

(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2006-59614

(P2006-59614A)

(43) 公開日 平成18年3月2日(2006.3.2)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M 8/02 N	5HO26
HO 1 M 8/12 (2006.01)	HO 1 M 8/02 E	
HO 1 M 8/24 (2006.01)	HO 1 M 8/02 R	
	HO 1 M 8/02 Y	
	HO 1 M 8/12	

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-239100 (P2004-239100)	(71) 出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
(22) 出願日	平成16年8月19日 (2004.8.19)	(74) 代理人	100068504 弁理士 小川 勝男
		(74) 代理人	100086656 弁理士 田中 恭助
		(74) 代理人	100094352 弁理士 佐々木 孝
		(72) 発明者	床井 博見 茨城県日立市大みか町七丁目2番1号 株式会社日立製作所電力・電機開発研究所内
		(72) 発明者	小林 成嘉 茨城県日立市大みか町七丁目2番1号 株式会社日立製作所電力・電機開発研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池

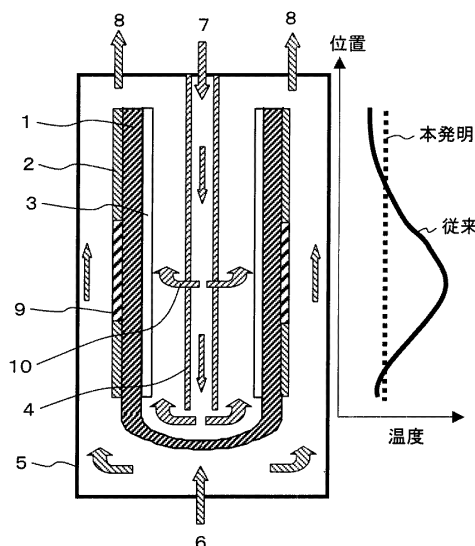
(57) 【要約】

【課題】 固体酸化物形燃料電池において、固体電解質の軸方向の温度分布が不均一になり、実効電池反応面積が狭くなって電池性能が低下し、また温度差により発生する熱応力によってセルが損傷するのを抑制する。

【解決手段】 アノード側の高温部に改質触媒を設けて改質反応の吸熱により高温部を冷却するか、或いはアノード側の低温部に燃焼触媒を設けて燃焼反応の発熱により低温部を加熱するか、或いはそれらの両者を具備することによりアノード電池反応領域に温度のばらつきが生ずるのを防止する。これらに加え、カソードの空気導管からの空気流を高温部で冷却効果が出るように分岐して噴出することで、温度のばらつき抑制効果を一層高めることができる。

【選択図】 図1

図 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

電解質を挟んで一方の側にアノードを備え、他方の側にカソードを備えた燃料電池において、前記アノードの電池反応領域の高温部に燃料を改質するための改質触媒の濃度を高めた領域を設けたことを特徴とする燃料電池。

## 【請求項 2】

電解質を挟んで一方の側にアノードを備え、他方の側にカソードを備えた燃料電池において、前記アノードの電池反応領域の低温部に燃料を燃焼するための燃焼触媒の濃度を高めた領域を設けたことを特徴とする燃料電池。

## 【請求項 3】

請求項 1 において、前記アノードの電池反応領域の低温部に燃料を燃焼するための燃焼触媒の濃度を高めた領域を設けたことを特徴とする燃料電池。

10

## 【請求項 4】

請求項 1 において、前記電解質が袋管形をした固体電解質であり、前記電解質の一方の表面にアノードを備え、他方の表面にカソードを備え、前記電解質の軸方向の中央部分に前記改質触媒の濃度を高めた領域を有することを特徴とする燃料電池。

## 【請求項 5】

請求項 2 において、前記電解質が袋管形をした固体電解質であり、前記電解質の一方の表面にアノードを備え、他方の表面にカソードを備え、前記電解質の軸方向の下部と上部に前記燃焼触媒の濃度を高めた領域を有することを特徴とする燃料電池。

