

(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2007-200710

(P2007-200710A)

(43) 公開日 平成19年8月9日(2007.8.9)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 8/00 (2006.01)	HO 1 M 8/00 Z	5 H 0 2 6
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M 8/02 E	
HO 1 M 8/12 (2006.01)	HO 1 M 8/12	
	HO 1 M 8/02 B	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2006-17787 (P2006-17787)	(71) 出願人	000004444
(22) 出願日	平成18年1月26日 (2006.1.26)		新日本石油株式会社
			東京都港区西新橋1丁目3番12号
		(74) 代理人	100123788
			弁理士 宮崎 昭夫
		(74) 代理人	100106138
			弁理士 石橋 政幸
		(74) 代理人	100127454
			弁理士 緒方 雅昭
		(72) 発明者	旗田 進
			神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本
			石油株式会社内
		(72) 発明者	安齋 巖
			神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本
			石油株式会社内
		Fターム(参考)	5H026 AA06 CV00 CV02

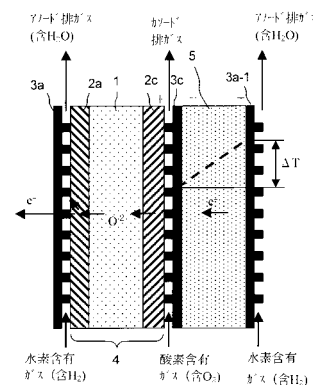
(54) 【発明の名称】 固体酸化物形燃料電池スタック

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 発生する熱をより有効に利用し、より高い発電効率を得ることのできる固体酸化物形燃料電池スタックを提供する。

【解決手段】 固体酸化物形燃料電池のセルを複数有し、該セル4同士の上に熱電変換素子5を有する固体酸化物形燃料電池スタック。平板型セル4では一つのセルに接するカソード側セパレータ3cと該一つのセルの隣に接するアノード側セパレータ3aとの間に熱電変換素子5を有する。円筒型セルでは熱電変換素子が中空円筒状の形状を有する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体酸化物形燃料電池のセルを複数有し、
該セル同士の間には熱電変換素子を有する固体酸化物形燃料電池スタック。

【請求項 2】

前記セルが平板型であって、
該セルを挟んでアノード側セパレータおよびカソード側セパレータを有し、
一つのセルに接するカソード側セパレータと、該一つのセルの隣のセルに接するアノード側セパレータとの間に、熱電変換素子を有する
請求項 1 記載の固体酸化物形燃料電池スタック。

10

【請求項 3】

前記セルが平板型であって、
該セルを挟んでアノード側セパレータおよびカソード側セパレータを有し、
該アノード側セパレータおよびカソード側セパレータのうちの少なくとも一方が熱電変換素子を含む
請求項 1 記載の固体酸化物形燃料電池スタック。

【請求項 4】

前記セルが円筒型であって、熱電変換素子が中空円筒状である請求項 1 記載の固体酸化物形燃料電池スタック。

【請求項 5】

さらに、前記熱電変換素子の一方の側を冷却する冷却媒体を流すための流路を有する請求項 1～4 の何れか一項記載の固体酸化物形燃料電池スタック。

20

【請求項 6】

さらに、前記流路の熱電変換素子とは反対側に断熱材を有する請求項 5 記載の固体酸化物形燃料電池スタック。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は固体酸化物形燃料電池のセルが複数配された固体酸化物形燃料電池スタックに関する。

30

【背景技術】

【0002】

近年、排ガスがクリーンであることや発電効率が比較的高いなどの理由で燃料電池の開発が盛んである。燃料電池にはいくつかの種類があるが、いずれの種類においてもエネルギー変換効率もしくは発電効率を更に向上させることが求められている。

【0003】

固体酸化物形燃料電池（Solid Oxide Fuel Cell。以下場合により SOFC という。）は作動温度が 500～1000℃程度と高温である。特許文献 1 には、この熱を有効に利用してエネルギー変換効率を向上させるべく、SOFC スタックの周囲に熱電変換素子を配することが開示されている。

