

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

**特許第3575650号  
(P3575650)**

(45) 発行日 平成16年10月13日(2004.10.13)

(24) 登録日 平成16年7月16日(2004.7.16)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>**H01M 8/02**

F I

H01M 8/02 T

H01M 8/02 E

H01M 8/02 N

H01M 8/02 R

請求項の数 4 (全 8 頁)

|           |                        |           |                     |
|-----------|------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平8-134599            | (73) 特許権者 | 000000099           |
| (22) 出願日  | 平成8年5月29日(1996.5.29)   |           | 石川島播磨重工業株式会社        |
| (65) 公開番号 | 特開平9-320619            |           | 東京都千代田区大手町2丁目2番1号   |
| (43) 公開日  | 平成9年12月12日(1997.12.12) | (74) 代理人  | 100097515           |
| 審査請求日     | 平成15年1月23日(2003.1.23)  |           | 弁理士 堀田 実            |
|           |                        | (74) 代理人  | 100093609           |
|           |                        |           | 弁理士 奈良 繁            |
|           |                        | (72) 発明者  | 保坂 実                |
|           |                        |           | 東京都江東区豊洲三丁目1番15号 石川 |
|           |                        |           | 島播磨重工業株式会社 東二テクニカルセ |
|           |                        |           | ンター内                |
|           |                        | 審査官       | 守安 太郎               |
|           |                        | (56) 参考文献 | 特開昭64-052385(JP,A)  |
|           |                        |           | 最終頁に続く              |

(54) 【発明の名称】 熔融炭酸塩型燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

電解質板を燃料極と空気極で挟持してセルを構成する熔融炭酸塩型燃料電池において、  
電解質板に、燃料極側から空気極側に未反応ガスと燃料極の反応で生成したガスを流す微  
細な貫通孔を多数設けた、ことを特徴とする熔融炭酸塩型燃料電池。

【請求項2】

電力負荷出力に応じて燃料の流量制御をすることで、前記貫通孔には、燃料極側で反応に  
よって生成されるガスや、燃料極側に供給されながら反応に使われなかった未反応ガスの  
全量が流れ、圧損に相当した燃料極側と空気極側との差圧が生じる、ことを特徴とする請  
求項1に記載の熔融炭酸塩型燃料電池。

【請求項3】

負荷出力に応じて燃料極側圧力を空気側圧力より高く保持し、該差圧により前記貫通孔に  
は、燃料極側で反応によって生成されるガスや、燃料極側に供給されながら反応に使われ  
なかった未反応ガスの全量が流れる、ことを特徴とする請求項1に記載の熔融炭酸塩型燃  
料電池。

【請求項4】

燃料極側に改質触媒を備え、該改質触媒により改質したガスを、前記貫通孔を通して、燃  
料極側から空気極側に未反応ガスと燃料極の反応で生成したガスを流す、ことを特徴とす  
る請求項1に記載の熔融炭酸塩型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

## 【 発明の属する技術分野 】

本発明は、燃料の有する化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換する熔融炭酸塩型燃料電池に関する。

## 【 0 0 0 2 】

## 【 従来の技術 】

熔融炭酸塩型燃料電池は、図 4 に模式的に示すように、薄い平板状の電解質板 1 を燃料極（アノード）2 と空気極（カソード）3 で挟んだセル 4 と、このセル 4 を間に挟持するセパレータ 5 とからなる。セパレータ 5 は、個々のセル 4 では電圧が低い（0.8 V 前後）ため、これを積層して高い電圧を得るために用いられる。

10

## 【 0 0 0 3 】

セパレータ 5 の上下面には、図示しないマニホールドを介して、燃料極 2 に水素を含むアノードガス、空気極 3 に酸素を含むカソードガスが供給され、高温（約 650 前後）において、各セル 4 で化学反応により発電し、セル面に垂直な方向（図で上下方向）に電流が取り出される。また、この温度において、電解質板 1 に含まれている電解質（熔融炭酸塩）は溶けており、この熔融塩とセパレータとの濡れにより、セパレータ間のガスシールを保持するようになっている。

