

(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2004-335162

(P2004-335162A)

(43) 公開日 平成16年11月25日(2004.11.25)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 8/04	HO 1 M 8/04	5HO26
HO 1 M 8/12	HO 1 M 8/12	5HO27

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2003-126203 (P2003-126203)	(71) 出願人	000006264 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
(22) 出願日	平成15年5月1日(2003.5.1)	(71) 出願人	000156938 関西電力株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号
		(74) 代理人	100096862 弁理士 清水 千春
		(72) 発明者	宮澤 隆 茨城県那珂郡那珂町向山1002-14 三菱マテリアル株式会社総合研究所那珂研究センター内
		Fターム(参考)	5H026 AA06 CC03 CC08 CV01 5H027 AA06 MM09

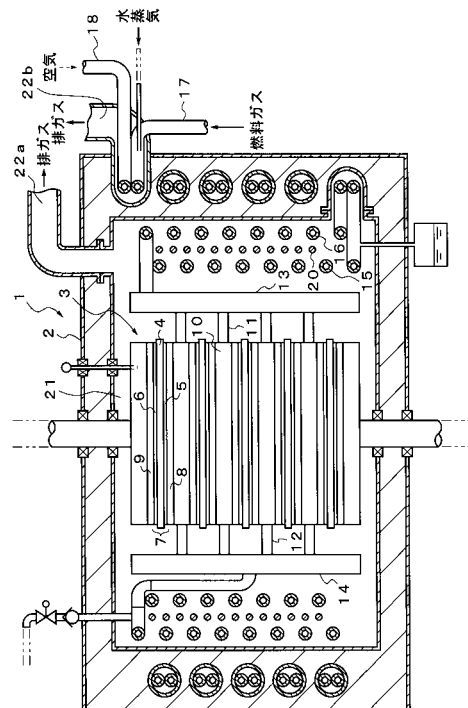
(54) 【発明の名称】 固体酸化物形燃料電池の運転方法

(57) 【要約】

【課題】 発電セルの破損や燃料極の酸化を防止しつつ、短時間で予熱を行うことができる好適な固体酸化物形燃料電池の運転方法を提供する。

【解決手段】 発電セル7とセパレータ10を交互に積層して燃料電池スタック3を構成し、運転時に当該燃料電池スタック3の内部に燃料ガスと酸化剤ガスを供給して発電反応を生じさせる固体酸化物形燃料電池1の運転方法であって、運転開始時の予熱の際に、加熱手段20により発電セル7を外部から加熱すると共に、昇温用ガス発生手段により、水蒸気と少量の炭化水素ガスから得た爆発限界未満の水素を前記セパレータ10を介して前記発電セル7の燃料極5に供給することにより、当該発電セル7を内部からも加熱する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

発電セルとセパレータを交互に積層して燃料電池スタックを構成し、運転時に当該燃料電池スタックの内部に燃料ガスと酸化剤ガスを供給して発電反応を生じさせる固体酸化物形燃料電池の運転方法であって、

運転開始時の予熱の際に、加熱手段により発電セルを加熱すると共に、昇温用ガス発生手段により水蒸気と炭化水素ガスから発生させた爆発限界未満の水素を含むガスを前記セパレータの内部を通して前記発電セルの燃料極に供給することにより、当該発電セルを内部より加熱することを特徴とする固体酸化物形燃料電池の運転方法。

【請求項 2】

前記昇温用ガス発生手段は、炭化水素ガスを燃焼するバーナと、当該バーナの燃焼熱および/または燃焼反応を利用して水蒸気を得る水蒸気発生手段と、改質触媒を有し、炭化水素ガスと前記水蒸気発生手段からの水蒸気より水素を得る改質器とで構成されることを特徴とする請求項 1 に記載の固体酸化物形燃料電池の運転方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体酸化物形燃料電池の運転方法であって、特に、運転開始時や運転停止時の予熱方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

