



(10) 授权公告号 CN 111919321 B

(45) 授权公告日 2024. 08. 06

(21) 申请号 201980024201.6

(22) 申请日 2019.03.29

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111919321 A

(43) 申请公布日 2020.11.10

(30) 优先权数据
2018-070341 2018.03.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.09.30

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/014377 2019.03.29

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/189912 JA 2019.10.03

(73) 专利权人 大阪瓦斯株式会社
地址 日本大阪府大阪市

(72) 发明人 越后满秋 大西久男 南和彻
津田裕司 真锅享平 山崎修

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 马倩 梅黎

(51) Int.Cl.
H01M 8/1226 (2016.01)
H01M 8/0232 (2016.01)
H01M 8/04014 (2016.01)
H01M 8/0612 (2016.01)

(56) 对比文件
CN 107078318 A, 2017.08.18
JP 2013033618 A, 2013.02.14
US 2014030630 A1, 2014.01.30

审查员 王丽娜

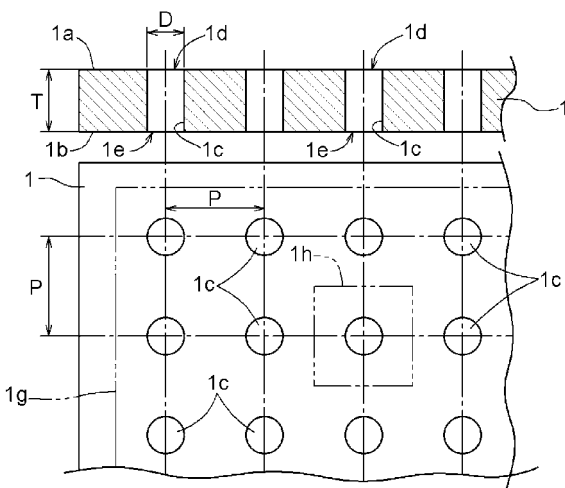
权利要求书2页 说明书24页 附图7页

(54) 发明名称

电化学元件的金属支撑体、电化学元件、电化学模块、电化学装置、能源系统、固体氧化物型燃料电池、固体氧化物型电解单元和金属支撑体的制造方法

(57) 摘要

提供在确保充分的强度和性能的同时、改善量产时的加工性和成本的电化学元件等。电化学元件的金属支撑体1整体为板状,将设置有电极层的面设为正面侧表面1a,具有从正面侧表面1a向反面侧表面1b贯穿的多个贯穿空间1c。将正面侧表面1a中形成有贯穿空间1c的区域设为孔区域1g,将贯穿空间1c的正面侧表面1a的开口部设为正面侧开口部1d,孔区域1g中的正面侧开口部1d的所占比例、即开口率为0.1%以上且7.0%以下。



1. 固体氧化物型燃料电池,其具有在金属支撑体的正面侧表面上至少设置有电极层、电解质层和对电极层的电化学反应元件,

前述金属支撑体整体为板状,前述金属支撑体将设置有前述电极层的面设为前述正面侧表面,具有从前述正面侧表面向反面侧表面贯穿的多个贯穿空间,将前述正面侧表面中形成有前述贯穿空间的区域设为孔区域,将前述贯穿空间的前述正面侧表面的开口部设为正面侧开口部,前述孔区域中的前述正面侧开口部的所占比例、即开口率为0.1%以上且7.0%以下,在前述电化学反应元件中发生发电反应。

2. 根据权利要求1所述的固体氧化物型燃料电池,其中,前述正面侧开口部是直径为10 μm 以上且60 μm 以下的圆形或近似圆形。

3. 根据权利要求1或2所述的固体氧化物型燃料电池,其中,前述贯穿空间的前述反面侧表面的开口部、即反面侧开口部具有大于前述正面侧开口部的面积或直径。

4. 根据权利要求1或2所述的固体氧化物型燃料电池,其中,前述正面侧开口部的间隔为0.05mm以上且0.3mm以下。

5. 根据权利要求1或2所述的固体氧化物型燃料电池,其中,前述金属支撑体的厚度为0.1mm以上且1.0mm以下。

6. 根据权利要求1或2所述的固体氧化物型燃料电池,其中,前述金属支撑体是将金属板重叠多个而形成的。

7. 根据权利要求1或2所述的固体氧化物型燃料电池,其中,前述金属支撑体是将相同或近似相同的厚度的金属板重叠多个而形成的。

8. 根据权利要求1或2所述的固体氧化物型燃料电池,其中,前述金属支撑体包含作为金属制的板的第1金属板、和与前述第1金属板相比厚度更大的作为金属制的板的第2金属板,将多个金属板重叠而形成,前述第1金属板与前述第2金属板相比配置在更靠前述正面侧表面一侧。

