

(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2018-56047  
(P2018-56047A)

(43) 公開日 平成30年4月5日(2018. 4. 5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 8/04225 (2016.01)	HO 1 M 8/04 X	5 H O 2 6
HO 1 M 8/04302 (2016.01)	HO 1 M 8/12	5 H 1 2 6
HO 1 M 8/12 (2016.01)	HO 1 M 8/04 Z	5 H 1 2 7
HO 1 M 8/04 (2016.01)		

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2016-193289 (P2016-193289)	(71) 出願人	000010087
(22) 出願日	平成28年9月30日 (2016. 9. 30)		T O T O株式会社
			福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
		(74) 代理人	100086771
			弁理士 西島 孝喜
		(74) 代理人	100088694
			弁理士 弟子丸 健
		(74) 代理人	100094569
			弁理士 田中 伸一郎
		(74) 代理人	100095898
			弁理士 松下 満
		(74) 代理人	100098475
			弁理士 倉澤 伊知郎

最終頁に続く

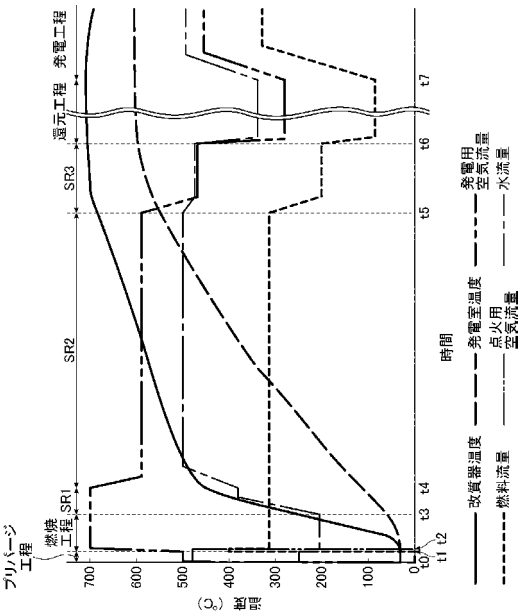
(54) 【発明の名称】 固体酸化物形燃料電池システム

(57) 【要約】

【課題】 起動、停止の繰り返しに対する十分な耐久性を確保することができる固体酸化物形燃料電池システムを提供する。

【解決手段】 本発明は、固体酸化物形燃料電池システム(1)であって、固体電解質層(94)、燃料極層(90)、及び酸化剤ガス極層(92)を備えた燃料電池セル(16)と、燃料電池モジュール(2)と、改質部(120)と、燃料供給装置(38)と、水供給装置(28)と、酸化剤ガス供給装置(45)と、燃料供給装置、水供給装置、及び酸化剤ガス供給装置を制御すると共に、燃料電池モジュールからの電力の取り出しを制御するコントローラ(210)と、を有し、このコントローラは、燃料電池セルを昇温させる昇温工程と、燃料極層を還元させる還元工程と、発電工程と、を実行し、昇温工程終了後、還元工程として、所定濃度以上の水素ガスを燃料極側に、所定の燃料極還元時間維持供給した後、発電工程に移行することを特徴としている。

【選択図】 図 8



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

原燃料ガスを水蒸気改質して得られた水素ガスと酸化剤ガスを反応させることにより発電する固体酸化物形燃料電池システムであって、

固体電解質層、この固体電解質層の内側に設けられた燃料極層、及び上記固体電解質層の外側に設けられた酸化剤ガス極層を備えた筒状の燃料電池セルと、

この燃料電池セルを収容した燃料電池モジュールと、

原燃料ガスを水蒸気改質により改質して、水素ガスを豊富に含む燃料ガスを生成し、生成された燃料ガスを上記燃料電池セルの燃料極側に供給する改質部と、

この改質部に原燃料ガスを供給する燃料供給装置と、

10

水蒸気改質用の水を供給する水供給装置と、

上記燃料電池セルの酸化剤ガス極側に酸化剤ガスを供給する酸化剤ガス供給装置と、

上記燃料供給装置、上記水供給装置、及び上記酸化剤ガス供給装置を制御すると共に、上記燃料電池モジュールからの電力の取り出しを制御するコントローラと、を有し、

上記燃料電池セルは、発電が可能な温度への昇温と、発電が可能な温度から常温への降温を行う停止とを繰り返すことにより膨張が蓄積されるタイプのものであり、

上記コントローラは、発電が可能な温度まで上記燃料電池セルを昇温させる昇温工程と、上記燃料電池セルの上記燃料極層を還元させる還元工程と、上記燃料電池セルから電力を取り出す発電工程と、を実行するようにプログラムされ、

上記コントローラは、上記昇温工程終了後、上記還元工程として、所定濃度以上の水素ガスを含む燃料ガスが上記燃料電池セルの上記燃料極側に供給される状態を、所定の燃料極還元時間維持した後、上記発電工程に移行することを特徴とする固体酸化物形燃料電池システム。

20

**【請求項 2】**

上記燃料極還元時間は、少なくとも 15 分である請求項 1 記載の固体酸化物形燃料電池システム。

**【請求項 3】**

上記コントローラは、上記還元工程において、上記燃料電池セルから微弱な電力を取り出す請求項 1 又は 2 に記載の固体酸化物形燃料電池システム。

**【請求項 4】**

30

上記コントローラは、上記還元工程中における燃料ガスの供給量が、上記昇温工程中における燃料ガスの供給量よりも少なくなるように、上記燃料供給装置を制御する請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載の固体酸化物形燃料電池システム。

**【請求項 5】**

上記コントローラは、上記発電工程中において、上記燃料ガスの供給と、上記燃料電池セルからの電力の取り出しを同時に停止するシャットダウン停止工程を実行可能に構成され、上記コントローラは、上記シャットダウン停止工程が実行された後で上記昇温工程が実行された場合にのみ、上記昇温工程終了後、上記還元工程を実行する請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項に記載の固体酸化物形燃料電池システム。

**【請求項 6】**

40

上記還元工程中において供給される燃料ガスは、少なくとも 50 % の水素ガスを含む請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項に記載の固体酸化物形燃料電池システム。

**【請求項 7】**

上記固体電解質層は、LSGM 製である請求項 1 乃至 6 の何れか 1 項に記載の固体酸化物形燃料電池システム。

**【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システムに関し、特に、原燃料ガスを水蒸気改質して得られた水素ガスと酸化剤ガスを反応させることにより発電する固体酸化物形燃料電池シ

50

システムに関する。

【背景技術】

【0002】

固体酸化物形燃料電池（Solid Oxide Fuel Cell：以下「S O F C」とも言う）は、電解質として酸化物イオン導電性固体電解質を用い、その両側に燃料極及び酸化剤ガス極を夫々取り付け、一方の燃料極側に燃料ガスを供給し、他方の酸化剤ガス極側に酸化剤ガス（空気、酸素等）を供給して、比較的高温で動作する燃料電池である。

【0003】

このように、燃料電池セルは、燃料極側に燃料ガスを供給し、酸化剤ガス極側に酸化剤ガスを供給して発電運転を行うものであるが、発電運転の状態から停止状態に移行する際に、高温状態にある燃料極への酸化剤ガス（空気）の接触を完全に阻止することは困難である。このため、燃料電池セルの燃料極や、燃料極の支持体が、発電運転停止の際に、僅かに酸化されることは回避できない。発電運転停止時に酸化された燃料極や支持体は、次に燃料電池装置が起動された際に燃料ガスが供給されると、燃料ガスに含まれる水素ガスにより還元される。このように、燃料電池セルの燃料極や支持体は、燃料電池装置の停止、起動毎に酸化、還元が繰り返されることとなるが、この酸化、還元の繰り返しが、燃料電池セルの発電性能を低下させることが知られている。

【0004】

国際公開W O 2 0 1 3 / 0 6 9 6 3 5（特許文献1）には、固体酸化物形燃料電池システム及びその起動方法が記載されている。この燃料電池システムにおいては、システム起動時に燃料電池セルの温度がその還元開始温度範囲内である場合に、改質器から燃料極に供給される燃料ガスの水素濃度を50%以下にしている。特許文献1記載の燃料電池システムでは、システム起動時の還元開始温度範囲内において供給される燃料ガスの水素濃度を低く抑えることにより、酸化されていた燃料極が急激に還元されるのを防止し、これにより燃料電池セルの劣化を抑制している。

【0005】

また、国際公開W O 2 0 1 3 / 0 6 9 6 3 3（特許文献2）には、固体酸化物形燃料電池システム及びその起動方法が記載されている。この燃料電池システムにおいては、システム起動時に燃料電池セルを昇温させる過程で、セル支持体中の酸化されたニッケル金属が、燃料ガスにより還元される所定の温度帯を通過する時間を、システム起動前のニッケル金属の酸化度合いに基づいて設定された時間以上となるように制御している。特許文献2記載の燃料電池システムでは、セル支持体中の酸化されたニッケル金属が還元される温度帯域を、時間をかけて通過させることにより、支持体の急激な還元を防止し、これにより燃料電池セルの劣化を抑制している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】国際公開W O 2 0 1 3 / 0 6 9 6 3 5

【特許文献2】国際公開W O 2 0 1 3 / 0 6 9 6 3 3

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記のように、特許文献1及び2記載の発明においては、起動工程における燃料極層の急激な還元を抑制することにより、燃料電池セルの劣化を抑制している。しかしながら、燃料電池装置に使用している燃料電池セルの種類によっては、起動工程における燃料極層の急激な還元を抑制した場合でも、燃料電池セルの劣化を十分に抑制することができないことが本件発明者により見出された。

【0008】

図13は、所定の材質、構造を有する燃料電池セルに対し、起動工程、停止工程を繰り返した場合における燃料電池セルの外径の変化を示す実測データである。図13のグラフ

10

20

30

40

50

において、横軸には起動工程における燃料電池セルの温度を示し、縦軸には、その温度における燃料電池セルの外径を示している。なお、図 13 の縦軸は、「1 回目の起動」の 250 における燃料電池セルの外径を基準 (= 0) として、燃料電池セルの外径の変化を示している。

【0009】

まず、図 13 に示されている「1 回目の起動」においては、燃料電池セルの外径は、温度の上昇と共に増大している。この燃料電池セルの外径の増大は、燃料電池セルの温度が上昇することによる熱膨張に基づくものである。次に、図 13 における「2 回目の起動」のデータは、上記「1 回目の起動」を実行した燃料電池セルに対し通常の停止工程を実行して、燃料電池セルを常温まで温度低下させた後に、2 回目の起動工程を実行した場合における燃料電池セルの外径の変化を示したものである。

10

【0010】

ここで、「2 回目の起動」のデータでは、約 320 ~ 330 の温度帯域において、燃料電池セルの温度上昇に対する燃料電池セルの外径の増大が緩やかになっている点が、「1 回目の起動」とは異なっている。本件発明者は、この相違について、「1 回目の起動」の後の停止工程において僅かに酸化された燃料電池セルが、この温度帯域において還元され、燃料電池セルの熱膨張と並行して還元収縮が発生したことが原因であると推測している。さらに、「2 回目の起動」のデータでは、各温度における燃料電池セルの外径が、「1 回目の起動」よりも大きくなっている。即ち、同一の燃料電池セルであるにも関わらず、「2 回目の起動」においては、「1 回目の起動」時の同一温度における外径よりも大きくなっている (250 において約 4  $\mu$ m 増大)。

20

【0011】

同様に、「2 回目の起動」の後、停止工程を実行し、その後「3 回目の起動」を実行する際には、燃料電池セルの外径は「2 回目の起動」時よりも大きくなっている (250 において約 1  $\mu$ m 増大)。このように、燃料電池セルの外径は、起動工程、停止工程を繰り返す毎に少しずつ増大することが、本件発明者により見出された。この起動工程、停止工程を実行することによる 1 回毎の燃料電池セルの外径の増大は僅かなものであり、燃料電池セルの性能に直ちに影響を与えるものではない。しかしながら、起動工程、停止工程が多数回繰り返されると、1 回毎の外径の増大が蓄積されることにより燃料電池セルの発電性能が低下し、やがて損傷に至る場合がある。

30

【0012】

上記のように、燃料電池装置の起動工程において、酸化されていた燃料電池セルの燃料極又は支持体が還元された場合には還元収縮が発生し、この還元収縮が急激に発生すると燃料電池セルの発電性能が低下することが知られていた。これに対し、本件発明者により見出された、図 13 に示す現象による燃料電池セルの性能の低下は、燃料電池セルの外径の増大により発生するものであり、従来から知られていた燃料電池セルの劣化とは明らかに異なるモードによる劣化である。従って、図 13 に示した劣化モードによる劣化は、特許文献 1 及び 2 に記載されている技術によっては回避できないことは明らかである。本発明は、本件発明者によって新たに見出された上記技術課題を解決するためになされたものである。

40

【0013】

従って、本発明は、起動工程及び停止工程を繰り返すことにより膨張するタイプの燃料電池セルを使用した場合であっても、起動、停止の繰り返しに対する十分な耐久性を確保することができる固体酸化物形燃料電池システムを提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0014】

上述した課題を解決するために、本発明は、原燃料ガスを水蒸気改質して得られた水素ガスと酸化剤ガスを反応させることにより発電する固体酸化物形燃料電池システムであって、固体電解質層、この固体電解質層の内側に設けられた燃料極層、及び固体電解質層の外側に設けられた酸化剤ガス極層を備えた筒状の燃料電池セルと、この燃料電池セルを収

50

容した燃料電池モジュールと、原燃料ガスを水蒸気改質により改質して、水素ガスを豊富に含む燃料ガスを生成し、生成された燃料ガスを燃料電池セルの燃料極側に供給する改質部と、この改質部に原燃料ガスを供給する燃料供給装置と、水蒸気改質用の水を供給する水供給装置と、燃料電池セルの酸化剤ガス極側に酸化剤ガスを供給する酸化剤ガス供給装置と、燃料供給装置、水供給装置、及び酸化剤ガス供給装置を制御すると共に、燃料電池モジュールからの電力の取り出しを制御するコントローラと、を有し、燃料電池セルは、発電が可能な温度への昇温と、発電が可能な温度から常温への降温を行う停止とを繰り返すことにより膨張が蓄積されるタイプのものであり、コントローラは、発電が可能な温度まで燃料電池セルを昇温させる昇温工程と、燃料電池セルの燃料極層を還元させる還元工程と、燃料電池セルから電力を取り出す発電工程と、を実行するようにプログラムされ、コントローラは、昇温工程終了後、還元工程として、所定濃度以上の水素ガスを含む燃料ガスが燃料電池セルの燃料極側に供給される状態を、所定の燃料極還元時間維持した後、発電工程に移行することの特徴としている。

