

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年1月29日(29.01.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/012372 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 8/06 (2006.01) C25B 15/08 (2006.01)
C25B 1/10 (2006.01) H01M 8/00 (2006.01)
C25B 9/00 (2006.01) H01M 8/04 (2006.01)
C25B 9/04 (2006.01) H01M 8/12 (2006.01)
C25B 11/04 (2006.01) H01M 8/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/069613
- (22) 国際出願日: 2014年7月24日(24.07.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-153688 2013年7月24日(24.07.2013) JP
- (71) 出願人: 京セラ株式会社 (KYOCERA CORPORATION) [JP/JP]; 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 小野 孝 (ONO, Takashi); 〒6128501 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 Kyoto (JP). 白石 晋平 (SHIRAISHI, Shinpei); 〒6128501 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 Kyoto (JP). 高橋 成門 (TAKAHASHI, Naruto); 〒6128501 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 Kyoto (JP). 内 一隆 (UCHI, Kazutaka); 〒6128501 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 Kyoto (JP).

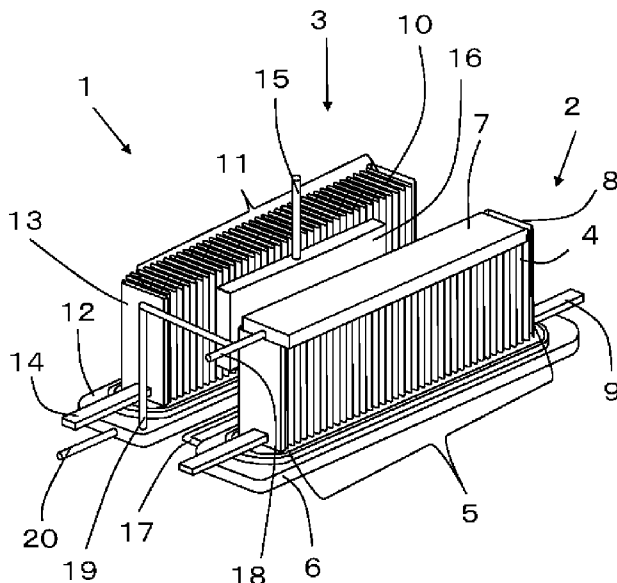
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: HYBRID DEVICE AND HYBRID SYSTEM

(54) 発明の名称: ハイブリッド装置およびハイブリッドシステム



(57) Abstract: [Problem] To provide a hybrid device and a hybrid system. [Solution] A hybrid device (1) according to the present embodiment is provided with an electrolytic cell stack device (2) having an electrolytic cell stack (5) provided with a plurality of electrolytic cells (4) for generating a gas containing hydrogen from a gas containing water vapor, and a fuel cell stack device (3) having a fuel cell stack (11) provided with a plurality of fuel cells (10), and is configured so that at least some of the gas containing hydrogen generated by the electrolytic cell stack device (2) is fed to the fuel cell stack device (3). A vaporizer (16) for generating the gas containing water vapor to be fed to the electrolytic cell stack device (2) is disposed near the fuel cell stack (11).

(57) 要約: 【課題】 ハイブリッド装置およびハイブリッドシステムを提供する。
【解決手段】 本実施形態のハイブリッド装置1は、水蒸気を含むガスより水素を含むガスを生成する電解セル4を複数個備える電解セルスタック5を有する電解セルスタック装置2と、燃料電池セル10を複数個備える燃料電池セルスタック11を有する燃料電池セルスタック装置3とを備え、電解セルスタック装置2にて生成された水

素を含むガスの少なくとも一部が燃料電池セルスタック装置3に供給されるように構成されており、電解セルスタック装置2に供給する水蒸気を含むガスを生成するための気化器16が燃料電池セルスタック11の近傍に配置されている。

WO 2015/012372 A1

明 細 書

発明の名称：ハイブリッド装置およびハイブリッドシステム

技術分野

[0001] 本発明は、電解セルスタック装置と燃料電池セルスタック装置とを備えてなるハイブリッド装置およびそれを備えるハイブリッドシステムに関する。

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（空気）とを用いて電力を得ることができる固体酸化物形の燃料電池セル（SOFC）を複数個配列してなる燃料電池セルスタック装置が提案されている。

[0003] 一方で、近年水素を製造する他の方法として、固体酸化物形の電解質膜を備える電解セル（SOEC）を用いる高温水蒸気電解法も提唱されている。

[0004] さらには、この固体酸化物形の燃料電池セル（SOFC）と固体酸化物形の電解セル（SOEC）とを組み合わせる固体電解質型燃料電池発電設備も提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平11-214021号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記特許文献1には、単に固体酸化物形の燃料電池セル（SOFC）と固体酸化物形の電解セル（SOEC）とを組み合わせることがブロック図として記載されているに過ぎず、具体的な構成については何ら示唆されているものではなく、より効率のよいものが求められている。

[0007] それゆえ、本発明は、電解セルスタック装置と、燃料電池セルスタック装置とを組み合わせるハイブリッド装置において、より効率の良いハイブリッド装置およびそれを備えるハイブリッドシステムを提供することを目的

とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明のハイブリッド装置は、水蒸気を含むガスより水素を含むガスを生成する電解セルを複数個備える電解セルスタックを有する電解セルスタック装置と、燃料電池セルを複数個備える燃料電池セルスタックを有する燃料電池セルスタック装置とを備え、前記電解セルスタック装置にて生成された水素を含むガスの少なくとも一部が前記燃料電池セルスタック装置に供給されるように構成されており、前記電解セルスタック装置に供給する水蒸気を含むガスを生成するための気化器が前記燃料電池セルスタックの近傍に配置されている、ことを特徴とする。

[0009] また、本発明のハイブリッドシステムは、上記のハイブリッド装置と、前記燃料電池セルスタック装置の前記マニホールドに酸素を含むガスまたは水蒸気を供給するための補助装置とを備えることを特徴とする。

[0010] さらに、本発明のハイブリッドシステムは、上記のハイブリッド装置と、該ハイブリッド装置の稼働停止処理において、前記燃料電池セルスタック装置の外部負荷への電流の供給を停止するとともに、前記燃料電池セルの温度が所定の温度以下となったのちに、前記電解セルスタック装置への電流の供給および前記気化器への水の供給を停止するように制御する制御装置を備えることを特徴とする。

発明の効果

[0011] 本発明のハイブリッド装置は、効率よく水蒸気を電解セルスタック装置に供給できるとともに、燃料電池セルスタック装置の温度分布を改善でき、発電効率を向上することができることから、効率の良いハイブリッド装置とすることができる。

[0012] また、本発明のハイブリッドシステムは、信頼性の向上したハイブリッドシステムとすることができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本実施形態のハイブリッド装置の一例を示す外観斜視図である。

[図2]本実施形態のハイブリッド装置を構成する（a）は電解セルスタック装置の一部を抜粋して示す平面図、（b）は燃料電池セルスタック装置の一部を抜粋して示す平面図である。

[図3]本実施形態のハイブリッド装置の他の一例を示す外観斜視図である。

[図4]本実施形態のハイブリッド装置のさらに他の一例を示す外観斜視図である。

[図5]図4に示すハイブリッド装置を構成する電解セルスタック装置の一例を示す断面図である。

[図6]本実施形態のハイブリッド装置のさらに他の一例を示す外観斜視図である。

[図7]（a）、（b）は、本実施形態のハイブリッドシステムの一部を示すブロック図である。

[図8]本実施形態のハイブリッドシステムの起動に関するフローチャートである。

発明を実施するための形態

[0014] 図1は、本実施形態のハイブリッド装置の一例を示す外観斜視図である。なお、以下の説明において、同一のものについては、同一の符号を用いて説明するものとする。

[0015] 図1に示すように、本実施形態のハイブリッド装置1は、固体酸化物形の電解セルスタック装置2と、固体酸化物形の燃料電池セルスタック装置3とを備えている。

[0016] 電解セルスタック装置2においては、水蒸気を供給するとともに、電解セルスタック装置2に電流を流す（電圧を付加する）ことで、電解反応を生じ、水素を含むガスが生成される。

[0017] 一方、燃料電池セルスタック装置3においては、燃料ガスである水素を含むガスを供給することで、発電反応を生じ電力を得ることができる。

[0018] それゆえ、この電解セルスタック装置と燃料電池セルスタック装置とを組み合わせることで、水素を含むガスを得ることができるほか、電力を得るこ

とができ、効率の良いハイブリッド装置とすることができる。

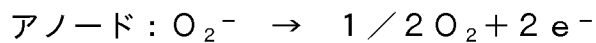
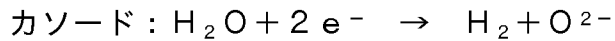
[0019] 電解セルスタック装置 2 は、複数個の電解セル 4 を立設させた状態で一列に配列して電氣的に接続された電解セルスタック 5 を備え、該電解セルスタック 5 を構成する電解セル 4 の一端部（下端部）がガラスシール材等の絶縁性接合材（図示せず）で、金属等で形成された第 1 のマニホールド 6 に固定されている。なお、電解セルスタック 5 の両端部には、電解セルスタック 5（電解セル 4）に電流を流すための導電部 9 を有する端部導電部材 8 が配置されている。

[0020] また、電解セルスタック 5（複数個の電解セル 4）の他端部（上端部）は、ガラスシール材等の絶縁性接合材（図示せず）で、金属等で形成された第 2 のマニホールド 7 に固定されている。この電解セルスタック装置 2 においては、電解セル 4 に供給されて電解反応により生じた水素を含むガスは、第 2 のマニホールド 7 にて回収される。すなわち、第 2 のマニホールド 7 そのものが回収部とされている。第 2 のマニホールド 7 に回収された水素を含むガスは、ガス導出管 18 により外部に導出されるほか、ガス導入管 19 により隣接して配置された燃料電池セルスタック装置 3 に供給される。言い換えれば、電解セルスタック装置 2 の第 2 のマニホールド 7 と、後述する燃料電池セルスタック装置 3 のマニホールド 12 とが、ガス導入管 19 にて接続されている。これにより、電解セルスタック装置 2 にて生成された水素を含むガスの少なくとも一部が燃料電池セルスタック装置 3 に供給されるように構成されている。