9. 根据权利要求1或2所述的固体氧化物型燃料电池,其中,前述金属支撑体的材料为Fe-Cr系合金。

10. 根据权利要求1或2所述的固体氧化物型燃料电池,其中,前述金属支撑体的前述正面侧表面中的至少一部分被金属氧化物膜覆盖。

11. 固体氧化物型电解单元,其具有在金属支撑体的前述正面侧表面上至少设置有电极层、电解质层和对电极层的电化学反应元件,

前述金属支撑体整体为板状,前述金属支撑体将设置有前述电极层的面设为前述正面侧表面,具有从前述正面侧表面向反面侧表面贯穿的多个贯穿空间,将前述正面侧表面中形成有前述贯穿空间的区域设为孔区域,将前述贯穿空间的前述正面侧表面的开口部设为正面侧开口部,前述孔区域中的前述正面侧开口部的所占比例、即开口率为0.1%以上且7.0%以下,在前述电化学反应元件中发生电解反应。

12. 根据权利要求11所述的固体氧化物型电解单元,其中,前述正面侧开口部是直径为10 μm 以上且60 μm 以下的圆形或近似圆形。

13. 根据权利要求11或12所述的固体氧化物型电解单元,其中,前述贯穿空间的前述反面侧表面的开口部、即反面侧开口部具有大于前述正面侧开口部的面积或直径。

14. 根据权利要求11或12所述的固体氧化物型电解单元,其中,前述正面侧开口部的间

隔为0.05mm以上且0.3mm以下。

15.根据权利要求11或12所述的固体氧化物型电解单元,其中,前述金属支撑体的厚度为0.1mm以上且1.0mm以下。

16.根据权利要求11或12所述的固体氧化物型电解单元,其中,前述金属支撑体是将金属板重叠多个而形成的。

17.根据权利要求11或12所述的固体氧化物型电解单元,其中,前述金属支撑体是将相同或近似相同的厚度的金属板重叠多个而形成的。

18.根据权利要求11或12所述的固体氧化物型电解单元,其中,前述金属支撑体包含作为金属制的板的第1金属板、和与前述第1金属板相比厚度更大的作为金属制的板的第2金属板,将多个金属板重叠而形成,前述第1金属板与前述第2金属板相比配置在更靠前述正面侧表面一侧。

19.根据权利要求11或12所述的固体氧化物型电解单元,其中,前述金属支撑体的材料为Fe-Cr系合金。

20.根据权利要求11或12所述的固体氧化物型电解单元,其中,前述金属支撑体的前述正面侧表面中的至少一部分被金属氧化物膜覆盖。

电化学元件的金属支撑体、电化学元件、电化学模块、电化学装置、能源系统、固体氧化物型燃料电池、固体氧化物型电解单元和金属支撑体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及金属支撑型电化学元件和其金属支撑体等。

背景技术

[0002] 以往的金属支撑型SOFC中,金属支撑体在金属板开有多个孔而构成。然而,在确保作为SOFC的充分性能的同时、考虑量产时的加工性、成本的最佳的孔形状尚未被发现。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特表2008-525967号公报。

发明内容

[0006] 发明要解决的课题

[0007] 专利文献1中,公开了考虑单元层叠时的加工性的金属支撑体的结构。专利文献1的单元中,在开有多个孔的15 μ m左右的金属箔上层叠电极层·电解质层·对电极层。像这样薄的金属箔中强度小,因此单元制造时的操作极为困难,不适合于量产。

[0008] 本发明鉴于上述课题而进行,其目的在于,提供在确保充分的强度和性能的同时、改善量产时的加工性和成本的电化学元件等。

[0009] 解决课题的手段

[0010] [构成1]

[0011] 用于实现上述目的的电化学元件的金属支撑体的特征构成在于,整体为板状,前述金属支撑体将设置有电极层的面设为正面侧表面,具有从前述正面侧表面向反面侧表面贯穿的多个贯穿空间,将前述正面侧表面中形成有前述贯穿空间的区域设为孔区域,将前述贯穿空间的前述正面侧表面的开口部设为正面侧开口部,前述孔区域中的前述正面侧开口部的所占比例、即开口率为0.1%以上且7.0%以下。