10

20

30

40

50

#### 【0015】

このように構成された本発明においては、燃料電池モジュールに、固体電解質層、この固体電解質層の内側に設けられた燃料極層、及び固体電解質層の外側に設けられた酸化剤ガス極層を備えた筒状の燃料電池セルが収容されている。燃料供給装置及び水供給装置は、原燃料ガス及び水を夫々供給し、改質部は、原燃料ガスを水蒸気改質により改質して、水素ガスを豊富に含む燃料ガスを生成して、燃料電池セルの燃料極側に供給する。酸化剤ガス供給装置は、燃料電池セルの酸化剤ガス極側に酸化剤ガスを供給する。コントローラは、燃料供給装置、水供給装置、及び酸化剤ガス供給装置を制御すると共に、燃料電池モジュールからの電力の取り出しを制御する。また、コントローラは、発電が可能な温度まで燃料電池セルを昇温させる昇温工程と、燃料電池セルの燃料極層を還元させる還元工程と、燃料電池セルから電力を取り出す発電工程と、を実行するようにプログラムされ、コントローラは、昇温工程終了後、還元工程として、所定濃度以上の水素ガスを含む燃料ガスが燃料電池セルの燃料極側に供給される状態を、所定の燃料極還元時間維持した後、発電工程に移行する。

#### 【0016】

固体酸化物形燃料電池システムを実用化する上で、所定の使用期間に亘って耐久性を保証する必要がある。しかしながら、固体酸化物形燃料電池システムの性能は、長期間連続的に運転することにより低下するばかりでなく、燃料電池システムの運転、停止を多数回繰り返すことによっても低下する。ここで、燃料電池システムの運転停止方法には、発電停止後にも、燃料ガスや酸化剤ガスの供給を継続しながら燃料電池セルの温度を低下させる停止方法や、発電の停止と共に燃料ガスの供給を短時間で完全に停止させる停止方法（所謂、シャットダウン停止）が知られている。このような、固体酸化物形燃料電池システムを停止させる際に、高温状態にある燃料電池セルの燃料極が空気（酸化剤ガス）に接触すると、燃料極が酸化され、燃料電池セルの発電性能が低下してしまう。

#### 【0017】

特許文献1（国際公開W O 2 0 1 3 / 0 6 9 6 3 5）及び特許文献2（国際公開W O 2 0 1 3 / 0 6 9 6 3 3）記載の燃料電池装置においては、酸化された燃料電池セルの燃料極が起動工程において急激に還元され、燃料電池セルが急速に劣化するのを防止している。即ち、これらの特許文献に記載の燃料電池装置では、運転停止時に酸化剤ガスと接触して燃料極が酸化した状態にある燃料電池セルが、次の起動の際に水素ガスと接触して、燃料極が急激に還元収縮されることにより損傷されるのを防止している。

#### 【0018】

これに対して、本件発明においては、発電が可能な温度への昇温と、発電が可能な温度から常温への降温を行う停止とを繰り返すことにより膨張が蓄積されるタイプの燃料電池セルが使用されている。このようなタイプの燃料電池セルを使用した固体酸化物形燃料電池システムにおいては、燃料電池システムの運転停止が繰り返されると、燃料極の酸化膨張により燃料電池セルが劣化し、損傷される場合もある。本件発明者は、このようなタイ

ブの燃料電池セル固有の技術課題を新たに見出した。即ち、高温状態にある燃料電池セルのNi金属が、発電運転の停止時において酸化剤ガスと反応して酸化膨張してしまい、この酸化膨張が運転、停止が繰り返されることにより蓄積され、燃料電池セルが劣化することが本件発明者により見出された。

【0019】

上記のように構成された本発明によれば、昇温工程終了後、コントローラが、還元工程として、所定濃度以上の水素ガスを含む燃料ガスが燃料電池セルの燃料極側に供給される状態を、所定の燃料極還元時間維持した後、発電工程に移行している。本発明によれば、昇温工程後で、高温の強還元状態で燃料極を還元収縮させる還元工程を備えているので、酸化膨張が蓄積されるタイプの燃料電池セルを使用した場合においても、燃料電池システムの停止時における酸化膨張をほぼ完全に収縮させることができ、起動・停止の繰り返しにより、燃料極の酸化膨張が蓄積するのを防止することができる。

10

【0020】

即ち、従来の起動工程、停止工程では、停止時に酸化膨張したNiを次の起動工程や、発電運転において、完全に還元処理して収縮させることができず、酸化膨張が運転、停止を繰り返す毎に蓄積されてしまう。これにより、運転、停止を繰り返すことによって燃料極に酸化膨張量が蓄積され、ひいては燃料電池セル自身や、セルを固定するためのガラスシール材等を劣化させてしまう恐れがあった。本件発明者は、この問題を突き止め、上記のように解決したものである。

20

【0021】

本発明において、好ましくは、燃料極還元時間は、少なくとも15分である。

このように構成された本発明によれば、燃料極還元時間が少なくとも15分維持されるので、酸化された燃料極を十分に還元することができ、酸化膨張の蓄積を効果的に抑制することができる。

【0022】

本発明において、好ましくは、コントローラは、還元工程において、燃料電池セルから微弱な電流を取り出す。

このように構成された本発明によれば、還元工程において、燃料電池セルから微弱な電流が取り出されるので、還元工程中においても発電熱により燃料電池セル全体を加熱することができ、燃料極の還元反応を促進することができる。また、還元工程において、燃料電池セルから微弱な電流を取り出すことにより、還元工程の後の発電工程に円滑に移行することができる。

30

【0023】

本発明において、好ましくは、コントローラは、還元工程中における燃料ガスの供給量が、昇温工程中における燃料ガスの供給量よりも少なくなるように、燃料供給装置を制御する。

このように構成された本発明によれば、還元工程中における燃料ガスの供給量が、昇温工程中における供給量よりも少なくされるので、燃料電池セルの温度が、還元工程中に過度に上昇するのを防止することができ、燃料電池セルを高温により劣化させることなく、効果的に還元処理を行うことができる。

40

【0024】

本発明において、好ましくは、コントローラは、発電工程中において、燃料ガスの供給と、燃料電池セルからの電力の取り出しを同時に停止するシャットダウン停止工程を実行可能に構成され、コントローラは、シャットダウン停止工程が実行された後で昇温工程が実行された場合にのみ、昇温工程終了後、還元工程を実行する。

【0025】

一般に、シャットダウン停止工程は、原燃料ガスを供給しながら燃料電池セルの温度を低下させる停止工程よりも、燃料極を酸化させるリスクが大きい。上記のように構成された本発明によれば、シャットダウン停止工程が実行された後で昇温工程が実行された場合にのみ還元工程が実行されるので、還元処理の必要性が低い状態において還元工程が実行

50

され、燃料が浪費されるのを防止することができる。

【0026】

本発明において、好ましくは、還元工程中において供給される燃料ガスは、少なくとも50%の水素ガスを含む。

このように構成された本発明によれば、還元工程中において、少なくとも50%の水素ガスを含む燃料ガスが供給されるので、還元工程中に、燃料極を、強力且つ確実に還元処理することができ、酸化膨張の蓄積を確実に回避することができる。

【0027】

本発明において、好ましくは、固体電解質層は、LSGM製である。

Sr及びMgをドーブしたランタンガレートであるLSGMは既知の固体電解質材料の中でも、特に比較的低温度であっても活性を示す材料である。このため、例えば一般的な固体電解質材料であるYSZよりも低い600~700程度の低温で発電運転を行うことが可能であり、燃料電池システムの総合的な発電効率を高くするためには有利である。しかし、発電運転が低温で行われるため、発電運転中における燃料電池セルの還元能力は、YSZ等の比較的高温で発電動作する固体電解質材料を用いた場合に比べて弱くなる。このような理由から、特にLSGMを固体電解質層として用いた固体酸化物形燃料電池装置においては、燃料電池セルへの還元量（還元時間）が不足することが、燃料電池セルの膨張量の蓄積の一因になっていたと考えられる。

そこで、本発明の態様における還元工程を実施することにより、特に還元能力の低いLSGMにおいては、発電運転時の還元不足を補填することで、燃料電池セルの膨張量の蓄積を回避することができる。

【発明の効果】

【0028】

本発明の固体酸化物形燃料電池システムによれば、起動工程及び停止工程を繰り返すことにより膨張するタイプの燃料電池セルを使用した場合であっても、起動、停止の繰り返しに対する十分な耐久性を確保することができる。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】本発明の実施形態による固体酸化物形燃料電池システム(SOFC)を示す全体構成図である。

【図2】本発明の実施形態による固体酸化物形燃料電池システムに備えられた燃料電池モジュールを示す側面断面図である。

【図3】図2のIII-III線に沿った燃料電池モジュールの断面図である。

【図4】本発明の実施形態による固体酸化物形燃料電池システムに備えられた燃料電池セルを示す図である。

【図5】本発明の実施形態による固体酸化物形燃料電池システムに備えられた燃料電池セル端部の拡大断面図である。

【図6】本発明の実施形態による固体酸化物形燃料電池システムに備えられた燃料電池セルスタックを示す斜視図である。

【図7】本発明の実施形態による固体酸化物型燃料電池システムを示すブロック図である。

【図8】本発明の実施形態による固体酸化物型燃料電池システムの起動工程における燃料等の各供給量、及び各部の温度の一例を示すタイムチャートである。

【図9】本発明の実施形態による固体酸化物型燃料電池システムの起動工程の初期段階における燃料等の各供給量のタイムチャートである。

【図10】本発明の実施形態による固体酸化物型燃料電池システムにおいて、停止工程が実行された場合の停止挙動の一例を模式的に時系列で表したタイムチャートである。

【図11】本発明の実施形態の固体酸化物形燃料電池システムの起動及び停止を繰り返した場合における燃料電池セルの外径の変化を模式的に示したグラフである。

【図12】比較例として、従来の固体酸化物形燃料電池システムにおいて、起動及び停止

10

20

30

40

50

を繰り返した場合における燃料電池セルの外径の変化を模式的に示したグラフである。

【図 1 3】所定の材質、構造を有する燃料電池セルに対し、起動工程、停止工程を繰り返した場合における燃料電池セルの外径の変化を示す実測データである。

【発明を実施するための形態】

【0030】

つぎに、添付図面を参照して、本発明の実施形態による固体酸化物形燃料電池システムを説明する。

図 1 は、本発明の実施形態による固体酸化物形燃料電池システム（S O F C）を示す全体構成図である。

図 1 に示すように、固体酸化物形燃料電池システム（S O F C）1 は、燃料電池モジュール 2 と、補機ユニット 4 を備えている。

【0031】

燃料電池モジュール 2 は、ハウジング 6 を備え、このハウジング 6 内部には、断熱材 7 を介して金属製のモジュールケース 8 が内蔵されている。この密閉空間であるモジュールケース 8 の下方部分である発電室 10 には、燃料ガスと酸化剤ガス（以下では適宜「発電用空気」又は「空気」と呼ぶ。）とにより発電反応を行う燃料電池セルスタック 14 が配置されている。本実施形態においては、燃料電池セルスタック 14 は、複数の燃料電池セル 16 の全てが直列接続されている。

【0032】

燃料電池モジュール 2 のモジュールケース 8 の発電室 10 の上方には、燃焼部としての燃焼室 18 が形成され、この燃焼室 18 で、発電反応に使用されなかった残余の燃料ガスと残余の空気とが燃焼し、排気ガス（言い換えると燃焼ガス）を生成するようになっている。さらに、モジュールケース 8 は断熱材 7 により覆われており、燃料電池モジュール 2 内部の熱が、外気へ発散するのを抑制している。また、この燃焼室 18 の上方には、燃料ガスを改質する改質部である改質器 120 が配置され、残余ガスの燃焼熱によって改質器 120 を改質反応が可能な温度となるように加熱している。

【0033】

さらに、ハウジング 6 内においてモジュールケース 8 の上方には、蒸発器 140 が断熱材 7 内に設けられている。蒸発器 140 は、供給された水と排気ガスとの間で熱交換を行うことによって、水を蒸発させて水蒸気を生成し、この水蒸気と原燃料ガスとの混合ガス（以下では「燃料ガス」と呼ぶこともある。）をモジュールケース 8 内の改質器 120 に供給する。

【0034】

つぎに、補機ユニット 4 は、燃料電池モジュール 2 からの排気中に含まれる水分を結露させた水を貯水してフィルターにより純水とする純水タンク 26 と、この貯水タンクから供給される水の流量を調整する水流量調整ユニット 28（モータで駆動される「水ポンプ」等）を備えている。また、補機ユニット 4 は、都市ガス等の燃料供給源 30 から供給された燃料を遮断するガス遮断弁 32 と、燃料ガスから硫黄を除去するための脱硫器 36 と、燃料ガスの流量を調整する燃料流量調整ユニット 38（モータで駆動される「燃料ポンプ」等）と、電源喪失時において、燃料流量調整ユニット 38 から流出する燃料ガスを遮断するバルブ 39 を備えている。さらに、補機ユニット 4 は、空気供給源 40 から供給される空気を遮断する電磁弁 42 と、発電用空気流量調整ユニット 45（モータで駆動される「空気ブロア」等）と、発電室に供給される発電用空気を加熱するヒータ 48 とを備えている。このヒータ 48 は、起動時の昇温を効率よく行うために設けられているが、省略しても良い。

【0035】

なお、本実施形態では、燃料電池システム 1 の起動時において、まず、各燃料電池セル 16 の上端で燃料ガスを燃焼させ、上方に配置された改質器 120 を加熱し、その後、改質器 120 内において水蒸気改質反応のみが生じる S R 工程が実行され、燃料電池セルスタック 14 を発電反応が可能な温度まで昇温させている。また、燃料電池システムの起動