[0021] なお、図には示していないが、ガス導出管 18 またはガス導入管 19 には弁が適宜設けられており、この弁の動作を制御することで、水素を含むガスを外部に導出するほか、燃料電池セルスタック装置 3 に供給することができる。また、詳細は後述するが、図 1 に示す電解セルとして、縦縞型の電解セル 1 を備えている。なお、各電解セル 4 に電流を流しやすくすることを目的として、各電解セル 4 間に導電部材を配置してもよい。

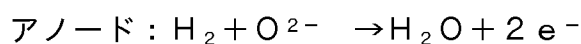
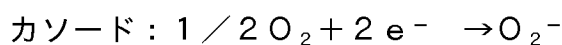
[0022] そして、電解セル 4 に水蒸気を供給するとともに、電解セル 4 を 600～

1000℃に加熱し、かつ電圧が1.0～1.5V（電解セル1本あたり）程度になるように、電流を付加することで、電解セル4に供給された水蒸気の一部もしくは全部が、カソードとアノードとにおいて下記の反応式で示す反応が生じ、水素と酸素に分解される。なお、酸素は後述するアノードより排出される。



[0023] 一方、燃料電池セルスタック装置3は、複数個の燃料電池セル10を立設させた状態で一列に配列して、集電部材を介して電氣的に接続された燃料電池セルスタック11を備え、該燃料電池セルスタック11を構成する燃料電池セル10の一端部（下端部）がガラスシール材等の絶縁性接合材（図示せず）で、金属等で形成されたマニホール12に固定されている。なお、燃料電池セルスタック11の両端部には、燃料電池セルスタック11（燃料電池セル10）にて発電した電流を導出するための電流引出部14を有する端部集電部材13が配置されている。なお、詳細は後述するが、図1に示す燃料電池セルとして、縦縞型の燃料電池セル10を備えている。

[0024] そして、燃料電池セル10に水素を含むガス（水素を含むガス）および酸素含有ガスを供給するとともに、燃料電池セル10を600～1000℃に加熱することで、燃料電池セル10に供給された水素を含むガスおよび酸素含有ガスが、カソードとアノードとにおいて下記の反応式で示す反応が生じ電力を得ることができる。なお、発電に使用されなかった水素を含むガスは、燃料電池セル10の他端部側（上端部側）で燃焼させることにより、その燃焼熱で燃料電池セルスタック11の温度を上昇または高温に維持することもできる。



[0025] そして、電解セルスタック装置2と燃料電池セルスタック装置3とは、その構成に関して、電解セルスタック装置2の上方に第2のマニホール7

が配置されている点で大きく異なっている。

[0026] また、燃料電池セルスタック 11 の近傍には、電解セルスタック装置 2 の第 1 のマニホールド 6 に供給する水蒸気を生成するための気化器 16 が配置されている。なお、図 1 においては、気化器 16 は、燃料電池セル 10 の配列方向に沿った中央部に配置されており、具体的には、図 1 に示す燃料電池セルスタック 11 においては、燃料電池セル 10 の配列方向に沿った中央部の側方に配置されているが、これに限られるものではない。

[0027] ここで、気化器 16 の上端には水供給装置より供給される水を気化器 16 に導入するための水導入管 15 が接続されており、一方、下端部側には、一端が気化器 16 に接続され、他端が第 1 のマニホールド 6 に接続される水蒸気流入管 17 が接続されている。それにより、水導入管 15 より供給され、気化器 16 で気化した水蒸気は、水蒸気流入管 17 を介して電解セルスタック装置 2 の第 1 のマニホールド 6 に供給される。

[0028] 燃料電池セルスタック装置 3 においては、発電に伴って温度分布が生じる場合がある。ここで、気化器 16 を燃料電池セルスタック装置の近傍に配置することで、この温度分布を改善することができ、燃料電池セルスタック装置 3 の発電効率が低下することを抑制する、言い換えれば発電効率を向上することができる。

[0029] 特に、上述の燃料電池セルスタック装置 3 においては、燃料電池セル 10 の配列方向に沿った中央部の温度が高くなり、両端部の温度が低くなるという温度分布を生じる場合がある。それゆえ、気化器 16 を、燃料電池セル 10 の配列方向に沿った中央部に配置することで、中央部の温度を低下させることができ、温度分布をより改善することができる。それにより、発電効率をさらに向上することができる。なお、図 1 においては、気化器 16 を電解セルスタック装置 2 と燃料電池セルスタック装置 3 との間に配置している例を示しているが、燃料電池セルスタック装置 3 の近傍にあればよく、例えば電解セルスタック装置 2 と反対側に設けることもできる。

[0030] また、例えば電解セル 4 が Ni を含んでなる場合には、電解セル 4 に水蒸

気のみを供給すると、Niが水蒸気により酸化されるおそれがある。Niが酸化されると、Niを含有する支持体や内側電極層（カソード）が酸化により体積変化を引き起こし、これに伴って固体電解質に過度な応力が発生することにより、固体電解質が破壊されることがある。これにより固体電解質のクロスリークが発生し、電解セル4の性能が大幅に劣化する。それゆえ、これを回避するために、水蒸気に加えてさらに少量の水素を供給することで、電解セル4の酸化を抑制することができる。そのため、電解セルスタック装置2での水素の生成効率が低い温度の時点で、電流を付加して水素の生成を開始して、電解セル4の酸化を抑制するほか、外部より水素を供給するための水素供給管を第1のマニホールド6に接続するほか、気化器16に水とともに水素を供給することもできる。

[0031] さらに、詳細は後述するが、図1に示す燃料電池セルスタック装置3のマニホールド12には、原燃料または水素を含むガスを供給するための燃料供給管20が接続されている。なお、燃料供給管20は、マニホールド12に原燃料を直接的または間接的に供給できればよく、例えば、上記の水導入管15を燃料供給管20との二重管として、気化器16、水蒸気流入管17、電解セルスタック5、第2のマニホールド7、ガス導入管19を介してマニホールド12に供給するようにしてもよい。また、後述するように、燃料電池セルスタック装置3の上方に、改質器を設けて燃料供給管20を改質器に接続して、改質器を介して、マニホールド12に供給してもよい。なお、原燃料としては、炭化水素系のガスを例示することができる。

[0032] 以下に、図2を用いて電解セル4（電解セルスタック5）および燃料電池セル10（燃料電池セルスタック11）について説明する。

[0033] 図2は、本実施形態のハイブリッド装置を構成する（a）は電解セルスタック装置の一部を抜粋して示す平面図、（b）は燃料電池セルスタック装置の一部を抜粋して示す平面図である。

[0034] 本実施形態のハイブリッド装置においては、電解セル4と燃料電池セル10とは略同じ構成のセルを使用することができるため、各セルについては電

解セル4を用いて説明し、電解セル4と燃料電池セル10とで異なる部分がある場合についてのみ、燃料電池セル10についても説明するものとする。

[0035] 電解セル4は、図2(a)に示すように、中空平板型であり、断面が扁平状で、全体的に見て楕円柱状をした多孔質の導電性支持体(以下、支持体とすることがある)21を備えている。

[0036] 支持体21の内部には、適当な間隔で複数の流通孔26が電解セル4の長さ方向に沿って一端から他端に貫通するように形成されており、電解セル4は、この支持体21上に各種の部材が設けられた構造を有している。なお、流通孔26は、電解セル4の横断面において円形状もしくは楕円形状とすることがよい。

[0037] 支持体21は、図2(a)に示されている形状から理解されるように、互いに平行な一对の平坦面nと、一对の平坦面nの両端をつなぐ側面(弧状部)mとで構成されている。平坦面nの両面は互いにほぼ平行に形成されており、平坦面nの一方の表面と両側の側面mを覆うように多孔質な内側電極層22(カソード)が設けられており、さらに、この内側電極層22を覆うように、緻密質な固体電解質層23が積層されている。また、固体電解質層23の上には、内側電極層22と対面するように、多孔質な外側電極層24(アノード)が積層されており、内側電極層22、固体電解質層23および外側電極層24が重なっている部分が電解素子部となる。また、内側電極層22および固体電解質層23が積層されていない他方の平坦面nには、インターコネクタ25が積層されている。

[0038] ちなみに、図2(b)に示す燃料電池セル10においては、内側電極層22がアノードとして機能し、外側電極層24がカソードとして機能する。そして、内側電極層22、固体電解質層23および外側電極層24が重なっている部分が発電素子部となる。

[0039] 図2(a)から明らかなように、固体電解質層23(および内側電極層22)は、平坦面nの両端をつなぐ弧状の側面mを経由して他方の平坦面n側に延びており、インターコネクタ25の両端面が内側電極層22および固体

電解質層 23 の両端面と当接している。なお、インターコネクタ 25 の両端部を、固体電解質層 23 の両端部上に積み重なるように配置することもできる。

[0040] なお、インターコネクタ 25 と支持体 21 との間には、インターコネクタ 25 と支持体 21 とを強固に接合するための密着層を設けることができ、また、固体電解質層 23 と外側電極層 24 との間には、固体電解質層 23 と外側電極層 24 との成分が反応して抵抗の高い反応生成物が生じることを抑制するための反応防止層を設けることができる。

[0041] ここで、電解セル 4 においては、支持体 21 内の流通孔 26 に水蒸気を流し、上述した所定の作動温度に加熱するとともに、内側電極層 22 と外側電極層 24 との間に上述した所定の電圧を付加することにより、電解反応を生じることができる。なお、電圧は、支持体 21 上に積層されたインターコネクタ 25 を介して電解セル 4 に電流を流すことで付加される。

[0042] 一方、燃料電池セル 10 においては、支持体 21 内の流通孔 26 に水素を含むガスを流し、上述した所定の作動温度に達することで、発電反応を生じることができる。なお、発電により生じた電流は、支持体 21 上に積層されたインターコネクタ 25 を介して、集電部材 27 を介して隣接する燃料電池セル 10 に流れる。

[0043] 図 2 に示す燃料電池セルスタック装置 3 においては、各燃料電池セル 10 の間に、内側が酸素含有ガスが流れる空間とされた集電部材 27 が配置されている。なお、集電部材 27 とインターコネクタ 25 とは導電性の接着剤 28 を介して接合されている。

