

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6100577号
(P6100577)

(45) 発行日 平成29年3月22日 (2017. 3. 22)

(24) 登録日 平成29年3月3日 (2017. 3. 3)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 8/2484 (2016. 01)

H O 1 M 8/24 M

H O 1 M 8/24 (2016. 01)

H O 1 M 8/24 E

H O 1 M 8/12 (2016. 01)

H O 1 M 8/12

C 2 5 B 9/00 (2006. 01)

C 2 5 B 9/00 A

C 2 5 B 9/18 (2006. 01)

C 2 5 B 9/18

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2013-69244 (P2013-69244)
 (22) 出願日 平成25年3月28日 (2013. 3. 28)
 (65) 公開番号 特開2014-192131 (P2014-192131A)
 (43) 公開日 平成26年10月6日 (2014. 10. 6)
 審査請求日 平成27年11月16日 (2015. 11. 16)

(73) 特許権者 000006633
 京セラ株式会社
 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地
 (72) 発明者 白石 晋平
 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地
 京セラ株式会社内

審査官 守安 太郎

(56) 参考文献 特開2009-289532 (JP, A)
)
 特開2010-129266 (JP, A)
)
 特開昭57-130380 (JP, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セルスタック装置および電気化学装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一端から他端へ貫通するガス流路を内部に有するセルを複数個配列してなるセルスタックと、開口部を有するマニホールドと、該マニホールドにおける前記セルスタックの配列方向の端部側に設けられ前記マニホールドにガスを供給するガス供給管と、を具備して、該マニホールドの前記開口部に前記セルスタックの前記一端側を挿入して封止固定するとともに、前記ガス流路に前記マニホールドの内部空間からガスを供給するセルスタック装置であって、

前記マニホールドの底面は、前記セルスタックの配列方向の両端部側に位置する両端部側セルと対向する位置に、前記両端部側セルとの間隔が狭くなる凸状部を具備するセルスタック装置。

【請求項 2】

前記マニホールドの前記開口部を有する上面の一部が、前記マニホールドの底面の前記凸状部に支持されている請求項 1 記載のセルスタック装置。

【請求項 3】

前記凸状部は、平面視で前記セルスタックの配列方向の中央に向かって幅が小さくなる形状からなる請求項 1 または 2 記載のセルスタック装置。

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のうちいずれかに記載のセルスタック装置を、収納容器内に収納してなる電気化学装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セルスタック装置および電気化学装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、次世代エネルギーとして、燃料ガス（水素含有ガス）と酸素含有ガス（通常、空気である）とを用いて電力を得ることができる燃料電池装置が提案されている（特許文献1参照）。この燃料電池装置では、セルスタック装置が、収納容器に収納されて構成されており、このセルスタック装置は、一端から他端にガスを流すガス流路を内部に有する管状のセルを複数個配列し、各セル間を電氣的に接続したセルスタックを有する。セルスタックは、各セルの一端がケース状のマニホールドの開口部に接着されて封止、固定されている。そして、マニホールドのガス導入口から水素ガス等の燃料ガスをマニホールド内に流して、各セルの一端からガス流路を伝って燃料ガスがセルの内側に供給され、セルの外側に空気等の酸素含有ガスが供給されて、セルが発電する。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】国際公開第2007/013328号パンフレット

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

このようなセルスタック装置では、各セルのガス流路に燃料ガスが均一に分配されて流れることによって、効率のよい発電が可能になる。しかしながら、特許文献1の構造では、燃料電池装置の運転中に、セルスタックの配列方向の中央部においてセルの温度が高くなる傾向があり、セルスタック中の各セルの温度が不均一となってしまう。その結果、セルスタックの配列方向の中央部のセルへの燃料ガスの供給量が減ってしまい、発電効率が低下するという問題があった。