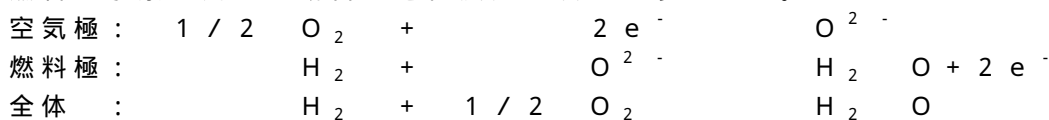
酸化物イオン伝導体からなる固体電解質層を空気極層と燃料極層との間に挟んだ積層構造の発電セルを持つ固体電解質型燃料電池は、第三世代の発電用燃料電池として開発が進んでいる。発電セルでは、空気極側に酸化剤ガスとしての酸素（空気）が、燃料極側には燃料ガス（ H_2 、 CO 等）が供給される。空気極と燃料極は、ガスが固体電解質との界面に到達することができるように、いずれも多孔質とされている。

【0003】

空気極側に供給された酸素は、空気極層内の気孔を通過して固体電解質層との界面近傍に到達し、この部分で、空気極から電子を受け取って酸化物イオン（ O^{2-} ）にイオン化される。この酸化物イオンは、燃料極の方向に向かって固体電解質層内を拡散移動する。燃料極との界面近傍に到達した酸化物イオンは、この部分で、燃料ガスと反応して反応生成物（ H_2O 、 CO_2 等）を生じ、燃料極に電子を放出する。

【0004】

燃料に水素を用いた場合の電極反応は次のようになる。



【0005】

固体電解質層は、酸化物イオンの移動媒体であると同時に、燃料ガスと空気を直接接触させないための隔壁としても機能するので、ガス不透過性の緻密な構造となっている。この固体電解質層は、酸化物イオン伝導性が高く、空気極側の酸化性雰囲気から燃料極側の還元性雰囲気までの条件下で化学的に安定で、熱衝撃に強い材料から構成する必要があり、かかる要件を満たす材料として、イットリアを添加した安定化ジルコニア（YSZ）が一般的に使用されている。

【0006】

一方、電極である空気極（カソード）層と燃料極（アノード）層はいずれも電子伝導性の高い材料から構成する必要がある。空気極材料は、少なくとも700前後の高温の酸化性雰囲気中で化学的に安定でなければならぬため、金属は不適當であり、電子伝導性を持つペロブスカイト型酸化物材料、具体的には $LaMnO_3$ もしくは $LaCoO_3$ 、または、これらの La の一部を Sr 、 Ca 等に置換した固溶体が一般に使用されている。

10

20

30

40

50

また、燃料極材料は、Ni、Coなどの金属、或いはNi - YSZ、Co - YSZなどのサーメットが一般的である。

【0007】

固体電解質型燃料電池には、1000前後の高温で作動させる高温作動型のものと、700前後の低温で作動させる低温作動型のものがある。低温作動型の固体電解質型燃料電池は、例えば電解質であるイットリアを添加した安定化ジルコニア(YSZ)の厚さを10 μ m程度まで薄膜化して電解質の抵抗を低くすることにより、低温でも燃料電池として発電するように改良された固体電解質層を使用する。

【0008】

高温の固体電解質型燃料電池では、セパレータには、例えば、ランタンクロマイト(LaCrO₃)等の電子伝導性を有するセラミックスが用いられるが、低温作動型の固体電解質型燃料電池では、ステンレス等の金属材料を使用することができる。

【0009】

また、固体電解質型燃料電池の構造には、円筒型、モノリス型、及び平板積層型の3種類が提案されている。それらの構造のうち、低温作動型の固体酸化物型燃料電池には、金属のセパレータを使用できることから、金属のセパレータに形状付与しやすい平板積層型の構造が適している。