20

## 【請求項 6】

請求項 4 において、前記電解質の内面側にカソード、外面側にアノードを備え、袋管形をした前記電解質の内部空間に酸化剤ガスを供給する酸化剤ガス導入管を備え、前記酸化剤ガス導入管の酸化剤ガス噴出口が前記電解質の袋管底部近傍と電解質軸方向の中央部分に設けられていることを特徴とする燃料電池。

## 【請求項 7】

請求項 5 において、前記電解質の内面側にカソード、外面側にアノードを備え、袋管形をした前記電解質の内部空間に酸化剤ガスを供給する酸化剤ガス導入管を備え、前記酸化剤ガス導入管の酸化剤ガス噴出口が前記電解質の袋管底部近傍と電解質軸方向の中央部分に設けられていることを特徴とする燃料電池。

30

## 【請求項 8】

請求項 1 において、前記アノードの外表面に集電極を備え、前記集電極に前記改質触媒の濃度を高めた領域が設けられていることを特徴とする燃料電池。

## 【請求項 9】

請求項 2 において、前記アノードの外表面に集電極を備え、前記集電極に前記燃焼触媒の濃度を高めた領域が設けられていることを特徴とする燃料電池。

## 【請求項 10】

請求項 8 において、前記電解質の内面側にカソード、外面側にアノード及び集電極を備え、袋管形をした前記電解質の内部空間に酸化剤ガスを供給する酸化剤ガス導入管を備え、前記酸化剤ガス導入管の酸化剤ガス噴出口が前記電解質の袋管底部近傍と電解質軸方向の中央部分に設けられていることを特徴とする燃料電池。

40

## 【請求項 11】

請求項 9 において、前記電解質の内面側にカソード、外面側にアノード及び集電極を備え、袋管形をした前記電解質の内部空間に酸化剤ガスを供給する酸化剤ガス導入管を備え、前記酸化剤ガス導入管の酸化剤ガス噴出口が前記電解質の袋管底部近傍と電解質軸方向の中央部分に設けられていることを特徴とする燃料電池。

## 【請求項 12】

電解質を挟んで一方の側にアノードを有し他方の側にカソードを有する単電池を複数個備えたバンドル構造の燃料電池であって、バンドル中央に位置する 1 個または複数個の単電池のアノード電池反応領域高温部に改質触媒を装着し、バンドル外周に位置する単電池

50

のアノード電池反応領域低温部に燃焼触媒を装着したことを特徴とする燃料電池。

【請求項 1 3】

請求項 1 2 において、前記単電池が袋管形をした固体電解質の一方の側にアノードを備え、他方の側にカソードを備えた構造を有することを特徴とする燃料電池。

【請求項 1 4】

請求項 1 3 において、袋管形をした前記電解質の内部空間に酸化剤ガスを供給する酸化剤ガス導入管が備えられ、バンドル中央に位置する 1 個または複数個の単電池に備えられた前記酸化剤ガス導入管は、酸化剤ガス噴出口が前記電解質の袋管底部近傍と電解質軸方向の中央部分に設けられていることを特徴とする燃料電池。

【請求項 1 5】

請求項 1 4 において、複数個の前記単電池のうちでバンドル外周に位置する 1 個または複数個の単電池は、前記酸化剤ガス導入管の酸化剤ガス噴出口が前記電解質の袋管底部近傍に設けられていることを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は燃料電池に係り、特に固体酸化物形燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池は、電解質を挟んで一方の側にアノード（燃料極）を備え、他方の側にカソード（空気極）を備え、アノード側に供給された燃料ガスとカソード側に供給された酸化剤ガスを電解質を介して電気化学的に反応させることによって発電する発電装置である。燃料電池の種類の一つである固体酸化物形燃料電池は発電効率が高いだけでなく、600～1000 の高温で運転されるため、貴金属触媒を用いず電池内で燃料の改質反応が行え、燃料の多様化が図れると共に電池システム構造がシンプルになるため、他の燃料電池に比べ、コスト低減のポテンシャルを持つ。当然、排熱も高温となるため利用しやすく、熱・電気併用システムだけでなく、ガスタービンなどの他のシステムとのハイブリッドシステムを形成し易い特徴を持つ。

