述の種々の金属酸化物（ペロブスカイトを含む）のうちの1つ以上を含み得る。典型的には、1つ以上の金属酸化物は、粉末形態で提供され、水および／または1つ以上の有機溶剤中に分散される。いくつかの実施形態では、金属酸化物粉末（例えば、ジルコニアまたはセリア粉末およびアルミナ粉末の混合物）は、有機溶剤（例えば、エタノール）中に分散剤とともに分散され、実質的に均質な触媒支持懸濁液を形成し得る。この分散段階の際に、金属酸化物粉末および分散剤は、数時間、例えば、約8時間乃至16時間の間、粉碎され得る。次いで、結合剤、可塑剤、および／または乾燥プロセス制御剤等の種々の化学物質を含む添加剤が、懸濁液中に添加され、安定した支持スラリーを形成し得る。その後、この支持スラリーは、約8時間乃至16時間の間、均質化プロセス（例えば、粉碎）に曝され得る。得られた均質化支持スラリーは、2ヶ月以上の間、安定可能である。

10

【0040】

支持スラリーは、その組成が、粒径分布および粘性の観点から最適化され、亀裂のない多孔質支持膜を提供するように調製され得る。最適化は、使用される支持材料の種類および量（すなわち、固体装填量の百分率）、溶剤選択、使用される添加剤の種類および量、ならびに分散および均質化プロセスが実行される速度および時間長を変更することによって、部分的に達成可能である。いくつかの実施形態では、支持スラリーの総固体装填量（すなわち、溶剤中の金属酸化物の量）は、約10%乃至約50%の範囲であり得る。例えば、支持スラリーの総固体装填量は、約20%乃至約25%の範囲であり得る。正確な固体装填量の百分率は、膜スラリーの所望の粘性および支持膜の所望の厚さに基づいて、最適化することが可能である。

20

【0041】

本明細書で使用されるように、用語「溶剤」は、支持材料の粒子を分散させるための好適な媒体を提供し、乾燥プロセスに大幅に干渉しない、1つ以上の液体（それらの組み合わせを含む）を指す。溶剤の特性は、支持スラリーの粘性および支持膜の得られた安定性、乾燥プロセスの時間および温度、最終生成物の微細構造に影響を及ぼす等、いくつかの点において、支持膜加工プロセスに影響し得る。

30

【0042】

故に、溶剤選択は、粘性、乾燥速度、環境への懸念、安全性、および経済性を含むが、それらに限定されない、様々な考慮間の均衡の結果となり得る。好適な溶剤の実施例は、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、2-ブタノール、2-ブタノン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、二塩化エチレン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘブタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等、ならびにそれらの組み合わせを含むが、それらに限定されない。

40

50

【0043】

上述のように、支持スラリーは、分散剤、可塑剤、および結合剤等のいくつかの添加剤を含み、例えば、均質で、分散が良好な、安定コーティング組成を調製可能である。分散剤は、粉碎プロセスにおいて、大きな凝集体を小粒子に破壊する補助をするために使用される。可塑剤および結合剤は、ある程度の柔軟性を伴う強固な支持膜の加工を促進する助けをする。本教示による使用のために好適な分散剤、可塑剤、および結合剤は、当該分野において周知のように、天然、合成、半合成系であり得る。分散剤、可塑剤、および結合剤の実施例は、DOLAPIX（登録商標）PC33（ポリアクリル酸アンモニウム、Zschimmer & Schwartz, Lahnstein Germany）、Solsperse（登録商標）27000（ β -ナフトールエトキシレート、Nov

10

eon Inc.、Cleveland OH）、ドデシル硫酸ナトリウム（SDS）、Triton X-100、Triton X-114、Tergital（登録商標）NP-7（ノニルフェノールエトキシレート、Dow Chemical, Midland MI）、CHAPS、NP-40、Tween 20、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、フタル酸ジブチル、およびポリビニルブチラールを含むが、それらに限定されない。膜スラリー内に添加される分散剤、可塑剤、および／または結合剤の量は、それぞれ、膜スラリー約0.3重量%乃至約0.6重量%の範囲であり得る。

【0044】

支持スラリーは、固体酸化物型燃料電池のアノードに塗布され、実質的に均一なコーティングを達成可能である。スピンコーティング、浸漬コーティング、およびスリップコーティングを含むが、それらに限定されない種々のコーティング技術を使用可能である。各個々のコーティングの厚さは、主に、支持スラリーの固体装填量および粘性に依存し得るが、支持膜の厚さは、コーティング速度を変更し、ならびにアノード表面を複数回コーティングすることによって、増加可能である。上述のように、支持膜は、約5 μm 乃至約50 μm 、例えば、約10 μm 乃至約30 μm の典型的な厚さを有し得る。