【0010】

平板積層型の固体電解質型燃料電池のスタックは、発電セル、集電体、セパレータを交互に積層した構造を持つ。一对のセパレータが発電セルを両面から挟んで、一方は空気極集電体を介して空気極と、他方は燃料極集電体を介して燃料極と接している。燃料極集電体には、Ni基合金等のスポンジ状の多孔質体を使用することができ、空気極集電体には、Ag基合金等の同じくスポンジ状の多孔質体を使用することができる。スポンジ状多孔質体は、集電機能、ガス透過機能、均一ガス拡散機能、クッション機能、熱膨脹差吸収機能等を兼ね備えるので、多機能の集電体材料として適している。

【0011】

セパレータは、発電セル間を電気接続すると共に、発電セルに対してガスを供給する機能を有するもので、燃料ガスをセパレータ外周面から導入してセパレータの燃料極層に対向する面から吐出させる燃料通路と、酸化剤ガスとしての空気をセパレータ外周面から導入してセパレータの空気極層に対向する面から吐出させる酸化剤通路とをそれぞれ有している。

【0012】

ところで、上記した固体電解質型燃料電池を運転する場合には、発電セルを作動温度(例えば、1000付近)まで予熱してから運転を開始する必要がある(特許文献1参照)、従来では、スタックの外周に配置したヒータで昇温させる方法や、外部より加熱したガスを燃料電池スタック内に導入する方法が採られている。これらは、何れも、発電セルを外周部より加熱するというものである。

【0013】

【特許文献】

特開平6-124721号公報

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、発電セルの予熱を行う場合、燃料電池スタック全体の均熱性を保ちながら昇温させないと、発電セル内に温度分布が生じて熱応力が生まれ、発電セルの破損につながる恐れがある。このため、発電セルを外周部から加熱する方法では、均熱性を保ち難いがために非常に長い時間をかけて徐々に昇温させなくてはならず、運転開始までの待機時間が長くなるという問題がある。また、運転停止の際の降温動作においても、運転温度から一気に降温すると昇温時と同様に発電セルの破損等の問題が発生するため、適度に加熱しながら徐々に降温していくという過程を経ている。

【0015】

10

20

30

40

50

加えて、従来、燃料極層の材料として主にNiが用いられることから、起動時の昇温動作や、運転停止時の降温動作が繰り返えし行われることにより、燃料極層のNiが酸化し、発電時の還元による焼結収縮で電解質層との界面で剥離が生じるといった問題がある。このような燃料極層の剥離現象は、発電特性を悪化し、耐久性を著しく低下させる。このため、従来では、燃料極層のNiの酸化を防止するため、予熱時には不活性ガスボンベよりN₂等を導入するといった対策が採られている。

【0016】

本発明は、上記問題に鑑みて成されたもので、発電セルの破損や燃料極の酸化を防止しつつ、短時間で予熱を行うことができる好適な固体酸化物形燃料電池の運転方法を提供することを目的としている。

10

【0017】

【課題を解決するための手段】

すなわち、請求項1に記載の本発明は、発電セルとセパレータを交互に積層して燃料電池スタックを構成し、運転時に当該燃料電池スタックの内部に燃料ガスと酸化剤ガスを供給して発電反応を生じさせる固体酸化物形燃料電池の運転方法であって、運転開始時の予熱の際に、加熱手段により発電セルを加熱すると共に、昇温用ガス発生手段により、水蒸気と少量の炭化水素ガスから発生させた爆発限界未満の水素を含むガスを前記セパレータの内部を通して前記発電セルの燃料電極に供給することにより、当該発電セルを内部より加熱することを特徴としている。

【0018】

また、請求項2に記載の本発明は、請求項1に記載の固体酸化物形燃料電池の運転方法において、前記昇温用ガス発生手段は、炭化水素ガスを燃焼するバーナと、当該バーナの燃焼熱を利用して水蒸気を得る水蒸気発生器と、改質触媒を有し、炭化水素ガスと前記水蒸気発生器からの高温水蒸気より水素を得る改質器とで構成されることを特徴としている。