40

【0004】

また、特許文献 2 には、低温で作動する固体高分子形燃料電池において、電気化学反応によって発生する熱エネルギーを利用してエネルギー利用効率の高い燃料電池を提供すべく、酸素極側フィールドプレートに接して熱電変換素子を配することが開示されている。

【特許文献 1】特開 2002-358997 号公報

【特許文献 2】特開 2002-141077 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献 1 記載の技術では、SOFC スタックの周囲に熱電変換素子を

50

配しているため、熱の有効利用の点で更なる改善の余地がある。

【0006】

また特許文献2記載の技術では、作動温度が低温であるため、熱電変換素子による発電量の点で優れているとは言えない。

【0007】

本発明の目的は、SOFCが発生する熱をより有効に利用し、より高い発電効率を得ることのできるSOFCスタックを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明により、固体酸化物形燃料電池のセルを複数有し、
該セル同士の上に熱電変換素子を有する固体酸化物形燃料電池スタックが提供される。

10

【0009】

上記固体酸化物形燃料電池スタックにおいて、
前記セルが平板型であって、

該セルを挟んでアノード側セパレータおよびカソード側セパレータを有し、
一つのセルに接するカソード側セパレータと、該一つのセルの隣のセルに接するアノード側セパレータとの間に、熱電変換素子を有することができる。

【0010】

上記固体酸化物形燃料電池スタックにおいて、
前記セルが平板型であって、

20

該セルを挟んでアノード側セパレータおよびカソード側セパレータを有し、
該アノード側セパレータおよびカソード側セパレータのうちの少なくとも一方が熱電変換素子を含むことができる。

【0011】

上記固体酸化物形燃料電池スタックにおいて、
前記セルが円筒型であって、熱電変換素子が中空円筒状であることができる。

【0012】

上記固体酸化物形燃料電池スタックが、
さらに、前記熱電変換素子の一方の側を冷却する冷却媒体を流すための流路を有することができる。

30

【0013】

上記固体酸化物形燃料電池スタックが、さらに、前記流路の熱電変換素子とは反対側に断熱材を有することができる。

【発明の効果】

【0014】

本発明により、SOFCが発生する熱をより有効に利用し、より高い発電効率を得ることのできるSOFCスタックが提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

SOFCスタックは、アノード電極とカソード電極の間に電解質を挟んだセル（単セル）を複数個、セパレータもしくはインターコネクタと呼ばれる電子導電性部材、また集電体と呼ばれる電子導電性部材などにより電氣的に接続した構成を有する。

40

【0016】

SOFCでは、酸素イオン導電性セラミックスもしくはプロトンイオン導電性セラミックスを電解質として利用し、水素と酸素とを電気化学反応させる。このときアノードもしくはカソードで H_2O が生成するとともに発熱する。

【0017】

SOFCスタックにおいて、この発熱が起きる個所と、それ以外の個所との間には温度差が生じる。

【0018】

50

本発明では、熱電変換素子を、セルとセルの間に配置することによって、上記温度差を有効利用し、電気化学反応による発電に加えて、熱電変換素子による発電を行う。これによって発電効率を向上させることが可能である。

【0019】

また熱電変換素子は熱エネルギーを電気エネルギーに変換するため、冷却効果を有する。熱電変換素子をセル間に配置することにより、SOFCスタックの内部において冷却することが可能である。従来、ガス（通例カソードガス）を大量に供給することによってスタックを冷却することが行われている。しかし、大量のガスを供給するために所要動力（ブロワ等の消費電力）が大きくなり、SOFCシステムの効率が低くなってしまう。本発明では、熱電変換素子により電気エネルギーを取り出すと同時にセルの冷却を行えるため、冷却のための所要動力を低減し、ブロワや配管等を小型化する効果もある。これによってSOFCシステムの高効率化や小型化が可能である。 10

【0020】

さらに、80℃程度の低温で作動する固体高分子形燃料電池に比べ、SOFCでは作動温度が高いため、大きな温度差を得ることが可能であり、熱電変換素子による発電によって、より高効率化を図ることができる。