【0003】

作動温度が 600～1000 と高いことは、上記の利点がある一方で、電池内の温度を一様に維持するのが非常に難しいという不利な点もある。電池反応領域の温度分布のばらつきが大きくなると、低温部分は高温部分に比べ電気抵抗が高くなり電池電流が絞られる。一方、高温部分は電気抵抗が低くなり電流が集中することになる。従って、セル電流にむらが生じ、電池反応領域全体が一様に利用できず、実効電池反応面積が狭くなったことに相当するため、出力や効率等の電池性能が低下する。また、温度差により発生する熱応力によってセルが損傷したり、高温部分では材料の腐食や劣化が進行する等の問題が発生する心配がある。

【0004】

電池内の温度分布のばらつきを少なくするために、袋管形をした固体電解質を有する燃料電池において、酸化剤ガスを袋管の底部近傍だけでなく、固体電解質軸方向の複数の箇所からも供給するようにして反応性を向上させた燃料電池が知られている（例えば、特許文献 1 参照）。

【0005】

【特許文献 1】特開平 3 - 238763 号公報（特許請求の範囲）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

前述の従来技術は、袋管の内部空間における酸素濃度勾配を小さくすることで温度の均一化を図っている。

【0007】

10

20

30

40

50

本発明の目的は、従来技術とは異なる手法により電池反応領域の高温部を冷却或いは低温部を加熱できるようにして、電池反応領域の温度分布の均一化を図った燃料電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、アノードの電池反応領域の高温部に燃料を改質するための改質触媒の濃度を高めた領域を設け、改質触媒の吸熱反応による冷却機能を活用して電池反応領域の高温部を冷却するようにしたものである。また、アノード電池反応領域の低温部に燃料を燃焼するための燃焼触媒の濃度を高めた領域を設けて、燃焼触媒の発熱反応による加熱機能を活用して電池反応領域の低温部を加熱するようにしたものである。

10

【0009】

アノードの電池反応領域の高温部に改質触媒を設け、更に低温部に燃焼触媒を設けるようにしても良い。また、これらに加え、カソードの空気導入管からの空気流を高温部で冷却効果が出るように分岐して噴出することで、より一層の均熱化を図ることができる。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、アノードの電池反応領域の高温部が改質触媒による吸熱反応により冷却される、或いはアノード電池反応領域の低温部が燃焼触媒による発熱反応により加熱されるので、電池反応領域全体として温度分布の均一化を図ることができる。この結果、電池出力の増大、電池材料の劣化或いは腐食防止等の効果が得られる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

固体酸化物形燃料電池は固体電解質の形状により、袋管形と平板形に大別されるが、袋管形では電解質軸方向の中央位置が最も高温になり、両端が最も低温になり易い。また、平板形でもガス流れの方向によるが平板の端部と中央部では温度差が生じる。以下、袋管形の燃料電池を例にとって詳細に説明する。

【0012】

袋管形の燃料電池の例として、図2に示したように袋管形をした固体電解質1の外表面にアノード2、内表面にカソード3を設けた単電池(単セル)を考える。電池容器5内に設けられた袋管形の固体電解質1の内部空間には、酸化剤ガス導入管である空気導入管4を挿入して袋管の底部近くから矢印で示すように空気7を噴出させる。吹き込まれた空気中の酸素はカソード3で酸素イオンとなり、固体電解質1を透過してアノード2へ到達する。アノード2へは水素、一酸化炭素、メタン、プロパン、都ガス等の炭化水素系燃料、または液体燃料等の燃料6が供給される。アノードへ到達した酸素イオンは燃料と反応し、その結果、アノードとカソードの間に電流が流れる。電池反応に使用された排ガス8は電池容器5の外部へ排気される。