20

【0019】

上記運転方法によれば、昇温の際、発電セルを外周部と内部から同時に加熱するので、スタックの外周部と内部との温度差を小さく抑えながら、発電セルの昇温を促進することができる。従って、発電セルの割れを防ぎながら、発電セルを効率よく昇温させることができる。また、内部加熱用のガスとして水素が供給されるので、燃料極層のNiの酸化が防止できる。

30

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。

【0021】

図1は本発明の予熱方法が適用された固体酸化物形燃料電池の全体構成を示す。図1において、符号1は固体酸化物形燃料電池（燃料電池モジュールとも呼ばれる）、符号2はハウジング、符号3は積層方向を縦にしてハウジング2内に配置された燃料電池スタックである。この燃料電池スタック3は、固体電解質層4の両面に燃料極層5および空気極層（酸化剤極層）6を配した発電セル7と、燃料極層5の外側の燃料極集電体8と、空気極層6の外側の空気極集電体（酸化剤極集電体）9と、各集電体8、9の外側のセパレータ10を順番に積層した構造を有する。

40

【0022】

ここで、固体電解質層4はイットリアを添加した安定化ジルコニア（YSZ）等で構成され、燃料極層5はNi、Co等の金属あるいはNi-YSZ、Co-YSZ等のサーメットで構成され、空気極層6はLaMnO₃、LaCoO₃等で構成され、燃料極集電体8はNi基合金等のスポンジ状の多孔質焼結金属板で構成され、空気極集電体9はAg基合金等のスポンジ状の多孔質焼結金属板で構成され、セパレータ10はステンレス等で構成されている。

【0023】

また、燃料電池スタック3の側方には、各セパレータ10の燃料通路26（図2参照）に

50

接続管 11 を通して燃料ガスを供給する燃料用マニホールド 13 と、各セパレータ 10 の酸化剤通路 25 (図 2 参照) に接続管 12 を通して酸化剤ガスとしての空気を供給する酸化剤用マニホールド 14 とが、発電セル 7 の積層方向に延在して設けられている。

【 0024 】

また、マニホールド 13、14 の外周側には、各マニホールド 13、14 につながる燃料ガス予熱管 15、酸化剤ガス予熱管 16 と、各予熱管 15、16 および燃料電池スタック 3 を予熱するための加熱手段としてヒータ 20 が周設されている。ヒータ 20 および予熱管 15、16 は、ハウジング 2 の内部に収容されており、ハウジング 2 内の各予熱管 15、16 に対して、外部の燃料ガス供給管 17、酸化剤ガス供給管 18 がそれぞれ接続されている。

10

【 0025 】

また、この固体酸化物形燃料電池 1 は、発電セル 7 の外周部にガス漏れ防止シールを設けないシールレス構造とされており、運転時には、図 2 に示すように、燃料通路 26 および酸化剤通路 25 を通してセパレータ 10 の略中心部から発電セル 7 に向けて供給される燃料ガスおよび酸化剤ガス(空気)を、発電セル 7 の外周方向に拡散させながら燃料極層 5 および空気極層 6 の全面に良好な分布で行き渡らせて発電反応を生じさせると共に、発電反応で消費されなかった残余のガスを、発電セル 7 の外周部から外に自由に放出するようになっている。また、ハウジング 2 には、その内部空間 21 に放出された余剰ガスを、ハウジング 2 の外に排出するための排気管(排気穴) 22a、22b が設けられている。

【 0026 】

次に、図 3 は予熱の際に用いる昇温用ガス発生器の構成を示す。本実施形態の昇温用ガス発生器 30 は、炭化水素ガス(CH_4) を燃焼するバーナ 32 と、バーナ 32 での燃焼熱を利用して水蒸気を得る水蒸気発生器 33 とを備えた燃焼部 31 と、水蒸気改質触媒(例えば、Pt、Rh、Ce、Ir 等)を用いて炭化水素ガスと水蒸気発生器 33 からの高温水蒸気より水素リッチな混合ガスを得る改質器 34 とで構成されている。そして、改質器 34 からの改質ガスと燃焼部 31 からの燃焼ガスは、それぞれ配管 35 を通して燃料電池モジュール 1 に誘導され、燃料電池スタック 3 内に導入されるようになっている。