【0021】

熱電変換素子の材料は、SOFCの作動温度にて使用できる公知の熱電変換素子の材料から適宜選んで採用することができる。例えば、p型熱電変換素子としてはSiGe、Si_{0.8}Ge_{0.2}、β-FeSi₂、PbTe、GeTe、GeTe-AgSbTe₂、β-Zn₄Sb₃、Ce(Fe_{3.5}Co_{0.5})Sb₁₂、n型熱電変換素子としてはSiGe、β-FeSi₂、PbTe、Ba_{0.3}Co_{3.7}Sb₁₂、Zn_{0.98}Al_{0.02}Oを用いることができる。 20

【0022】

熱電変換素子の形状は、SOFCスタックの形状にあわせて、バルク、薄膜、厚膜、円筒、平板など公知の熱電変換素子の形状から適宜選ぶことができる。熱電変換素子は、複数の熱電変換素子がモジュール化されていてもよい。

【0023】

図8にp型またはn型熱電変換素子を複数配列させた平板型熱電変換素子モジュールの例を示す。p型またはn型の熱電変換素子1001が複数個、導電体板1002の間に並列に接続される。 30

【0024】

図9にp型およびn型熱電変換素子を交互に配列させた平板型熱電変換素子モジュールの例を示す。熱電変換素子1001が複数個、導電体1003によって直列に接続される。このとき熱電変換素子はp型とn型が交互に接続される。また絶縁体1004が配されて一本の電氣的経路が二つの導電体板1002の間に形成される。

【0025】

図10にp型またはn型熱電変換素子を複数個配列させた円筒型熱電変換素子モジュールの例を示す。中空円筒状のp型またはn型熱電変換素子2001が、導電部材2002および導電部材2003により直列に接続される。導電部材2002は円筒状熱電変換素子の外側に電氣的に接続され、導電部材2003は円筒状熱電変換素子の内側に電氣的に接続される。 40

【0026】

熱電変換素子以外のSOFCスタックの部材や構造については、公知のSOFCスタックの部材や構造から適宜選んで採用することができる。例えば、SOFCスタックとして、平板型や、円筒型などの各種形状を適宜選んで採用できる。

【0027】

SOFCスタックにおいては、実用上、多数のセルを積層もしくは整列させることが多い。この場合、セル同士の間の全てに熱電変換素子を配置してもよいし、一部のみに熱電変換素子を配置しても良い。例えば平板型SOFCの場合、セル毎に熱電変換素子を配置 50

することもできるし、複数枚のセルをブロックとして、ブロック毎に熱電変換素子を配するなど、複数のセル毎に配置してもよい。

【0028】

温度差に起因してS O F Cスタックにかかる熱応力を抑えるために、セルを円筒型にすることが有効である。平板型スタックの場合、例えば積層したセルおよびセパレーター等をエンドプレートと呼ばれる金属製（電気伝導性）の板2枚で挟みボルト締めする。円筒型スタックは、例えば電極面の一部をインターコネクターで電氣的に接続する構造となっている。このため、円筒型スタックでは平板型スタックに比較して拘束面積が少なく熱応力を緩和することが比較的容易だからである。また、円筒型セル同士を電氣的に接続するための集電体にクッション効果のある材質を用いることも有効である。例えば金属多孔体（Metal-foam、発泡金属）は外力により変形しやすく、接触面積が小さい。このため、セルやセパレーター、インターコネクタの熱膨張を吸収し、さらに熱応力を緩和できるので、金属多孔体は集電体として好適である。

10

【0029】

熱電変換素子の隣に、冷却媒体を流すための流路である冷却媒体流路を設けることができる。特に熱電変換素子の一方の側（より低温にしたい側）に冷却媒体流路を設けて熱電変換素子の片側を冷却することにより、熱電変換素子における発電量を大きくすることができる。このときアノード側、カソード側のうち、水生成反応が起きない側に隣接して冷却媒体流路を設けることが好ましい。