30

【0013】

電池反応領域となるアノード2の温度分布は図2に併記したように、固体電解質1の軸方向の中央部分付近が最高温度を示す。電池運転時、アノードの電池反応領域は600~1000の高温に維持する必要があるが、袋管形の固体電解質1の軸方向下部においては、供給される燃料6および空気7がいずれも電池作動温度に比べ低温であり、かつ、端部での放熱が大きいため、電池の発電反応で発熱するものの固体電解質軸方向中央部に比べて低温になる。固体電解質の軸方向中央部では燃料6の温度は下部での電池反応のため昇温され、空気側も固体電解質1の軸方向下部で加熱されるため温度上昇して高温となる。一方、固体電解質1の軸方向上部では燃料6の濃度が薄くなり電池反応密度が低下し、かつ、端部の放熱が大きいため、軸方向中央部に比べ低温になり易い。この結果、単セルの軸方向の温度差は一般的に100~200に達する。

40

【0014】

さらに、単セルを電氣的に直並列に接続したバンドル(集合電池)内の温度分布においても、バンドル中央部とバンドル端部とでは同様に大きな温度むらが発生する。

50

## 【0015】

これに対し、本発明によれば、以下の実施例から明らかなように、アノードの電池反応領域に温度むらが生ずるのを抑制でき、一様な温度分布を得ることができる。

## 【実施例1】

## 【0016】

図1は袋管形の固体電解質を有する燃料電池に本発明を適用した例を示している。本実施例の燃料電池は、袋管の形をした固体電解質1の内表面にカソード3を備え、外表面にアノード2を備え、アノードの電池反応領域の高温部に改質触媒9を備えている。また、固体電解質1よりなる袋管の内部空間に空気導入管4を備えている。空気導入管4は、袋管の底の部分と電解質軸方向の中央部付近の2箇所から空気を噴出できるように構成されている。固体電解質にはイットリウム安定化ジルコニア(YSZ)を用いた。また、アノード2にはニッケルとYSZからなる多孔質のサーメットを用い、カソード3にはランタンマンガンナイトを用いた。また、改質触媒9には、この種の触媒として一般に用いられているニッケル・ランタン系触媒を用いたが、ルテニウム系など他の改質触媒を用いることもできる。ニッケル・ランタン系触媒はアノード2に塗布後、焼結することによって形成した。

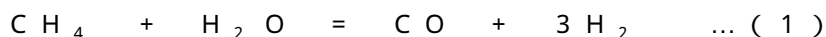
10

## 【0017】

ここで、電池温度を説明するため、改質触媒を使った改質反応の反応式と発電反応(電池反応)の反応式を示す。先ず、炭化水素系燃料を改質して水素を含む改質ガスを生成する方法について、炭化水素系燃料としてメタンを例にとり説明する。改質触媒上では主に(1)式の反応によりメタンと水蒸気が反応(改質反応)して水素が生成する。なお、改質反応に使用される水蒸気は、電池容器内に燃料6とともに供給された水蒸気或いは排ガス8から回収された水蒸気を使用される。

20

〔化1〕



この改質反応により生成したCOは、下記の(2)式で表されるH<sub>2</sub>Oとの反応(CO転化反応)により、さらに水素に変換される。

〔化2〕



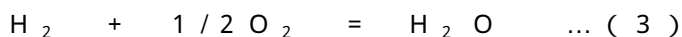
炭化水素系燃料から水素を生成する反応は吸熱反応であり、この反応を継続するためには熱を供給する必要がある。一般には改質触媒を400~800程度の高温に維持する必要がある。この高温を得るために、例えば燃料6が予め高温に加熱された状態で電池容器に供給される。