20

【0045】

コーティングステップ後、支持スラリーによってコーティングされる固体酸化物型燃料電池は、約3時間乃至約5時間の間、室温で空気乾燥させられ、次いで、炉内において、高温で燃焼（焼成）させられ、所望の支持膜の微細構造を得ることが可能である。支持膜の微細構造は、支持材料の組成および粒子径、ならびに使用される添加剤の種類および量に依存するが、焼成温度もまた、重要な役割を担い得る。例えば、焼成温度は、約800 $^{\circ}\text{C}$ 乃至約1200 $^{\circ}\text{C}$ の内に制御され、最適多孔率と、また、十分な機械強度を伴う支持膜を提供し得る。焼成温度の最適化は、特定の支持膜の焼結能および化学特性を配慮すべきである。例えば、アルミナおよびセリアまたはジルコニアを含有する支持膜の場合、焼成温度は、約950 $^{\circ}\text{C}$ 乃至約1050 $^{\circ}\text{C}$ であり得る。

30

【0046】

所望の微細構造が得られた後、1つ以上の改質触媒が、支持膜上または内に含浸され得る。例えば、上述の活性金属（例えば、Pt、Ni、W、Ru、Au、Pd、Mo、Cu、Sn、Rh、およびV）のうちの1つ以上が、可溶性塩（例えば、硝酸塩または塩化物として）の形態で提供され、水またはエタノール等の溶剤中に溶解され得る。含浸溶液中の活性金属の量は、約0.1%乃至約10%の範囲内で変更可能である。例えば、PtおよびPd触媒が、プロパンの部分酸化改質のために使用される場合、エタノールまたは水中約0.05乃至約0.5の比率を伴うPdおよびPt塩の混合物が使用され得る。いくつかの実施形態では、金属触媒は、支持膜上または内に含浸され、焼成後、支持膜の約5%（固体酸化物型燃料電池の約0.1%）までの総金属装填量を達成可能である。蒸気改質触媒を添加するために、Ru等の1つ以上の蒸気改質触媒が、1つ以上の部分酸化触媒を含有する含浸溶液中に添加され、あるいは触媒支持体上または内に別個に含浸され得る。例えば、RuおよびPtは両方とも、例えば、約0.5乃至約1.0の範囲におけるRu:Pt比率で、支持膜内に含浸され得る。また、Li、Mg、Ce等の促進剤の可溶性塩を添加し、改質触媒の触媒性能を改良可能である。触媒装填量は、固体酸化物型燃料電

40

50

池の全体重量の約 0.1 % のみであるため、触媒膜の追加コストは、総電池加工コストのうちのごくわずかを占める傾向にある。3 層固体酸化物型燃料電池内に本教示の改良点を実装する追加コスト（すなわち、触媒層によって被る追加コスト）は、約 10 セント/W であると推定される。

【0047】

改質触媒が支持膜上または内に含浸された後、燃料電池を乾燥させ、その後、高温で焼結し、1 つ以上の触媒塩を分解させ、活性金属酸化物触媒を形成することが可能である。焼成温度は、通常、約 600 °C 乃至約 1000 °C の範囲内に制御され、所望の粒子径および熱安定性を達成する。Pd および Pt が改質触媒として使用される実施形態では、焼成温度は、約 800 °C 乃至約 900 °C であり得る。改質触媒によって装填される固体酸化物型燃料電池は、使用前に、約 600 °C 乃至約 800 °C で、水素中で還元され得る。

10

【0048】

本教示による内部改質固体酸化物型燃料電池は、概して、以下のように動作する。燃料および空気の混合物は、固体酸化物型燃料電池のアノードに導入される（すなわち、触媒層を介して）。燃料/空気混合物の組成は、部分酸化改質のための最適酸素/炭素比を提供するように制御可能である。例えば、プロパンの部分酸化改質の場合、酸素/炭素比は、約 0.5 乃至約 0.65 の範囲に維持され得る。ある実施形態では、酸素/炭素比は、約 0.58 に維持され得る。一方、空気は、カソードに導入され、固体酸化物型燃料電池は、約 700 °C 乃至約 850 °C（例えば、約 800 °C の動作温度）の範囲の動作温度に加熱され得る。燃料/空気混合物が触媒層を通して分散すると、水素が、原位置で生成され、アノード表面上で酸化して、電子を放出し、外部負荷へと伝導させる。