## 【 0 0 0 4 】

図 5 は、上述した燃料電池を用い天然ガスを燃料とする発電装置の模式的構成図である。この図において、6 はセル 4 を積層した熔融炭酸塩型燃料電池（以下、単に燃料電池という）、7 は天然ガスを燃料とする改質器（リフォーマ）、8 a はガスブローア、8 b は空気圧縮機である。天然ガスは改質器 7 の改質管内で水素を含むアノードガスに改質され燃料電池 6 のアノード側に供給され、発電に供される。燃料電池 6 を出た排ガス（アノード排ガス）は、改質器 7 の燃焼室で燃焼して改質管内の天然ガスを改質し、排ガスは酸素を含むカソードガスに混入される。ガスブローア 8 a は、アノード側で発生した二酸化炭素（ $\text{CO}_2$ ）を空気極に供給する機能を有するため、炭酸ガスリサイクルブローアと呼ぶ。

20

## 【 0 0 0 5 】

図 5 に示したように、アノードガス（燃料ガスまたは改質ガス）は燃料電池 6 の燃料極反応室に供給され燃料極 2 で電極反応（アノード反応）を行い、その排ガスは燃焼後、空気と混合して空気極反応室に供給される。空気極 3 では、電極反応（カソード反応）を行い、同時に電池で発生する熱の除去も行い高温排ガスとしてエネルギーは回収される。なお、上述した燃料極 2、電解質板 1、空気極 3 は、電池性能を出すため充分良好な接触を維持している。また、電解質板 1 は電解液を多孔質中に充分保持しクロスリークを生じさせないようにしている。

30

## 【 0 0 0 6 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

図 6 は、燃料電池の各セル 4 の出入口におけるガス組成例を示している。従来の燃料電池では、アノードガスは燃料極反応室の入口（図で左端）に供給され、燃料極 2 に沿って流れてアノード反応により水素及び一酸化炭素が消費され、反対側の反応室の出口（図で右端）から未反応ガスと反応生成物（ $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ ）を伴い排出される。従って、燃料極 2 の雰囲気燃料濃度は、入口から出口にかけ燃料消費と共に低下し、燃料濃度の低下により起電圧が低下する。この燃料濃度の低下による起電圧の低下をネルンストロスと呼ぶ。ネルンストロスは、燃料利用率を大きくする程、大きくなる問題点がある。

40

## 【 0 0 0 7 】

また、空気極 3 ではカソード反応に炭酸ガスを必要とするため、上述したようにアノード排ガスが空気圧縮機 8 b からの空気に混入されているが、空気極に供給されるガスは、燃焼後の排ガスと混合されるため空気極に必要な酸素、炭酸ガスの濃度は薄く燃料極と同様にネルンストロスが大きい問題点がある。

すなわち、従来の熔融炭酸塩型燃料電池では、ネルンストロスによる電池性能の低下が避けられず、そのため燃料の高利用率運転ができない問題点があった。

50

## 【 0 0 0 8 】

また、上述したように従来の熔融炭酸塩型燃料電池を用いた発電装置では、燃料極で発生した炭酸ガスを酸素極に供給するために炭酸ガスリサイクル系を必要とするが、このため発電出力が変化する過渡時に、負荷応答速度が制約される問題点があった。すなわち、発電反応による燃料極で発生する炭酸ガス量と空気極での消費量が等しいにも係わらず、過渡時の配管容量による炭酸ガスリサイクルの遅れで負荷変動に対応した運転がきわめて難しい問題点があった。

## 【 0 0 0 9 】

更に、炭酸ガスリサイクル系を必要とするため、配管設備、ブロワ設備が必要になり、発電装置の構成が複雑となり、コストが高くなる問題点があった。

10

## 【 0 0 1 0 】

本発明は、上述した種々の問題点を解決するために創案されたものである。すなわち、本発明の目的は、ネルンストロスによる電池性能の低下がなく、燃料の高利用率運転が可能であり、炭酸ガスリサイクル系を必要とせず、急速な負荷変動にも容易に应答でき、発電装置の構成がシンプルであり、コストが低減できる、熔融炭酸塩型燃料電池を提供することにある。

## 【 0 0 1 1 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明によれば、電解質板を燃料極と空気極で挟持してセルを構成する熔融炭酸塩型燃料電池において、電解質板に、燃料極側から空気極側に未反応ガスと燃料極の反応で生成したガスを流す微細な貫通孔を多数設けた、ことを特徴とする熔融炭酸塩型燃料電池が提供される。

20

## 【 0 0 1 2 】

上記本発明の構成によれば、電解質板に設けられた貫通孔を通して燃料極側から空気極側に未反応ガスと燃料極の反応で生成したガスが流れるので、燃料極全面にわたって新鮮な燃料に晒させることができ、燃料濃度の低下に起因するネルンストロスによる電池性能の低下をなくし、燃料の高利用率運転が可能となる。また、電解質板の貫通孔を通して、燃料極側での反応により発生した炭酸ガスを空気極側に直接供給できるので、従来の炭酸ガスリサイクル系が不要となり、かつ発電反応による燃料極で発生する炭酸ガス量と空気極での消費量が等しいので、急速な負荷変動にも容易に应答できる。更に、炭酸ガスリサイ