20

【 0027 】

次に、本実施形態による運転開始時の予熱方法を説明する。

【 0028 】

運転開始の際の予熱時に、まず、従来と同様、電池スタック 3 の周囲に配したヒータ 20 により発電セル 7 を外周部より加熱し発電セル 7 を昇温させる。これと並行して、昇温用ガス発生器 30 では、燃焼部 31 のバーナ 32 に燃焼用空気と炭化水素ガス(実施形態では、燃料電池発電用の燃料ガスを流用する)が供給されて、バーナ 32 の燃焼動作が開始し、その燃焼熱で水蒸気発生器 33 内の水を加熱して水蒸気を得る。一方、改質器 34 には、炭化水素ガスと共に水蒸気発生器 33 からの高温水蒸気が導入され、水蒸気改質法による炭化水素ガスの改質反応が行われ、改質ガス(H_2 、 CO 、 CO_2)を得る。この改質反応は吸熱反応であって、改質反応に必要な熱(例えば、650~800)は、バーナ 32 での燃焼熱が供給される。

30

ここで、改質により得られる水素は安全性等より爆発限界未満とされ、改質ガス中の水素の量は 3% 以下程度とされる。従って、予熱時に改質器 34 に導入される炭化水素ガスは極めて少量である。尚、本発明では、この改質反応により得た水素は従来公知の内部改質のように発電のための燃料ガスとして使用されるものではない。

40

【 0029 】

改質器 34 からの改質ガス(H_2 、 CO 、 CO_2) およびバーナ 32 の燃焼により発生した燃焼ガス(H_2O 、 CO_2) は、それぞれ配管 35 を通して燃料電池モジュール 1 の内部に誘導され、例えば、配管 35 は図 1 の燃料ガス供給管 17 の適所に連結されて、燃料ガス予熱管 15、燃料用マニホールド 13、接続管 11 等を通してセパレータ 10 の側部に導入される。さらに、図 2 に示すように、この加熱用の高温ガスはセパレータ 10 の側面から燃料通路 26 を通して燃料極側に吐出し、燃料極集電体 8 内を拡散移動し

50

て燃料極層 5 に達する。配管 3 5 より供給された高温ガスは、セパレータ 1 0 の燃料通路 2 6 を通過する過程で金属製のセパレータ 1 0 と熱交換し、セパレータ 1 0 を内部より加熱する。

【0030】

上記運転方法によれば、昇温の際、ヒータ 2 0 によって発電セル 7 を外周部から加熱すると共に、昇温用ガス発生器 3 0 で得た爆発限界未満の水素や高温の燃焼ガスをセパレータ 1 0 に導入して発電セル 7 を内部からも加熱するので、燃料電池スタック 3 の外周部と内部との温度差を小さく抑えながら、発電セル 7 の昇温を促進することができる。これにより、発電セル 7 の割れを防ぎながら、発電セル 7 を効率良く昇温させることができる。尚、係る、予熱動作は、運転開始時の昇温時だけでなく運転停止時の降温時にも勿論適用できるものである。

10

【0031】

また、燃料極層 5 に水素を供給することにより燃料極層 5 を還元雰囲気とすることができ、燃料極層 5 の材料である Ni の酸化を防止することができる。従って、従来、予熱の際に必要な不活性ガス (N₂ 等) ポンプを用いることなく起動・停止 (即ち昇降温) を繰り返すことも可能である。