20

【0049】

いくつかの実施形態では、内部改質本教示の固体酸化物型燃料電池は、約 200 °C で、空気および炭化水素燃料（例えば、プロパン）の消費を開始し、約 250 °C で、炭化水素燃料の内部改質を開始し得る。本教示の触媒層を伴わない固体酸化物型燃料電池と比較して、約 200 °C 程度の起動温度降下が実現され得る。種々の実施形態では、本教示の固体酸化物型燃料電池は、約 400 °C の動作温度で、電力の生成を開始し得る。1 つ以上の蒸気改質触媒を含む実施形態の場合、蒸気改質は、部分酸化が開始し、それによって発生した水が利用可能になった後に、約 650 °C で生じ得る。本固体酸化物型燃料電池は、高電力密度を伴う広範囲の温度において、プロパンで直接動作可能である。例えば、本教示の固体酸化物型燃料電池は、約 800 °C の動作温度で、約 1.0 W/cm² の電力密度を発生し得る。ある実施形態では、本教示の固体酸化物型燃料電池は、約 700 °C、約 750 °C、および約 850 °C で動作し、それぞれ、約 0.5 W/cm²、約 0.8 W/cm²、または約 1.1 W/cm² の電力密度を発生し得る。本教示の固体酸化物型燃料電池の種々の実施形態は、広範囲の電気負荷内で動作可能であるが、燃料の利用は、負荷が高いほど効率的であり得る。また、本教示の固体酸化物型燃料電池は、ごくわずかな炭素付着および/または少量の電力劣化（例えば、約 5 % 未満の電力損失）を伴って、長時間、例えば、1000 時間にわたって、炭化水素燃料のみで動作可能である。

30

【0050】

本固体酸化物型燃料電池の内部改質触媒層は、例えば、標準的スラリーコーティングおよび触媒含浸方法を使用することによって、容易に加工可能である。上述のように、触媒層は、触媒および支持膜の幅広い選択肢から生成可能であって、種々の炭化水素燃料を改質するための最適化を可能にする。種々の実施形態では、本教示の固体酸化物型燃料電池は、水または蒸気の不在下で動作可能である。

40

【0051】

本教示の側面は、以下の実施例に照らして、さらに理解され得るが、本教示の範囲を何ら制限するものとして解釈されるべきではない。

【実施例】

【0052】

異なる動作条件、本教示の内部改質固体酸化物型燃料電池（SOFC）のある実施形態

50

の性能を研究した。また、ある材料および加工パラメータを変更し、装置性能に及ぼすその影響を調査した。

【0053】

別段に記載がない限り、試験されたSOFCの実施形態は、多孔質マンガン酸ランタンストロンチウムおよびドーブジルコニアの混合物から成るカソードと、ドーブジルコニアの薄密層から成る電解質と、多孔質ニッケルおよびドーブジルコニアサーメットから成るアノードと、主に、アルミナ、セリア、およびジルコニアを備える支持膜内に含浸される、PdおよびPt触媒を伴う触媒層とを含んだ。

【0054】

(A. 支持スラリーの組成)

10

図1は、本教示による、支持スラリーの実施形態の粒径分布を示す。示される特定の実施形態は、約20-25%の固体装填量を有し、エタノール中に分散される微粒子アルミナ、セリア、およびジルコニアを含んだ。粒径分布は、Microtrac Particle Size Analyzerによって分析した。

【0055】

図1に示されるように、支持スラリーは、約0.26 μm の d_{50} を有していた。したがって、支持スラリー中の支持材料の粒子は、主に、サブミクロン範囲であることが示され(スラリー組成のわずかな割合、すなわち、約10%が、おそらくは比較的大きい粒子の凝集体であろうが、約1 μm を超える直径を有することが認められたが)、支持膜に高表面積特性を提供することが予測され得た。

20

【0056】

図2は、焼成後、ニッケルドーブジルコニアサーメットから成る多孔質アノード上に加工される、本教示の支持膜の2つの実施形態の走査型電子顕微鏡(SEM)画像を示す(倍率:3000X)。図2aに示される支持膜は、アルミナおよびジルコニアの混合物である。図2bは、ペロブスカイト系(亜クロム酸ランタンストロンチウム)支持膜を示す。それぞれの例における支持膜の厚さは、約10-15 μm である。これらの画像から分かるように、支持膜は、サブミクロン孔を伴う多孔質微細構造を有していた。また、支持膜は、焼成後、アノードに良好に結合していることが分かる。