[0044] 以下に、電解セル 4、燃料電池セル 10 を構成する各構成について順に説明する。

[0045] 支持体 21 は、水蒸気や水素を含むガスを固体電解質層 23 まで透過させるために水蒸気や水素を含むガスを透過する透過性を有すること、インターコネクタ 25 を介して電流が流れるために導電性であることが要求されることから、例えば、鉄族金属成分と特定の無機酸化物（例えば希土類元素酸化

物) とにより形成されることが好ましい。

[0046] 鉄族金属成分としては、鉄族金属単体、鉄族金属酸化物、鉄族金属の合金もしくは合金酸化物等が挙げられる。より詳細には、例えば、鉄族金属としてはFe、NiおよびCoを用いることができ、特には安価であることから、鉄族成分／鉄族金属酸化物としてNiおよび／またはNiOを含有していることが好ましい。なお、Niおよび／またはNiOに加えてFeやCoを含有してもよい。なお、NiOは、電解反応により生じたH₂により還元されて、一部もしくは全部がNiとして存在する。

[0047] また、希土類元素酸化物とは、支持体21の熱膨張係数を固体電解質層23の熱膨張係数に近づけるために使用されるものであり、Y、Lu、Yb、Tm、Er、Ho、Dy、Gd、Sm、Prからなる群より選択される少なくとも1種の元素を含む希土類元素酸化物が、上記鉄族成分との組み合わせで使用することができる。このような希土類元素酸化物の具体例としては、Y₂O₃、Lu₂O₃、Yb₂O₃、Tm₂O₃、Er₂O₃、Ho₂O₃、Dy₂O₃、Gd₂O₃、Sm₂O₃、Pr₂O₃を例示することができ、鉄族金属の酸化物との固溶、反応が殆どなく、また、熱膨張係数が固体電解質層23とほとんど同程度であり、かつ安価であるという点から、Y₂O₃、Yb₂O₃が好ましい。

[0048] ここで、支持体21の良好な導電率を維持し、かつ熱膨張係数を固体電解質層23と近似させるという点で、鉄族金属成分と希土類元素酸化物成分とが、焼成－還元後における体積比率で35：65～65：35の体積比で存在することが好ましい。なお、鉄族金属成分としてNiを、希土類元素酸化物成分としてY₂O₃を用いる場合には、Ni／(Ni＋Y)が79～93モル％となるように含有することが好ましい。なお、支持体21中には、要求される特性が損なわれない限りの範囲で、他の金属成分や酸化物成分を含有していてもよい。

[0049] また、支持体21は、水蒸気透過性を有していることが必要であるため、通常、開気孔率が30%以上、特に35～50%の範囲にあることが好まし

い。また、支持体21の導電率は、 50 S/cm 以上、より好ましくは 300 S/cm 以上、特に好ましくは 440 S/cm 以上とすることがよい。

[0050] なお、支持体21の平坦面nの長さ（支持体21の幅方向の長さ）は、通常、 $15\sim 35\text{ mm}$ 、側面mの長さ（弧の長さ）は、 $2\sim 8\text{ mm}$ であり、支持体21の厚み（平坦面nの両面間の厚み）は、 $1.5\sim 5\text{ mm}$ であることが好ましい。

[0051] 内側電極層22は、電極反応を生じさせるものであり、それ自体公知の多孔質の導電性セラミックスにより形成することが好ましい。例えば、希土類元素酸化物が固溶した ZrO_2 または希土類元素酸化物が固溶した CeO_2 と、Niおよび/またはNiOとから形成することができる。なお、希土類元素としては、支持体21において例示した希土類元素を用いることができ、例えば Y_2O_3 が固溶した ZrO_2 （YSZ）とNiおよび/またはNiOとから形成することができる。

[0052] 内側電極層22中の希土類元素酸化物が固溶した ZrO_2 または希土類元素酸化物が固溶している CeO_2 の含量と、NiあるいはNiOの含量とは、焼成—還元後における体積比率で、 $35:65\sim 65:35$ の体積比で存在することが好ましい。さらに、この内側電極層22の開気孔率は、 15% 以上、特に $20\sim 40\%$ の範囲にあるのが好ましく、その厚みは、 $1\sim 30\ \mu\text{m}$ であるのが好ましい。例えば、内側電極層22の厚みがあまり薄いと、性能が低下するおそれがあり、またあまり厚いと、固体電解質層23と内側電極層22との間で熱膨張差による剥離等を生じるおそれがある。

[0053] また、図2（a）の例では、内側電極層22は、一方の平坦面n（図において左側に位置する平坦面n）から側面mを介して他方の平坦面n（図において右側に位置する平坦面n）にまで延びているが、外側電極層24に対面する位置に形成されていればよいため、例えば外側電極層24が設けられている側の平坦面nにのみ内側電極層22が形成されていてもよい。すなわち、内側電極層22は平坦面nにのみ設けられ、固体電解質層23が内側電極層22上、両側面m上および内側電極層22が形成されていない他方の平坦

面 n 上に形成された構造をしたものであってもよい。

- [0054] 固体電解質層 23 は、3～15 モル%の Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Yb_2O_3 等の希土類元素酸化物を含有した部分安定化あるいは安定化 ZrO_2 からなる緻密質なセラミックスを用いるのが好ましい。また、希土類元素としては、安価であるという点から Y が好ましい。さらに、固体電解質層 23 は、水蒸気の透過を防止するという点から、相対密度（アルキメデス法による）が 93% 以上、特に 95% 以上の緻密質であることが望ましく、かつその厚みが 5～50 μm であることが好ましい。
- [0055] 上記したように、固体電解質層 23 と後述する外側電極層 24 の間に、固体電解質層 23 と外側電極層 24 との接合を強固とするとともに、固体電解質層 23 の成分と外側電極層 24 との成分とが反応して電気抵抗の高い反応生成物が生じることを抑制する目的で反応防止層を備えることもできる。
- [0056] 反応防止層としては、Ce（セリウム）と他の希土類元素とを含有する組成にて形成することができ、例えば、 $(CeO_2)_{1-x}(REO_{1.5})_x$ 、RE は Sm、Y、Yb、Gd の少なくとも 1 種であり、x は $0 < x \leq 0.3$ を満足する数、で表される組成を有していることが好ましい。さらには、電気抵抗を低減するという点から、RE として Sm や Gd を用いることが好ましく、例えば 10～20 モル%の $SmO_{1.5}$ または $GdO_{1.5}$ が固溶した CeO_2 を含んでなることが好ましい。
- [0057] また、固体電解質層 23 と外側電極層 24 とを強固に接合するとともに、固体電解質層 23 の成分と外側電極層 24 の成分とが反応して電気抵抗の高い反応生成物が生じることをさらに抑制する目的で、反応防止層を 2 層から形成することもできる。
- [0058] 外側電極層 24 としては、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により形成することが好ましい。かかるペロブスカイト型酸化物としては、遷移金属ペロブスカイト型酸化物、特に A サイトに Sr と La が共存する $LaMnO_3$ 系酸化物、 $LaFeO_3$ 系酸化物、 $LaCoO_3$ 系酸化物の少なくとも 1 種が好ましく、600～1000℃程度の作

動温度での電気伝導性が高いという点から LaCoO_3 系酸化物が特に好ましい。なお、上記ペロブスカイト型酸化物においては、AサイトにSrとLaが存在し、Bサイトに、Co（コバルト）とともにFe（鉄）やMn（マンガ）が存在しても良い。

[0059] また、外側電極層24は、酸素ガスの透過性を有する必要があり、従って、外側電極層24を形成する導電性セラミックス（ペロブスカイト型酸化物）は、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。さらに、外側電極層24の厚みは、電解セル4や燃料電池セル10の導電性の観点から30~100 μm であることが好ましい。

[0060] また、支持体21の外側電極層24側と反対側の平坦面n上には、インターコネクタ25が積層されている。

[0061] インターコネクタ25としては、導電性セラミックスにより形成されることが好ましいが、水素を含む流体および酸素を含む流体と接触するため、耐還元性、耐酸化性を有していることが必要である。このため、耐還元性、耐酸化性を有する導電性セラミックスとしては、一般に、ランタンクロマイト系のペロブスカイト型酸化物（ LaCrO_3 系酸化物）を使用することが好ましい。さらには、特に支持体21と固体電解質層23との熱膨張係数を近づける目的から、BサイトにMgが存在する LaCrMgO_3 系酸化物を用いることが好ましい。なおMgの量は、インターコネクタ25の熱膨張係数が、支持体21および固体電解質層23の熱膨張係数に近づくように、具体的には10~12ppm/Kとなるように適宜調整することができる。

[0062] また、支持体21とインターコネクタ25との間には、上記したように、インターコネクタ25と支持体21との間の熱膨張係数差を軽減する等のための密着層を設けることもできる。

[0063] このような密着層としては、内側電極層22と類似した組成とすることができる。例えば、希土類元素酸化物、希土類元素酸化物が固溶した ZrO_2 、希土類元素酸化物が固溶した CeO_2 のうち少なくとも1種と、Niおよび／またはNiOとから形成することができる。より具体的には、例えば Y_2O_3

とNiおよび／またはNiOからなる組成や、 Y_2O_3 が固溶した ZrO_2 （YSZ）とNiおよび／またはNiOからなる組成、Y、Sm、Gd等の酸化物が固溶した CeO_2 とNiおよび／またはNiOからなる組成から形成することができる。なお、希土類元素酸化物が固溶した ZrO_2 または希土類元素酸化物が固溶している CeO_2 の含量と、NiあるいはNiOの含量とは、焼成－還元後における体積比率で、40：60～60：40の体積比で存在することが好ましい。

[0064] なお、図2（a）に示す電解セルスタック装置2においては、一方の電解セル4のインターコネクタ25に、隣接する他方の電解セル4の外側電極層24が接合し、これにより電解セル4同士が電氣的に接続されている。なお、一方の電解セル4のインターコネクタ25と、他方の電解セル4の外側電極層24とが電氣的に接続されればよく、例えば間に図2（b）で示す集電部材（導電部材）27を介して電氣的に接続してもよい。