[0012] 根据上述特征构成,开口率为0.1%以上,因此如果使用该金属支撑体,则能够对电化学元件的电极层供给充分量的燃料气体(或空气),因此能够确保作为电化学元件的充分的性能,是适合的。应予说明,开口率如果为0.15%以上则是更适合的,如果为0.7%以上则是进一步适合的。其理由在于,通过以这样的方式,开口率越大则能够向电化学元件的电极层供给越多的燃料气体(或空气),能够进一步提高作为电化学元件的性能。此外,开口率为7.0%以下,因此充分保持作为金属支撑体的强度,在能够制成可靠性高的电化学元件的同时,能够减少贯穿空间的加工成本,而且容易在具有多个贯穿空间的金属支撑体上形成电极层等电化学元件的构成要素,因此是适合的。应予说明,开口率如果为6.0%以下则是更适合的,如果为5.5%以下则是进一步适合的。其理由在于,通过以这样的方式,更大地得到先前描述的效果。

[0013] [构成2]

[0014] 本发明所涉及的金属支撑体的另外的特征构成在于,前述正面侧开口部是直径为10 μm 以上且60 μm 以下的圆形或近似圆形。

[0015] 根据上述特征构成,贯穿空间的加工形成变得容易,能够改善量产时的加工性和成本,是适合的。应予说明,如果前述正面侧开口部是直径为10 μm 以上的圆形或近似圆形则是优选的,如果是直径为15 μm 以上的圆形或近似圆形则是更优选的,如果是直径为20 μm 以上的圆形或近似圆形则是进一步优选的。其理由在于,通过以这样的方式,能够对电化学元件的电极层供给充分量的燃料气体(或空气),能够进一步提高作为电化学元件的性能。此外,如果前述正面侧开口部是直径为60 μm 以下的圆形或近似圆形则是优选的,如果是直径为50 μm 以下的圆形或近似圆形则是更优选的,如果是直径为40 μm 以下的圆形或近似圆形则是进一步优选的。其理由在于,通过以这样的方式,在提高作为金属支撑体的强度的同时,更容易在具有多个贯穿空间的金属支撑体上形成电极层等电化学元件的构成要素。

[0016] [构成3]

[0017] 本发明所涉及的金属支撑体中,前述贯穿空间的前述反面侧表面的开口部、即反面侧开口部可以具有与前述正面侧开口部相比更大的面积或直径。

[0018] 根据上述特征构成,贯穿空间的加工形成进一步变得容易,能够改善量产时的加工性和成本,是适合的。此外,能够进一步增大金属支撑体整体的厚度相对于金属支撑体的正面侧开口部的面积的比率,因此在具有充分的强度的同时,容易在金属支撑体上形成电极层等电化学元件的构成要素,因此是适合的。

[0019] [构成4]

[0020] 本发明所涉及的金属支撑体中,前述正面侧开口部的间隔可以为0.05mm以上且0.3mm以下。

[0021] 根据上述特征构成,能够兼顾金属支撑体的强度和性能,是适合的。应予说明,如果前述正面侧开口部的间隔为0.05mm以上则是优选的,如果是0.1mm以上则是更优选的,如果是0.15mm以上则是进一步优选的。其理由在于,通过以这样的方式,能够进一步提高作为金属支撑体的强度,在此基础上,更容易在具有多个贯穿空间的金属支撑体上形成电极层等电化学元件的构成要素。此外,如果前述正面侧开口部的间隔为0.3mm以下则是优选的,如果是0.25mm以下则是更优选的,如果是0.2mm以下则是进一步优选的。其理由在于,通过以这样的方式,能够对电化学元件的电极层供给充分量的燃料气体(或空气),能够进一步提高作为电化学元件的性能。

[0022] [构成5]

[0023] 本发明所涉及的金属支撑体中,厚度可以为0.1mm以上且1.0mm以下。

[0024] 根据上述特征构成,在将贯穿空间的大小设为适当的同时,能够充分保持金属支撑体的整体的强度,因此能够提高量产时的加工性,减少材料成本,故而是适合的。应予说明,如果金属支撑体的厚度为0.1mm以上则是优选的,如果是0.15mm以上则是更优选的,如果是0.2mm以上则是进一步优选的。其理由在于,通过以这样的方式,在保持作为金属支撑体的强度的同时,量产时的操作变得更容易。此外,如果金属支撑体的厚度为1.0mm以下则是优选的,如果是0.75mm以下则是更优选的,如果是0.5mm以下则是进一步优选的。其理由在于,通过以这样的方式,能够在保持作为金属支撑体的强度的同时,进一步减少金属支撑