【0057】

図3は、本教示による、4層内部改質SOFCの実施形態のSEM画像である(倍率:100X)。層は、下から上に、カソード、電解質、アノード、および触媒層である。カソードは、多孔質マンガン酸ランタンストロンチウムおよびドーブジルコニア混合物である。電解質は、ドーブジルコニアの密層である。アノードは、多孔質ニッケルおよびドーブジルコニアサーメットである。再び、触媒層は、焼成後、アノードに良好に結合していることが分かる。

30

【0058】

(B. 改質触媒の組成)

本教示のSOFCの性能、具体的には、直接プロパン改質能を、参照SOFCとして典型的な3層SOFCと比較した。組成の観点から、3層/参照SOFCと本教示のSOFCとの間の唯一の差異は、触媒層の存在であった。それぞれの例において、一定の燃料流速で、プロパンおよび空気の混合物をSOFCのアノード側に供給した。ガス供給の化学組成は、プロパンの部分酸化に対して最適化された酸素/炭素比によって制御した。具体的には、酸素/炭素比は、約0.58の典型的な比率を伴って、0.5乃至0.85の範囲に維持した。空気をSOFCのカソード側に供給し、十分な酸素を提供した。SOFCは、約10 $^{\circ}\text{C}$ /分の速さで、室温から約800 $^{\circ}\text{C}$ の動作温度に昇温させた。DC電子負荷装置によって、試験されるSOFCのそれぞれに0.56Vの一定負荷を適用した。質量分析によって、排ガスの組成を監視し、試験されるSOFCのそれぞれの電力密度を測定した。

40

【0059】

図4は、種々の排ガス種の発生および参照SOFC(すなわち、触媒層を伴わない3層

50

S O F C) の内部温度に対して生成される電力密度を示す。図 4 では、質量 29 (プロパン) の分圧の激減によって表されるように、プロパン改質の大部分が、ほぼ 450℃で生じていることが認められる。質量 2 (水素) の分圧は、同一温度で顕著に増加しており、アノードのニッケル金属表面上のプロパン改質を通して、原位置で水素が生成されたことを示唆する。質量 18 (水) の場合、その分圧は、300℃を超えて劇的に増加し、800℃まで増加し続けた。電力は、約 450℃で生成され、動作温度が 800℃まで上昇すると、約 1.1 W/cm^2 に到達した。

【0060】

図 5 は、本教示の内部改質 S O F C (具体的には、主に、アルミナ、セリア、およびルコニアを備える支持膜内に含浸される、Pd および Pt 触媒を有するもの) の例示的实施形態によって得られた試験結果の比較を示す。図 5 に示されるように、ほぼ 250℃で、質量 29 (プロパン) および質量 32 (酸素) の分圧は減少し、質量 2 (水素) は劇的に発生しており、プロパンの部分酸化改質が約 250℃で開始されたことを示唆し、触媒層 (図 4 参照) を伴わない燃料電池に必要なものよりも約 200℃低いことが分かる。質量 18 (水) の分圧は、プロパンの酸化の結果、250℃で急激に発生し、800℃までの温度上昇に伴って、次第に増加した。触媒層の含有によって、より低い温度で燃料改質を生じさせることが可能となり、部分酸化改質 (発熱性反応) によって、原位置で熱を発生させたため、固体酸化物型燃料電池の起動が加速され、電力がより短時間で生成され得た。図 5 を再び参照すると、電力は、ほぼ 400℃で生成され、参照 3 層 S O F C (図 4 参照) よりも約 50℃低いことが分かる。任意の特定の理論に拘束されるわけではないが、電解質材料を最適化することによって、起動温度はさらに低下させることがあり得ると考えられる。温度が約 800℃に到達した際、電池の電力密度は、約 1.1 W/cm^2 であった。

【0061】

部分酸化および蒸気改質の両方の機能を有する触媒が、触媒支持膜上に含浸されると、プロパンの部分酸化生成物は、さらに蒸気改質を受けて、水素を発生させ得る。

【0062】

上述の同一基本 3 層固体酸化物型燃料電池を使用して、上述と等しい条件下において、本教示の 4 層固体酸化物型燃料電池の異なる実施形態を試験した。より具体的には、本実施形態における触媒層は、Pt および Pd に加えて、Ru を含み、蒸気改質および部分酸化改質の両方を可能にする。試験結果は、図 6 に示される。