[0065] このような電解セルスタック5では、外側電極層24が形成されていない電解セル4を用い、一方の電解セル4のインターコネクタ25に外側電極層24を構成するペーストを塗布し、隣接する他方の電解セル4の固体電解質層23に、外側電極層24を形成する前記ペーストを塗布し、ペーストが塗布された面同士を付着させ、熱処理することにより、隣接する一方の電解セル4のインターコネクタ25と、他方の電解セル4の外側電極層24とが直接接合し、電氣的に接続することができる。

[0066] そして、外側電極層24は、上記したように、所定の気孔率を有するため、多くの気孔が連通し、外側電極層24内にガス通路が形成されており、電解反応で生じた酸素を、外側電極層24内に形成されたガス通路を介して外側電極層24外に放出することができ、より簡単な構造で、電解セル4からのガスを排出できるとともに、複数の電解セル4を電氣的に接続できる。

[0067] また、図2（b）に示す燃料電池セルスタック装置3において、一方の燃料電池セル10のインターコネクタ25と集電部材27とを接合する導電性の接着剤28としては、導電性を有していればよく、例えば外側電極層28

と同様の材料からなるものとすることができる。

[0068] 図3は、本実施形態のハイブリッド装置の他の一例を示す外観斜視図である。

[0069] 図3に示すハイブリッド装置29においては、図1に示すハイブリッド装置1と比較して、気化器16が、燃料電池セルスタック装置3における燃料電池セル10の配列方向に沿った中央部で、かつ燃料電池セル10の上方に配置している点で異なっている。

[0070] 気化器16を燃料電池セル10の上方に配置することで、燃料電池セル10の上方で、発電に使用されなかった水素を含むガスを燃焼させることにより生じる燃焼熱により、効率よく気化器16に供給される水を水蒸気に気化させることができる。それにより、電解セルスタック装置2に効率よく水蒸気を供給することができる。

[0071] また、気化器16を燃料電池セルスタック装置3における燃料電池セル10の配列方向に沿った中央部に配置することで、燃料電池セルスタック装置3の中央部の温度を低下でき、温度分布を改善することができることから、発電効率を向上することができる。

[0072] 図4は、本実施形態のハイブリッド装置のさらに他の一例を示す外観斜視図であり、図5は、図4に示すハイブリッド装置を構成する電解セルスタック装置の断面図である。

[0073] 図1および図3に示すハイブリッド装置においては、第1のマニホールド6に供給された水蒸気は、電解セル4の流通孔26を一端（下端）から他端（上端）に流れて、第2のマニホールド7に回収される構成であるのに対し、図4に示すハイブリッド装置30においては、電解セル4が2つ以上の流通孔26を有しており、一方の流通孔26が往路側流通孔36とされ、他方の流通孔26が復路側流通孔37とされて、第2のマニホールド31を介して電解セル4にて折り返された構造とされている。

[0074] 図5に示すように、第2のマニホールド31は、図1に示す電解セル4の他端部（上端部）に、往路側流通孔36を流通した流体を、復路側流通孔3

7に流通させるための空間32を有している。

[0075] 一方、第1のマニホールド6の内部には、図5において向かって左側が流体（主に水蒸気を含むガス）の供給部34とされ、右側が流体（主に水素を含むガス）の回収部35とされており、これらが仕切部材33により仕切られている。

[0076] そして、電解セル4に設けられた往路側流通孔36の下端と、供給部34とが連通しており、それにより、供給部34に供給された水蒸気が、往路側流通孔36を上方に向けて流れる間に、その一部もしくは全部が電解反応を生じることで水素を含むガスとなる。

[0077] そして、電解反応により生じた水素や反応に使用されなかった水蒸気を含むガスは、続けて往路側流通孔36の上方より、第2のマニホールド31の空間32に流れる。すなわち、第2のマニホールド31は水素を含むガスが流れるマニホールドとなる。そして、空間32に流れた流体は、続いて復路側流通孔37に流れ、復路側流通孔37を下方に向けて流れることとなる。

[0078] 一方、復路側流通孔37の下端は、回収部35と連通している。それにより、空間32を介して、復路側流通孔37に流れ、該復路側流通孔37を下方に向けて流れた後、回収部35に流れることとなる。それゆえ、回収部35に流れた流体を回収することで、効率よく水素を含むガスを回収することができる。すなわち、図4に示すハイブリッド装置30においては、電解セルスタック装置2の第1のマニホールド6が、水蒸気が供給される供給部を備えるとともに、水素を含むガスを回収する回収部を備えるマニホールドとなる。なお、この復路側流通孔37を下方に向けて流れる間にも、流体に含まれる反応を生じなかった水蒸気の一部または全部が電解反応を生じ、水素を生成することができる。

[0079] なお、図5の第1のマニホールド6の上面において斜線で示している部分は、電解セル4と第1のマニホールド6とを固定する絶縁性接合剤を示している。

[0080] また、第2のマニホールド31の内面は、往路側流通孔36を流れた水素

を含むガスが効率よく復路側流通孔37に流れるように、円弧状とすることもできる。

[0081] また、第2のマニホールド31は、電解セルスタック5全体を覆うものであってもよく、また1つ1つの電解セル4の上端に設けられるものであってもよい。

[0082] 以上のようなハイブリッド装置においては、電解セルスタック装置2にて効率よく水素を含むガスを生成できるとともに、燃料電池セルスタック装置3にて効率よく発電を行なうことができることから、効率の良いハイブリッド装置とすることができる。

[0083] 図6は、本実施形態のハイブリッド装置のさらに他の一例を示す外観斜視図であり、図1に示すハイブリッド装置1と比較して、燃料電池セルスタック装置3において、燃料電池セルスタックの他端側近傍に、原燃料を改質する改質器39が設けられている点で異なっている。

[0084] 上述のハイブリッド装置において、電解セルスタック装置2で生成された水素を含むガスの一部を燃料電池セルスタック装置3に供給することができるが、外部の要求に応じて、多くの水素を含むガスが外部に取り出され、燃料電池セルスタック装置3に供給できる水素を含むガスの量が少なくなる場合がある。そこで、燃料電池セルスタック装置3において、燃料電池セルスタックの他端側近傍に、原燃料を改質する改質器39を設けることで、安定して燃料電池セルスタック装置3の発電を継続することができる。それにより、さらに効率の向上したハイブリッド装置38とすることができる。

[0085] なお、改質器39としては、改質効率のよい水蒸気改質を行なうことが可能な改質器であることが好ましく、改質器39は水を気化する気化部と、改質触媒を備える改質部とを有する構成とすることが好ましい。また改質器39には炭化水素ガス等の原燃料を供給するための原燃料供給管40が接続されている。

[0086] また、燃料電池セル10の上方で、発電で利用されなかった余剰の水素を含むガスを燃料させることにより生じる燃焼熱により、効率よく改質器39

の温度を上昇させることができ、改質器 39 の起動時間を短くできるほか、改質効率を向上することができる。

[0087] なお、図 6 においては、水蒸気改質可能な改質器 39 と気化器 16 とを別の構成とした例を示しているが、例えば改質器 39 の気化部を兼用し、改質器 39 に設けられた気化部より水蒸気を電解セルスタック装置 2 に供給する構成とすることもできる。

[0088] さらに、図には示していないが、改質器 39 での改質反応により生成された水素を含むガスは、改質器 39 と燃料電池セルスタック装置 3 のマニホールド 12 とを接続する燃料供給管によりマニホールド 12 に供給される。なお、起動時において、改質器 39 の改質反応が開始されるまでの間に供給された原燃料は、そのままマニホールド 12 に供給されて、燃料電池セル 10 を通過した後、燃料電池セル 10 の上方にて燃焼されることとなる。それゆえ、改質器 39 と燃料電池セルスタック装置 3 のマニホールド 12 とを接続する燃料供給管が、図 1 に示す燃料供給管 20 の役割を果たしている。

[0089] ところで、上述の電解セルスタック装置 2 における第 2 のマニホールド 7、31 においては、水素を含むガスが流れることから、第 2 のマニホールド 7、31 の内面は、電解セル 4 の他端（上端）と所定の距離を有する形状とされていることが好ましい。

[0090] また、第 1 のマニホールド 6、第 2 のマニホールド 7、31 としては、耐熱性を有する材料より作製することができ、例えばセラミックや金属等で作製することができる。ただし、第 1 のマニホールド 6、第 2 のマニホールド 7、31 を金属より構成する場合には、第 1 のマニホールド 6、第 2 のマニホールド 7、31 と電解セル 4 とは絶縁することが好ましい。それゆえ、例えば第 1 のマニホールド 6、第 2 のマニホールド 7、31 と電解セル 4 とを隙間を空けて配置し、例えばガラス等の絶縁性の接着剤にて固定することが好ましい。また、第 2 のマニホールド 7、31 の内面が電解セル 4 に接触することを防ぐ目的で、電解セル 4 の他端（上端）に絶縁性からなる環状もしくは筒状の部材を配置するほか、第 2 のマニホールド 7、31 の内面に絶縁

性のコーティングを施すなどして、第2のマニホールド7、31と電解セル4とを絶縁することが好ましい。それにより、第1のマニホールド6、第2のマニホールド7、31と電解セル4との絶縁性を確保しつつ、流通孔26を流れる水蒸気や水素を含むガス等の流体が漏出することを抑制できる。なお、第2のマニホールド7、31と電解セル4との間に、絶縁性からなる環状もしくは筒状の部材を配置する場合には、この環状または筒状の内側が空間32となる。

[0091] 図7は、本実施形態のハイブリッド装置を備えるハイブリッドシステムの構成の一部を抜粋して示すブロック図であり、(a)は図1に示すハイブリッド装置1を構成する一部を抜粋して示し、(b)は図6に示すハイブリッド装置38を構成する一部を抜粋して示している。

[0092] 図7(a)においては、燃料電池セルスタック装置のマニホールド12に燃料供給管20が接続されており、その上流には燃料ポンプ42が設けられている。一方、酸素含有ガスについては、燃料電池セル10の外側電極層に酸素含有ガスを供給する酸素含有ガス流通路47と、第1のマニホールド12に接続される酸素含有ガス供給管48とを備えており、これらの上流に酸素含有ガス供給装置(ブロウ)41が接続されている。なお、図7においては1つの酸素含有ガス供給装置41より、酸素含有ガス流通路47および酸素含有ガス供給管48に酸素含有ガスを流す例を示しているが、それぞれに1つの酸素含有ガス供給装置41を設ける構成としてもよい。なお、マニホールド12においては、酸素含有ガスの代わりに水蒸気を供給してもよい。