30

## 【 0 0 1 3 】

本発明の好ましい実施形態によれば、電力負荷出力に応じて燃料の流量制御をすることで、前記貫通孔には、燃料極側で反応によって生成されるガスや、燃料極側に供給されながら反応に使われなかった未反応ガスの全量が流れ、圧損に相当した燃料極側と空気極側との差圧が生じる。この構成により、電力負荷出力に応じて常に必要な燃料流量をセルに供給することにより、未反応のまま空気極側に流れる燃料ガス量を数%以下に抑え、燃料の高利用率運転と同時に、残留可燃ガスによる発熱を抑制することができる。

## 【 0 0 1 4 】

本発明の好ましい別の実施形態によれば、負荷出力に応じて燃料極側圧力を空気側圧力より高く保持し、該差圧により前記貫通孔には、燃料極側で反応によって生成されるガスや、燃料極側に供給されながら反応に使われなかった未反応ガスの全量が流れる。この構成により、例えば発電しないOCV時には差圧をほぼ0にして、燃料の消費を抑え、発電時には発電出力に応じて差圧を高めて常に必要な燃料流量をセルに供給することにより、未反応のまま空気極側に流れる燃料ガス量を数%以下に抑え、燃料の高利用率運転と同時に、残留可燃ガスによる発熱を抑制することができる。

40

## 【 0 0 1 5 】

また、燃料極側に改質触媒を備え、該改質触媒により改質したガスを、前記貫通孔を通して、燃料極側から空気極側に未反応ガスと燃料極の反応で生成したガスを流すことが好ま

50

しい。この構成により、内部改質型の燃料電池を簡単な構成で実現することができ、外部改質器を不要とし、発電装置を更にシンプルにすることができる。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の好ましい実施形態を図面を参照して説明する。なお、各図において共通する部分には同一の符号を付して重複した説明を省略する。図1は、本発明による熔融炭酸塩型燃料電池のセル構造を示す模式図である。この図に示すように、本発明の熔融炭酸塩型燃料電池は、電解質板11を燃料極12と空気極13で挟持してセル14を構成する燃料電池であり、電解質板11に、燃料極側から空気極側に未反応ガスと燃料極の反応で生成したガスを流す微細な貫通孔11aを多数設けている。

10

#### 【0017】

上述したように、燃料極のネルンストロスを小さくさせるためには電極全面に渡って新鮮な燃料に晒させる事が必要である。そのため、本発明では、電解質板11を従来のように燃料極側と空気極側の隔壁とせず、電解質板11に微細な貫通孔11aを多数設けて、燃料極側から空気極側に未反応ガスと燃料極の反応で生成したガスを流すようにしたものである。燃料極12及び空気極13は、従来からポーラスであるため、電解質板11に貫通孔11aを設け、燃料極側と空気極側との間に差圧を付けるとガスが電解質板11を通して直接流れるようになる。

#### 【0018】

図1に示すように、燃料極12におけるアノード反応では、水素と炭酸イオンとの反応により、水蒸気と二酸化炭素が発生する。この水蒸気と二酸化炭素は、電解質板11の貫通孔11aを通して直接空気極13に供給される。空気極13におけるカソード反応では、カソードガス中の酸素と二酸化炭素との反応により炭酸イオンが発生する。この炭酸イオンは電解質板11の電解液を通して燃料極12に直接供給される。従って、本発明の構成によれば、アノード反応に必要な炭酸イオンと、カソード反応に必要な炭酸ガスがセル内で直接循環することになる。また、図1において、燃料極12及び空気極13を構成する粒子を○形で示しており、発電による電子はこの粒子を通して流れる。

20

#### 【0019】

図1における燃料極12での反応は、流路側から燃料ガス（水素，一酸化炭素）を電解質側からの炭酸イオンを受け入れ多孔質電極内で反応するまでは従来と同じであるが、反応生成物や未反応ガスが従来は燃料極流路に戻されたが、本発明では近傍の電解質の微細な貫通孔11aを通過し空気極13に到達する。この構成により、ガス流れが一方向であるため燃料極12の表面を常に新鮮な高濃度の燃料に晒すことが可能となりネルンストロスを小さくできる。また、燃料は、高利用率で運転することにより未燃分の空気極13への流出を抑えるのがよい。