【0063】

図 6 に見られるように、再び、プロパンの部分酸化は、ほぼ 250℃で生じており、質量 29 (プロパン) および質量 32 (酸素) の両方の分圧の大幅な減少によって示される。質量 18 (水) の分圧は、250℃で激増し、質量 18 の分圧点が激減するほぼ 650℃まで増加し続けており、水が消費されたことを示唆する。同時に、質量 28 (一酸化炭素、図示せず) の分圧が激増しており、大量の一酸化炭素がこの温度で生成されたことを含意する。総合して、水の分圧の激減および一酸化炭素の分圧の激増は、触媒層内の Ru の添加によって、蒸気改質が約 650℃で生じたことを証明した。電力密度は、約 800℃で 1 W/cm^2 を上回ることが認められた。

【0064】

電力密度の増加 (プロパン改質の場合、800℃で 1 mg/W) を触媒層の触媒装填量のコストに関連させると、平均的材料のコスト増加は、10 セント/W 未満に換算され、本教示の S O F C が大量生産に好適であり得ることを示唆する。

【0065】

(C. 装置性能に及ぼす動作温度の影響)

プロパンの部分酸化が、本教示の内部改質 S O F C 上において、約 250℃程度で開始し得るという観察は、これらの S O F C が、幅広い温度で燃料改質を行なうことが可能であることを示唆する。プロパンで直接動作する本教示の S O F C の実施形態の性能を、0 乃至約 1 V の負荷によって、約 700℃乃至約 850℃の種々の温度で調査した。

【0066】

図7は、0.56Vの電気負荷（DC電子負荷装置によって印加される）にわたる、700℃、750℃、800℃、および850℃の動作温度での4層内部改質SOFCの電流－電圧（I－V）曲線を示す。試験されるSOFCは、上述の既定組成を有していた。図7に見られるように、動作温度が約700℃の時、燃料電池の電力密度は、約0.5W/cm²であった。電池電力密度は、動作温度が約750℃に上昇すると、約0.8W/cm²まで著しく増加した。約800℃乃至約850℃で動作時、電池電力密度は、それぞれ、約1.0W/cm²および約1.1W/cm²に到達した。中または高温で動作時、0.5W/cm²未満の電力密度を有する最も市販されている固体酸化物型燃料電池と比較して、これらのデータは、本教示のSOFCが、より高い電力密度を伴って、700℃を超える温度で動作可能であることを示す。

10

【0067】

（D. 装置性能に及ぼす負荷条件の影響）

また、本教示の内部改質SOFCは、種々の負荷条件、例えば、ゼロ負荷乃至全負荷の下で動作可能である。既定組成を有する実施形態を使用して、異なる負荷条件の下で、本教示のSOFCの動作を調査した。

【0068】

図8は、異なる電気負荷に対する排ガス流の組成を示す。図8に示されるように、質量44（二酸化炭素）の分圧は、燃料電池電流の増加に伴って増加する一方、質量28（一酸化炭素、図示せず）の分圧は、減少した。したがって、低電圧および高電流は、一酸化炭素の酸化を促進し、二酸化炭素を形成し、より電力を生成する助けとなる可能性がある」と結論付けられ得る。加えて、質量29（プロパン）および質量2（水素）の分圧は、燃料電池電流の増加に伴って減少したことが認められており、低電圧が印加されると、よりプロパンおよび水素が利用されることを示唆する。これらの結果から、試験された実施形態に対する最適な動作電圧は、約0.5V乃至約0.7Vの範囲であると判断された。

20

【0069】

（E. 装置性能に及ぼす燃料の種類の影響）

さらなる研究では、本教示のSOFCの性能を、純粋な水素の使用とプロパンの内部的改質との間で比較した。本教示のSOFCが水素または同等量のプロパンで直接動作するか否かにかかわらず類似する電力が発生しており、本教示の内部改質SOFCが、顕著な電力損失を伴わずに、水素またはプロパンで動作可能であることを示唆する。

30

【0070】

（F. 装置性能に及ぼす燃料流速の影響）

燃料流速が、本教示の内部改質SOFCの性能にどのように影響し得るかを調査するために、SOFC内に供給されるプロパン／空気混合物の流速を、酸素／炭素の固定した比を維持しながら、徐々に変化させた。これらの研究では、酸素／炭素比は、0.58に一定に維持する一方、プロパンの流速を、1mL／分の間隔で、約9mL／分乃至約4mL／分に変動させた。試験されるSOFCの実施形態（それぞれ、上述の既定組成を有する）は、800℃で動作し、ガスクロマトグラフィを使用して排ガスの組成を監視した。