[0093] 一方、気化器16に水を供給する水供給管15の上流には水供給装置である水ポンプ43が設けられている。それにより、気化器16に適宜水を供給することができる。また、気化器16と電解セルスタック装置の第1のマニホールド6とが、水蒸気流入管17にて接続されている。

[0094] また、第2のマニホールド7には、電解セルスタック装置5にて生成された水素を含むガスを外部に導出するガス導出管18と、燃料電池セルスタック装置のマニホールド12に流すためのガス導入管19が接続されている。

なお、図7においては、ガス導出管18に弁49が設けられている。

[0095] また、燃料電池セル10の近傍には、発電に用いられなかった水素を含むガスを燃焼させるための着火装置52と、燃料電池セルスタックの温度を測定するための温度センサ53が設けられている。

[0096] 図7(b)においては、上記の構成に加えて、改質器39に原燃料を供給する燃料供給管50が接続されており、その上流には原燃料を供給するための燃料ポンプ42が設けられている。一方、改質器39にて改質効率のよい水蒸気改質を行なうため、改質器39に水供給管51が接続されており、その上流には水ポンプ46が設けられている。

[0097] そして、燃料電池セルスタック装置にて発電された電流は、パワーコンディショナ44を介して直流から交流に変換されたのち外部に供給され、各ポンプ等は制御装置45にて制御されている。なお、制御装置45は、マイクロコンピュータを有しており、入出力インターフェイス、CPU、RAMおよびROMを備えている。なお、CPUは、ハイブリッド装置の運転を実施するものであり、RAMはプログラムの実行に必要な変数を一時的に記憶するものであり、ROMはプログラムを記憶するものである。

[0098] なお、上記のハイブリッド装置は、収納容器内に収納してハイブリッドモジュールとされ、図においてはこれを鎖線で示している。なお収納容器内には、温度を保持するための断熱材や、電解セルスタック装置2や燃料電池セルスタック装置3の温度を上昇・保持するためのヒーター等を設けることができる。

[0099] 次に、図8を用いて、本実施形態のハイブリッド装置1の起動処理工程の一例について説明する。なお本実施形態において、起動処理工程とは、電解セルスタック装置において電解反応が開始でき、かつ燃料電池セルスタック装置3において発電開始可能となり、定格運転ができるまでの工程を意味する。

[0100] まず、ハイブリッド装置1の起動を開始するにあたり、ステップS1において燃料電池セルスタック装置のマニホールド（図8においてはSOFCマ

ニホールドと示す)に、燃料供給管を介して都市ガスやプロパンガスなどの原燃料を供給する。あわせて、燃料電池セルスタック装置の外側電極層に酸素含有ガスを供給する。なお、酸素含有ガスを供給する酸素含有ガス供給装置としては、例えばブロワ等を用いることができる。

[0101] 続いて、ステップS2にて、燃料電池セル10の流通孔26より排出される原燃料を燃焼すべく、着火装置を起動する。なお、着火装置は燃料電池セルスタック装置の上方に配置されていればよく、例えば着火ヒーター等を用いることができる。

[0102] 続いて、ステップS3にて、水ポンプを作動させて気化器に水の供給を開始する。なお、この時点では燃料電池セルスタック装置の温度が十分に上昇しておらず、水が気化できない場合がある。そのため、例えば気化器や、水蒸気流入管に弁を設けるとともに、気化器に温度センサを設け、温度センサが測定する温度が、水が気化する温度となった後に弁を開く制御を行なってもよい。

[0103] 気化器に水が供給されて水蒸気が生成されると、水蒸気は水蒸気流入管を介して、電解セルスタックの第1のマニホールドに供給される。第1のマニホールドに供給された水蒸気は、電解セルの流通孔を上方に流れる。なお、この場合において、電解セルスタック装置の温度が十分に上昇していないため、電解セルの流通孔を流れる水蒸気は、水蒸気のままの状態第2のマニホールドに流れる。第2のマニホールドを流れた水蒸気は、ガス導入管を介して燃料電池セルスタック装置のマニホールドに供給される。当然ではあるが、この場合において、水蒸気がガス流通管を介して外部に放出されないよう弁が制御されている。

[0104] ここで、ステップS4に進んで、電解セルスタック装置から水蒸気が燃料電池セルスタック装置のマニホールドに供給されたか否かを検知する。言い換えれば、気化器での水の気化がされているかどうかを検知する。なお、検知方法としては、例えば、ガス導入管に湿度センサ等のセンサを配置して水蒸気の流れているかどうかを確認することができる。

[0105] ここで、電解セルスタック装置から燃料電池セルスタック装置のマニホールドに水蒸気が流れていないと判断された場合には、続いてステップS 5に進み、燃料電池セルスタック装置の温度が予め定められた第1の設定温度未満かどうかを検知する。すなわち、原燃料が燃料電池セルスタック装置のマニホールドに継続されて供給され、また水蒸気が燃料電池セルスタック装置のマニホールドに供給されていない状況が継続されている中で、燃料電池セルスタック装置が、第1の設定温度に達したかどうかを検知する。ちなみに、燃料電池セルスタック装置の近傍に温度センサを設けることで、燃料電池セルスタック装置の温度を測定することができる。

[0106] 燃料電池セルスタック装置の温度が、第1の設定温度未満であれば、原燃料に含まれる炭素が析出するおそれが高いことから、ステップS 4に戻って電解セルスタック装置から水蒸気が燃料電池セルスタック装置のマニホールドに供給されたか否かを検知する。

[0107] 一方、燃料電池セルスタック装置の温度が、第1の設定温度以上であれば、原燃料に含まれる炭素が析出する可能性が高くなる。ここで、炭素が析出すると、燃料電池セルの性能が劣化するため、ステップS 6に進んで、炭素の析出を防止すべく、燃料電池セルスタック装置のマニホールドに、ダイレクトに水蒸気や酸素含有ガスを補助装置（酸素含有ガス供給装置や水蒸気供給装置）を用いて供給する。なお、酸素含有ガスは、燃料電池セルの外側電極層に酸素含有ガスを供給するブロウ等を併用して供給してもよい。燃料電池セルスタック装置のマニホールドに、ダイレクトに水蒸気や酸素含有ガスを供給することにより、原燃料の分解により生じる炭素析出を抑制することができる。なお、第1の設定温度とは、原燃料の分解により生じる炭素析出が開始される温度未満とすればよく、例えば200～350℃の範囲で、原燃料の種類に合わせて適宜設定することができる。

[0108] ステップS 4にて電解セルスタック装置から水蒸気が燃料電池セルスタック装置のマニホールドに供給されたと判断された場合や、ステップS 6において、燃料電池セルスタック装置のマニホールドに、ダイレクトに水蒸気や

酸素含有ガスが供給された後は、ステップS 7に進んで、燃料電池セルスタック装置の温度が第1の設定温度よりも高い第2の設定温度（発電開始可能温度）以上か否かを確認する。

[0109] ステップS 7にて、燃料電池セルスタック装置の温度が第2の設定温度（発電開始可能温度）以上となった後は、燃料電池セルスタック装置の発電が開始される。なお、燃料電池セルがNi等を含んでなる燃料電池セルとすることで、原燃料を改質（いわゆる内部改質）することができる。また、燃料電池セルスタック装置のマニホールドに改質触媒を配置してもよい。また原燃料を改質する改質器を備える場合においては、この温度であれば、十分な改質反応を行なうことができる。

[0110] 燃料電池セルスタック装置の発電が開始されたのちは、発電により生じる熱や、燃料電池セルの上方で発電に使用されなかった水素を含むガスを燃焼させて生じる燃焼熱で、電解セルスタック装置2の温度が上昇する。

[0111] ステップS 9においては、電解セルスタック装置の温度が、電解セルの導電性支持体やカソードの主成分であるNiの水蒸気酸化温度の最下限値である所定の温度（250～350℃の範囲で適宜設定できる）以上であるか否かを検知する。なお、電解セルスタック装置の近傍に温度センサを配置することで、電解セルスタック装置の温度を測定することができる。

[0112] 電解セルスタック装置の温度が、所定の温度未満であると判断された場合には、再度ステップS 9に戻り、電解セルスタック装置の温度を再測定することを繰り返す。

[0113] 一方、電解セルスタック装置の温度が、所定の温度以上と判断された場合には、ステップS 10に進んで、端部導電部材を介して電解セルスタック装置に電流を通電させる。なおこの電流は、いわゆる系統電源より供給してもよく、また燃料電池セルスタック装置の発電により生じた電力の一部を電解セルスタック装置に供給してもよい。電解セルスタック装置に電流が通電されることにより、電解セルにて電解反応を生じ、水素を含むガスが生成される。これにより電解セルの導電性支持体やカソードの主成分であるNiの水

蒸気酸化温度に達しても、当該材料が酸化されるリスクを低減することができるほか、水素を含むガスを得ることができる。なお、この電解反応により生じた水素を含むガスの少なくとも一部は、燃料電池セルスタック装置のマニホールドに供給される。

[0114] 続いてステップS 1 1に進み、電解セルスタック装置より供給される水素を含むガスの量が所定量以上、燃料電池セルスタック装置のマニホールドに供給されたか否かを検知する。燃料電池セルスタック装置のマニホールドに、所定量以上の水素を含むガスが供給された場合には、燃料供給管を介して原燃料を供給し続ける必要がなくなるため、ステップS 1 2に進んで原燃料の供給を停止する。

[0115] なお、電解セルスタック装置より供給される水素を含むガスの量が所定量以上、燃料電池セルスタック装置のマニホールドに供給されたか否かを検知するにあたっては、例えばガス導入管に2つの圧力センサを配置し、その圧力センサにより測定された圧力の差にもとづいて、水素を含むガスの量を検知でき、またこれに加えて水素センサを設けることで、その水素濃度を検出し、この水素を含むガスの量と水素濃度との情報に基づいて、電解セルスタック装置より供給される水素を含むガスの量が所定量以上か否かを検知することができる。なお、この所定量とは、燃料電池セルスタック装置を構成する燃料電池セルの本数等に応じて適宜設定することができるが、燃料電池セルでの発電が可能な最低流量以上とすることが好ましい。なお、改質器を備える場合には、改質器にて生成される水素を含むガス量を考慮して適宜設定すればよい。