30

#### 【0020】

空気極13での反応は、電解質板11の微細な貫通孔11aを通過した高濃度の炭酸ガスと空気極流路側からの酸素の取り入れで多孔質内で反応し燃料極12に必要な炭酸イオンを生成する。電解質板11の微細な貫通孔11aを通過した未燃分の燃料は空気極13で燃焼することになるが高燃料利用率での運転と電極全面での薄められた燃焼となるため電池へ影響を少なくすることができる。また、従来と比較すると、反応ガス濃度、特に炭酸ガス濃度を高くできるため、空気極13でもネルンストロスを小さくできる。

40

#### 【0021】

電解質板11に微細な貫通孔11aを設ける手段は、粗い粒子を混入する手段やポアフォーマの混合等が考えられる。ポアフォーマは、加熱時に気化する高分子材料等で構成し、燃料電池の加熱時に気化させてその部分に空洞（貫通孔11a）を形成することができる。微細貫通孔11aは、例えば直径100 $\mu\text{m}$ の微細貫通孔が電解質板11の空孔体積の5%程度あると1気圧150mA/cm<sup>2</sup>の負荷で約1mの水頭圧として加わることとなる。

#### 【0022】

50

図 2 は、本発明による熔融炭酸塩型燃料電池を用いた発電装置の模式的構成図である。この図に示すように、本発明の熔融炭酸塩型燃料電池では、燃料極反応室を通過したガス（アノード排ガス）の出口がなく、燃料極側から排ガスを出さず、燃料極側に供給したガスは、燃料極側で反応によって生成されるガスや、燃料極側に供給されながら反応に使われなかった未反応ガスの全量を電解質板に設けた微細な貫通孔 11a からカソード側に流すようになっている。

#### 【0023】

更に、図 2（A）に示すように、燃料流量調節弁 17 で負荷出力によって燃料流量を制御し、燃料極側で反応によって生成されるガスや、燃料極側に供給されながら反応に使われなかった未反応ガスの全量を電解質板に設けた微細な貫通孔 11a からカソード側に流すようになっている。

10

また、他の制御方法としては、図 2（B）に示すように、燃料極側と空気極側との差圧を検出する差圧計 16 と、この差圧計 16 の出力によりガス量を制御する流量調節弁 17 とを備え、燃料極側圧力を空気側圧力より高く保持し、この差圧により負荷出力に応じたガス量を燃料極側から空気極側に流すこともできる。

#### 【0024】

これらの構成により、例えば発電しない OCV 時には差圧をほぼ 0 にして、燃料の消費を抑え、発電時には発電出力に応じて差圧を高めて常に必要な燃料流量をセルに供給することにより、未反応のまま空気極側に流れる燃料ガス量を数%以下に抑え、燃料の高利用率運転と同時に、残留可燃ガスによる発熱を抑制することができる。

20

#### 【0025】

図 3 は、本発明による熔融炭酸塩型燃料電池の別の実施形態を示す図である。この図に模式的に示すように、燃料極側に多孔流路板 19 と改質触媒 18 を備え、多孔流路板 19 により電流の取出しを確保し、改質触媒 18 により改質したガスを、前記貫通孔 11a を通して燃料極側から空気極側に未反応ガスと燃料極の反応で生成したガスを流すことにより、内部改質型の燃料電池を簡単な構成で実現することができ、外部改質器を不要とし、発電装置を更にシンプルにすることができる。

#### 【0026】

なお、本発明は上述した実施形態に限定されず、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々変更できることは勿論である。

30

#### 【0027】

##### 【発明の効果】

上述したように、本発明による熔融炭酸塩型燃料電池は、▲1▼ネルンストロスの低減により電池性能が向上する、▲2▼炭酸ガスリサイクル系が不要となり炭酸ガスの遅れがなく運転が簡単である、▲3▼貫流型で制御が簡単である、▲4▼高燃料利用率運転ができる、▲5▼装置がシンプルとなりコストが低減できる、▲6▼内部リフォーミング型にも適用できる、等の特徴を有する。

#### 【0028】

すなわち、本発明の熔融炭酸塩型燃料電池は、ネルンストロスによる電池性能の低下がなく、燃料の高利用率運転が可能であり、炭酸ガスリサイクル系を必要とせず、急速な負荷変動にも容易に応答でき、発電装置の構成がシンプルであり、コストが低減できる、等の優れた効果を有する。