【0005】

本発明の目的は、セルスタックの各セルの内側に供給される燃料ガスの流量の差を小さくして、発電効率を向上できるセルスタック装置および電気化学装置を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明のセルスタック装置は、一端から他端へ貫通するガス流路を内部に有するセルを複数個配列してなるセルスタックと、開口部を有するマニホールドと、該マニホールドにおける前記セルスタックの配列方向の端部側に設けられ前記マニホールドにガスを供給するガス供給管と、を具備して、該マニホールドの前記開口部に前記セルスタックの前記一端側を挿入して封止固定するとともに、前記ガス流路に前記マニホールドの内部空間からガスを供給するものであって、前記マニホールドの底面は、前記セルスタックの配列方向の両端部側に位置する両端部側セルと対向する位置に、前記両端部側セルとの間隔が狭くなる凸状部を具備するものである。

40

【0007】

また、本発明の電気化学装置は、上記セルスタック装置を収納容器内に収納したものである。

【発明の効果】

【0008】

本発明のセルスタック装置は、セルスタックの配列方向の端部のセルに供給される燃料ガスの流量が少なくなる。これによって、燃料電池装置の運転中に、セルスタックの配列方向の中央部においてセルの温度が高くなっても、セルスタックの配列方向の中央部のセ

50

ルに供給される燃料ガスの供給量を増やして、各セルへの燃料ガスの供給量の差を小さくすることができる。その結果、各セルの発電量を均一にでき、燃料電池装置の発電効率が向上する。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本実施形態のセルスタック装置の一例を示し、(a)平面図、(b) (a)の点線枠で囲った部分の一部拡大平面図である。

【図2】図1のセルスタック装置の、(a)図1(a)のX-X断面図、(b)図2(a)のZ-Z断面図である。

【図3】図1、2のセルスタック装置の(a)概略斜視図、(b)図3(a)のY-Y断面図である。

10

【図4】図1～3のセルスタック装置のマニホールドの底面についての平面図であり、(a)～(d)の4つの実施態様例を示す。

【図5】本実施形態のセルスタック装置に用いられる集電部材および端部集電部材の構成を説明するための模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

(セルスタック装置)

図1～3に、本実施形態のセルスタック装置の一例を示す。セルスタック装置1(以下、スタック装置1と略することがある。)は、図1～3に示すように、セル3の複数個が配列方向Aに整列した状態で立設しているとともに、隣接するセル3間に集電部材4aを介して電氣的に直列に接続したセルスタック2(以下、スタック2と略することがある。)を有している。すなわち、隣接するセル3間に集電部材4aが挟まれている。

20

【0011】

セル3の内部には、一端から他端へ長さ方向Lに貫通するガス流路13を有しており、セル3の一端部(図2(a)の下端部)は枠体16で囲まれており、本実施態様では、枠体16の内側に充填された第1接着剤17でセル3の下端部の外周が枠体16内に接着されている。つまり、スタック2は、枠体16の内側に複数のセル3を並べて収容し、第1接着剤17で枠体16に接着されている。

【0012】

30

また、スタック2の最も外側に位置するセル3aに端部集電部材4bが接着されており、この端部集電部材4bの外側には、端部集電部材4bに接着して電氣的に接続されたセルスタック支持部材5(以下、スタック支持部材5と略することがある。)が配置されている。図1に示すように、スタック支持部材5の外側には保護カバー6がある。保護カバー6は、スタック2の周囲に配置される断熱材との接触や外部からの衝撃に対して、スタック支持部材5およびスタック2を保護する。また、スタック支持部材5にはスタック2の外側に突出する電流引き出し部7が接続されている。

【0013】

一方、マニホールド20は、セル3のガス流路13にガスを供給する図2(a)の開口部21を上面に有しており、環状の枠体16の端部が、マニホールド20の開口部21の外周に載置、接着されている。そして、枠体16の内側とスタック2との間が第1接着剤17により封止されることで、マニホールド20の開口部21が封止されており、マニホールド20内のガスがセル3のガス流路13に流れる構造となっている。そして、枠体16の底面を含む端部がマニホールド20の表面に第2接着剤18にて接着されており、セル3のガス流路13以外の部分が気密に封止されている。

40

【0014】

なお、上記実施態様において、第1接着剤17と第2接着剤18とは、燃料電池装置の運転温度よりも軟化点が高い絶縁性のガラス等の材料からなり、熱膨張係数を加味して所定のフィラーを添加したものからなる。特に、第1接着剤17と第2接着剤18とは、同一材料からなることが取り扱いの容易さの点で望ましい。枠体16の内側に複数のセル3