[0116] 上述の運転制御により、起動処理が完了した後は、制御装置は通常運転（定格運転）制御を開始すればよい。すなわち、電解セルスタック装置や燃料電池セルスタック装置の温度や、外部負荷、ガス流通管より排出される要求される水素含有ガスの量等に基づいて、適宜各装置の動作を制御すればよい。

[0117] 次に、本実施形態のハイブリッド装置1の稼働停止の一例について説明す

る。

- [0118] ハイブリッド装置の稼働を停止するにあたっては、まず燃料電池セルスタック装置の発電を止めるべく、外部負荷や電解セルスタック装置への電流の供給を停止する。それにより、燃料電池セルスタック装置でのジュール熱が減少し、燃料電池セルスタック装置の温度が低下する。なおあわせて燃料電池セルスタック装置に供給する原燃料および水素を含むガスや、改質器に供給する原燃料の量を低下させてもよい。それにより、より早く燃料電池セルスタック装置の温度を低下させることができる。
- [0119] 燃料電池セルスタック装置からの電流の供給を停止した後は、電解セルスタック装置での電解反応を減少させるべく、電解セルスタック装置に通電する電流量を減少させる。
- [0120] 上述したように燃料電池セルスタック装置の温度が、所定の温度（第1の設定温度）以上においては、原燃料に含まれる炭素が析出する可能性が高くなる。それゆえ、燃料電池セルの劣化を抑制すべく、燃料電池セルスタック装置の温度が所定の温度以上の場合には、電解セルスタック装置より水蒸気を含むガスを供給することが好ましい。
- [0121] それゆえ、少なくとも燃料電池セルスタック装置の温度が所定の温度未満となるまでは、電解セルスタック装置の稼働を停止しないことが好ましい。
- [0122] しかしながら、電解セルスタック装置にて定常状態の運転を継続すると、水蒸気量の少ないガスが、燃料電池セルスタック装置に供給されることとなる。それゆえ、例えば、電解セルスタック装置に通電する電流量を低減し、電解反応を抑制することで、水蒸気量の多いガスを燃料電池セルスタック装置に供給することができる。
- [0123] なお、この場合において、燃料電池セルスタック装置に供給される水蒸気量に応じて、気化器に供給する水の量を低減することもできる。
- [0124] そして、燃料電池セルスタック装置の温度が所定の温度（第1の設定温度）未満となった後は、燃料電池セルスタック装置に供給する原燃料や、酸素含有ガスの供給を停止するとともに、電解セルスタック装置への通電を停止

し、あわせて気化器に供給する水を停止する。

[0125] 制御装置が上述の制御を行なうことで、燃料電池セルの劣化を抑制することができ、信頼性の向上したハイブリッドシステムとすることができる。

[0126] 以上、本発明について詳細に説明したが、本発明は上述の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において、種々の変更、改良等が可能である。

[0127] 例えば、上述の例において、電解セルや燃料電池セルとして、縦縞型のセルを用いて説明したが、支持体上に、内側電極層 2 2、固体電解質層 2 3、外側電極層 2 4 が順に配置された電解素子部や発電素子部を複数設けてなる、いわゆる横縞型のセルを用いることもできる。

符号の説明

- [0128] 1、29、30：ハイブリッド装置
2：電解セルスタック装置
3：燃料電池セルスタック装置
4：電解セル
5：電解セルスタック
6：第1のマニホールド
7、31：第2のマニホールド
10：燃料電池セル
11：燃料電池セルスタック
12：マニホールド
15：水供給管
16：気化器
17：水蒸気流入管
18：ガス導出管
19：ガス導入管
20：燃料供給管
21：導電性支持体

- 2 2 : 内側電極層
- 2 3 : 固体電解質層
- 2 4 : 外側電極層
- 2 6 : 流通孔
- 3 2 : 空間
- 3 3 : 仕切部材
- 3 4 : 供給部
- 3 5 : 回収部
- 3 6 : 往路側流通孔
- 3 7 : 復路側流通孔
- 3 9 : 改質器
- 4 0 : 原燃料供給管

請求の範囲

- [請求項1] 水蒸気を含むガスより水素を含むガスを生成する電解セルを複数個備える電解セルスタックを有する電解セルスタック装置と、燃料電池セルを複数個備える燃料電池セルスタックを有する燃料電池セルスタック装置とを備え、前記電解セルスタック装置にて生成された水素を含むガスの少なくとも一部が前記燃料電池セルスタック装置に供給されるように構成されており、前記電解セルスタック装置に供給する水蒸気を含むガスを生成するための気化器が前記燃料電池セルスタックの近傍に配置されている、ことを特徴とするハイブリッド装置。
- [請求項2] 前記気化器が、前記燃料電池セルスタックのうち、前記燃料電池セルの配列方向に沿った中央部に配置されていることを特徴とする請求項1に記載のハイブリッド装置。
- [請求項3] 前記燃料電池セルスタック装置で発電された電流の少なくとも一部が、前記電解セルスタック装置に供給されることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のハイブリッド装置。
- [請求項4] 前記気化器が、前記燃料電池セルスタックのうち、前記燃料電池セルの配列方向に沿った側方に配置されていることを特徴とする請求項1乃至請求項3のうちいずれかに記載のハイブリッド装置。
- [請求項5] 前記燃料電池セルが、内部に一端から他端に貫通するガス流路を備えており、発電で利用されなかった余剰の水素を含むガスを、前記燃料電池セルの他端側で燃焼させる構成とされており、前記気化器が、前記燃料電池セルの他端側に配置されていることを特徴とする請求項1乃至請求項3のうちいずれかに記載のハイブリッド装置。
- [請求項6] 前記電解セルが、内部に一端から他端に貫通するガス流路を備えており、前記電解セルスタック装置が、複数個の前記電解セルの一端を固定するとともに、該電解セルに水蒸気を含むガスを供給するための

第1のマニホールドと、複数個の前記電解セルの他端を固定するとともに、該電解セルにより生成された水素を含むガスを回収するための第2のマニホールドと、を備えることを特徴とする請求項1乃至請求項5のうちいずれかに記載のハイブリッド装置。

[請求項7]

前記電解セルが、内部に一端から他端に貫通する二つ以上のガス流路を備えており、前記電解セルスタック装置が、複数個の前記電解セルの一端を固定する第1のマニホールドと、複数個の前記電解セルの他端を固定する第2のマニホールドと、を備え、前記第1のマニホールドは、水蒸気を含むガスが供給される供給部と、水素を含むガスを回収する回収部とを含み、前記供給部に供給された水素を含むガスの少なくとも一部が、前記二つ以上のガス流路の一方を通過して前記第2のマニホールドに流れ、前記二つ以上のガス流路の他方を通過して前記回収部に流れるように構成されていることを特徴とする請求項1乃至請求項5のうちいずれかに記載のハイブリッド装置。

[請求項8]

前記燃料電池セルが、内部に一端から他端に貫通するガス流路を備えており、発電で利用されなかった余剰の水素を含有するガスを、前記燃料電池セルの他端側で燃焼させる構成とされており、前記燃料電池セルの他端側近傍に、原燃料を改質して前記燃料電池セルに供給する水素を含有するガスを生成する改質器が配置されていることを特徴とする請求項1乃至請求項7のうちいずれかに記載のハイブリッド装置。

[請求項9]

前記燃料電池セルスタック装置が、前記燃料電池セルの一端を固定するマニホールドと、該マニホールドに接続された、原燃料または水素を含むガスを供給するための燃料供給管とをさらに含むことを特徴とする請求項1乃至請求項8に記載のハイブリッド装置。

[請求項10]

請求項8または請求項9に記載のハイブリッド装置と、前記燃料電池セルスタック装置の前記マニホールドに酸素を含むガスまたは水蒸気を供給するための補助装置とを備えることを特徴とするハイブリッ

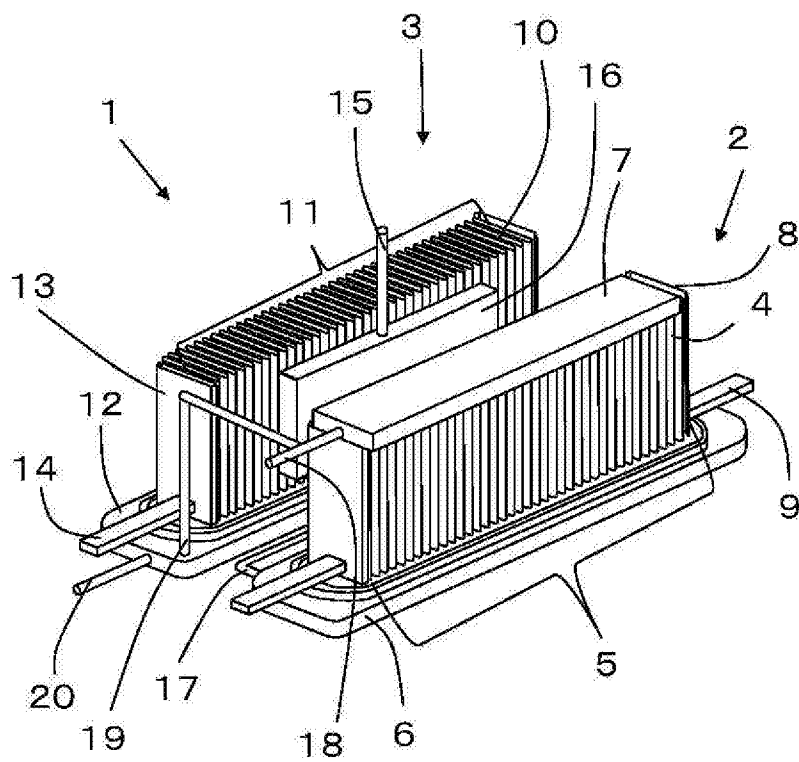
ドシステム。

[請求項11] 前記燃料電池セルスタック装置の温度を測定するための温度センサと、制御装置とを備え、該制御装置は、起動処理工程において、前記燃料電池セルスタック装置の前記マニホールドに原燃料が供給されており、前記電解セルスタック装置より前記燃料電池セルスタック装置の前記マニホールドに水蒸気が供給されていない状態で、前記温度センサの温度が第1の設定温度となった場合に、前記補助装置を作動させるように制御することを特徴とする請求項10に記載のハイブリッドシステム。