体的材料成本。

[0025] [构成6]

[0026] 本发明所涉及的金属支撑体的另外的特征构成在于,将金属板重叠多个而形成。

[0027] 根据上述特征构成,在将贯穿空间的大小设为适当的同时,能够充分确保金属支撑体的整体的厚度而保持强度,因此能够提高量产时的加工性,是适合的。

[0028] [构成7]

[0029] 本发明所涉及的金属支撑体的另外的特征构成在于,将相同或近似相同的厚度的金属板重叠多个而形成。

[0030] 根据上述特征构成,在将贯穿空间的大小设为适当的同时,能够充分确保金属支撑体的整体的厚度而保持强度,因此能够提高量产时的加工性,是适合的。此外,在该情况下,将形成有相同或近似相同的贯穿空间的相同或近似相同的厚度的金属板重叠焊接,能够制成确保了整体的厚度的金属支撑体,因此能够改善成本,是适合的。

[0031] [构成8]

[0032] 本发明所涉及的金属支撑体的另外的特征构成在于,包含作为金属制的板的第1金属板、和与前述第1金属板相比厚度更大的作为金属制的板的第2金属板,将多个金属板重叠而形成,前述第1金属板与前述第2金属板相比配置在更靠前述正面侧表面一侧。

[0033] 根据上述特征构成,在将贯穿空间的大小设为适当的同时,能够充分确保金属支撑体的整体的厚度而保持强度,因此能够提高量产时的加工性,是适合的。此外,在该情况下,与在厚度大的第2金属板上形成的开口部的大小相比,在厚度小的第1金属板上形成的开口部的大小设为更小,将其重叠焊接,能够制成确保了整体的厚度的金属支撑体,因此能够进一步增大金属支撑体整体的厚度相对于金属支撑体的正面侧开口部的面积的比率,因此在具有充分的强度的同时,容易在金属支撑体上形成电极层等电化学元件的构成要素,因此是适合的。

[0034] [构成9]

[0035] 本发明所涉及的金属支撑体的另外的特征构成在于,材料为Fe-Cr系合金。

[0036] 根据上述特征构成,能够提高金属支撑体的抗氧化性和高温强度。此外,能够使在金属支撑体上形成的电极层、电解质层等电化学元件的构成要素的材料与热膨胀系数接近,因此能够实现热循环耐久性优异的电化学元件,故而优选。

[0037] [构成10]

[0038] 本发明所涉及的金属支撑体的另外的特征构成在于,前述正面侧表面的至少一部分被金属氧化物膜覆盖。

[0039] 根据上述特征构成,能够通过金属氧化物覆膜而抑制Cr等成分从金属支撑体向电极层等扩散,因此能够抑制电极层等性能降低,提高电化学元件的性能・耐久性。

[0040] [构成11]

[0041] 在上述金属支撑体的前述正面侧表面上至少设置有电极层、电解质层和对电极层的电化学元件在确保充分的性能的同时,改善量产时的加工性和成本,是适合的。进一步,在强度优异的金属支撑体上形成电极层、电解质层等电化学元件的构成要素,因此能够将电极层、电解质层等电化学元件的构成要素薄层化、薄膜化,因此能够减少电化学元件的材料成本,是适合的。

[0042] [构成12]

[0043] 本发明所涉及的电化学模块的特征构成在于,上述电化学元件在集合多个的状态下配置。

[0044] 根据上述特征构成,上述电化学元件在集合多个的状态下配置,因此能够在抑制材料成本和加工成本的同时,得到紧凑且高性能、强度和可靠性优异的电化学模块。

[0045] [构成13]

[0046] 本发明所涉及的电化学装置的特征构成在于,至少具有上述电化学元件或上述电化学模块和燃料转换器,具有在前述电化学元件或前述电化学模块与前述燃料转换器之间流通含有还原性成分的气体的燃料供给部。

[0047] 根据上述特征构成,具有电化学元件或电化学模块和燃料转换器,具有在电化学元件或电化学模块与前述燃料转换器之间流通含有还原性成分的气体的燃料供给部,因此在使电化学元件或电化学模块作为燃料电池而工作的情况下,如果设为由使用市政燃气等现有的原燃料供给基础设施而供给的天然气等通过重整器等燃料转换器而生成氢气的构成,则能够实现具有耐久性・可靠性和性能优异的电化学元件或电化学模块的电化学装置。此外,容易构建将从电化学模块流通的未利用的燃料气体再循环的系统,因此能够实现高效率的电化学装置。