50

を並べて収容し、第1接着剤を枠体16の内側に充填して接着剤の軟化点以上の温度で焼きつけることによって、セル3が枠体16に接着される。次に、枠体16の端部でマニホールド20の開口部21を塞ぐように嵌め合わせる。そして、枠体16の端部にディスペンサー等を用いて第2接着剤18を注入し、再び接着剤の軟化点以上の温度（1回目の焼き付け温度よりも低め）で焼きつけることによって、スタック2をマニホールド20に接着して、マニホールド20の内側の空間とガス流路13とを接続することができる。なお、第2接着剤18は、先にマニホールド20の表面に塗布してから枠体16を第2接着剤18の上に置いてよい。

【0015】

（マニホールド）

マニホールド20はガスを充填してセル3にガスを供給するガスケースとして機能する。本実施態様では、マニホールド20の上面には、スタック2の一端側が挿入される開口部21が設けられている。マニホールド20の上面の開口部21よりも外側には、マニホールド20にガスを供給するガス供給管26が接続されている。本実施態様では、マニホールド20の内部空間の高さは、最も高い高さが5～20mmである。

【0016】

そして、マニホールド20の底面23には、スタック2の配列方向Aの端部側に位置する端部側セル3bに対向する位置に、端部側セル3b（最も外側に位置するセル3aを含む端部側のセル）との間隔が狭くなる凸状部24を具備している。すなわち、図2（b）に示すように、凸状部24は平面視で四角形であり、底面23の配列方向Aの両端部に底面23の幅方向の端部から離れた内側に位置しており、マニホールド20のガス供給管26から流入されたガスは、主として図2（b）の矢印に示す方向に流れ、凸状部24上の流量は少なくなる。これによって、スタック2の配列方向Aの端部側セル3bに供給される燃料ガスの流量が少なくなる。そのため、燃料電池装置1の運転中に、スタック2の配列方向Aの中央部に位置する中央側セル3cの温度が高くなっても、スタック2の配列方向Aの中央側セル3cに供給される燃料ガスの供給量を増やして、各セル3への燃料ガスの供給量の差を小さくすることができる。

【0017】

すなわち、ガスが流れる場合にはガスの粘性に伴うガスの圧損が生じて、ガスの圧損が低い部分に多くのガスが流れる傾向にある。本実施態様では、セル3のガス流路13は高温でかつマニホールド20の内部空間に比べて狭い空間であるために、圧損が高く流れにくい。また、装置の運転に伴って、スタック2の中央側に位置するセル3cの温度がスタック2の端部側に位置するセル3bの温度よりも高くなる。そのために、マニホールド20の中を流れるガスの圧損が均一である場合には、スタック2の中央側に位置するセル3cのガス流路13に流れるガスの流量は、スタック2の端部側に位置するセル3bのガス流路13に流れるガスの流量に比べて少なくなる。これに対して、本実施態様では、マニホールド20の内部空間の高さは、凸状部24が設けられた位置では狭く、凸状部24が設けられない位置では広いために、凸状部24が設けられたスタック2の端部側の位置ではガスの圧損が大きく、凸状部24が設けられない中央側の位置ではガスの圧損が小さくなる。つまり、マニホールド20のガス供給管26から流入されたガスは、主として図2（b）の矢印に示す方向に流れ、凸状部24上の流量は少なくなる。その結果、スタック2の中央側に位置するセル3cのガス流路13に流れるガスの圧損の差が緩和されて、スタック2のセル3へのガス供給量の差を小さくできる。その結果、各セル3の発電量の差を小さくでき、燃料電池装置1の発電効率が向上する。なお、本実施態様では、端部側セル3bはスタック2に整列するセル3のうちの最も外側に位置するセル3aを含んで、配列するセル3の数の30%以下の数のセル3を指す。

【0018】

ここで、図3（a）の凸状部24を含む燃料電池装置1のY-Y断面図である図3（b）に示すように、マニホールド20の開口部21を有する上面の一部が、マニホールド20の底面23の凸状部24に支持されている。これによって、スタック2の重みでスタック