【0032】

以上、本実施形態では、上記構成の燃焼部 3 1 にあって、改質反応用の高温水蒸気を得るために水蒸気発生器 3 3 を備える構成としたが、バーナ 3 2 の燃焼反応で得られる水蒸気を改質用の水蒸気として用いることも勿論可能であり、この場合は水蒸気発生器 3 3 は不要となり、バーナ 3 2 の燃焼反応が水蒸気発生手段となる。

20

また、炭化水素ガスをバーナ 3 2 で燃焼するのではなく、直接燃焼触媒 (例えば、Ni、Ru、Pt、Rh、Ce、Os 等) を用いて燃焼させるように構成しても良い。要は炭化水素ガスの改質反応に必要な高温と水蒸気を得られれば良い。

また、運転開始時の加熱手段として、実施形態のヒータ 2 0 を用いる以外に、外部より加熱したガスを燃料電池スタック 3 内に導入するようにしても良い。

【0033】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、昇温の際、発電セルを外部と内部から同時に加熱するので、スタックの外周部と内部との温度差を小さく抑えながら、発電セルの昇温を促進することができる。従って、発電セルの割れを防ぎながら、発電セルを効率良く昇温させることができる。また、内部加熱用のガスとして爆発限界未満の水素が供給されるので、燃料極の Ni の酸化が防止でき、耐久性や発電特性の向上が図れる。

30

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の予熱方法を実施する対象の固体酸化物形燃料電池の具体的構成を示す断面図。

【図 2】本発明の実施形態の説明に用いる燃料電池スタックの要部概略構成図で、運転時のガスの流れを示す。

【図 3】本発明の実施形態の説明に用いるガス発生器の構成を示す図。

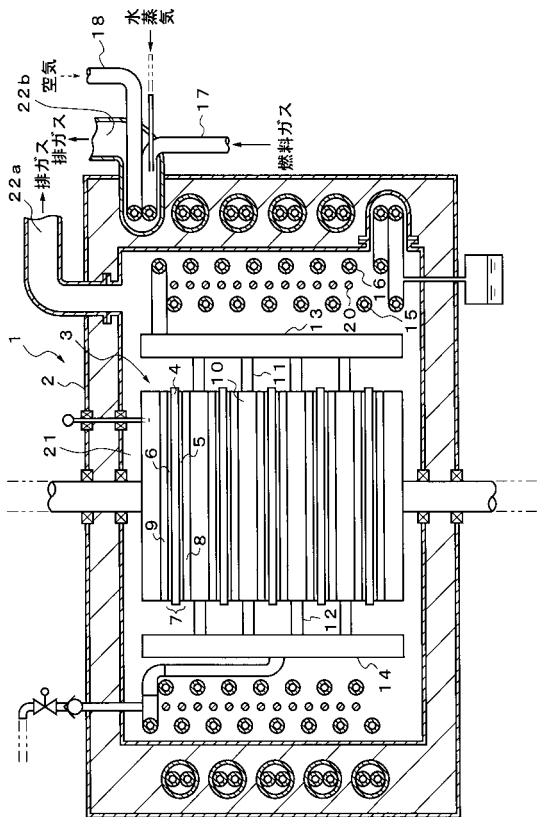
【符号の説明】

40

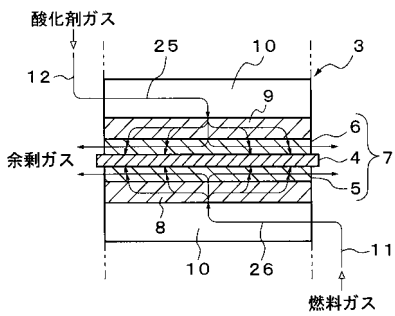
- 1 固体酸化物形燃料電池 (燃料電池モジュール)
- 3 燃料電池スタック
- 5 燃料電極層
- 7 発電セル
- 10 セパレータ
- 20 加熱手段 (ヒータ)
- 30 昇温用ガス発生手段 (昇温用ガス発生器)
- 32 バーナ
- 33 水蒸気発生器
- 34 改質器

50

【図 1】



【図 2】



【図 3】