10

20

30

40

50



時に、燃焼運転の後、改質器 120 内において部分酸化改質反応 (POX) のみが生じる POX 工程から、部分酸化改質反応 (POX) と水蒸気改質反応 (SR) が混在したオートサーマル改質反応 (ATR) が生じる ATR 工程を経て、水蒸気改質反応のみが生じる SR 工程が行われるように構成してもよいし、POX 工程を省略して ATR 工程から SR 工程に移行されるように構成してもよい。なお、改質器 120 内において、部分酸化改質反応を発生させる構成では、改質器 120 に改質用の空気を供給する改質用空気流量調整ユニット (図示せず) を設ける必要がある。

#### 【0036】

つぎに、燃料電池モジュール 2 には、排気ガスが供給される温水製造装置 50 が接続されている。この温水製造装置 50 には、水供給源 24 から水道水が供給され、この水道水が排気ガスの熱により温水となり、図示しない外部の給湯器の貯湯タンクへ供給されるようになっている。また、燃料電池モジュール 2 には、燃料ガスの供給量等を制御するための制御ボックス 52 が取り付けられている。さらに、燃料電池モジュール 2 には、燃料電池モジュールにより発電された電力を外部に供給するための電力取出部 (電力変換部) であるインバータ 54 が接続されている。

10

#### 【0037】

つぎに、図 2 及び図 3 を参照して、本実施形態による燃料電池システム 1 に備えられている燃料電池モジュールの構造について説明する。

図 2 は、固体酸化物形燃料電池システムの燃料電池モジュールを示す側面断面図であり、図 3 は、図 2 の III-III 線に沿った断面図である。

20

#### 【0038】

図 2 及び図 3 に示すように、燃料電池モジュール 2 は、断熱材 7 で覆われたモジュールケース 8 の内部に設けられた燃料電池セルスタック 14 及び改質器 120 を有すると共に、モジュールケース 8 の外部で且つ断熱材 7 内に設けられた蒸発器 140 を有する。

#### 【0039】

まず、モジュールケース 8 は、図 2 に示すように、略矩形の天板 8a、底板 8c、これらの長手方向 (図 2 の左右方向) に延びる辺同士を連結する対向する一対の側板 8b (図 3) からなる筒状体と、この筒状体の長手方向の両端部の 2 つの対向する開口部を塞ぎ、天板 8a 及び底板 8c の幅方向 (図 3 の左右方向) に延びる辺同士を連結する閉鎖側板 8d、8e からなる。

30

#### 【0040】

モジュールケース 8 は、空気通路カバー 160 によって天板 8a 及び側板 8b が覆われている。空気通路カバー 160 は、天板 160a と、対向する一対の側板 160b とを有する (図 3)。天板 160a の略中央部分には、排気管 171 が貫通されている。天板 160a と天板 8a との間、及び、側板 160b と側板 8b との間は、所定の距離だけ離間した状態となっている。これにより、モジュールケース 8 の外側と断熱材 7 との間、具体的にはモジュールケース 8 の天板 8a 及び側板 8b と、空気通路カバー 160 の天板 160a 及び側板 160b との間には、酸化剤ガス供給通路としての空気通路 161a、161b が形成されている (図 3)。

#### 【0041】

モジュールケース 8 の側板 8b の下部には、複数の貫通孔である吹出口 8f が設けられている。発電用空気は、空気通路カバー 160 の天板 160a のうち、モジュールケース 8 の閉鎖側板 8e 側の略中央部に設けられた発電用空気導入管 74 から流路方向調整部 164 を介して空気通路 161a 内に供給される (図 2、図 4 参照)。そして、発電用空気は、空気通路 161a、161b を通って、吹出口 8f から燃料電池セルスタック 14 に向けて発電室 10 内に噴射される (図 3、図 4 参照)。

40

#### 【0042】

また、空気通路 161a、161b の内部には、熱交換促進部材としてのプレートフィン 162、163 が設けられている (図 3 参照)。プレートフィン 162 は、モジュールケース 8 の天板 8a と空気通路カバー 160 の天板 160a の間で長手方向及び幅方向に

50

延びるように水平方向に設けられ、プレートフィン 163 は、モジュールケース 8 の側板 8b と空気通路カバー 160 の側板 160b との間であって、且つ、燃料電池セル 16 よりも上方の位置に長手方向及び鉛直方向に延びるように設けられている。

【0043】

空気通路 161a, 161b を流れる発電用空気は、特にプレートフィン 162, 163 を通過する際に、これらプレートフィン 162, 163 の内側のモジュールケース 8 内（具体的には天板 8a, 側板 8b に沿って設けられた排気通路）を通過する排気ガスとの間で熱交換を行い、加熱されることとなる。このようなことから、空気通路 161a, 161b においてプレートフィン 162, 163 が設けられた部分は、熱交換器（熱交換部）として機能する。

10

【0044】

つぎに、蒸発器 140 は、モジュールケース 8 の天板 8a 上で水平方向に延びるように固定されている。また、蒸発器 140 とモジュールケース 8 との間には、これらの隙間を埋めるように断熱材 7 の一部分 7a が配置されている（図 2 及び図 3 参照）。

【0045】

具体的には、蒸発器 140 は、長手方向（図 2 の左右方向）の一側端側に、水及び原料ガス（改質用空気を含めてもよい）を供給する燃料供給配管 63 と、排気ガスを排出するための排気ガス排出管 82（図 3 参照）とが連結され、長手方向の他側端側に、排気管 171 の上端部が連結されている。排気管 171 は、空気通路カバー 160 の天板 160a に形成された開口部を貫通して下方へ延び、モジュールケース 8 の天板 8a 上に形成された排気口に連結されている。

20

【0046】

また、蒸発器 140 は、図 2 及び図 3 に示すように、上面視で略矩形の蒸発器ケース 141 を有している。この蒸発器ケース 141 は、2 つの高さの低い有底矩形筒状の上側ケース 142 と下側ケース 143 とを、これらの間に中間板 144 を挟んだ状態で接合して形成されている。

【0047】

したがって、蒸発器ケース 141 は、上下方向に二層構造となっており、下層部分には、排気管 171 から供給された排気ガスが通過する排気通路部 140A が形成され、上層部分には、燃料供給配管 63 から供給された水を蒸発させて水蒸気を生成する蒸発部 140B と、蒸発部 140B で生成された水蒸気と燃料供給配管 63 から供給された原燃料ガスとを混合させる混合部 140C が設けられている。

30

【0048】

図 2 及び図 3 に示すように、蒸発部 140B 及び混合部 140C は、複数の連通孔（スリット）が形成された仕切り板 145 により蒸発器 140 を仕切った空間にて形成されている。また、蒸発部 140B 内には、アルミナボール（図示せず）が充填されている。

また、排気通路部 140A は、同様に複数の連通孔を有する 2 つの仕切り板 146, 147 により排気ガスの上流側から下流側にかけて 3 つの空間に仕切られている。そして、2 番目の空間に燃焼触媒（図示せず）が充填されている。すなわち、本実施形態において蒸発器 140 は、上下方向の二層構造のうちの下層構造に燃焼触媒器を含んでいる。

40

【0049】

このような蒸発器 140 では、蒸発部 140B 内の水と排気通路部 140A を通過する排気ガスとの間で熱交換が行われ、排気ガスの熱により蒸発部 140B 内の水が蒸発して、水蒸気が生成されることとなる。また、混合部 140C 内の混合ガスと排気通路部 140A を通過する排気ガスとの間で熱交換が行われ、排気ガスの熱により混合ガスが昇温されることとなる。

【0050】

さらに、図 2 に示すように、混合部 140C には、改質器 120 に混合ガスを供給するための混合ガス供給管 112 が接続されている。この混合ガス供給管 112 は、排気管 171 の内部を通過するように配置されており、一端が中間板 144 に形成された開口に連

50

結され、他端が改質器 120 の天面に形成された混合ガス供給口に連結されている。混合ガス供給管 112 は、排気通路部 140 A 内、排気管 171 内を通過してモジュールケース 8 内まで鉛直下方に延び、そこで略 90° 屈曲されて天板 8a に沿って水平方向に延びた後、下方へ略 90° 屈曲されて改質器 120 に連結されている。

【0051】

つぎに、改質器 120 は、燃焼室 18 の上方でモジュールケース 8 の長手方向に沿って水平方向に延びるように配置され、天板 8a に対して固定されている。改質器 120 は、上面視で外形略矩形であるが、中央部に貫通孔が形成された環状構造体であり、上側ケース 121 と下側ケース 122 とが接合された筐体を有している。この貫通孔は、天板 8a に形成された排気口 111 と上面視で重なるように位置し、好ましくは、貫通孔の中央位置に排気口 111 が形成される。

10

【0052】

改質器 120 の長手方向の一端側（モジュールケース 8 の閉鎖側板 8e 側）では、上側ケース 121 に設けられた混合ガス供給口に混合ガス供給管 112 が連結されており、他端側（閉鎖側板 8d 側）では、燃料ガス供給管 64 が下側ケース 122 に、脱硫器 36 まで延びる水添脱硫器用水素取出管 65 が上側ケース 121 にそれぞれ連結されている。したがって、改質器 120 は、混合ガス供給管 112 から混合ガス（つまり水蒸気が混合された原燃料ガス（改質用空気を含めてもよい））を受け取り、内部で混合ガスを改質し、燃料ガス供給管 64 及び水添脱硫器用水素取出管 65 から改質後のガス（即ち、燃料ガス）を排出するように構成されている。

20

【0053】

改質器 120 は、その内部空間が 2 つの仕切り板 123a, 123b によって 3 つの空間に仕切られることにより、改質器 120 内に、混合ガス供給管 112 からの混合ガスを受入れる混合ガス受入部 120A と、混合ガスを改質するための改質触媒（図示せず）が充填された改質部 120B と、改質部 120B を通過したガスを排出するガス排出部 120C と、が形成されている（図 2 参照）。改質部 120B は、仕切り板 123a, 123b に挟まれた空間であり、この空間に改質触媒が保持されている。混合ガス及び改質後の燃料ガスは、仕切り板 123a, 123b に設けられた複数の連通孔（スリット）を通過して移動可能となっている。また、改質触媒としては、アルミナの球体表面にニッケルを付与したものや、アルミナの球体表面にルテニウムを付与したものが適宜用いられる。

30

【0054】

混合ガス受入部 120A には、蒸発器 140 から混合ガス供給管 112 を介して供給された混合ガスが混合ガス供給口を通して噴出される。この混合ガスは、混合ガス受入部 120A 内で拡張されて噴出速度が低下し、仕切り板 123a を通過して改質部 120B に供給される。

改質部 120B では、低速で移動する混合ガスが改質触媒により燃料ガスに改質され、この燃料ガスが仕切り板 123b を通過してガス排出部 120C に供給される。

ガス排出部 120C では、燃料ガスが燃料ガス供給管 64、及び、水添脱硫器用水素取出管 65 へ排出される。

【0055】

40

燃料ガス供給通路としての燃料ガス供給管 64 は、モジュールケース 8 内を閉鎖側板 8d に沿って下方へ延び、底板 8c 付近で略 90° 屈曲されて水平方向に延びて、燃料電池セルスタック 14 の下方に形成されたマニホールド 66 内へ入り、更にマニホールド 66 内で逆側の閉鎖側板 8e 付近まで水平方向に延びている。燃料ガス供給管 64 の水平部 64a の下方面には、複数の燃料供給孔が形成されており、この燃料供給孔から、燃料ガスがマニホールド 66 内に供給される。このマニホールド 66 の上方には、燃料電池セルスタック 14 を支持するための貫通孔を備えた下支持板 68 が取り付けられており、マニホールド 66 内の燃料ガスが、燃料電池セル 16 内に供給される。また、燃料ガスと空気との燃焼を開始するための点火装置 83 が、燃焼室 18 に設けられている。

また、改質器 120 は、モジュールケース 8 の側板 8b と所定の水平方向距離を隔てて

50

配置されている。

【0056】

つぎに、図4及び図5を参照して、燃料電池セル16について説明する。

図4は、本発明の実施形態による燃料電池セルスタックを構成する燃料電池セルを示す図である。図5は、燃料電池セル端部の拡大断面図である。

図4に示すように、燃料電池セル16は、燃料電池セル本体84と、この燃料電池セル本体84の両端部にそれぞれ接続された接続電極部であるキャップ86とを備えている。

【0057】

図5に示すように、支持体として導電支持体を有する場合の燃料電池セル本体84は、上下方向に延びる管状構造体であり、内部にガス通路である燃料ガス流路88を形成する円筒形の燃料極層である内側電極層90と、内側電極層90の外周に設けられた円筒形の固体電解質層である電解質層94と、電解質層94の外周に設けられた円筒形の空気極（酸化剤ガス極）層である外側電極層92と、を備えている。この内側電極層90は、燃料電池セル本体84を構成する支持体として機能すると共に、内部に燃料ガスが流れるガス通路を構成する多孔質体である。内側電極層90は燃料極であり、（-）極となり、一方、外側電極層92は、空気と接触する空気極であり、（+）極となっている。

10

【0058】

内側電極層90は、例えば、Niと、CaやY、Sc等の希土類元素から選ばれる少なくとも一種をドーブしたジルコニアとの混合体、Niと、希土類元素から選ばれる少なくとも一種をドーブしたセリアとの混合体、Niと、Sr、Mg、Co、Fe、Cuから選ばれる少なくとも一種をドーブしたランタンガレートとの混合体、の少なくとも一種から形成される。本実施形態では、内側電極層90は、Ni/YSZからなる。

20

なお、支持体として多孔質の絶縁性支持体を用いることもでき、この場合においては、絶縁性支持体の外側に、内側電極層として燃料極層を形成する。

【0059】

電解質層94は、内側電極層90の外周面に沿って全周にわたって形成されており、下端は内側電極層90の下端よりも上方で終端し、上端は内側電極層90の上端よりも下方で終端している。電解質層94は、例えば、Y、Sc等の希土類元素から選ばれる少なくとも一種をドーブしたジルコニア、希土類元素から選ばれる少なくとも一種をドーブしたセリア、Sr、Mgから選ばれる少なくとも一種をドーブしたランタンガレート、の少なくとも一種から形成することができる。本実施形態においては、Sr及びMgをドーブしたランタンガレートであるLSGMにより電解質層94が形成されている。