10

20

30

40

50

ク２がマニホール２０の接着部からマニホール２０の内部空間内に脱落することを抑制する。なお、図３（ａ）はスタック２の配列方向Ａの中央部における断面斜視図である。この位置では、マニホール２０の底面２３に凸状部２４が設けられていない。

【００１９】

また、図４にマニホール２０の底面２３の好適形状を示す。図４（ａ）は図１～３に示す実施態様における凸状部２４の構成であり、凸状部２４が平面視で四角形、図４（ｂ）では凸状部２４が平面視で台形、図４（ｃ）では凸状部２４が平面視で三角形、図４（ｄ）では凸状部２４が平面視で円形となっている。これらはいずれも２つずつ設けられ、それぞれがスタック２の両端部側のセル３ｂに対向する位置に配置されている。図４（ｂ）（ｃ）においては、凸状部２４は、平面視でスタック２の配列方向Ａの中央に向かって幅が小さくなる形状からなる。これによって、スタック２のセル３へのガス供給量をさらに均一化できる。なお、凸状部２４の数は２つに限定されるものではなく、３つ以上であってもよいが、中央側に位置するセル３ｃの直下には設けられない。

【００２０】

なお、マニホール２０の内部空間は、低温でかつセル３のガス流路１３に比べて広い空間であるために、マニホール２０を流れるガスの圧損は、セル３のガス流路１３に流れるガスの圧損に比べて十分小さい。そのために、スタック２の位置に対するガス供給管２６の位置は、セル３のガス流路１３に流れるガスの圧損にほとんど影響を及ぼさない。そのため、図１（ａ）のように、ガス供給管２６がスタック２の位置に対して偏った位置に設けられていても、セル３のガス流路１３に流れるガスの圧損はほとんど影響されない。

【００２１】

また、図４（ｄ）の凸状部２４が平面視で円形な形状は製造が容易である。また、凸状部２４によって、マニホール２０内に供給されるガスに乱流が生じて、マニホール２０の内部空間内のガスがセル３のガス流路１３に向かう方向に向く確率が高くなるので、スタック２のセル３へのガス供給が均一化されるという効果もある。

【００２２】

（セル）

ここで、セル３は、図１（ｂ）に示すように、一対の対向する平坦面をもつ柱状の導電性支持基板１２（以下、支持基板１２と略す場合がある）の一方の平坦面上に燃料側電極層８、固体電解質層９及び空気側電極層１０を順次積層してなる柱状（中空平板状等）からなる。また、セル３の他方の平坦面上にはインターコネクタ１１が設けられており、支持基板１２の内部には、セル３に燃料ガスを流すためのガス流路１３が一端から他端に亘る長さ方向Ｌに貫通して設けられている。さらに、インターコネクタ１１の外表面（上面）にはＰ型半導体層１４が設けられている。Ｐ型半導体層１４を介して、集電部材４ａ、端部集電部材４ｂをインターコネクタ１１に接続させることにより、両者の接触がオーム接触となり、電位降下を少なくし集電性能の低下を有効に回避することが可能となる。なお、図１（ａ）では集電部材４ａ、端部集電部材４ｂの記載を省略している。また、支持基板は燃料側電極層を兼ねるものとし、その表面に固体電解質層および空気側電極層を順次積層してセルを構成することもできる。

【００２３】

また、本発明において、セル３は各種セルが知られているが、発電効率のよいセルとする上で、上記構成からなる固体酸化物形セルが好適に採用できる。それにより、単位電力に対して電気化学装置を小型化することができるとともに、家庭用電気化学で求められる変動する負荷に追従する負荷追従運転を行なうことができる。また、上記中空平板状のセル３以外にもセルが円筒形状であってもよい。

【００２４】

燃料側電極層８は、一般的に公知のものを使用することができ、多孔質の導電性セラミックス、例えば希土類元素が固溶している ZrO_2 （安定化ジルコニアと称し、部分安定化も含むものとする）とNiおよび／またはNiOとから形成することができる。

【0025】

固体電解質層9は、燃料側電極層8、空気側電極層10間の電子の橋渡しをする電解質としての機能を有していると同時に、燃料ガスと酸素含有ガスとのリークを防止するためにガス遮断性を有することが必要とされ、3～15モル%の希土類元素が固溶した ZrO_2 から形成される。なお、上記特性を有する限りにおいては、他の材料等を用いて形成してもよい。