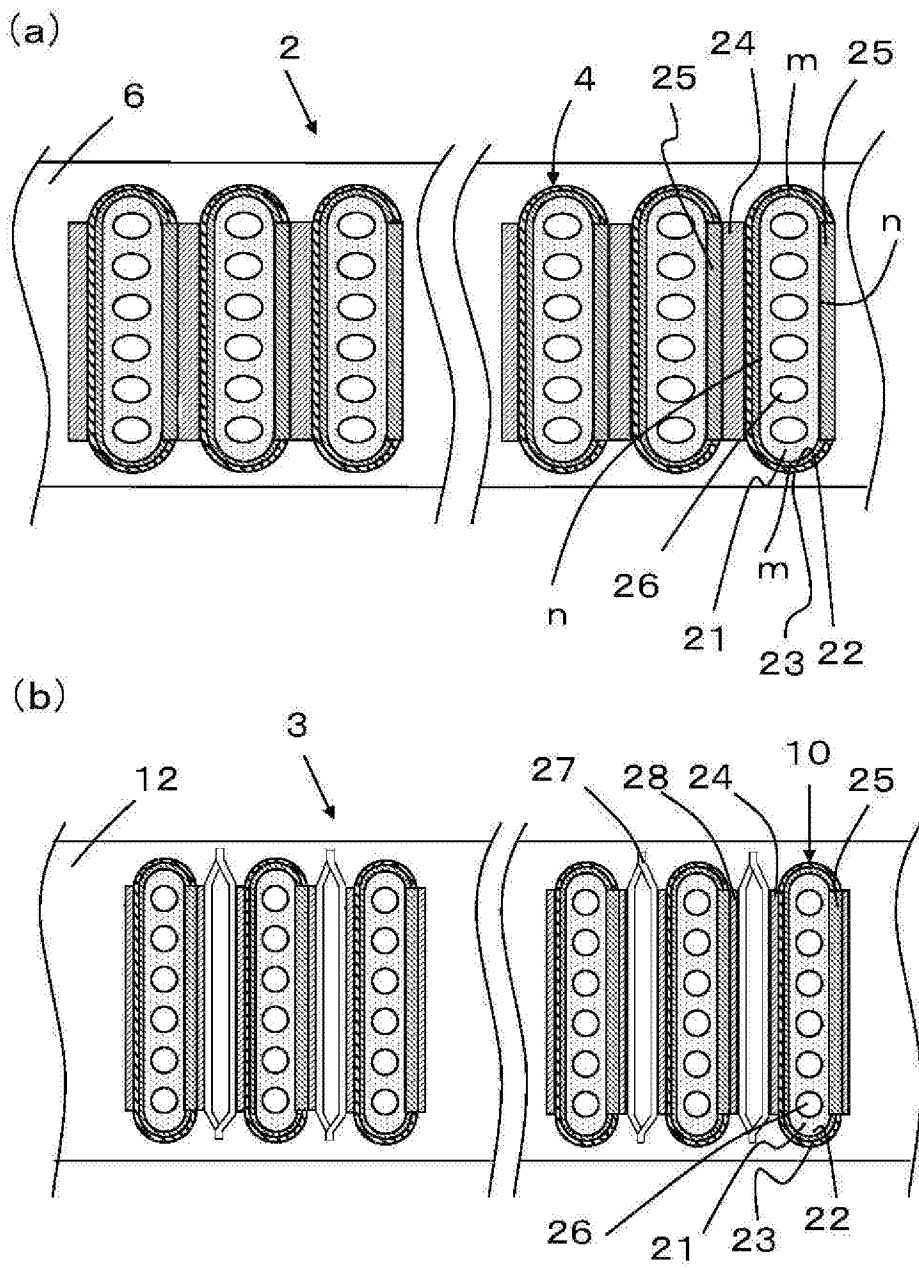
[請求項12] 前記改質器または前記燃料電池セルスタック装置の前記マニホールドに、原燃料または水素を含むガスを外部より供給するための燃料供給装置をさらに備え、前記制御装置は、前記電解セルスタック装置より前記燃料電池セルスタック装置の前記マニホールドに供給される水素を含むガスの量が所定量以上供給された場合に、前記燃料供給装置の稼働を停止するように制御することを特徴とする請求項11に記載のハイブリッドシステム。

[請求項13] 請求項8または請求項9に記載のハイブリッド装置と、該ハイブリッド装置の稼働停止処理において、前記燃料電池セルスタック装置の外部負荷への電流の供給を停止するとともに、前記燃料電池セルの温度が所定の温度以下となったのちに、前記電解セルスタック装置への電流の供給および前記気化器への水の供給を停止するように制御する制御装置とを備えることを特徴とするハイブリッドシステム。

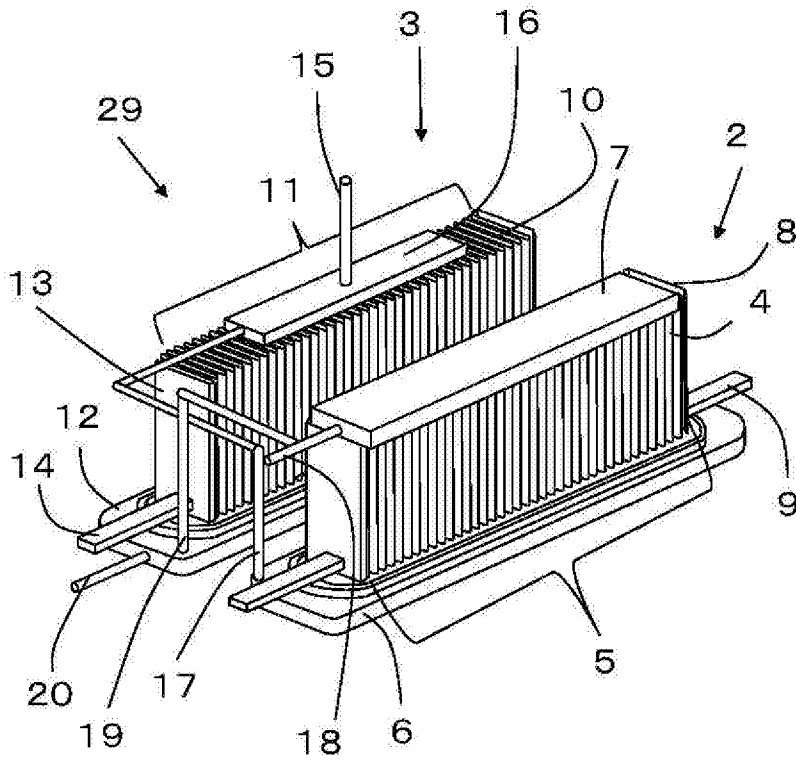
[図1]



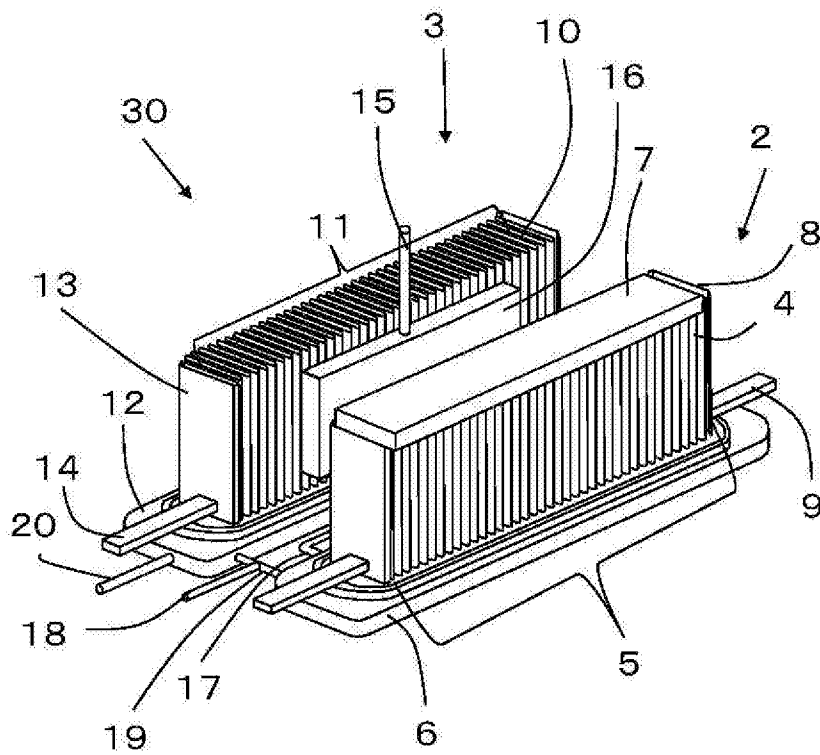
[図2]



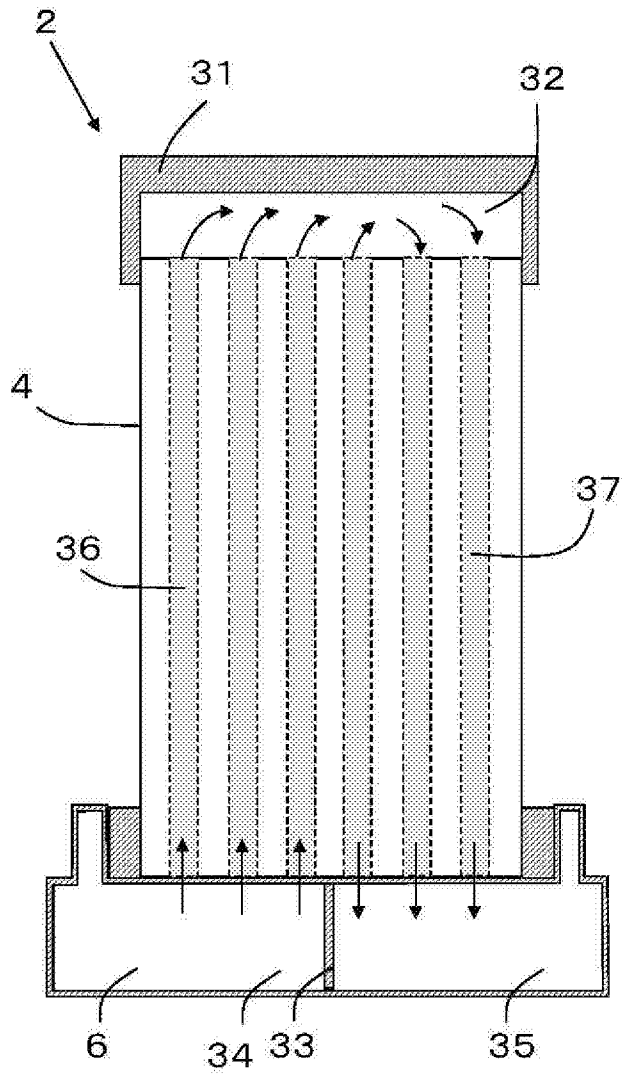
[図3]