30

【0060】

外側電極層92は、電解質層94の外周面に沿って全周にわたって形成されており、下端は電解質層94の下端よりも上方で終端し、上端は電解質層94の上端よりも下方で終端している。外側電極層92は、例えば、Sr、Caから選ばれた少なくとも一種をドーブしたランタンマンガナイト、Sr、Co、Ni、Cuから選ばれた少なくとも一種をドーブしたランタンフェライト、Sr、Fe、Ni、Cuから選ばれた少なくとも一種をドーブしたランタンコバルタイト、銀、などの少なくとも一種から形成される。

40

【0061】

次に、キャップ86について説明するが、燃料電池セル本体84の上端側と下端側に取り付けられたキャップ86は、同一構造であるため、ここでは、燃料電池セル本体84の下端側に取り付けられたキャップ86について具体的に説明する。

【0062】

キャップ86は、燃料電池セル本体84の上下端部をそれぞれ包囲するように設けられ、燃料電池セル本体84の内側電極層90と電気的に接続され、内側電極層90を外部に引き出す接続電極として機能する。図5に示すように、燃料電池セル本体84の下端に設けられたキャップ86は、円筒状の第1円筒部86aと、第1円筒部86aの上端から外方に向かって延びる円環状の円環部86bと、円環部86bの外周から上方に向かって延びる第2円筒部86cとを有する。キャップ86の第1円筒部86aの中心部には、内側

50

電極層 90 の燃料ガス流路 88 と連通する燃料ガス流路 98 が形成されている。燃料ガス流路 98 は、キャップ 86 の中心から燃料電池セル本体 84 の軸線方向に延びるように設けられた細長い管路である。

#### 【0063】

キャップ 86 は、フェライト系ステンレス又はオーステナイト系ステンレスからなる本体の内周面及び外周面にクロム酸化物（本実施形態では、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ）がコーティングされ、さらに、外周面には、 $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  がコーティングされている。加えて、コーティングされた  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  層の外周面には Ag 集電膜が設けられている。なお、本実施形態では、Ag 集電膜は、キャップ 86 の外周面全体にわたって設けられているが、一部のみに設けてもよい。

10

#### 【0064】

キャップ 86 の第 2 円筒部 86c の内側と、燃料電池セル本体 84 の内側電極層 90 の端部外周面との間の空間には銀ペースト 95 が配置されている。燃料電池セル 16 の組み立て後に焼成することにより、銀ペースト 95 が焼結され、内側電極層 90 とキャップ 86 が、電氣的、機械的に結合される。また、キャップ 86 の第 2 円筒部 86c の内周面と、電解質層 94 の下端部外周面との間には、ガラス材料からなるガラスシール 96 が設けられている。このガラスシール 96 により、キャップ 86 と内側電極層 90 との間の空間は、燃料電池セル 16 の外部の空間に対して気密密封されている。

#### 【0065】

つぎに、図 6 を参照して、本発明の実施形態による燃料電池セルスタック 14 について説明する。

20

図 6 は、本実施形態による燃料電池セルスタックを示す斜視図である。

#### 【0066】

図 6 に示すように、燃料電池セルスタック 14 は、格子状に配列された 128 本の燃料電池セル 16 を備え、これらの燃料電池セル 16 は、16 本ずつ 8 列に並べて配置されている。

各燃料電池セル 16 は、下端側が金属製の長方形の下支持板 68 により支持されている。この下支持板 68 は、マニホールド 66 の天井面を構成し、各燃料電池セル 16 の燃料ガス流路 88 に燃料ガスを流入させるための貫通穴が形成されている。また、各燃料電池セル 16 の下端側のキャップ 86 と下支持板 68 の間には、概ね円筒形のセラミック製のスペーサ 100 が配置されており、キャップ 86 と下支持板 68 の間を離間させることで絶縁性を確保している。

30

#### 【0067】

さらに、各燃料電池セル 16 には、1 つの燃料電池セル 16 を隣接する燃料電池セル 16 と電氣的に接続する集電部材 102 が取り付けられている。この集電部材 102 は、燃料極である内側電極層 90 と電氣的に接続されたキャップ 86 と、隣接する燃料電池セル 16 の空気極である外側電極層 92 の外周面と、を接続するように配置される。また、各集電部材 102 は、各燃料電池セル 16 の上端部及び下端部に取り付けられているため、1 つの燃料電池セル 16 と隣接する燃料電池セル 16 は、2 つの集電部材 102 により電氣的に接続されることになる（これら 2 つの集電部材 102 は並列）。このように、各集電部材 102 により、燃料電池セルスタック 14 を構成する全ての燃料電池セル 16 は、電氣的に直列に接続される。なお、各燃料電池セル 16 の外側電極層 92（空気極）の外表面全体には、空気極側の電極として、銀製の薄膜が形成されている。この薄膜の表面に集電部材 102 が接触することにより、集電部材 102 は空気極全体と電氣的に接続される。

40

#### 【0068】

次に図 7 により本実施形態による固体酸化物型燃料電池システム（SOFC）に取り付けられたセンサ類等について説明する。図 7 は、本発明の一実施形態による固体酸化物型燃料電池システムを示すブロック図である。

図 7 に示すように、固体酸化物型燃料電池システム 1 は、コントローラである制御部 2

50

10を備え、この制御部210には、使用者が操作するための「ON」や「OFF」等の操作ボタンを備えた操作装置212、発電出力値（ワット数）等の種々のデータを表示するための表示装置214、及び、異常状態のとき等に警報（ワーニング）を発する報知装置216が接続されている。

また、制御部210には、マイクロプロセッサ、メモリ、及びこれらを作動させるプログラム（以上、図示せず）が内蔵されており、これらにより、各センサからの入力信号に基づいて、補機ユニット4、インバータ54等が制御される。なお、この報知装置216は、遠隔地にある管理センタに接続され、この管理センタに異常状態を通知するようなものである。

#### 【0069】

次に、制御部210には、以下に説明する種々のセンサからの信号が入力されるようになっている。

まず、可燃ガス検出センサ220は、ガス漏れを検知するためのもので、燃料電池モジュール2及び補機ユニット4に取り付けられている。

CO検出センサ222は、本来排気ガス排出管82（図3）等を経て外部に排出される排気ガス中のCOが、燃料電池モジュール2及び補機ユニット4を覆う外部ハウジング（図示せず）へ漏れたかどうかを検知するためのものである。

貯湯状態検出センサ224は、図示しない給湯器におけるお湯の温度や水量を検知するためのものである。

#### 【0070】

電力状態検出センサ226は、インバータ54及び分電盤（図示せず）の電流及び電圧等を検知するためのものである。

発電用空気流量検出センサ228は、発電室10に供給される発電用空気の流量を検出するためのものである。

点火用空気流量センサ230は、改質器120に供給される点火用空気の流量を検出するためのものである。

燃料流量センサ232は、改質器120に供給される燃料ガスの流量を検出するためのものである。

#### 【0071】

水流量センサ234は、改質器120に供給される純水の流量を検出するためのものである。

水位センサ236は、純水タンク26の水位を検出するためのものである。

圧力センサ238は、改質器120の外部の上流側の圧力を検出するためのものである。

排気温度センサ240は、温水製造装置50に流入する排気ガスの温度を検出するためのものである。

#### 【0072】

発電室温度センサ242は、燃料電池セルスタック14の近傍の前面側と背面側に設けられ、燃料電池セルスタック14の近傍の温度を検出して、燃料電池セルスタック14（即ち燃料電池セル16自体）の温度を推定するためのものである。

燃焼室温度センサ244は、燃焼室18の温度を検出するためのものである。

排気ガス室温度センサ246は、排気管171の排気ガスの温度を検出するためのものである。

改質器温度センサ248は、改質器120の温度を検出するためのものであり、改質器120の入口温度と出口温度から改質器120の温度を算出する。

外気温度センサ250は、固体酸化物型燃料電池システム（SOFC）が屋外に配置された場合、外気の温度を検出するためのものである。また、外気の湿度等を測定するセンサを設けるようにしても良い。

#### 【0073】

これらのセンサ類からの信号は、コントローラである制御部210に送られ、制御部2

10

20

30

40

50

１０は、これらの信号によるデータに基づき、水流量調整ユニット２８、燃料流量調整ユニット３８、発電用空気流量調整ユニット４５に、制御信号を送り、これらのユニットにおける各流量を制御するようになっている。

【００７４】

つぎに、図２及び図３を参照して、本発明の実施形態による固体酸化物形燃料電池システム１に備えられた燃料電池モジュール２の作用を説明する。

図２に示すように、水及び原燃料ガス（燃料ガス）は、蒸発器１４０の長手方向の一端側に連結された燃料供給配管６３から蒸発器１４０の上層に設けられた蒸発部１４０Ｂ内に供給される。蒸発部１４０Ｂに供給された水は、蒸発器１４０の下層に設けられた排気通路部１４０Ａを流れる排気ガスにより加熱され水蒸気となる。この水蒸気と、燃料供給配管６３から供給された原燃料ガスとが、蒸発部１４０Ｂ内を下流方向に流れて行き、混合部１４０Ｃ内で混合される。混合部１４０Ｃ内の混合ガスは、下層の排気通路部１４０Ａを流れる排気ガスにより加熱される。

【００７５】

混合部１４０Ｃ内で形成された混合ガス（燃料ガス）は、混合ガス供給管１１２を通過して、モジュールケース８内の改質器１２０に供給される。混合ガス供給管１１２は、排気通路部１４０Ａ、排気管１７１を順に通過しているため、これらの通路を流れる排気ガスにより、混合ガス供給管１１２内の混合ガスは更に加熱される。

【００７６】

混合ガスは、改質器１２０内の混合ガス受入部１２０Ａ内に流入し、ここから仕切り板１２３ａを通過して改質部１２０Ｂに流入する。混合ガスは、改質部１２０Ｂにおいて改質されて燃料ガスとなる。こうして生成された燃料ガスは、仕切り板１２３ｂを通過して、ガス排出部１２０Ｃに流入する。

【００７７】

さらに、燃料ガスは、ガス排出部１２０Ｃから燃料ガス供給管６４と水添脱硫器用水素取出管６５とに分岐する。そして、燃料ガス供給管６４に流入した燃料ガスは、燃料ガス供給管６４の水平部６４ａに設けられた燃料供給孔６４ｂからマニホールド６６内に供給され、マニホールド６６から各燃料電池セル１６内に供給される。

【００７８】

また、図２及び図３に示すように、発電用空気は、発電用空気導入管７４から空気通路１６１ａに供給される。発電用空気は、空気通路１６１ａ、１６１ｂ内において、プレートフィン１６２、１６３を通過する際に、これらプレートフィン１６２、１６３の下部のモジュールケース８内に形成された排気通路を通過する排気ガスとの間で効率的な熱交換を行い、加熱されることとなる。この後、発電用空気は、モジュールケース８の側板８ｂの下部に設けられた複数の吹出口８ｆから燃料電池セルスタック１４の下部側面に向けて両側から発電室１０内に噴射される。この加熱された発電用空気により、各燃料電池セル１６の下部が加熱される。

【００７９】

また、発電室１０内で発電に利用されなかった燃料ガスは、各燃料電池セル１６の上端から流出し、燃焼室１８で燃焼されて排気ガス（燃焼ガス）となり、モジュールケース８内を上昇していく。その後、排気ガスは、モジュールケース８の天板８ａの中央に形成された排気口１１１から流出する。

【００８０】

そして、排気口１１１から流出した排気ガスは、モジュールケース８の外部に設けられた排気管１７１を通過して蒸発器１４０の排気通路部１４０Ａに流入し、排気通路部１４０Ａを通過した後、蒸発器１４０から排気ガス排出管８２へ排出される。排気ガスは、蒸発器１４０の排気通路部１４０Ａを流れる際に、上述したように、蒸発器１４０の混合部１４０Ｃ内の混合ガス及び蒸発部１４０Ｂ内の水と熱交換を行う。

【００８１】

次に、図８及び図９を参照して、固体酸化物型燃料電池システム１の起動工程における

10

20

30

40

50

制御を説明する。

図 8 は、起動工程における燃料等の各供給量、及び各部の温度の一例を示すタイムチャートである。図 9 は、起動工程の初期段階における燃料等の各供給量のタイムチャートである。なお、図 8 及び図 9 の縦軸の目盛りは温度を示しており、燃料等の各供給量は、それらの増減を概略的に示したものである。

#### 【 0 0 8 2 】

図 8 及び図 9 に示す起動工程は、制御部 2 1 0 に内蔵された起動回路 2 1 0 a により実行される。起動回路 2 1 0 a は、常温の状態にある燃料電池セルスタック 1 4 の温度を発電が可能な温度まで上昇させる「昇温工程」と、各燃料電池セル 1 6 の燃料極層（内側電極層 9 0）を還元する「還元工程」を実行する。この起動工程の終了後、燃料電池セルスタック 1 4 から電力が取り出され、固体酸化物形燃料電池システム 1 の外部の機器に電力を供給する「発電工程」が実行される。また、本実施形態においては、「昇温工程」には、後述する燃焼工程、S R 1 工程、S R 2 工程、及び S R 2 工程が含まれている。

#### 【 0 0 8 3 】

まず、図 9 の時刻  $t_0$  において、発電用空気、点火用空気及び水の供給が開始される（プリパージ工程）。具体的には、コントローラである制御部 2 1 0 が、発電用の酸化剤ガス供給装置である発電用空気流量調整ユニット 4 5 に信号を送って、これを作動させる。上述したように、発電用空気は、発電用空気導入管 7 4 を介して燃料電池モジュール 2 内に導入され、空気通路 1 6 1 a、1 6 1 b、吹出口 8 f を経て発電室 1 0 内に流入する。また、制御部 2 1 0 は、点火用の酸化剤ガス供給装置である点火用空気流量調整ユニット（図示せず）に信号を送って、これを作動させる。燃料電池モジュール 2 内に導入された点火用空気は、改質器 1 2 0、マニホールド 6 6 を経て、各燃料電池セルユニット 1 6 の内部に流入し、その上端から流出する。