【0026】

空気側電極層10は、一般的に用いられるものであれば特に制限はなく、例えば、いわゆる ABO_3 型のペロブスカイト型酸化物からなる導電性セラミックスから形成することができる。空気側電極層10はガス透過性を有していることが必要であり、開気孔率が20%以上、特に30～50%の範囲にあることが好ましい。

10

【0027】

支持基板12としては、燃料ガスを燃料側電極層8まで透過するためにガス透過性であること、さらには、インターコネクタ11を介して集電するために導電性であることが要求される。したがって、支持基板12としては、導電性セラミックスやサーメット等を用いることができる。セル3を作製するにあたり、燃料側電極層8または固体電解質層9との同時焼成により支持基板12を作製する場合においては、鉄族金属成分と特定希土類酸化物とから支持基板12を形成することが好ましい。また、図1に示したセル3において、柱状（中空平板状）の支持基板12は、立設方向に細長く伸びる板状片であり、平坦な両面と半円形状の両側面を有する。また、支持基板12は、ガス透過性を備えるために開気孔率が30%以上、特に35～50%の範囲にあるのが好適であり、そしてまたその導電率は 300 S/cm 以上、特に 440 S/cm 以上であるのが好ましい。また、支持基板12の形状は柱状であれば良く、円筒状であってもよい。本実施態様では、支持基板12のL方向に伸びるガス流路13の直径は $0.5\sim1.5\text{ mm}$ であり、L方向の長さは $100\sim300\text{ mm}$ である。

20

【0028】

P型半導体層14としては、遷移金属ペロブスカイト型酸化物からなる層を例示することができる。具体的には、インターコネクタ11を構成する材料よりも電子伝導性が大きいもの、例えば、BサイトにMn、Fe、Coなどが存在する $LaMnO_3$ 系酸化物、 $LaFeO_3$ 系酸化物、 $LaCoO_3$ 系酸化物などの少なくとも一種からなるP型半導体セラミックスを使用することができる。このようなP型半導体層14の厚みは、一般に、 $30\sim100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。

30

【0029】

インターコネクタ11は、ランタクロマイト系のペロブスカイト型酸化物（ $LaCrO_3$ 系酸化物）、もしくは、ランタニストロンチウムチタン系のペロブスカイト型酸化物（ $LaSrTiO_3$ 系酸化物）が好適に使用される。これらの材料は、導電性を有し、かつ燃料ガス（水素含有ガス）および酸素含有ガス（空気等）と接触しても還元も酸化もされない。また、インターコネクタ11は支持基板12に形成されたガス流路13を流通する燃料ガス、および支持基板12の外側を流通する酸素含有ガスのリークを防止するために緻密質でなければならず、93%以上、特に95%以上の相対密度を有していることが好ましい。

40

【0030】

そして、セル3を電氣的に接続するために介装される集電部材4aおよび端部集電部材4bは、弾性を有する金属または合金からなる部材あるいは金属繊維または合金繊維から成るフェルトに所要の表面処理を加えた部材から構成することができる。

【0031】

図5(a)は集電部材4a、(b)は端部集電部材4bの一例を一部抜粋して示したものである。図5(a)に示した集電部材4aは、セル3の長手方向に沿った一对の接続部31と、一对の接続部31間を連結するように設けられた隣接するセル3と接触するための板状をした複数の接触部32とを有する形状からなる。

50

【0032】

また端部集電部材4bも、集電部材4aと同じ形状とすることができるが、セル3の変形に対する追従性を更に向上させるために、図5(b)に示すように、隣接する一方のセル3の平坦面に当接する第1導電体片33と、隣接する一方のセル3の一方の端部から隣接する他方のセル3の他方の端部へと傾斜して延びる第2導電体片34と、他方のセル3の平坦面に当接する第3導電体片35と、他方のセル3の一方の端部から一方のセル3の他方の端部へと傾斜して延びる第4導電体片36とを基本要素として具備する。第1～第4の導電体片はこの順序で端部同士を次々に連結されており、さらにこの順序で繰り返し導電体片が連結されることにより、軸方向に延在する一繋がりの形状であることが望ましい。このような集電部材4aおよび端部集電部材4bは、セル3の変形に対して良好な追従性を有する。