[図4]

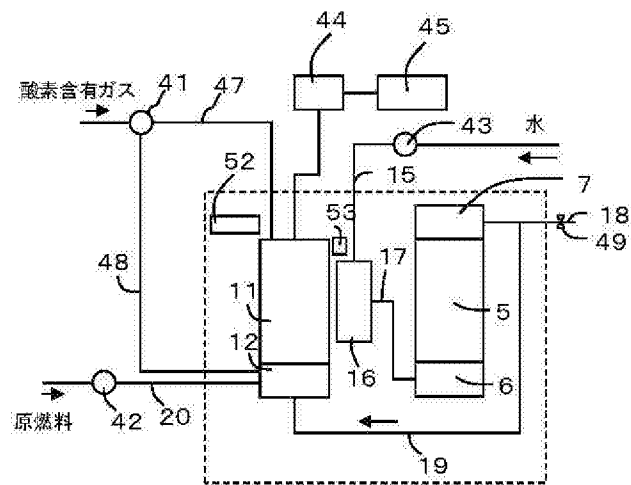


[図5]

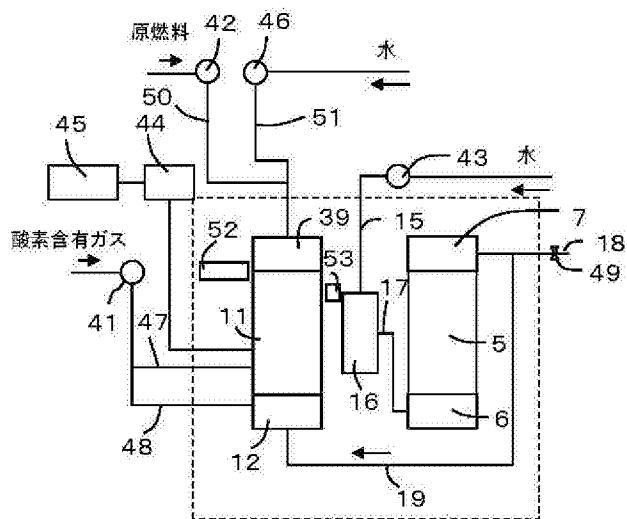


[図7]

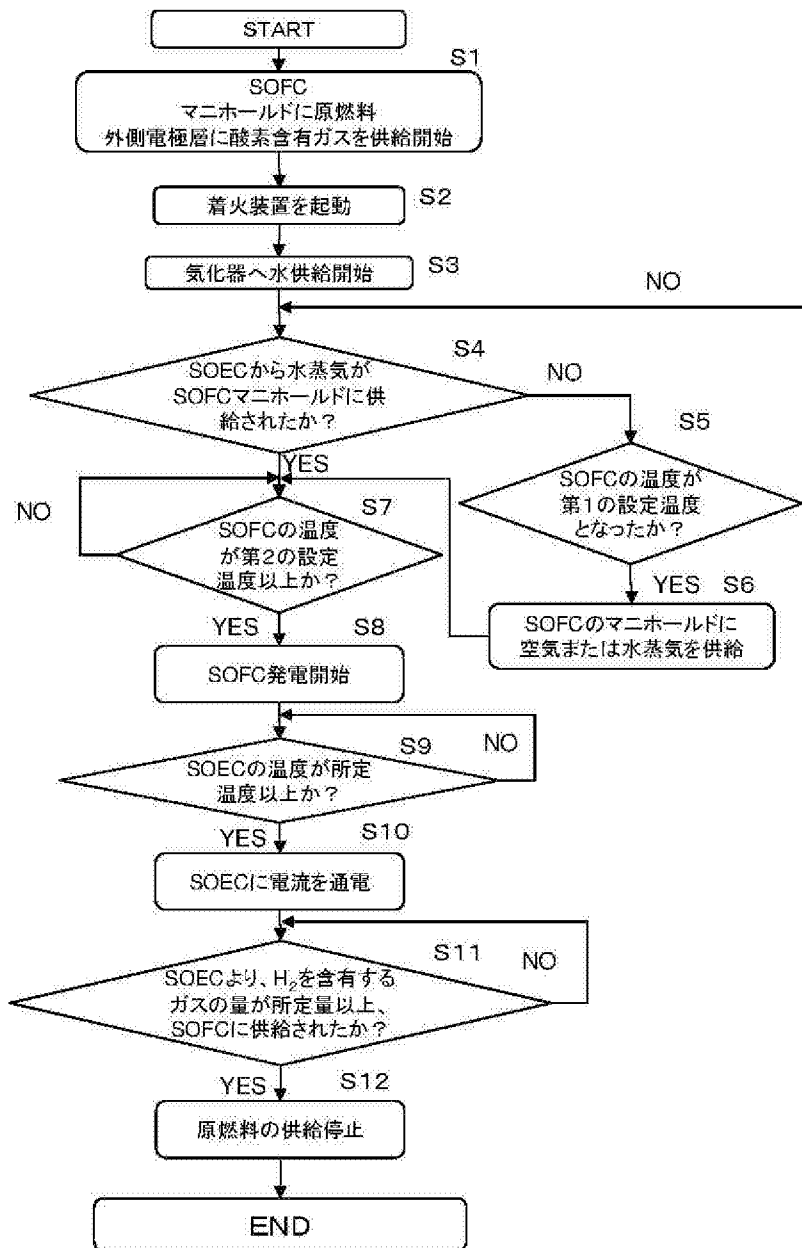
(a)



(b)



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069613

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01M8/06(2006.01)i, C25B1/10(2006.01)i, C25B9/00(2006.01)i, C25B9/04(2006.01)i, C25B11/04(2006.01)i, C25B15/08(2006.01)i, H01M8/00(2006.01)i, H01M8/04(2006.01)i, H01M8/12(2006.01)i, H01M8/24(2006.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC										
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>H01M8/06, C25B1/10, C25B9/00, C25B9/04, C25B11/04, C25B15/08, H01M8/00, H01M8/04, H01M8/12, H01M8/24</i>										
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td><i>Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1922-1996</i></td> <td><i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i></td> <td><i>1996-2014</i></td> </tr> <tr> <td><i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1971-2014</i></td> <td><i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1994-2014</i></td> </tr> </table>			<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2014</i>	<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2014</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2014</i>
<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2014</i>							
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2014</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2014</i>							
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)										
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT										
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.								
Y A	JP 2009-70585 A (Nippon Oil Corp.), 02 April 2009 (02.04.2009), paragraph [0027] (Family: none)	1-11, 13 12								
Y A	JP 6-163064 A (The Kansai Electric Power Co., Inc., Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 10 June 1994 (10.06.1994), paragraph [0017] (Family: none)	1-11, 13 12								
Y A	JP 2012-94417 A (Kyocera Corp.), 17 May 2012 (17.05.2012), paragraphs [0056], [0116]; fig. 15 (Family: none)	1-11, 13 12								
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.										
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family								
Date of the actual completion of the international search 15 October, 2014 (15.10.14)		Date of mailing of the international search report 28 October, 2014 (28.10.14)								
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer								
Facsimile No.		Telephone No.								

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069613

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-249161 A (Aquafairy Corp.), 08 December 2011 (08.12.2011), paragraph [0066] & TW 201143196 A	3-11, 13
Y	JP 2010-287502 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 24 December 2010 (24.12.2010), paragraphs [0062] to [0064]; fig. 2 (Family: none)	4-11, 13
Y	JP 2005-93222 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 07 April 2005 (07.04.2005), paragraph [0019] (Family: none)	10-11
Y	JP 2013-30359 A (Kyocera Corp.), 07 February 2013 (07.02.2013), paragraph [0050] (Family: none)	13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. H01M8/06(2006.01)i, C25B1/10(2006.01)i, C25B9/00(2006.01)i, C25B9/04(2006.01)i, C25B11/04(2006.01)i, C25B15/08(2006.01)i, H01M8/00(2006.01)i, H01M8/04(2006.01)i, H01M8/12(2006.01)i, H01M8/24(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. H01M8/06, C25B1/10, C25B9/00, C25B9/04, C25B11/04, C25B15/08, H01M8/00, H01M8/04, H01M8/12, H01M8/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2014年
 日本国実用新案登録公報 1996-2014年
 日本国登録実用新案公報 1994-2014年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2009-70585 A（新日本石油株式会社） 2009.04.02, 段落 0027 （ファミリーなし）	1-11, 13 12
Y A	JP 6-163064 A（関西電力株式会社, 三菱重工業株式会社） 1994.06.10, 段落 0017 （ファミリーなし）	1-11, 13 12

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 15.10.2014	国際調査報告の発送日 28.10.2014
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 前原 義明 電話番号 03-3581-1101 内線 3316	3H	4851
--	---	----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2012-94417 A (京セラ株式会社) 2012.05.17, 段落 0056, 0116, 第 15 図 (ファミリーなし)	1-11, 13 12
Y	JP 2011-249161 A (アクアフェアリー株式会社) 2011.12.08, 段落 0066 & TW 201143196 A	3-11, 13
Y	JP 2010-287502 A (日本特殊陶業株式会社) 2010.12.24, 段落 0062-0064, 第 2 図 (ファミリーなし)	4-11, 13
Y	JP 2005-93222 A (大阪瓦斯株式会社) 2005.04.07, 段落 0019 (ファミリーなし)	10-11
Y	JP 2013-30359 A (京セラ株式会社) 2013.02.07, 段落 0050 (ファミリーなし)	13