#### 【 0 0 8 4 】

また、制御部 2 1 0 は、水供給装置である水流量調整ユニット 2 8 に信号を送って、これを作動させる。水流量調整ユニット 2 8 から圧送される純水は、燃料供給配管 6 3 を通って蒸発器 1 4 0 に到達する。少なくとも時刻  $t_0$  から所定時間（水充填期間： $t_0 \sim t_1$ ）の間に、水流量調整ユニット 2 8 から燃料供給配管 6 3 を通って、少量の水が蒸発器 1 4 0 内に配置される。なお、時刻  $t_0$  においては、まだ燃料が供給されていないため、改質器 1 2 0 内において改質反応は発生しない。本実施形態においては、図 8 及び図 9 の時刻  $t_0$  において開始される発電用空気の供給量は約 5 0 L/min であり、点火用空気の供給量は約 4 . 8 L/min であり、水の供給量は 2 . 5 cc/min である。

#### 【 0 0 8 5 】

次いで、図 9 の時刻  $t_0$  から所定時間後の時刻  $t_1$  において、燃料の供給が開始され、供給された燃料への点火工程が開始される。具体的には、制御部 2 1 0 が、燃料供給装置である燃料流量調整ユニット 3 8 に信号を送って、これを作動させる。本実施形態においては、時刻  $t_1$  において開始される燃料の供給量は約 4 . 0 L/min である。燃料電池モジュール 2 内に導入された燃料は、改質器 1 2 0、マニホールド 6 6 を経て、各燃料電池セル 1 6 の内部に流入し、その上端から流出する。なお、時刻  $t_1$  においては、まだ改質器 1 2 0 の温度が低温であるため、改質器 1 2 0 内において改質反応は発生しない。

#### 【 0 0 8 6 】

点火工程においては、制御部 2 1 0 が、点火手段である点火装置 8 3（図 2）に信号を送り、各燃料電池セル 1 6 の上端から流出する燃料に点火する。点火装置 8 3 は、燃料電池セルスタック 1 4 の上端近傍で繰り返し火花を発生させ、各燃料電池セル 1 6 の上端から流出する燃料に点火する。

また、時刻  $t_1$  において、少量の水が蒸発器 1 4 0 内に配置されているため、制御部 2 1 0 は、水の供給量を 2 . 0 6 cc/min に低減する。これにより、点火工程中に少量の水が改質器 1 2 0 へ向けて供給され始める。

#### 【 0 0 8 7 】

図 9 の時刻  $t_2$  において、制御部 2 1 0 は、燃焼室温度センサ 2 4 4 により、燃焼室 1

10

20

30

40

50



8の温度が所定温度上昇したことにより、点火が完了したことを確認する。そして、点火工程から燃焼工程に移行する。燃焼工程では、オフガス燃焼熱によって、改質器120の昇温が図られる。

なお、本実施形態では、プリパージ工程及び点火工程中において、改質器120を介して点火用空気を燃料電池セルスタック14へ供給することにより、空気と混合されたオフガスを各燃料電池セル16の上端から流出させている。予め点火用空気を適度な空燃比となるように燃料に混ぜ合わせるることによって点火が容易になる。これは、燃料が着火し難い寒冷地等において、着火性を高めるために有効である。

#### 【0088】

点火工程が終了すると、制御部210は、時刻t2において、点火用空気の供給を停止する（供給量0.0L/min）。したがって、点火用空気は、点火前には改質器120を経由して流れるが、点火後には改質器120を経由して流れることはなく、改質器120内の改質反応（部分酸化改質反応）のために供給されることは意図されていない。よって、他の実施形態として、点火用空気が改質器120を経由せずに、別の配管を通して燃料電池セル16へ供給されるように構成してもよい。

#### 【0089】

また、時刻t2において、制御部210は、燃料の供給量を3.14L/minに低減し、発電用空気の供給量を約70L/minに増加する。なお、水の供給量は2.06cc/minに維持され、起動工程中において少なくとも点火直後から燃焼工程の間は最低値に維持される。

#### 【0090】

燃焼工程において、供給された燃料は、各燃料電池セル16の上端からオフガスとして流出し、ここで燃焼される。この燃焼熱は、燃料電池セルスタック14の上方に配置された改質器120を加熱する。

#### 【0091】

蒸発部器140の温度が上昇することにより、オフガスの燃焼開始後短時間で水蒸気を生成することが可能になる。また、蒸発器140には、改質用の水が少量ずつ（起動工程中における最低量）供給されているため、多量の水が蒸発器140に貯留されている場合に比べ、わずかな熱で水を沸点まで加熱することができ、早急に水蒸気の供給を開始することができる。さらに、水流量調整ユニット28の作動開始直後から水が流入するため、水の供給遅れによる、蒸発器140の過剰な温度上昇、及び水蒸気の供給遅れを回避することができる。

#### 【0092】

なお、本実施形態では、改質器120へ改質用の空気を供給しない構成であるため、部分酸化改質反応を積極的に発生させることは意図されていない。しかしながら、停止工程において、改質器120内に空気が導入されており、供給された燃料の流れによって、改質器120の外部へ空気を完全には除去できないため、改質器120内には残留空気が存在している。このため、燃焼工程において、改質部120c内の改質触媒がオフガス燃焼熱によって局所的に温度上昇すると、その周囲の残留空気と供給燃料とによって部分酸化改質が発生する可能性がある。この部分酸化改質反応は、次式（1）に示す発熱反応である。



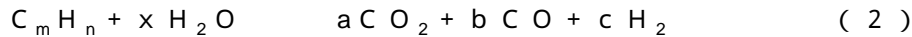
この部分酸化改質反応は発熱反応であるため、改質器120内で部分酸化改質反応が発生すると、その周囲の温度が局部的に急上昇する。

したがって、燃焼工程において、オフガス燃焼熱による加熱に加えて、改質器内での局所的なPOX反応（部分酸化改質反応）による温度上昇により、改質器120内の温度は徐々に上昇していく。

#### 【0093】

このようにして、燃焼工程中に改質器120の温度が上昇し、時刻t3において、燃焼工程から第1の水蒸気改質反応工程（SR1工程）へ移行される。このSR1工程では、

蒸発器 140 を経て改質器 120 に流入した燃料及び水蒸気による水蒸気改質反応が発生する。この水蒸気改質反応は、次式 (2) に示す吸熱反応である。



【0094】

また、時刻 t3 において、第 1 の水蒸気改質反応工程 (SR1 工程) が開始されると、水の消費量が増大するため、制御部 110 は、燃料及び発電用空気の供給量を維持したまま、水供給量のみを 3.82 cc/min に増加する。

なお、図 9 に示すタイムチャートでは、時刻 t3 における改質器温度は約 250 である。この改質器温度は、改質器温度センサ 248 (図 7) により検出されている温度であり、改質器 120 の平均的な温度である。実際には、時刻 t3 において、改質器 120 は部分的には水蒸気改質反応を発生する温度に達している。

【0095】

なお、本実施形態では、起動工程において、燃焼工程に続いて SR 工程 (SR1 工程、SR2 工程及び SR3 工程) が行われるように構成されている。本実施形態の SR 工程は、改質用の空気を導入せずに、SR 反応を発生させることを意図したものである。しかしながら、上述のように、燃焼工程において意図しない POX 反応が生じる可能性があり、SR 工程のうち少なくとも SR1 工程においても POX 反応が引き続き生じる可能性がある。

【0096】

次に、改質器温度センサ 248 による検出温度が約 450 に到達すると、図 8 の時刻 t4 において、第 1 の水蒸気改質反応工程 (SR1 工程) から第 2 の水蒸気改質反応工程 (SR2 工程) に移行される。時刻 t4 において、発電用空気供給量が 5.9 L/min に低減され、水供給量が 5.0 cc/min に更に増加される。また、燃料供給量は従前の値が維持される。これにより、SR2 工程では、SR1 工程よりも水蒸気と炭素のモル比 S/C が増加される。

【0097】

さらに、図 8 の時刻 t5 において、発電室温度センサ 242 による検出温度が約 550 に到達すると、第 2 の水蒸気改質反応工程 (SR2 工程) から第 3 の水蒸気改質反応工程 (SR3 工程) に移行される。これに伴い、燃料供給量が 2.02 L/min に低減され、発電用空気供給量が 4.7 L/min に更に低減され、水供給量が 4.75 cc/min に低減される。これにより、SR3 工程では、SR2 工程よりも水蒸気と炭素のモル比 S/C が更に増加され、水蒸気改質反応に適した値に設定される。

【0098】

さらに、SR3 工程を所定時間実行した後、発電室温度センサ 242 による検出温度が約 600 に到達すると、燃料電池セルスタック 14 は、発電が可能な状態となるので、「発電工程」に移行することが可能となる。しかしながら、本実施形態の固体酸化物形燃料電池システム 1 においては、制御部 210 は、SR3 工程までの「昇温工程」が終了した後、直ぐに「発電工程」には移行させず、後述する「還元工程」を実行した後で「発電工程」に移行させる。「還元工程」においては、原燃料ガスを改質した、所定濃度以上の水素ガスを含む燃料ガスを、各燃料電池セル 16 の燃料極側に供給する状態が、所定の「燃料極還元時間」維持される。この「還元工程」の詳細については後述する。

【0099】

制御部 210 は、「還元工程」を所定の「燃料極還元時間」実行した後、発電工程に移行する。発電工程においては、燃料電池セルスタック 14 からインバータ 54 (図 7) に電力が取り出され、外部の機器に電力が出力される。また、発電工程においては、制御部 210 は、燃料電池モジュール 2 に対して要求された出力電力に応じて、燃料供給量、発電用空気供給量、及び水供給量を変更する。

【0100】

次に、本発明の実施形態による固体酸化物形燃料電池システム 1 の停止工程について説明する。ここで、固体酸化物形燃料電池システム 1 の制御部 210 は、通常停止制御と、

10

20

30

40

50

停電時等の緊急停止時に対して行われるシャットダウン停止制御を実行可能に構成されている。

【0101】

ここで、固体酸化物形燃料電池システム1には、燃料供給源30に設けられているマイコンメータに対応するために、定期的に停止時期を設定しておく必要がある。即ち、一般に、燃料供給源30にはマイコンメータ(図示せず)が設けられており、このマイコンメータは、約1ヶ月の間に、燃料ガスの供給が完全に停止された状態が連続して1時間程度以上存在しない場合には、ガス漏れが発生していると判断し、燃料ガスの供給を遮断させるように構成されている。このため、一般に、固体酸化物型燃料電池システム1は、約1ヶ月に一度という高頻度で、1時間程度以上停止させるように設定されている。この場合、通常停止制御によって固体酸化物形燃料電池システム1の稼動が停止される。

10

【0102】

通常停止制御による停止工程では、制御部210は、燃料電池セルスタック14の発電を停止した後に、燃料電池セルスタック14への発電用空気の供給を継続して行いながら、原燃料ガスと水蒸気との混合ガスを改質器120を通して燃料電池セルスタック14に供給し、その後、燃料電池セルスタック14が所定温度に低下するまで混合ガスの供給を継続する(所謂、焚き下ろし)。

【0103】

しかしながら、このような通常停止制御による停止工程によって燃料極の酸化温度以下まで温度低下させた場合であっても、完全に燃料極の酸化を抑制することはできない。さらに、以下で説明するシャットダウン停止制御の場合等には、燃料電池セルスタック14が燃料極の酸化温度よりも高い状態で、燃料供給が停止されるため、さらに酸化のリスクが高くなる。

20

【0104】

次に、図10を参照して、本発明の実施形態による固体酸化物型燃料電池システム1の緊急時の停止工程について説明する。図10は本発明の実施形態による固体酸化物型燃料電池システム1において、緊急時等に行われるシャットダウン停止工程が実行された場合の停止挙動の一例を模式的に時系列で表したタイムチャートである。

【0105】

制御部210は、停止指令に基づいて、停止回路210bに内蔵されているプログラムに基づいてシャットダウン停止工程を実行する。或いは、ユーザにより停止スイッチが操作された場合や、設定された停止条件が満足された場合等に、停止指令に基づいてシャットダウン停止が実行されるように本発明を構成することもできる。

30

【0106】

停止工程の実行前(図10の時刻t101まで)は、燃料電池モジュール2は通常運転を行っており、燃料電池モジュール2内、すなわち、発電室10及び燃料電池セル16は発電運転温度帯域にある。

まず、図10の時刻t101において、制御部110が停止指令を受けると停止回路210bのプログラムが起動され、停止回路210bは温度降下制御を実行する。この温度降下制御は、燃料電池セルスタック14からの電力の取り出しが完全に停止される前の第1の温度降下工程(時刻t101~t102)と、電力の取り出しが停止された後の第2の温度降下工程(時刻t102~t103)から構成されている。即ち、第1の温度降下工程である停止前処理においては、まず、燃料電池モジュール2による発電電力のインバータ54への出力が停止され、固体酸化物型燃料電池1の補機ユニット4を作動させるための微弱な電流(1A程度)の取り出しのみが継続される。このように、停止前処理中において、電力の取り出し量を制限し、微弱な電流を取り出しながら所定電力の発電を継続することにより、供給された燃料の一部が発電に使用されるため、発電に使用されずに残る余剰燃料の著しい増加が回避され、燃料電池モジュール2内の温度が低下される。

40

【0107】

さらに、停止前処理においては、時刻t101の後、図10に太い点線で示す燃料供給

50

量、及び細い実線で示す改質用の水の供給量が低下される。一方、太い一点鎖線で示す発電用の空気供給量は増加される。第1の温度降下工程は時刻 $t_{101}$ の後、10分間継続される。このような第1の温度降下工程により、燃料電池モジュール2内の温度は徐々に低下していく。

#### 【0108】

時刻 $t_{101}$ の後10分間経過した、時刻 $t_{102}$ において、停止回路210bは、シャットダウン停止を実行する。シャットダウン停止が行われると、燃料流量調整ユニット38による燃料の供給、及び水流量調整ユニット28による水の供給が短時間に停止する。また、燃料電池モジュール2からの電力の取り出しも停止する。

#### 【0109】

停止回路210bは、時刻 $t_{102}$ のシャットダウン停止の後、温度降下制御のうちの第2の温度降下工程を実行し、発電用空気流量調整ユニット45による発電用空気の供給を更に約2分間継続する。このような第2の温度降下工程により、燃料電池モジュール2の温度は更に低下していく。その後、図10の時刻 $t_{103}$ において、発電用空気流量調整ユニット45が停止された後は、自然放置される。

#### 【0110】

各燃料電池セル16内部の燃料極側に存在していた燃料は、第2の温度降下工程において発電用空気が空気極側へ供給されても、空気極側との圧力差に基づいて、燃料ガス流路98(図5)を通して空気極側に噴出される。