10

【0033】

(燃料電池装置)

さらに、上述したスタック装置1を収納容器(図示せず)内に収納した電気化学装置においても、マニホールド20を安定して気密封止できることから、長期信頼性が向上した電気化学装置となる。

【0034】

なお、上記形態では燃料電池セルスタックおよび燃料電池装置について説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、電解セルに水蒸気と電圧とを付与して水蒸気(水)を電気分解することにより、水素と酸素(O_2)を生成する電解セル(SOEC)を備える電解セルスタック装置および電解装置にも適用することができる。

20

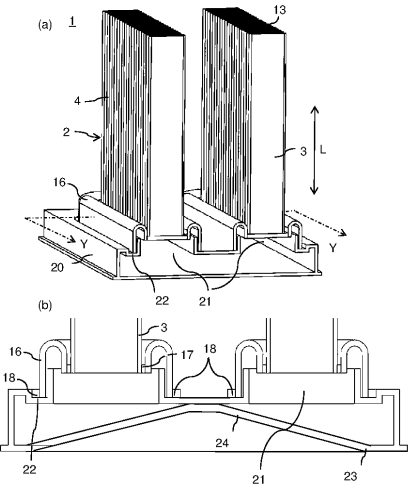
【符号の説明】

【0035】

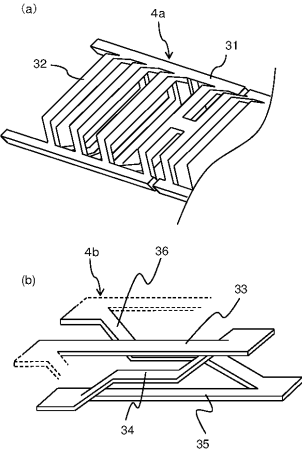
- 1 セルスタック装置(スタック装置)
- 2 セルスタック(スタック)
- 3 セル
- 16 枠体
- 17 第1接着剤
- 18 第2接着剤
- 20、20' マニホールド
- 21 開口部
- 23 底面
- 24 凸状部
- 26 ガス供給管

30

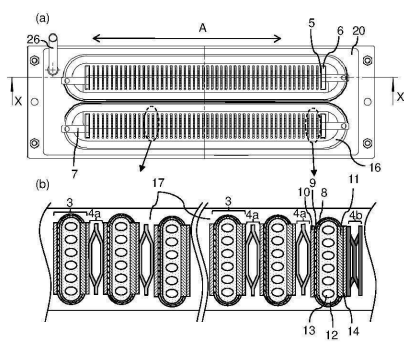
【図 3】



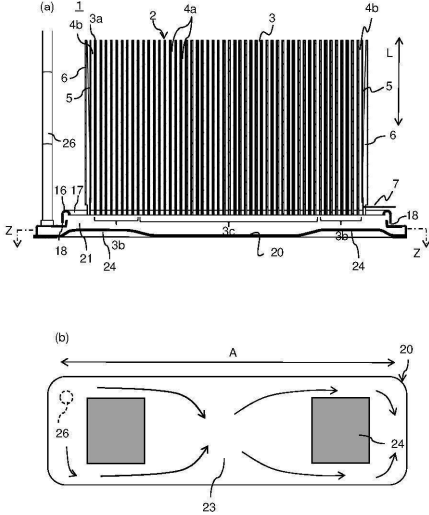
【図 5】



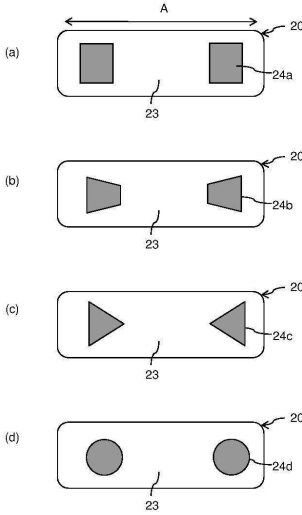
【図 1】



【図 2】



【図 4】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/02

H01M 8/24