【0030】

20

冷却媒体としては、発電時に、熱電変換素子のより低温にしたい側を冷却可能な温度および流量のガスを適宜用いることができる。冷却媒体として、スタックに供給されるアノードガスもしくはカソードガスを用いることができ、あるいはこれらガスとは別途他のガスを用いることもできる。他のガスとしては、例えば空気を用いることができる。あるいはS O F Cシステムの中に、予熱すべきガスがある場合、そのガスを冷却媒体として用い、熱電変換素子の冷却と同時にそのガスの予熱を行うこともできる。

【0031】

なお、適宜ヘッダーもしくはマニホールド構造を利用して、セル等へのガスの供給や排出を行うことができる。

【0032】

30

また、円筒型S O F Cの場合に熱電変換素子やセルを電氣的に接続するために、あるいは図10に示すように円筒状の熱電変換素子を電氣的に接続してモジュール化するために、円筒型S O F Cに用いられる公知のインターコネクターや集電体、また公知の導電部材を適宜利用することができる。

【実施例】

【0033】

以下、本発明を実施例に基づき更に詳細に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0034】

〔実施例1〕

40

本実施例では、平板型S O F Cを採用しており、セルと熱電変換素子とを1つずつ交互に配置している。図1は、本例の平板型S O F Cスタックを説明するための部分的模式図である。電解質板1は酸素イオン導電性セラミックスである。電解質板1を挟む位置にアノード電極2 aおよびカソード電極2 cが配される。アノード電極2 aの電解質板とは反対側にアノード側セパレータ3 aが配され、カソード電極2 cの電解質板とは反対側にカソード側セパレータ3 cが配される。つまり、電解質板1と電極2 aおよび2 cで構成されるセル（単セル）4を挟む位置にセパレータ3 aおよび3 cが配される。

【0035】

セパレータ3 cのセルとは反対側に熱電変換素子5（ここではn型熱電変換素子を用いる）が配され、さらに熱電変換素子のセパレータ3 cとは反対側に、隣のセル（不図示）

50

を挟むアノード側セパレータ 3 a-1 が配される。熱電変換素子の外形は平板状とする。このようにしてアノード側セパレータとカソード側セパレータに挟まれたセルと、熱電変換素子とが交互に積層される。

【0036】

水素を含むアノードガスがアノード電極に供給され、酸素を含むカソードガスがカソード電極に供給される。S O F C による発電時にアノード側で H_2O を生成する反応が進み大きな発熱がおきるため、カソード側セパレータ 3 c よりもアノード側セパレータ 3 a-1 の方が高温になり、熱電変換素子に温度差 ΔT がつく。図 1 中、破線は熱電変換素子における温度勾配を模式的に示している。この ΔT によって熱電変換素子が発電可能となる。

10

【0037】

〔実施例 2〕

本実施例は、実施例 1 の平板型 S O F C スタックに、冷却媒体を流すための流路である冷却媒体流路 6 を付加したものである。熱電変換素子のアノード側（図 2 において紙面右側）もしくはカソード側（図 2 において紙面左側）のうちの、水生成反応が起きない側（ここではカソード側）を冷却媒体によって冷却することにより、熱電変換素子における温度差をより大きくとることができる。このため本実施例では、熱電変換素子 5 とカソード側セパレータ 3 c との間に冷却媒体流路 6 を設けている。

【0038】

冷却媒体流路を設けるために、電子導電性を有し、外形が平板状であり、冷却媒体流路となる溝を有する部材（冷却媒体流路形成用部材）7 を用いることができる。この部材をセパレータまたは熱電変換素子と一体化してもよい。

20

【0039】

冷却媒体としては、スタックに供給されるアノード入口ガスもしくはカソード入口ガスを必要に応じて分岐して用いることもできるし、別途他のガス（例えば空気）を用いることができる。

【0040】

〔実施例 3〕

図 3 に示すように、本実施例は、実施例 2 の平板型 S O F C スタックのカソード側セパレータ 3 c と冷却媒体流路形成用部材 7 との間に、断熱材 8 を追加した例である。断熱材により、セル（カソード側）から冷却媒体へ、ひいては熱電変換素子の低温側への伝熱を抑制し、熱電変換素子の低温側をより低温にし、 ΔT をより大きくとることが可能となる。