【0071】

40

図9は、排ガス組成（ガスクロマトグラフィによって測定された）およびこれらのSOFCの装置性能（電力密度の観点から）を示す。図9に見られるように、9mL／分の流速で、排ガスは、約21%のH₂、約12%のCO、および約11%のCO₂を含有していた。顕著な量のプロパンまたは他の炭化水素は、排気流中において検出されておらず、プロパンは、本教示のSOFC中で100%近く改質されたことを示唆する。燃料流速が徐々に低下すると、H₂およびCOの組成が減少する一方、CO₂の組成が徐々に増加することが認められた。例えば、4mL／分の燃料流速では、内部改質後、排ガス中に約16%のH₂、約5%のCO、および約16%のCO₂が存在した。加えて、燃料流速が約9mL／分から約4mL／分に低下すると、電力密度がわずかに約11%だけ減少したことが認められており、燃料流速の減少が、燃料利用における改良につながり得ることを示唆

50

する。これらのデータは、その装置性能に大幅な影響を及ぼすことなく、本教示の S O F C が幅広い燃料流速にわたって動作可能であることを示す。換言すると、本教示の S O F C に基づく電力システムは、燃料供給において、何らかの変動が伴う場合でも、比較的一定の電力を発生させることが可能である。

【0072】

(G. 長期内部改質操作後の装置性能)

本教示の S O F C のある実施形態を、その性能を調査するために、プロパンでの長期試験に曝した。触媒層を伴わない参照 S O F C との比較結果を得た。試験される S O F C の組成は、上述の既定 S O F C および参照 S O F C と同一である。既定動作条件 (0.56 V の負荷および 800 °C の動作温度) を使用した。結果は、図 10 に提示される。

10

【0073】

図 10 に示されるように、参照 S O F C (すなわち、改質触媒層を伴わない) の電力は、約 50 時間以内にほぼ 0 まで激減した。比較において、本教示の内部改質 S O F C は、1000 時間の直接プロパン動作後、約 5 % の電力損失のみ示した。これらの結果は、本教示の一体型改質触媒層の含有が、プロパン等の炭化水素燃料で動作する際、典型的な S O F C の性能を大幅に増加させることが可能であることを示す。

【0074】

(H. 長期内部改質操作後の組成変化)

上記の試験される内部改質 S O F C および参照 S O F C は、その後、昇温酸化 (T P O) を使用して、炭素付着のための分析を行なった。電池片を石英管内に配置し、900 °C まで加熱した。酸化研究では、酸素ガスを使用し、ヘリウムを搬送ガスとして使用した。結果は、図 11 に示される。

20

【0075】

図 11 に見られるように、内部改質 S O F C の電池片から得られた T P O プロファイルは、基本的には、質量 44 (二酸化炭素) の分圧の変化を示さず、プロパン改質の際、内部改質 S O F C のアノード上に炭素が付着させられなかったことを示唆する。上述の試験される参照 S O F C の場合、その T P O プロファイルは、約 650 °C で存在する著しい炭素ピークを示し、炭素質物質が電池上に形成されたことを示唆する。また、電池上への炭素付着物は、肉眼で可視であった。

【0076】

S E M 画像を取得し、触媒層の微細構造および S O F C 自体に及ぼす長期内部改質の影響を調査した。これらの画像から、触媒層の形態は、プロパンでの 1000 時間の内部改質後も保持されていたことが認められた。加えて、S E M を使用する後方散乱分析では、明らかな炭素は顕示されなかった。また、アノードの微細構造は、1000 時間の内部改質後も、類似多孔率および粒子径を示しており、覆っている改質触媒層が、局所過熱および炭素付着の両方に対して、アノードに優れた保護を提供したことを示唆する。さらに、電解質が、いかなる顕著な構造変化も伴わずに、緻密性を保持していたことが認められた。また、カソードは、そのオリジナル微細構造を保持し、明らかな粒子径の増大を呈さなかった。要約すれば、本教示の内部改質 S O F C は、全 4 つの電池層に対して、そのオリジナル微細構造を保存するとともに、1000 時間のプロパン改質後でさえ、その完全機能を保持可能であると考えられる。