[0048] 在使电化学元件或电化学模块作为电解单元而工作的情况下,在电极层中流通含有水蒸气、二氧化碳的气体,在电极层与对电极层之间施加电压。如此,电极层中电子 e^- 与水分子 H_2O 、二氧化碳分子 CO_2 反应,形成氢分子 H_2 、一氧化碳 CO 和氧离子 O^{2-} 。氧离子 O^{2-} 通过电解质层而向对电极层移动。对电极层中氧离子 O^{2-} 释放电子而形成氧分子 O_2 。通过以上的反应,将水分子 H_2O 分解为氢气 H_2 和氧气 O_2 ,在流通含有二氧化碳分子 CO_2 的气体的情况下,电解为一氧化碳 CO 和氧气 O_2 。

[0049] 在流通含有水蒸气和二氧化碳分子 CO_2 的气体的情况下,可以设置由通过上述电解而在电化学元件或电化学模块中生成的氢气和一氧化碳等而合成烃等各种化合物的燃料转换器。通过燃料供给部,能够将该燃料转换器生成的烃等用作在电化学元件或电化学模块中流通、或在本系统・装置外提取而用作另外的燃料、化学原料。

[0050] [构成14]

[0051] 本发明所涉及的电化学装置的特征构成在于,至少具有上述电化学元件或上述电化学模块、和从前述电化学元件或前述电化学模块提取电力或者在前述电化学元件或前述电化学模块中流通电力的电力转换器。

[0052] 根据上述特征构成,电力转换器提取电化学元件或电化学模块发电的电力,或者在电化学元件或电化学模块中流通电力。由此,如上所述,电化学元件或电化学模块作为燃料电池而发挥作用,或者作为电解单元而发挥作用。因此,根据上述构成,能够提供可提高将燃料等化学的能量转换为电能、或者将电能转换为燃料等化学的能量的效率的电化学元件等。

[0053] 应予说明,例如在作为电力转换器而使用逆变器的情况下,能够由耐久性・可靠性和性能优异的电化学元件或电化学模块得到的电输出通过逆变器而升压、或将直流转换为交流,因此容易利用电化学元件或电化学模块中得到的电输出,故而优选。

[0054] [构成15]

[0055] 本发明所涉及的能源系统的特征构成在于,具有上述电化学装置、和将由前述电化学装置排出的热再利用的排热利用部。

[0056] 根据上述特征构成,具有电化学装置、和将由电化学装置排出的热再利用的排热利用部,因此能够实现耐久性・可靠性和性能优异、且能量效率也优异的能源系统。应予说明,能够实现与利用由电化学装置排出的未利用的燃料气体的燃烧热而发电的发电系统组合的能量效率优异的混合系统。

[0057] [构成16]

[0058] 本发明所涉及的固体氧化物型燃料电池的特征构成在于,具有上述电化学元件,发生发电反应。

[0059] 根据上述特征构成,能够作为具有耐久性・可靠性和性能优异的电化学元件的固体氧化物型燃料电池而进行发电反应,因此能够得到高耐久・高性能的固体氧化物型燃料电池。应予说明,如果是在额定运转时可在650℃以上的温度区域下运转的固体氧化物型燃料电池,则在以市政燃气等烃系气体作为原燃料的燃料电池系统中,能够构建可用燃料电池的排热补充将原燃料转换为氢气时所需要的热的系统,因此能够提高燃料电池系统的发电效率,故而更优选。此外,如果是在额定运转时在900℃以下的温度区域下运转的固体氧化物型燃料电池,则提高由金属支撑型电化学元件的Cr挥发的抑制效果,故而更优选,如果是在额定运转时在850℃以下的温度区域下运转的固体氧化物型燃料电池,则进一步提高Cr挥发的抑制效果,故而进一步优选。

[0060] [构成17]

[0061] 本发明所涉及的固体氧化物型电解单元的特征构成在于,具有上述电化学元件,在前述电化学元件中发生电解反应。

[0062] 根据上述特征构成,能够作为具有耐久性・可靠性和性能优异的电化学元件的固体氧化物型电解单元而进行利用电解反应的气体的生成,因此能够得到高耐久・高性能的固体氧化物型电解单元。

[0063] [构成18]

[0064] 用于实现上述目标的制造上述金属支撑体的制造方法的特征构成在于,通过激光加工或冲裁加工或蚀刻加工中任一者或其组合,形成从前述正面侧表面向反面侧表面贯穿的多个贯穿空间。