30

【0041】

〔実施例 4〕

図 4 に示すように、本実施例では、熱電変換素子のアノード側（図中右側）を冷却媒体によって冷却して低温にし、カソード側（図中左側）を高温にする。この場合、アノードで発生する熱がアノード側セパレータ 3 a-1 から冷却媒体へ伝達し、 ΔT が小さくなるのを抑えるために、アノードと冷却媒体との間に断熱材 8 を配置することが好ましい。この例においては、p 型熱電変換素子を用いる。

40

【0042】

〔実施例 5〕

平板型 S O F C において、アノード側セパレータおよびカソード側セパレータのうちの少なくとも一方が熱電変換素子を含むことができる。アノード側セパレータおよびカソード側セパレータのいずれかが熱電変換素子からなってもよいし、両方のセパレータが一体化され一つの熱電変換素子からなってもよい。あるいはいずれかもしくは両方のセパレータの一部が熱電変換素子で形成されていてもよい。

【0043】

図 5 に示すように、本例では、カソード側セパレータ 3 c が熱電変換素子からなっており、カソード側セパレータが熱電変換素子を兼ねている。

50

【0044】

〔実施例6〕

本実施例では、円筒型SOFCを採用しており、熱電変換素子は両端に開口を有する中空円筒状（パイプ状）である。図6に示すように、セル21-1と、その隣のセル21-2との間に、熱電変換素子25-1が配される。セル21-2の、熱電変換素子25-1とは反対側にも熱電変換素子25-2が配される。ここではn型熱電変換素子を用いる。

【0045】

セルは内管22を有し、内管から水素を含むアノードガスが供給される。酸素を含むカソードガスは、セルの外側に供給される。セルは、一端が閉じられた円筒状の電解質を挟んで内側にアノード電極が、外側にカソード電極が設けられた構造を有する。セルも熱電変換素子も外側がプラス極、内側がマイナス極となっている。セルおよび熱電変換素子の外側には集電体23が接触し、内側はインターコネクタ24が電氣的に接続され、集電体とインターコネクタが接触して電氣的経路が形成される。

【0046】

熱電変換素子の外側にも内側にもカソードガスが流れる。各セルが発電時に発熱し、これによって熱電変換素子は外側から加熱される。一方、中空円筒状熱電変換素子の内側は冷却媒体流路となっている。カソードガスの一部が冷却媒体として利用され、冷却媒体が内側を流れることにより、熱電変換素子は内側から冷却されることになる。従って、熱電変換素子は外側が高温で内側が低温となり、温度差が発生する。この温度差によって熱電変換素子による発電が可能となる。

【0047】

〔実施例7〕

実施例6では、両端が開口した中空円筒状の熱電変換素子を用いたが、この限りではない。本例では、熱電変換素子の一端が閉じられ、他端が開口した中空円筒状の熱電変換素子を用いている。図7に、セル21および熱電変換素子25を一つずつ示す。熱電変換素子の一端（図において紙面上端）が閉じられており、熱電変換素子の中に内管26が配される。この内管26から冷却媒体としてカソードガスが供給され、熱電変換素子の内側が冷却される。熱電変換素子から排出される冷却媒体（カソードガス）をセルの外側に供給し、カソードガスとして電池反応に供することができる。

【0048】

以上いくつかの例を説明したが、本発明においては、燃料電池スタックを平板型にするか円筒型にするか、熱電変換素子（モジュール化されていてもよい）を平板型にするか円筒型にするか、熱電変換素子としてp型を用いるかn型を用いるか、冷却媒体としてアノードガスを用いるかカソードガスを用いるかあるいは他のガスを用いるか、など様々な選択が可能であり、その選択に応じた様々な形態があり得る。

【産業上の利用可能性】

【0049】

本発明のSOFCシステムは、例えば定置用もしくは移動体用の発電システムに、またコージェネレーションシステムに利用できる。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図1】本発明のSOFCスタックの一例を示す部分模式図である。