また、各燃料電池セル16の空気極側に存在していた空気(及び燃料極側から噴出した燃料)は、空気極側の圧力(発電室10(図1)内の圧力)と大気圧との圧力差に基づいて、排気ガス排出管82等を通して、燃料電池モジュール2の外部に排出される。従って、シャットダウン停止の後、各燃料電池セル16の燃料極側及び空気極側の圧力は、自然に低下する。

#### 【0111】

各燃料電池セル16の上端部には、流出側流路抵抗部である燃料ガス流路98が設けられている。この燃料ガス流路98の流路抵抗は、燃料供給及び発電が停止された後の燃料極側の圧力低下が、空気極側の圧力低下よりも緩やかになるように設定されている。本実施形態の固体酸化物型燃料電池システム1は、これらの燃料及び排気の通路各部における流路抵抗を適切にチューニングすることにより、各燃料電池セル16の燃料極側に、シャットダウン停止後も長時間に亘って燃料が残存するように構成されている。

#### 【0112】

このように、本実施形態においては、燃料流量調整ユニット38から改質器120、各燃料電池セル16の燃料極を通して燃料電池モジュール2の外部へ燃料及び/又は排気ガスを導く燃料/排気ガス通路が上記のようにチューニングされている。このため、シャットダウン停止の後自然放置された場合においても、燃料極側の圧力は、空気極側の圧力よりも高い圧力を維持しながら低下し、内側電極層90(燃料極)の温度が燃料極の酸化下限温度に低下した時点においても、大気圧よりも高い圧力に維持され、燃料極が過度に酸化されるリスクが抑制される。しかしながら、燃料極が、全く酸化が発生しない温度に低下するまで、空気の侵入を完全に阻止することは困難であり、燃料極に微少な酸化が発生することは回避することができない。

なお、本明細書において、酸化下限温度とは、燃料極の酸化が発生し得る最低の温度である。本実施形態では、内側電極層90(燃料極)がニッケルを含んでおり、ニッケルの酸化下限温度は約350である。

#### 【0113】

さらに、停止工程では、シャットダウン停止後、約5時間経過し、燃料電池モジュール2内の温度が所定の温度まで低下した時刻 $t_{104}$ において、停止回路210bは、圧力保持制御回路210c(図7)を作動させる。本実施形態においては、燃料電池モジュール2内の温度が、所定温度である400程度に低下した際には、燃料電池セル16の燃料極側の圧力も低下して、空気極側の圧力に近付いている。圧力保持制御回路210cは

10

20

30

40

50

、水流量調整ユニット 28 に信号を送り、これを作動させる。水流量調整ユニット 28 が作動されることにより、蒸発器 140 に水が供給される。燃料電池モジュール 2 の内部は、シャットダウン停止後、約 5 時間程度経過した時刻  $t_{104}$  においても、依然として 400 程度の温度であるため、蒸発器 140 に供給された水は、そこで蒸発される。なお、本実施形態においては、水は間欠的に供給され、水供給量は 1 分間に約 1 mL に設定されており、この水供給量は、発電運転中における最少の水供給量よりも少ない値である。

【0114】

蒸発器 140 内で水が蒸発して膨張されることにより、改質器 120 から、燃料ガス供給管 64、マニホールド 66 (図 2) を介して各燃料電池セル 16 に至る燃料ガス通路内部の圧力が高められる。これにより、各燃料電池セル 16 の燃料極側の圧力の低下が抑制され、より確実に、燃料極側への空気の逆流が防止される。

10

【0115】

燃料電池モジュール 2 内の温度が内側電極層 90 (燃料極) の酸化下限温度まで低下すると、空気が燃料電池セル 16 内に逆流した場合でも燃料極に過度の酸化は発生しない。このため、圧力保持制御回路 210c は、燃料電池モジュール 2 内の温度が内側電極層 90 (燃料極) の酸化下限温度まで低下した図 10 の時刻  $t_{105}$  において、水流量調整ユニット 28 を停止させ、以後、燃料電池モジュール 2 は自然放置される。

【0116】

さらに、停止回路 210b は、燃料電池モジュール 2 内の温度が更に 300 まで低下した時刻  $t_{106}$  において、点火用空気流量調整ユニット (図示せず) 及び発電用空気流量調整ユニット 45 に信号を送り、これらを作動させる。これにより、改質器 120、燃料ガス供給管 64、マニホールド 66 等の燃料ガス通路、及び各燃料電池セル 16 の内部の燃料極が空気によりパージされる。また、発電室 10 内の空気極側の排気ガス通路内も空気によりパージされる。このようなパージにより、燃料電池モジュール 2 内の空気冷却が行われ、燃料電池モジュール 2 内の温度は急激に低下する。また、燃料ガス通路及び燃料極をパージすることにより、これらの内部に残留した水蒸気による酸化が防止される。また、排気ガス通路内をパージすることにより、燃料極から排出された水蒸気の、排気ガス通路内における結露が防止される。また、発電室 10 内の空気極側をパージすることにより、燃料極側から排出された燃料ガスによる還元が防止される。

20

停止回路 210b は、燃料電池モジュール 2 内の温度を、通常起動が可能な温度 (約 90) まで低下させると (時刻  $t_{107}$ )、空気冷却を停止する。

30

【0117】

次に、図 11 及び図 12 を参照して、内側電極層 90 (燃料極) の酸化による燃料電池セル 16 への影響を説明する。なお、図 11 及び図 12 においては、燃料電池セルとして、発電が可能な温度への昇温と、発電が可能な温度から常温への降温を行う停止とを繰り返すことによる膨張が蓄積されるタイプのものが使用されている。図 11 は、本発明の実施形態の固体酸化物形燃料電池システムの起動及び停止を繰り返した場合における燃料電池セルの外径の変化を模式的に示したグラフである。図 12 は、比較例として、従来の固体酸化物形燃料電池システムにおける通常の起動及び停止を繰り返した場合における燃料電池セルの外径の変化を模式的に示したグラフである。図 11 及び図 12 は、横軸に燃料電池セルの温度を示し、縦軸にはその温度における燃料電池セルの外径を示したグラフである。また、図 11 及び図 12 では、起動工程において燃料電池セル 16 の温度を上昇させた際の燃料電池セル 16 の外径の変化を破線で示し、停止工程において燃料電池セル 16 の温度を降下させた際の燃料電池セル 16 の外径の変化を実線で示している。

40

【0118】

まず、図 12 の破線 a1 は、従来の固体酸化物形燃料電池システムにおいて、燃料電池セルの燃料極が酸化されていない状態で起動工程が実行され、燃料電池セルが昇温された場合の燃料電池セルの外径の変化を示している。この場合には、燃料電池セルの外径は、熱膨張により、温度上昇と共に単調に大きくなる。起動工程が実施された後は、発電工程に移行し、燃料電池セルの温度は概ね一定に維持されるので、燃料電池セルの外径もほぼ一

50

定のままである。次に、破線 a 1 に従って昇温され、発電工程を経た後、燃料電池システムを停止させる場合には、シャットダウン停止工程が実行される。図 1 2 の実線 b 1 は、破線 a 1 に従って昇温され、発電工程を経た後、シャットダウン停止工程が実行され、燃料電池セルの温度が低下された場合の燃料電池セルの外径の変化を示している。この場合には、燃料電池セルの外径は、初めは温度低下と共に単調に減少しているが、温度低下の途中の、図 1 2 において想像線で囲った温度帯域で燃料電池セルの外径が一旦増加に転じ、その後、再び減少している。

#### 【 0 1 1 9 】

このシャットダウン停止工程中における燃料電池セルの外径の増加は、燃料電池セルの酸化剤ガス極側から燃料極側に酸化剤ガスが僅かに拡散し、燃料極が微少な酸化を受けたことによる。即ち、燃料極側に酸化剤ガスが拡散すると、燃料極に含まれるニッケル成分が酸化により膨張され、燃料電池セルの外径が増大する。この燃料極の酸化は微少なもので、1 回の停止工程による燃料電池セルの外径の増大（図 1 2 の破線 a 1 の下端における外径と、実線 b 1 の下端における外径の差）は  $1 \mu\text{m}$  程度、最大でも数  $\mu\text{m}$  程度であり、直ちに燃料電池セルの性能に影響を与えるものではない。

10

#### 【 0 1 2 0 】

しかしながら、図 1 2 の実線 b 1 に従ってシャットダウン停止工程が行われた後、次に燃料電池システムの起動工程が実行された際には、燃料電池セルは、図 1 2 の破線 a 2 に従って外径が増大する（実線 b 1 の終点が、破線 a 2 の始点となる）。なお、破線 a 2 の途中で傾きが緩やかになっているが、これは、起動工程の途中で、燃料極側に供給された水素ガスにより、燃料極が少し還元され、燃料極に含まれるニッケル成分が還元により収縮したためである。破線 a 2 に従って燃料電池システムが起動された後、再び停止工程が実行されると、燃料電池セルの外径は、図 1 2 の実線 b 2 に従って変化する。この場合にも、燃料電池セルは、図 1 2 において想像線で囲った温度帯域で微少な酸化を受け、外径が増大している。このように、従来の起動工程及び停止工程を一回行くと燃料極の微少な酸化の影響により、燃料電池セルの外径が増大する（図 1 2 の破線 a 2 の下端における外径と、実線 b 2 の下端における外径の差）。

20

#### 【 0 1 2 1 】

さらに、起動工程を実行し（図 1 2 の破線 a 3 ）、その後停止工程を実行する（図 1 2 の実線 b 3 ）と、燃料電池セルの外径は更に増大する。上記のように、一回の起動工程、停止工程による燃料電池セルの外径の増大は僅かなものであるが、起動、停止が多数回繰り返されると、酸化による燃料電池セル外径の増大が蓄積されてしまう。燃料電池セルの外径の増大が十数  $\mu\text{m}$  に達すると、内側電極層 9 0 とキャップ 8 6 の間のガラスシール 9 6 が損傷されるおそれがあり、一般に求められる燃料電池装置の少なくとも 1 0 年間の耐久性を保証することが困難となってしまう。

30

#### 【 0 1 2 2 】

なお、図 1 0 を用いて説明したように、本発明の実施形態の固体酸化物形燃料電池システム 1 においては、シャットダウン停止を実行する場合でも、燃料極の温度が十分に低下するまで、燃料極側に酸化剤ガスが逆流しないよう、様々な対策が施されている。しかしながら、高温で運転されていた燃料電池セル 1 6 の温度が十分に低下するまで、酸化剤ガスの燃料極への接触を完全に阻止することは極めて困難である。このため、燃料電池システム 1 の起動、停止を繰り返す毎に燃料電池セル 1 6 の燃料極は微少な酸化を受けてしまう。ここで、Y S Z 製の固体電解質層を使用した燃料電池セル等、比較的高温で動作する燃料電池セルにおいては、発電運転中に燃料極が還元されやすく、このような微少な酸化の影響は蓄積されにくい。これに対し、例えば、L S G M 製の電解質層を使用した燃料電池セルにおいては、発電工程における作動温度が比較的低温であるため、発電運転中に燃料極が還元されにくく、微少な酸化の影響が蓄積されやすい。この酸化の影響の蓄積により、燃料電池セルの外径が、燃料電池システムの起動、停止を繰り返す毎に少しずつ増大し、これが多数回蓄積されると電池セルが損傷に至ってしまう。

40

#### 【 0 1 2 3 】

50

本件発明者により新たに見出された、燃料電池セルの膨張量の蓄積による外径の増大は、すべての燃料電池セルにおいて顕著に表出するものではなく、その発生メカニズムは、現状、完全に解明されてはいない。しかし、燃料電池セルの各機能層を構成する材料の組成、層中の材料の粒径及び粒度分布、各機能層の熱膨張係数、各機能層による膜応力、燃料極中の含有Ni量、停止時の酸化により生じるNiOとNiとの膜中の分布状態等、これらを含む燃料電池セルの物理的状态及び化学的状态が複雑に相互作用し、所定の燃料電池セルにおいて顕著な膨張量の蓄積を引き起こしていると考えられる。なお、このような酸化膨張の蓄積は特にLSGM製の電解質等を使用した燃料電池セルで確認されているが、上記の理由から電解質層の成分にのみ起因するものではないため、例えばYSZ（イットリア安定化ジルコニア）等の固体電解質層であっても同様の課題が生じ得る。

10

#### 【0124】

このように、微少な膨張が蓄積されてしまう燃料電池セルを使用した燃料電池固有の技術課題が本件発明者により見出された。本件発明者は、この新たな技術課題を、「起動工程」における「昇温工程」の後、「還元工程」を実行することにより解決した。

#### 【0125】

次に、図8及び図11を参照して、本発明の実施形態の固体酸化物形燃料電池システム1における内側電極層90（燃料極）の酸化による燃料電池セル16への影響を説明する。

まず、図11の破線a1は、本発明の実施形態の固体酸化物形燃料電池システム1において、燃料電池セル16の燃料極が酸化されていない状態で起動工程（図8）が実行され、燃料電池セルが昇温された場合の燃料電池セルの外径の変化を示している。この場合には、図12と同様に、熱膨張により、燃料電池セルの外径は温度上昇と共に単調に大きくなる。ここで、本実施形態においては、図8に示すように、起動工程における「SR3工程」の後、所定時間「還元工程」が実行されるが、燃料電池セル16の内側電極層90（燃料極）が酸化されていない場合には、燃料電池セルの外径に変化はない。即ち、燃料電池セル16の燃料極が酸化されていない場合には、「還元工程」によっても燃料極の還元収縮は発生せず、燃料電池セル16の外径は変化しない。

20

#### 【0126】

さらに、還元工程が実施された後は発電工程に移行し、発電工程では燃料電池セルの温度は概ね一定に維持されるので、燃料電池セルの外径もほぼ一定のままである。次に、図11の破線a1に従って昇温され、還元工程、発電工程を経た後、燃料電池システム1を停止させる場合には、シャットダウン停止工程が実行される。図11の実線b1は、破線a1に従って昇温され、還元工程、発電工程を経た後、シャットダウン停止工程が実行され、燃料電池セルの温度が降下された場合の燃料電池セルの外径の変化を示している。この場合には、燃料電池セルの外径は、初めは温度低下と共に単調に減少しているが、図12の場合と同様に、温度低下の途中の温度帯域で燃料電池セルの外径が一旦増加に転じ、その後、再び減少している。