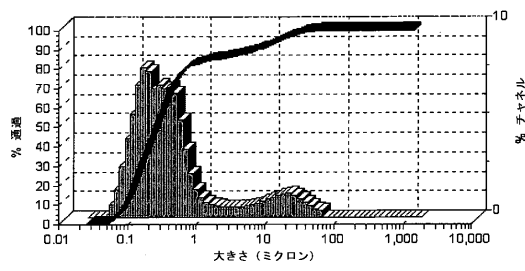
30

40

【0077】

本教示は、その精神および本質的特徴から逸脱することなく、他の特定の形態における実施形態をも包含する。したがって、上述の実施形態は、本明細書に記載される本教示を限定するのではなく、例示という観点から検討されたい。故に、本発明の範囲は、上述の説明によってではなく、添付の請求項によって示され、請求項の同等物の意味および範囲内で生じるあらゆる変更は、本願に含有されることが意図される。

【図 1】



d_{10}	d_{50}	d_{95}
0.1 μm	0.26 μm	16.82 μm

Figure 1

【図 2 a】

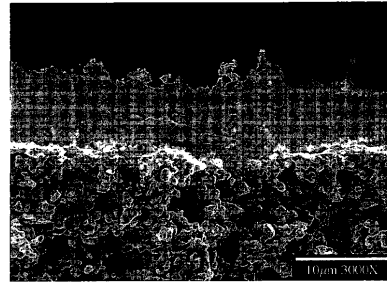


Figure 2a

【図 2 b】

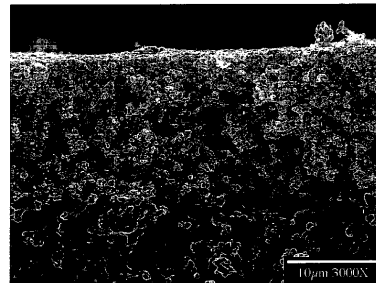


Figure 2b

【図 3】

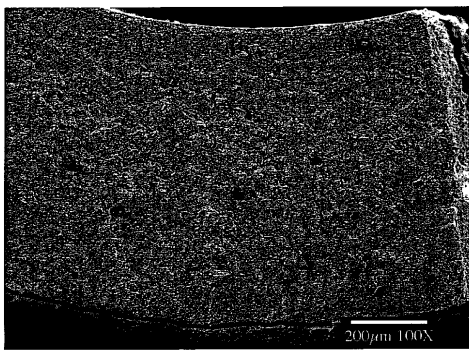


Figure 3

【図 4】

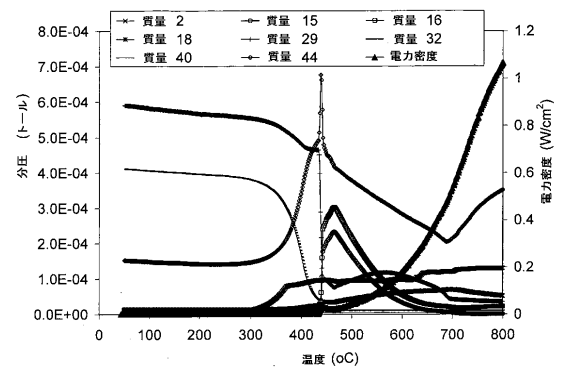


Figure 4

【図 5】

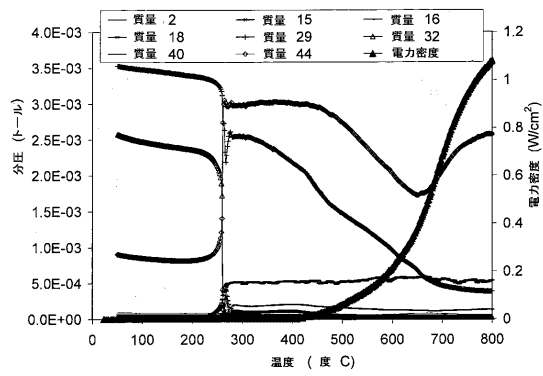


Figure 5

【図 6】

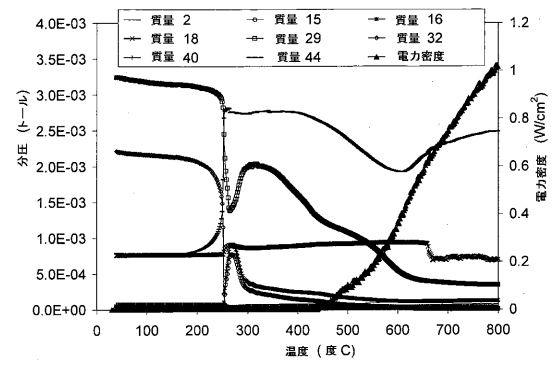


Figure 6

【図 7】

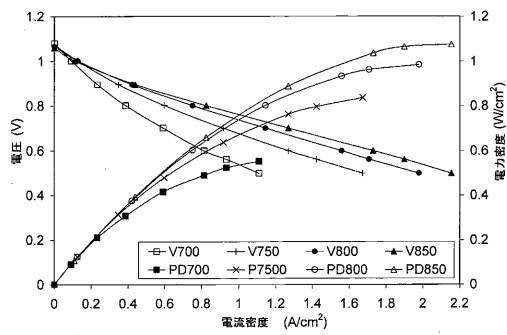


Figure 7

【図 8】

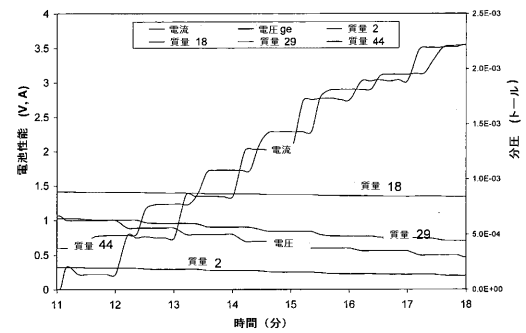


Figure 8

【図 9】

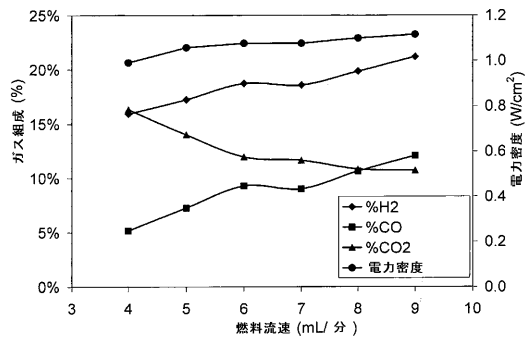


Figure 9

【図 10】

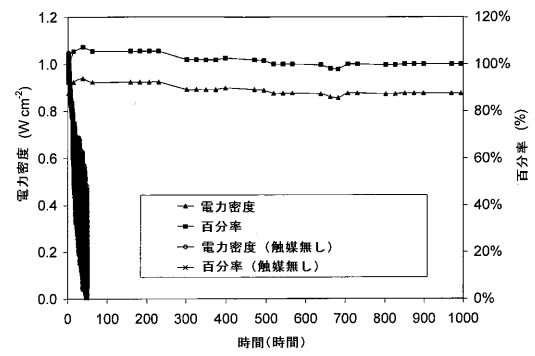


Figure 10

【図 11】

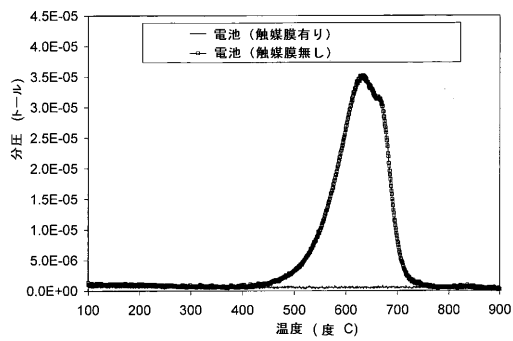


Figure 11

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2008/008776
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 8/04(2006.01)i, H01M 8/10(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 8: H01M 8/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility Models and Applications for Utility Models since 