[0065] 根据上述特征构成,贯穿空间的加工形成变得容易,能够改善量产时的加工性和成本。

附图说明

[0066] 图1是示出电化学元件的构成的概略图。

[0067] 图2是示出电化学元件和电化学模块的构成的概略图。

[0068] 图3是示出电化学装置和能源系统的构成的概略图。

[0069] 图4是示出电化学模块的构成的概略图。

[0070] 图5是示出金属支撑体的结构的俯视图和截面图。

[0071] 图6是示出金属支撑体的结构的俯视图和截面图。

[0072] 图7是示出金属支撑体的结构的俯视图和截面图。

[0073] 图8是示出另一电化学装置和能源系统的构成的概略图。

具体实施方式

[0074] <第1实施方式>

[0075] 以下,在参照图1的同时,针对本实施方式所涉及的电化学元件E和固体氧化物型燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell:SOFC)进行说明。电化学元件E被用作例如接受包含氢气的燃料气体和空气的供给而发电的固体氧化物型燃料电池的构成要素。应予说明,以下在表示层的位置关系等时,有时例如从电解质层4观察将对电极层6一侧称为“上”或“上侧”,将电极层2一侧称为“下”或“下侧”。此外,金属支撑体1中的形成电极层2一侧的面称为正面侧表面1a,相反侧的面称为反面侧表面1b。

[0076] (电化学元件)

[0077] 电化学元件E如图1所示那样,具有金属支撑体1、在金属支撑体1上形成的电极层2、在电极层2上形成的中间层3、和在中间层3上形成的电解质层4。并且,电化学元件E进一步具有在电解质层4上形成的防反应层5、和在防反应层5上形成的对电极层6。即,对电极层6在电解质层4上形成,防反应层5在电解质层4与对电极层6之间形成。电极层2是多孔质的,电解质层4是致密的。

[0078] (金属支撑体)

[0079] 金属支撑体1支撑电极层2、中间层3和电解质层4等,保持电化学元件E的强度。即,金属支撑体1承担作为支撑电化学元件E的支撑体的功能。

[0080] 作为金属支撑体1的材料,使用电子传导性、耐热性、抗氧化性和耐腐蚀性优异的材料。例如,使用铁氧体系不锈钢、奥氏体系不锈钢、镍基合金等。特别地,适合使用包含铬的合金。本实施方式中,金属支撑体1使用含有18质量%以上且25质量%以下的Cr的Fe-Cr系合金,如果是含有0.05质量%以上的Mn的Fe-Cr系合金、含有0.15质量%以上且1.0质量%以下的Ti的Fe-Cr系合金、含有0.15质量%以上且1.0质量%以下的Zr的Fe-Cr系合金、含有Ti和Zr且Ti与Zr的总计含量为0.15质量%以上且1.0质量%以下的Fe-Cr系合金、含有0.10质量%以上且1.0质量%以下的Cu的Fe-Cr系合金,则是特别适合的。

[0081] 金属支撑体1整体为板状。并且,金属支撑体1将设置有电极层2的面设为正面侧表面1a,具有从正面侧表面1a向反面侧表面1b贯穿的多个贯穿空间1c。贯穿空间1c具有从金属支撑体1的反面侧表面1b向正面侧表面1a透过气体的功能。应予说明,还能够将板状的金属支撑体1弯曲,变形为例如箱状、圆筒状等形状而使用。

[0082] 在金属支撑体1的表面上,设置有作为扩散抑制层的金属氧化物层1f。即,在金属支撑体1与后述电极层2之间,形成扩散抑制层。金属氧化物层1f不仅设置于在金属支撑体1的外部露出的面,还设置于与电极层2的接触面(界面)。此外,还能够在贯穿空间1c的内侧的面上设置。通过该金属氧化物层1f,能够抑制金属支撑体1与电极层2之间的元素相互扩散。例如,在作为金属支撑体1而使用含有铬的铁氧体系不锈钢的情况下,金属氧化物层1f主要成为铬氧化物。并且,以铬氧化物作为主成分的金属氧化物层1f抑制金属支撑体1的铬原子等扩散至电极层2、电解质层4。金属氧化物层1f的厚度只要是能够兼顾扩散防止性能高和电阻低的厚度即可。