【図2】本発明のSOFCスタックの別の例を示す部分模式図である。

【図3】本発明のSOFCスタックの別の例を示す部分模式図である。

【図4】本発明のSOFCスタックの別の例を示す部分模式図である。

【図5】本発明のSOFCスタックの別の例を示す部分模式図である。

【図6】本発明のSOFCスタックのさらに別の例を示す部分模式図であり、（a）は横断面図、（b）はA-A縦断面図である。

【図7】本発明のSOFCスタックの別の例を示す部分模式図である。

【図8】モジュール化された熱電変換素子の例を示す模式図である。

10

20

30

40

50

【図 9】モジュール化された熱電変換素子の別の例を示す模式図である。

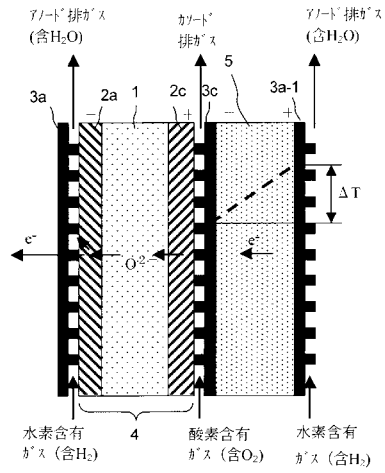
【図 10】モジュール化された熱電変換素子の別の例を示す模式図であり、（a）は横断面図、（b）は縦断面図である。

【符号の説明】

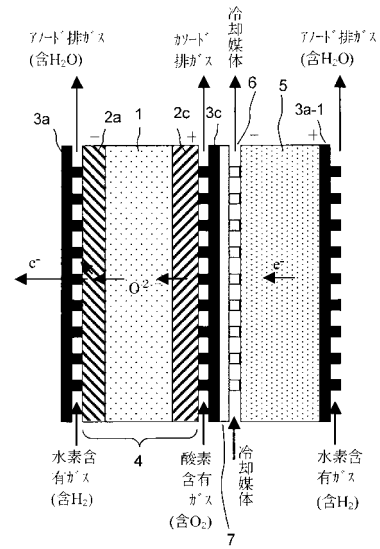
【0051】

1	電解質板	
2 a	アノード電極	
2 c	カソード電極	
3 a	アノード側セパレータ	
3 c	カソード側セパレータ	10
4	セル（単セル）	
5	熱電変換素子	
6	冷却媒体流路	
7	冷却媒体流路形成用部材	
8	断熱材	
2 1	セル（単セル）	
2 2	アノードガス供給用内管	
2 3	集電体	
2 4	インターコネクタ	
2 5	熱電変換素子	20
2 6	冷却媒体供給用内管	
1 0 0 1	熱電変換素子	
1 0 0 2	導電体板	
1 0 0 3	導電体	
1 0 0 4	絶縁体	
2 0 0 1	熱電変換素子	
2 0 0 2	導電部材	
2 0 0 3	導電部材	