1975 Japanese Utility Models and Applications for Utility Models since 1975		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKIPASS(KIPO), DELPHION("fuel", "cell", "reform", "anode", "catalyst")		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005/0153178 A1 (Khaliq Ahmed & Dean Andrew Goble) 14 June 2005	1-2,11-20
Y	See claims	3-10
Y	US 2006/0246337 A1 (Partho Sarkar et al.) 02 November 2006	3-10
	See claims	
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 DECEMBER 2008 (12.12.2008)		Date of mailing of the international search report 12 DECEMBER 2008 (12.12.2008)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer KIM Young Min Telephone No. 82-42-481-5575 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2008/008776

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☒ Claims Nos.: 4-10, 14, 18-20
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2008/008776

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005/0153178 A1	14-06-2005	EP 1488472 A1	22-12-2004
US 2006/0246337 A1	02-11-2006	None	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 フィナティー, ケイン
アメリカ合衆国 ニューヨーク 1 4 2 0 4, バッファロー, エルク ターミナル 2 1 エー

(72)発明者 カイ, チュン
アメリカ合衆国 ミシガン 4 8 6 4 2, ミッドランド, アボット ロード 2 5 2 0, ナンバー 5

Fターム(参考) 5H026 AA06 BB00 BB01 BB03 BB04 CV10 CX07 EE02 EE12 HH03
HH08