40

##### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明による熔融炭酸塩型燃料電池のセル構造を示す模式図である。

【図 2】本発明による燃料電池を用いた発電装置の模式的構成図である。

【図 3】本発明による燃料電池の別の実施形態図である。

【図 4】熔融炭酸塩型燃料電池の模式図である。

【図 5】天然ガスを燃料とする従来の発電装置の模式的構成図である。

【図 6】セルの出入口におけるガス組成例を示す図である。

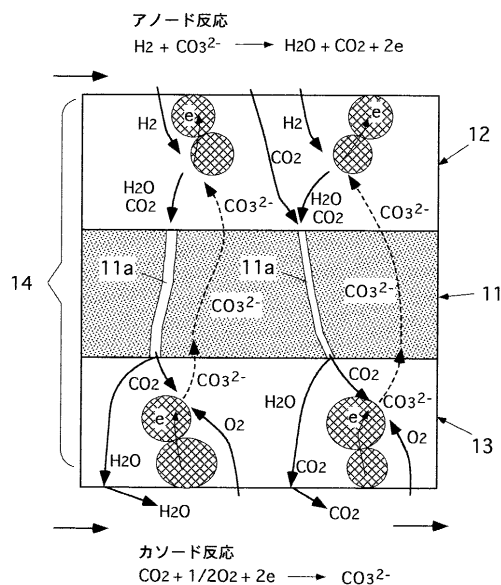
##### 【符号の説明】

50

- 1 電解質板
- 2 燃料極 (アノード)
- 3 空気極 (カソード)
- 4 セル
- 5 セパレータ
- 6 燃料電池
- 7 改質器 (リフォーマ)
- 8 a ガスプロア (炭酸ガスリサイクルプロア)
- 8 b 空気圧縮機
- 11 電解質板
- 11 a 貫通孔
- 12 燃料極
- 13 空気極
- 14 セル
- 16 差圧計
- 17 流量調節弁
- 18 改質触媒
- 19 多孔流路板

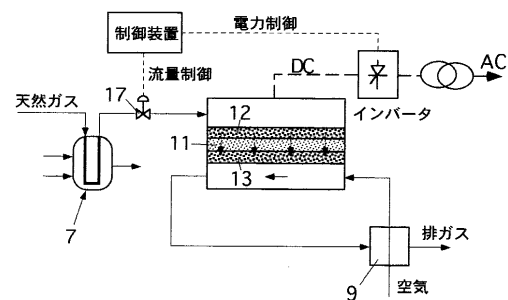
10

【図 1】

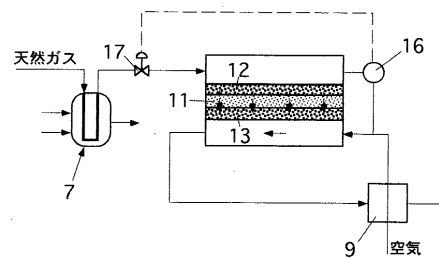


【図 2】

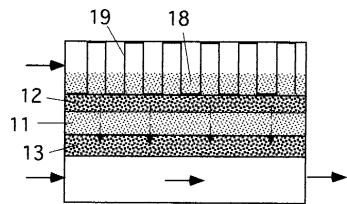
(A)



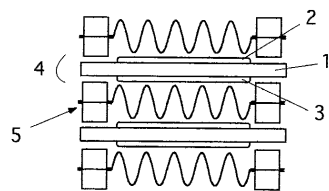
(B)



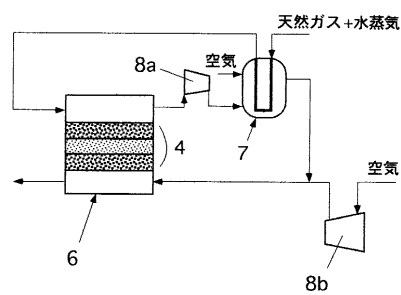
【 図 3 】



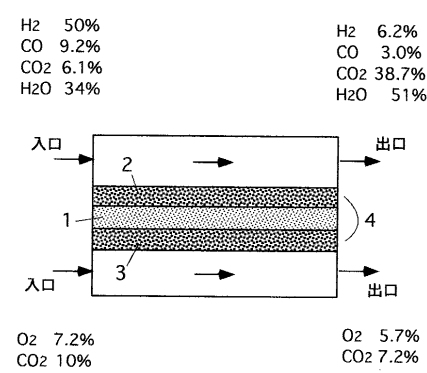
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



---

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

H01M 8/02-8/24