30

#### 【0127】

即ち、本実施形態の燃料電池システム1においても、シャットダウン停止工程中に、燃料電池セルの酸化剤ガス極側から燃料極側に酸化剤ガスが僅かに拡散し、燃料極が微少な酸化を受け、燃料電池セル16の外径が増大する。次いで、図11の実線b1に従ってシャットダウン停止工程が行われた後、燃料電池システムの起動工程が実行された際には、燃料電池セルは、図11の破線a2に従って外径が増大する（実線b1の終点が、破線a2の始点となる）。なお、起動工程の途中で、燃料極が少し還元され、燃料極に含まれるニッケル成分が還元により収縮して、破線a2の途中で傾きが緩やかになる点も、図12の場合と同様である。

40

#### 【0128】

図11の破線a2に従って燃料電池システムが起動された後の燃料電池セル16の外径は、実線b1のシャットダウン停止工程の際に受けた酸化膨張の影響により、破線a1に従って起動された後の外径よりも大きくなっている（破線a1の終点（上端）よりも破線

50

a 2 の終点（上端）の方が上方にある）。本実施形態の燃料電池システム 1 においては、破線 a 2 に従って起動工程が実行された後、所定時間「還元工程」が実行される。

【0129】

図 8 に示すように、「還元工程」は、起動工程における「SR3 工程」終了後、所定の「燃料極還元時間」（図 8 の時刻 t 6 ~ t 7）に亘って実行される。本実施形態では、「還元工程」において、燃料供給量、発電用空気供給量、水供給量とも、「SR3 工程」よりも減少させた状態で一定値に保持され、この状態が「燃料極還元時間」である約 2 時間維持される。「燃料極還元時間」は、少なくとも 15 分、好ましくは 1 時間、更に好ましくは 2 時間以上実行するのがよい。なお、本実施形態においては、「還元工程」における燃料供給量、発電用空気供給量、及び水供給量は、発電工程において約 0.4 A の電流を出力する際に供給される夫々の供給量に相当する（ただし、「還元工程」においては、燃料電池セルスタック 14 から電力（電流）は取り出されない）。このように、「還元工程」中においては「昇温工程」中における燃料供給量よりも少ない燃料が供給される。

10

【0130】

SR3 工程終了時においては、改質器 120 の温度が、発電工程中よりも比較的高いため、原燃料ガスを改質器 120 内で効率良く水蒸気改質することができ、水素濃度が高い燃料ガスを各燃料電池セル 16 の燃料極側に供給することができる。また、SR3 工程終了時においては、各燃料電池セル 16 も全体的に、発電が可能な高温の状態にあるので、この状態で高濃度の水素ガスを各燃料電池セル 16 の燃料極側に供給することにより、前回のシャットダウン停止により僅かに酸化された内側電極層 90（燃料極）を十分に還元することができる。「還元工程」においては、少なくとも 50%、好ましくは 70% の水素ガスを含む燃料ガスを各燃料電池セル 16 の燃料極側に供給するのが良い。

20

【0131】

本実施形態の燃料電池システム 1 においては、「起動工程」終了（図 8 の時刻 t 6）後に「還元工程」が実行されるので、この「還元工程」により、前回のシャットダウン停止（図 11 の実線 b 1）において僅かに酸化されていた内側電極層 90（燃料極）が還元される。即ち、「還元工程」により、燃料極に含まれるニッケル成分が還元により収縮され、燃料電池セル 16 の外径が収縮する（図 11 の実線 c 2）。これにより、燃料電池セル 16 の外径は、燃料極が酸化されていない状態で昇温されたときとほぼ同一の外径（破線 a 1 の終点（上端）における外径）に復帰する。

30

【0132】

「還元工程」終了後は、発電工程（図 8 の時刻 t 7 ~）に移行し、次いで、燃料電池システム 1 を停止させる場合には、停止工程が実行される。図 11 の実線 b 2 は、破線 a 2 に従って昇温され、還元工程（実線 c 2）、発電工程を経た後、停止工程が実行され、燃料電池セル 16 の温度が降下された場合の燃料電池セル 16 の外径の変化を示している。この場合においても、停止工程中に燃料電池セル 16 の燃料極は僅かに酸化されるため、温度低下の途中で燃料電池セル 16 の外径は一旦増加に転じ、その後、再び減少している。しかしながら、本実施形態の燃料電池システム 1 においては、「起動工程」の後に「還元工程」が実行されているため、実線 b 2 の終点（実線 b 2 の下端）における燃料電池セル 16 の外径と、実線 b 1 の終点（実線 b 1 の下端）における外径は、ほぼ同一になる。このように、本実施形態の燃料電池システム 1 では、システムの起動、停止を繰り返すことによって、燃料極の酸化膨張が蓄積されて燃料電池セル 16 の外径が次第に増大する、という悪影響を抑制することができる。なお、本実施形態においては、「停止工程」として、通常停止、又は緊急停止であるシャットダウン停止が実行される。

40

【0133】

なお、「発電工程」中においても各燃料電池セル 16 は高温状態にあり、各燃料電池セル 16 の燃料極側には水素ガスが供給されているが、「発電工程」中においては改質器 120 の温度が比較的低いため、燃料極に必ずしも高濃度の水素ガスを供給することができない。また、「発電工程」中においては、発電反応により水蒸気が比較的多量に生成され、この水蒸気が供給された燃料ガスに混入するため、相対的に水素ガスの濃度が低下し、

50



高温の状態で燃料極に水素ガスが供給されたとしても還元反応が発生しにくく、十分に燃料極を還元することができない。本実施形態の燃料電池システム１においては、「起動工程」と「発電工程」の間に、高濃度で水素ガスを供給することができる「還元工程」を設けたことにより、酸化した燃料極を効果的に還元することができる。

【０１３４】

本発明の実施形態の固体酸化物形燃料電池システム１によれば、昇温工程（図８の時刻  $t_2 \sim t_6$ ）終了後、制御部２１０が、還元工程（図８の時刻  $t_6 \sim t_7$ ）として、所定濃度以上の水素ガスを含む燃料ガスが燃料電池セル１６の内側電極層９０（燃料極）側に供給される状態を、所定の燃料極還元時間（図８の時刻  $t_6 \sim t_7$ ）維持した後、発電工程（図８の時刻  $t_7 \sim$ ）に移行している。本実施形態の燃料電池システム１によれば、昇温工程後で、高温の強還元状態で燃料極を還元収縮させる還元工程を備えているので、酸化膨張が蓄積されやすいＬＳＧＭ製の固体電解質層９４を使用した燃料電池セル１６においても、燃料電池システム１の停止時における酸化膨張をほぼ完全に収縮させることができ、起動・停止の繰り返しにより、内側電極層９０の酸化膨張が蓄積するのを防止することができる。

10

【０１３５】

また、本実施形態の固体酸化物形燃料電池システム１によれば、燃料極還元時間（図８の時刻  $t_6 \sim t_7$ ）が２時間維持されるので、酸化された内側電極層９０（燃料極）を十分に還元することができ、酸化膨張の蓄積を効果的に抑制することができる。

20

【０１３６】

さらに、本実施形態の固体酸化物形燃料電池システム１によれば、還元工程中（図８の時刻  $t_6 \sim t_7$ ）における燃料ガスの供給量が、昇温工程中（図８の時刻  $t_2 \sim t_6$ ）における供給量よりも少なくされるので、燃料電池セル１６の温度が、還元工程中に過度に上昇するのを防止することができ、燃料電池セル１６を高温により劣化させることなく、効果的に還元処理を行うことができる。

【０１３７】

また、本実施形態の固体酸化物形燃料電池システム１によれば、還元工程中において、５０％以上の水素ガスを含む燃料ガスが供給されるので、還元工程中に、燃料極を、強力且つ確実に還元処理することができ、酸化膨張の蓄積を確実に回避することができる。

30

【０１３８】

以上、本発明の好ましい実施形態を説明したが、上述した実施形態に種々の変更を加えることができる。

特に、上述した本発明の実施形態においては、制御部２１０は、「還元工程（図８の時刻  $t_6 \sim t_7$ ）」中に燃料電池セル１６から電流を取り出していないが、還元工程中においても燃料電池セル１６から微弱な電流が取り出されるように、本発明を構成することもできる。例えば、微弱な電流として、０．４Ａ以下の電流を還元工程中に取り出すのが良い。この場合において、好ましくは、還元工程中に燃料電池セル１６から取り出した電流は、固体酸化物形燃料電池システム１外部の電気負荷に供給するのではなく、燃料電池システム内の補機ユニット４等に供給する。このように構成された本発明によれば、還元工程中においても発電熱により燃料電池セル１６全体を加熱することができ、燃料極の還元反応を促進することができる。また、還元工程において、燃料電池セル１６から微弱な電流を取り出すことにより、還元工程の後の発電工程（図８の時刻  $t_7 \sim$ ）に円滑に移行することができる。

40

【０１３９】

さらに、上述した本発明の実施形態の固体酸化物形燃料電池システムにおいては、シャットダウン停止、又は原燃料ガスの供給を継続しながら燃料電池セルの温度を低下させる通常停止が実行され、何れの場合にも次の起動時には還元工程が実行されていた。しかしながら、シャットダウン停止工程が実行された後で昇温工程が実行された場合にのみ、制御部２１０が昇温工程終了後に還元工程を実行するように、本発明を構成することもできる。即ち、原燃料ガスを供給しながら燃料電池セルの温度を低下させる通常停止は燃料極

50

が微少酸化される度合いが少ないのに対して、シャットダウン停止工程は燃料極が微少酸化される度合いが高い。上記のように、シャットダウン停止工程が実行された後で昇温工程が実行された場合にのみ還元工程が実行されるように本発明を構成することにより、還元処理の必要性が低い状態において還元工程が実行され、燃料が浪費されるのを防止することができる。

【符号の説明】

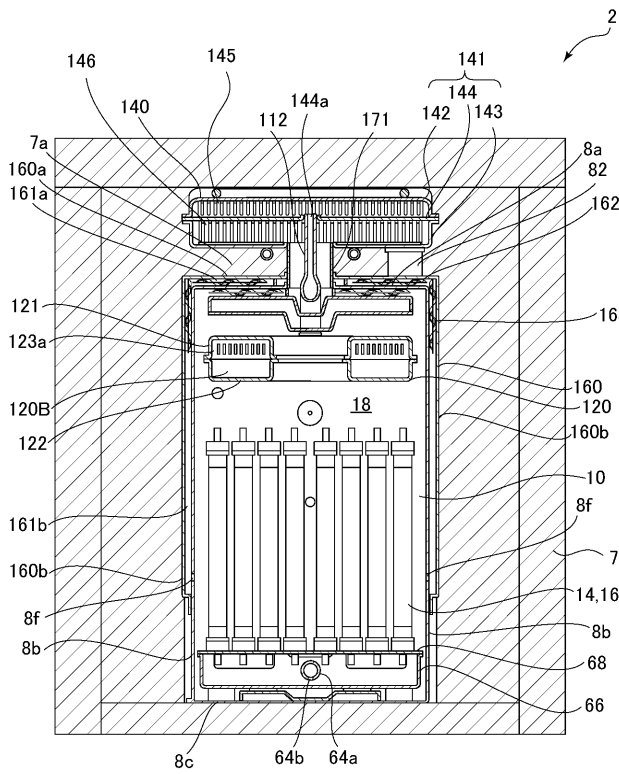
【 0 1 4 0 】

1	固体酸化物形燃料電池システム	
2	燃料電池モジュール	
4	補機ユニット	10
6	ハウジング	
7	断熱材	
8	モジュールケース	
8 a	天板	
8 b	側板	
8 c	底板	
8 d , 8 e	閉鎖側板	
8 f	吹出口	
1 0	発電室	
1 4	燃料電池セルスタック	20
1 6	燃料電池セル	
1 8	燃焼室	
2 4	水供給源	
2 6	純水タンク	
2 8	水流量調整ユニット（水供給装置）	
3 0	燃料供給源	
3 6	脱硫器	
3 8	燃料流量調整ユニット（燃料供給装置）	
3 9	バルブ	
4 0	空気供給源	30
4 2	電磁弁	
4 5	発電用空気流量調整ユニット（酸化剤ガス供給装置）	
4 8	ヒータ	
5 0	温水製造装置	
5 2	制御ボックス	
5 4	インバータ	
6 3	燃料供給配管	
6 4	燃料ガス供給管	
6 4 a	水平部	
6 5	水添脱硫器用水素取出管	40
6 6	マニホールド	
6 8	下支持板	
7 4	発電用空気導入管	
8 2	排気ガス排出管	
8 3	点火装置	
8 4	燃料電池セル本体	
8 6	キャップ	
8 6 a	第 1 円筒部	
8 6 b	円環部	
8 6 c	第 2 円筒部	50