30

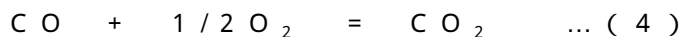
## 【0018】

アノードにおける電池反応(発電反応)は下記の(3)式及び(4)式で表され、発熱反応である。

〔化3〕



〔化4〕



40

アノード2に改質触媒9が設けられていない場合、固体電解質1の軸方向の温度分布は中央部が高温となるが、改質触媒9が設けられている場合には、その部分で(1)式及び(2)式の吸熱反応が起こるため、電解質軸方向の温度分布は均熱化されフラットに近い温度分布になる。

## 【0019】

さらに、本実施例では空気導入管7の空気噴出口を固体電解質1よりなる袋管の底部付近のみでなく、高温部に相当する軸方向中央部にも設けてあるので、中央部の高温部をより低温の導入空気によって冷却する効果が一層高められ、固体電解質軸方向の温度分布は図1に示すように極めてフラットに近い形になる。本実施例の単電池について電解質軸方向の温度差を実測した結果では、最高温度と最低温度との温度差はほぼ70以内に縮小

50

された。

【0020】

本実施例においては、固体電解質の軸方向中央部に設けた改質触媒で主に燃料が改質されるため、燃料電池の燃料として利用され易い水素濃度を軸方向上部に向かい上昇させることができる。これにより、燃料濃度が極端に低下し易い下流側すなわち袋管形の固体電解質1の上部で電池反応が活発となる効果がある。無論、電池反応は発熱反応のため、その部分の温度が上昇する効果もある。

【0021】

なお、以上の実施例では、固体電解質よりなる袋管の内側にカソードを備え、外側にアノードを備えたものについて説明したが、カソードとアノードの位置を置き換えたものにも本発明は適用可能である。また、アノードの電池反応領域の全体に改質触媒を設け、高温部の改質触媒の濃度を高めるようにしても良い。また、アノードの電池反応領域の高温部に改質触媒を備え、低温部に燃焼触媒を設けるようにしても良い。

10

【実施例2】

【0022】

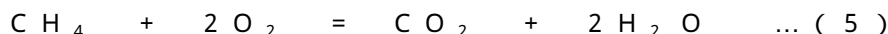
図3は本発明の別の実施例を示している。本実施例では、単セルの低温部分すなわち袋管形をした固体電解質1の軸方向上部と下部の位置に相当するアノード2に燃焼触媒11を塗布後、焼結した。燃焼触媒には一例としてパラジウム系の触媒を用いることができる。

【0023】

20

燃焼触媒の燃焼反応は下記の(5)式で示され、発熱反応である。

〔化5〕



本実施例の単セルは、アノード2の低温部分に設けられた燃焼触媒11が発熱し、これにより固体電解質1の軸方向下部と上部の温度が高まり、全体としてアノード電池反応領域の温度分布を電解質軸方向で一様にできる。

【0024】

なお、本実施例の手法は、固体電解質の内側にアノードを備え、外側にカソードを備えたものに対しても適用できることは言うまでもない。

【実施例3】

30

【0025】

実施例1の変形例を図4に示す。先の図1では改質触媒9をアノード2自身に塗布後、焼結したが、図4ではアノード2の外周に設けたアノードの電流を取り出すための集電極12上に改質触媒9をプラズマ溶射した。改質触媒を設ける位置は、実施例1の場合と同様であり、固体電解質1の軸方向中央部に相当する位置である。改質触媒の機能は図1と同様である。

【0026】

図5に実施例2の変形例を示す。先の図3では燃焼触媒11をアノード2自身に設けたが、図5ではアノード2の外周に設けた集電極12に燃焼触媒11をプラズマ溶射した。燃焼触媒11を設ける位置は、実施例2の時と同様であり、固体電解質1の軸方向上部と下部に相当する位置である。燃焼触媒の機能は図3と同様である。