[0083] 金属氧化物层1f能够通过各种手段形成,适合地利用使金属支撑体1的表面氧化

而制成金属氧化物的手段。此外,在金属支撑体1的表面上,可以通过喷涂法(溶射法、气溶胶沉积法、气溶胶气相沉积法、粉末喷射沉积法、颗粒喷射沉积法、冷喷雾法等方法)、溅射法、PLD法等PVD法、CVD法等而形成金属氧化物层1f,可以通过镀敷和氧化处理而形成。进一步,金属氧化物层1f可以包含导电性高的尖晶石相等。

[0084] 在作为金属支撑体1而使用铁氧体系不锈钢材的情况下,与用作电极层2、电解质层4的材料的YSZ(钇稳定化氧化锆)、GDC(也称为钆掺杂氧化铈、CGO)等热膨胀系数接近。因此,在反复进行低温和高温的温度循环的情况下,电化学元件E也难以受到损伤。因此,能够实现长期耐久性优异的电化学元件E,故而优选。

[0085] (金属支撑体和贯穿空间的结构)

[0086] 在图1的例子中,金属支撑体1由1张金属的板构成。还能够重叠多个金属板而形成金属支撑体1。还能够重叠多个相同或近似相同的厚度的金属板而形成金属支撑体1。还能够重叠多个厚度不同的金属板而形成金属支撑体1。以下,针对金属支撑体1和贯穿空间1c的结构例子,参照附图同时说明。应予说明,针对金属氧化物层1f,省略图示。

[0087] <第1例>

[0088] 参照图5,针对金属支撑体1由1张金属的板构成的例子(第1例)进行说明。如图5所示那样,金属支撑体1为厚度T的板状的构件,即,整体为板状。金属支撑体1具有从正面侧表面1a向反面侧表面1b贯穿的多个贯穿空间1c。第1例中,贯穿空间1c是截面为圆形的孔。应予说明,贯穿空间1c的截面形状除了圆形、近似圆形之外,还可以为矩形、三角形、多边形等,如果形成贯穿空间1c,则在能够保持作为金属支撑体1的功能的范围内能够设为各种形状。该孔(贯穿空间1c)通过激光加工、冲裁加工或蚀刻加工中任一者或其组合而在金属支撑体1中形成。该孔的中心轴与金属支撑体1正交。应予说明,孔(贯穿空间1c)的中心轴可以相对于金属支撑体1倾斜。

[0089] 贯穿空间1c的正面侧表面1a的开口部称为正面侧开口部1d。贯穿空间1c的反面侧表面1b的开口部称为反面侧开口部1e。贯穿空间1c的截面为圆形的孔,因此正面侧开口部1d和反面侧开口部1e均为圆形。正面侧开口部1d与反面侧开口部1e可以为相同大小。反面侧开口部1e可以大于正面侧开口部1d。正面侧开口部1d的直径设为直径D。

[0090] 如图5所示那样,金属支撑体1中,多个孔(贯穿空间1c)以间距P(间隔)形成在正交格子的格子点的位置。作为多个孔(贯穿空间1c)的配置的方式,除了正交格子之外,也可以为斜方格子、正三角形形状的格子,还可以为除了格子点还配置在对角线交点,如果形成贯穿空间,则在能够保持作为金属支撑体的功能的范围内能够设为各种配置。

[0091] 金属支撑体1的正面侧表面1a中,形成有贯穿空间1c的区域称为孔区域1g。孔区域1g设置在金属支撑体1的除了外周区域周边之外的范围内。可以在金属支撑体1中设置1个孔区域1g,也可以在金属支撑体1中设置多个孔区域1g。

[0092] 金属支撑体1要求具有为了作为支撑体而形成电化学元件E的充分强度。金属支撑体1的厚度T优选为0.1mm以上、更优选为0.15mm以上、进一步优选为0.2mm以上。金属支撑体1的厚度T优选为1.0mm以下、更优选为0.75mm以下、进一步优选为0.5mm以下。

[0093] 正面侧开口部1d的直径D优选为10 μ m以上、更优选为15 μ m以上、进一步优选为20 μ m以上。正面侧开口部1d的直径D优选为60 μ m以下、更优选为50 μ m以下、进一步优选为40 μ m以下。

[0094] 贯穿空间1c(孔)的配置的间距P优选为0.05mm以上、更优选为0.1mm以上、进一步优选为0.15mm以上。贯穿空间1c(孔)的配置的间距P优选为0.3mm以下、更优选为0.25mm以下、进一步优选为0.2mm以下。

[0095] 贯穿空间1c的正面侧开口部1d的面积S如果为 $7.0 \times 10^{-5} \text{mm}^2$ 以上则是优选的,如果为 $3.0 \times 10^{-3} \text{mm}^2$ 以下则是优选的。