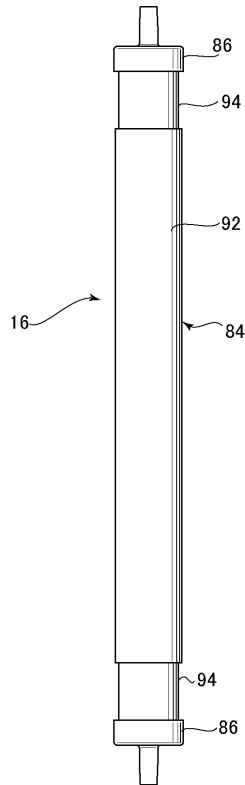
8 8	燃 料 ガ ス 流 路	
9 0	内 側 電 極 層 ( 燃 料 極 層 )	
9 2	外 側 電 極 層 ( 酸 化 剤 ガ ス 極 層 )	
9 4	電 解 質 層 ( 固 体 電 解 質 層 )	
9 5	銀 ベ ー ス ト	
9 6	ガ ラ ス シ ー ル	
9 8	燃 料 ガ ス 流 路	
1 0 0	ス ペ ー サ	
1 0 2	集 電 部 材	
1 1 1	排 気 口	10
1 1 2	混 合 ガ ス 供 給 管	
1 2 0	改 質 器 ( 改 質 部 )	
1 2 0 A	混 合 ガ ス 受 入 部	
1 2 0 B	改 質 部	
1 2 0 C	ガ ス 排 出 部	
1 2 1	上 側 ケ ー ス	
1 2 2	下 側 ケ ー ス	
1 2 3 a、1 2 3 b	仕 切 り 板	
1 4 0	蒸 発 器	
1 4 0 A	排 気 通 路 部	20
1 4 0 B	蒸 発 部	
1 4 0 C	混 合 部	
1 4 1	蒸 発 器 ケ ー ス	
1 4 2	上 側 ケ ー ス	
1 4 3	下 側 ケ ー ス	
1 4 4	中 間 板	
1 4 5	仕 切 り 板	
1 4 6、1 4 7	仕 切 り 板	
1 6 0	空 気 通 路 カ バ ー	
1 6 0 a	天 板	30
1 6 0 b	側 板	
1 6 1 a、1 6 1 b	空 気 通 路	
1 6 2、1 6 3	プ レ ー ト フ ィ ン	
1 7 1	排 気 管	
2 1 0	制 御 部 ( コ ン ト ロ ー ラ )	
2 1 0 a	起 動 回 路	
2 1 0 b	停 止 回 路	
2 1 0 c	圧 力 保 持 制 御 回 路	
2 1 2	操 作 装 置	
2 1 4	表 示 装 置	40
2 1 6	報 知 装 置	
2 2 0	可 燃 ガ ス 検 出 セ ン サ	
2 2 2	C O 検 出 セ ン サ	
2 2 4	貯 湯 状 態 検 出 セ ン サ	
2 2 6	電 力 状 態 検 出 セ ン サ	
2 2 8	発 電 用 空 気 流 量 検 出 セ ン サ	
2 3 0	点 火 用 空 気 流 量 セ ン サ	
2 3 2	燃 料 流 量 セ ン サ	
2 3 4	水 流 量 セ ン サ	
2 3 6	水 位 セ ン サ	50



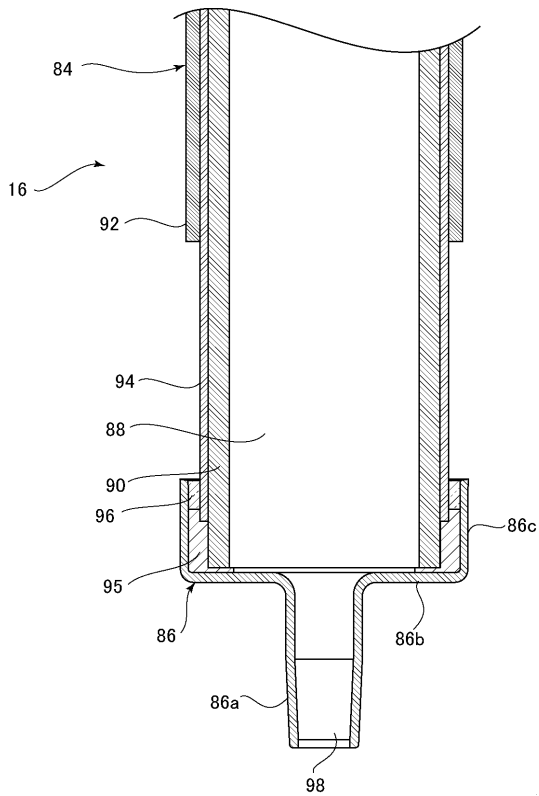
【図 3】



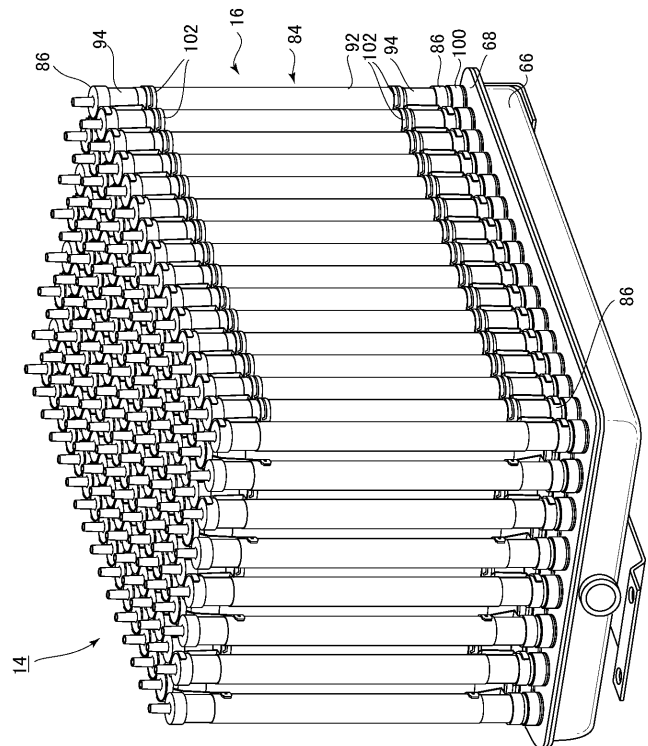
【図 4】



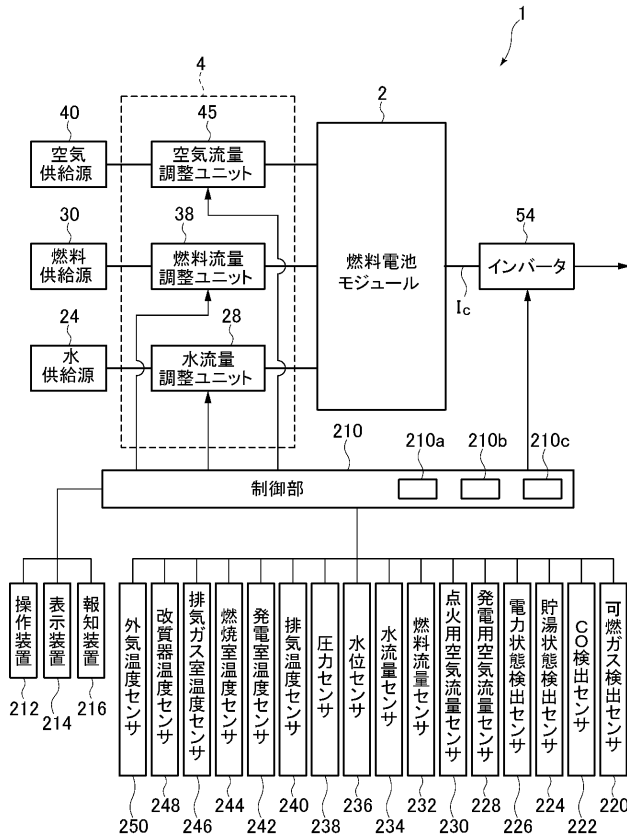
【図 5】



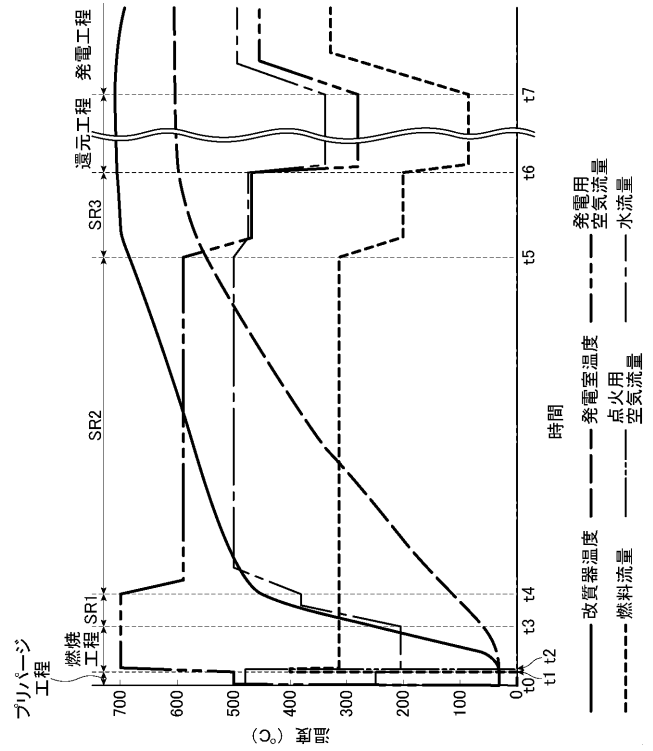
【図 6】



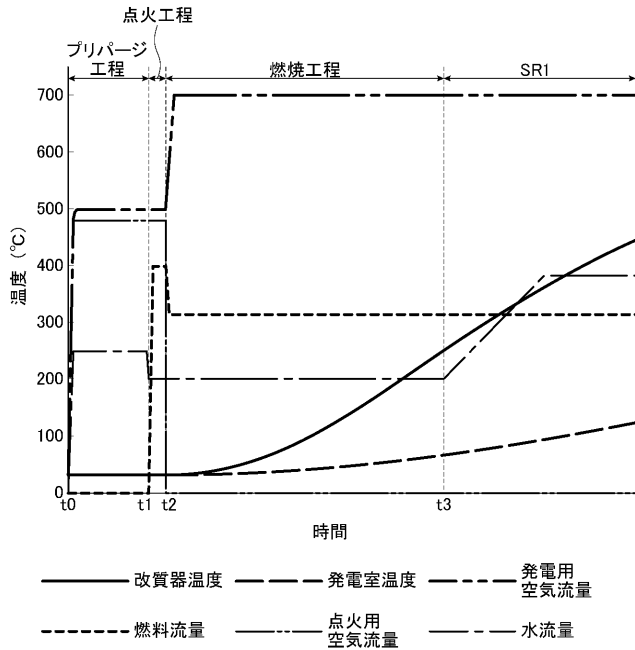
【図 7】



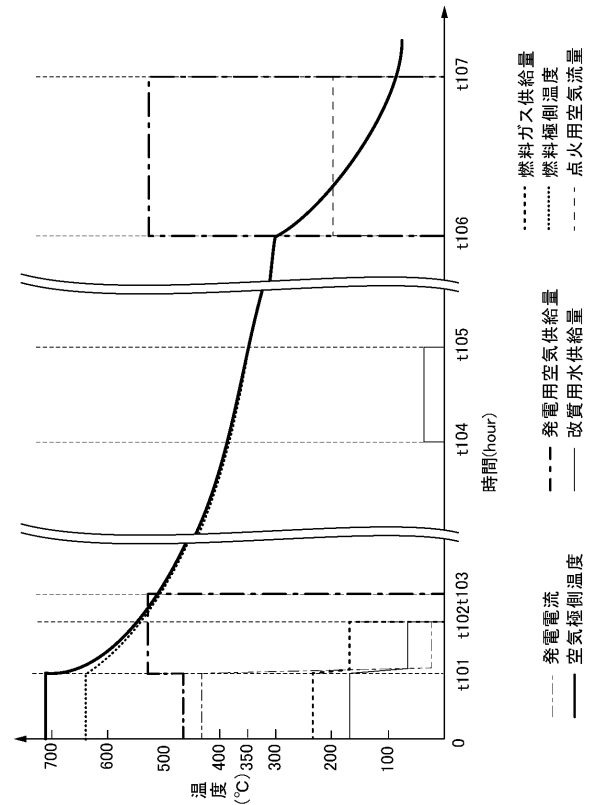
【図 8】



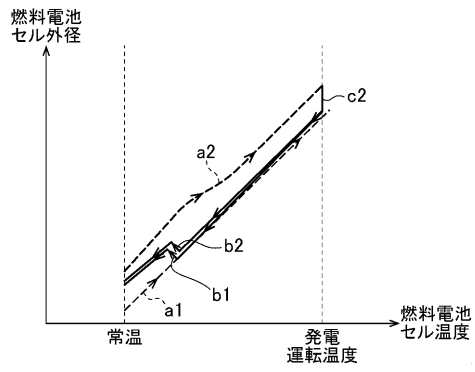
【図 9】



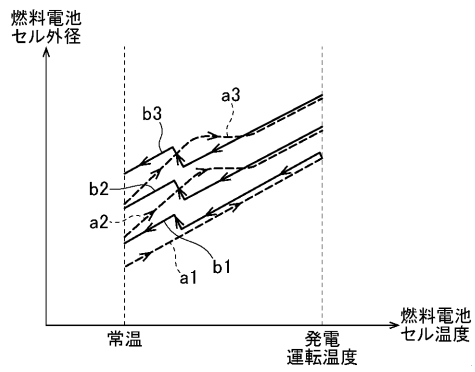
【図 10】



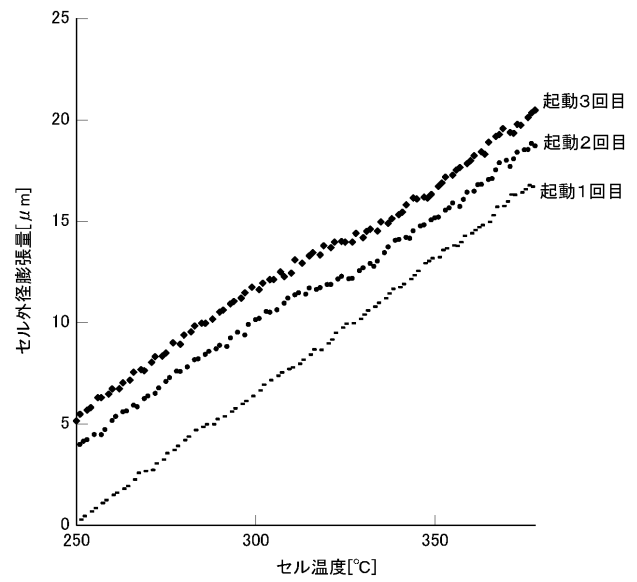
【図 1 1】



【図 1 2】



【図 1 3】



## フロントページの続き

- (74)代理人 100123630  
弁理士 渡邊 誠
- (72)発明者 赤木 陽祐  
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内
- (72)発明者 田中 修平  
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内
- (72)発明者 白濱 大  
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内
- (72)発明者 星子 琢也  
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内
- (72)発明者 川上 晃  
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内

Fターム(参考) 5H026 AA06

5H126 BB06

5H127 AA07 AB09 AB23 AC05 BA13 BA18 BA34 BA37 BA47 BA59  
BB02 BB12 BB19 BB28 BB37 BB39 DA01 DA11 DC02 DC05  
DC09 DC45 DC47 DC74 DC83 EE03 EE12 EE30 GG04 GG09