40

【0027】

これらの変形例においても、実施例1及び2の場合と同様にアノード電池反応領域の温度分布のばらつきを抑制することができる。

【実施例4】

【0028】

本実施例では、複数の単電池によって構成される集合型の燃料電池について、図6を用いて説明する。集合型の燃料電池では、バンドル中央部のセルは端部のセルに比べて断熱条件が良いためセル温度が高くなる。一方、バンドル外周部は放熱のため、セル温度が中央部に比べて低くなる。そこで、バンドル中央部のセルのアノードには固体電解質1の軸

50

方向中央部位置に改質触媒 9 を塗布して吸熱させた。一方、温度の低いバンドルの外周部には燃焼触媒 11 を固体電解質 1 の軸方向上部と下部の集電極に塗布して発熱させ温度を上昇させた。

【0029】

さらに、空気ヘッダー 13 を通して各セルのカソードに空気を供給する空気導入管のうち、バンドル中央部のセルに挿入される空気導入管には、先端部だけでなく固体電解質の軸方向中央部にも空気噴出口を設け、空気流配分を適正化した。以上により、複数のセルからなるバンドルの温度分布を均一化することができた。

【0030】

なお、以上の実施例は、いずれも袋管形の燃料電池について説明したが、平板形の燃料電池についても適用できることは云うまでもない。また、アノード或いは集電極への触媒の装着法は、焼結或いはプラズマ溶射等に限定されるものではなく、任意の方法が適用可能である。

10

【産業上の利用可能性】

【0031】

本発明により、固体酸化物形燃料電池のアノード電池反応領域が均熱化され、実効電池反応面積を拡大できるようになった。これにより電池性能の向上、温度差により発生する熱応力によるセルの破損防止等の効果が得られ、産業上の利用可能性は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【0032】

20

【図1】本発明の一実施例を示す固体酸化物形燃料電池の断面図。

【図2】この種の燃料電池の従来例を示す断面図。

【図3】本発明の別の実施例を示す断面図。

【図4】本発明の更に別の実施例を示す断面図。

【図5】本発明の変形例を示す断面図。

【図6】集合型の燃料電池の実施例を示す断面図。

【符号の説明】

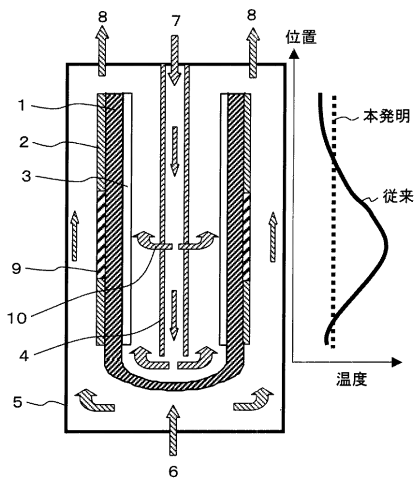
【0033】

1 ... 固体電解質、2 ... アノード、3 ... カソード、4 ... 空気導入管、5 ... 電池容器、6 ... 燃料、7 ... 空気、8 ... 排ガス、9 ... 改質触媒、10 ... 空気噴出口、11 ... 燃焼触媒、12 ... 集電極、13 ... 空気ヘッダー。