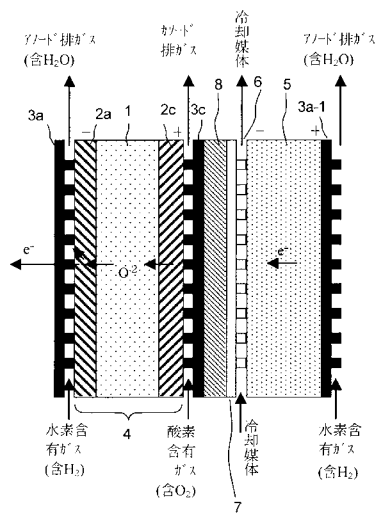
【図 1】



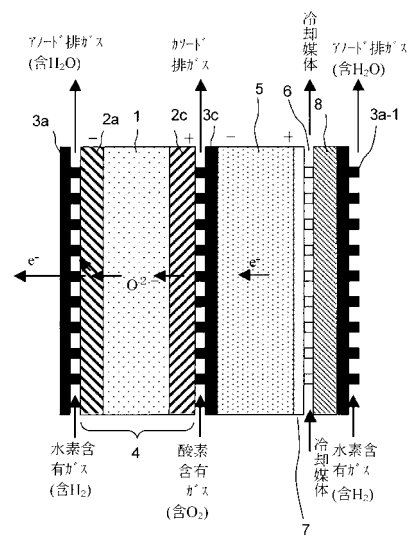
【図 2】



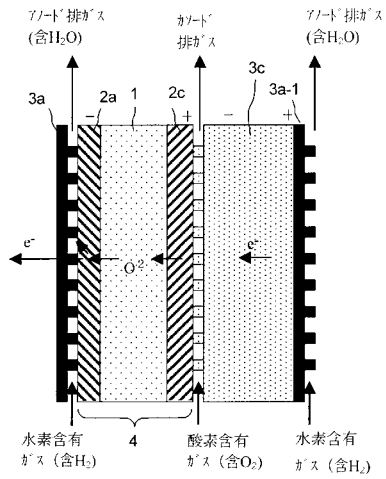
【図 3】



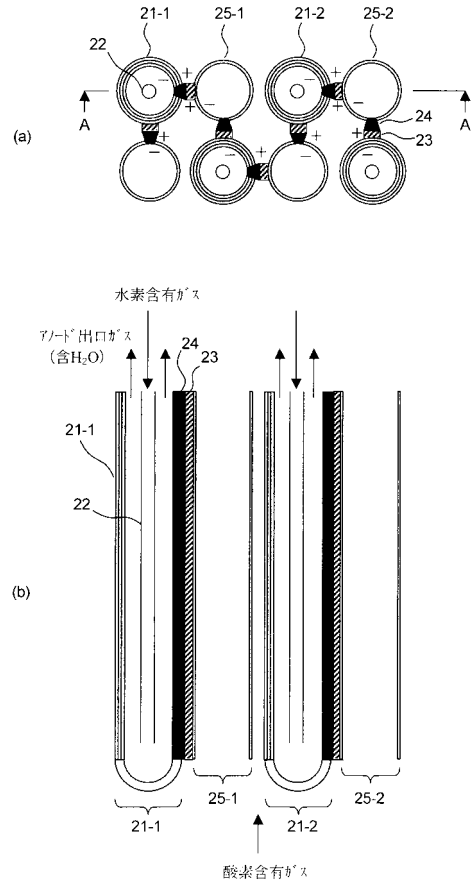
【図 4】



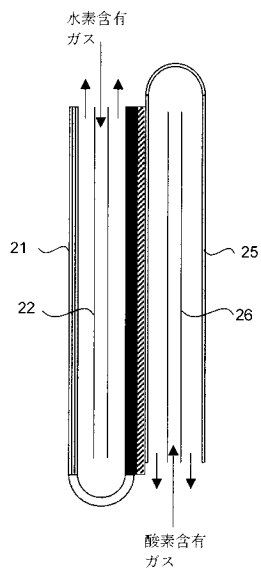
【図 5】



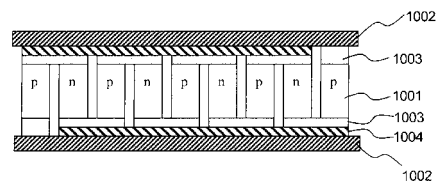
【図 6】



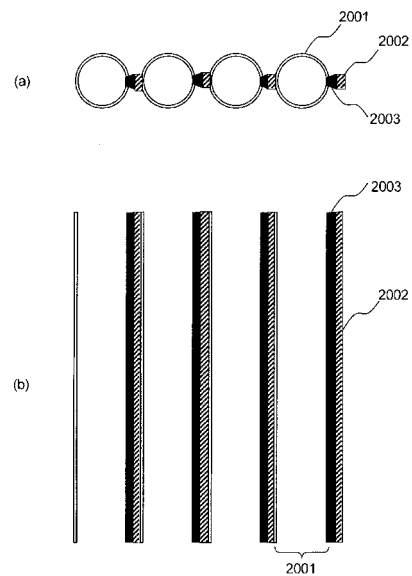
【図 7】



【図 9】



【図 10】



【図 8】