30

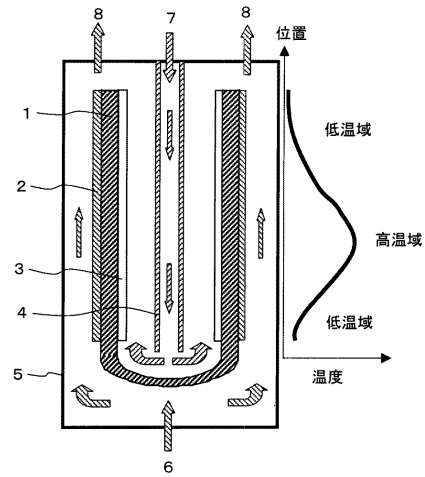
【図1】

図1



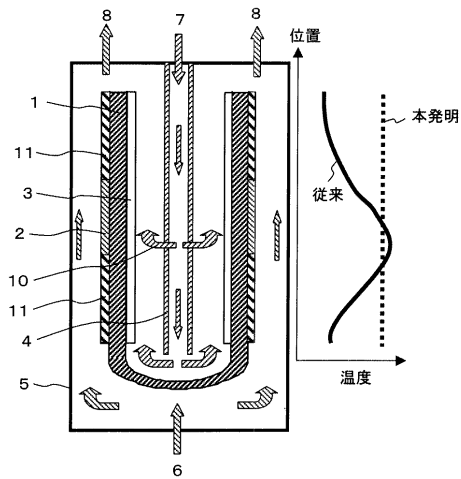
【図2】

図2



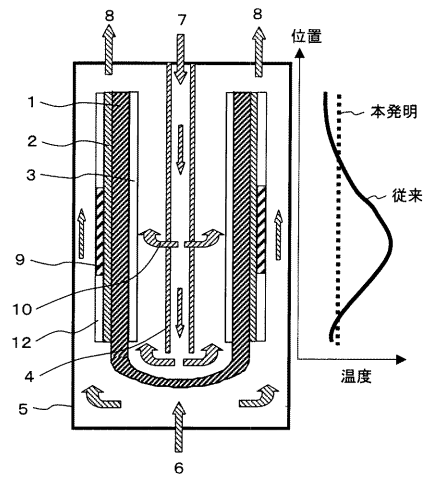
【図3】

図3

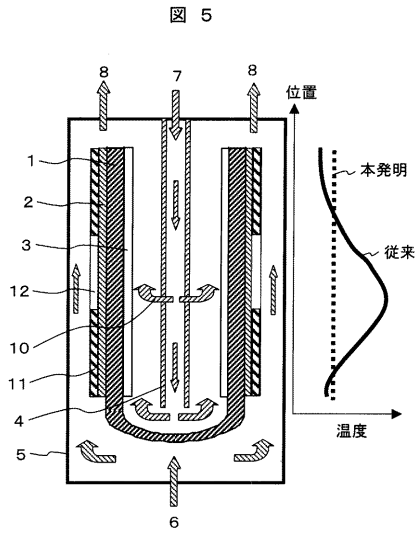


【図4】

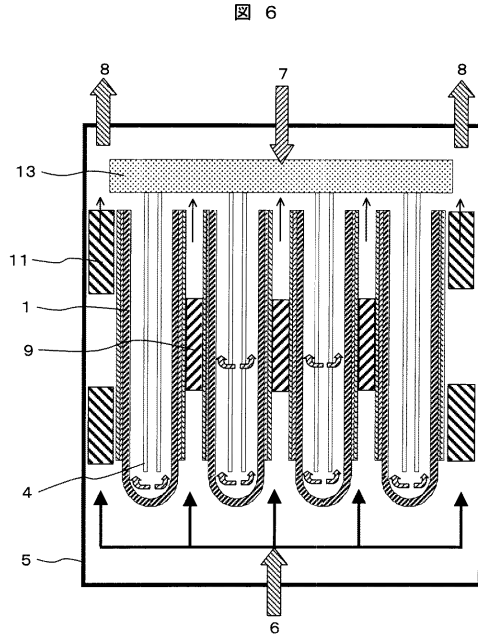
図4



【 図 5 】



【 図 6 】



---

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I			テーマコード(参考)
	H 0 1 M	8/24	E	
	H 0 1 M	8/24	R	

(72)発明者 高橋 心

茨城県日立市大みか町七丁目2番1号 株式会社日立製作所電力・電機開発研究所内

Fターム(参考) 5H026 AA06 CC06 CV02 CV03 CV08 CV10 HH03 HH05