[0096] 孔区域1g中的正面侧开口部1d的所占比例被定义为开口率A。开口率A如果为0.1%以上则是适合的,如果为0.15%以上则是更适合的,如果为0.7%以上则是进一步适合的。此外,开口率A如果为7.0%以下则是适合的,如果为6.0%以下则是更适合的,如果为5.5%以下则是进一步适合的。开口率A将孔区域1g中的正面侧开口部1d的面积S的总计除以孔区域1g的面积而算出。

[0097] 应予说明,开口率A也可以着眼于孔区域1g中周期性出现的区域而算出。例如,着眼于图5所示的单位区域1h,面积S除以单位区域1h的面积(间距P的平方)而得到的值与孔区域1g整体的开口率A几乎相等。即,在图5所示的正交格子的情况下,开口率A可以通过以下的式1而算出。在正面侧开口部1d为直径D的圆形的情况下,进一步以下的式2的关系成立。

[0098] [数1]

$$[0099] \quad \text{开口率A} = \frac{\text{面积S}}{(\text{间距P})^2} \quad \cdots (\text{式1})。$$

[0100] [数2]

$$[0101] \quad \text{开口率A} = \frac{\text{面积S}}{(\text{间距P})^2} = \frac{\pi \times (\text{直径D}/2)^2}{(\text{间距P})^2} \quad \cdots (\text{式2})。$$

[0102] <第2例>

[0103] 参照图6,针对将相同的厚度的金属板重叠多个而形成金属支撑体1的例子(第2例)进行说明。如图6所示那样,第2例中,通过厚度T1的第1金属板10、和厚度T2的第2金属板20,构成金属支撑体1。第1金属板10和第2金属板20为相同厚度。金属支撑体1将第1金属板10和第2金属板20重叠形成。并且,金属支撑体1作为整体而形成厚度T的板状的构件。第1金属板10和第2金属板20通过例如电焊、钎焊、真空焊接等手段而焊接。应予说明,第1金属板10和第2金属板20可以由略微不同的厚度、即近似相同的厚度构成。

[0104] 第1金属板10具有从正面侧的面、即第1正面侧表面10a向反面侧的面、即第1反面侧表面10b贯穿的多个第1贯穿空间10c。第1贯穿空间10c是截面为圆形的孔。应予说明,第1贯穿空间10c的截面形状除了圆形、近似圆形之外,还可以是矩形、三角形、多边形等。该孔(第1贯穿空间10c)通过激光加工或冲裁加工或蚀刻加工中任一者或其组合而形成在第1金属板10中。该孔的中心轴与第1金属板10正交。应予说明,孔(第1贯穿空间10c)的中心轴可以相对于第1金属板10倾斜。

[0105] 第1贯穿空间10c的第1正面侧表面10a的开口部称为第1正面侧开口部10d。第1贯穿空间10c的第1反面侧表面10b的开口部称为第1反面侧开口部10e。第1贯穿空间10c的截面为圆形的孔,因此第1正面侧开口部10d和第1反面侧开口部10e均为圆形。第1正面侧开口部10d和第1反面侧开口部10e可以为相同大小。第1反面侧开口部10e可以与第1正面侧开口

部10d相比更大。第1正面侧开口部10d的直径设为直径D1。

[0106] 如图6所示那样,第1金属板10中,多个孔(第1贯穿空间10c)以间距P1(间隔)形成在正交格子的格子点的位置。作为多个孔(第1贯穿空间10c)的配置的方式,除了正交格子之外,也可以为斜方格子、正三角形形状的格子,还可以为除了格子点之外还配置在对角线交点的配置。

[0107] 第2金属板20具有从正面侧的面、即第2正面侧表面20a向反面侧的面、即第2反面侧表面20b贯穿的多个第2贯穿空间20c。第2贯穿空间20c是截面为圆形的孔。应予说明,第2贯穿空间20c的截面形状除了圆形、近似圆形之外,还可以是矩形、三角形、多边形等。该孔(第2贯穿空间20c)通过激光加工或冲裁加工或蚀刻加工中任一者或其组合而形成在第2金属板10中。该孔的中心轴与第2金属板20正交。应予说明,孔(第2贯穿空间20c)的中心轴可以相对于第2金属板20倾斜。作为第2例,示出第2金属板20的第2贯穿空间20c的直径与第1金属板10的第1贯穿空间10c的直径相等的例子。应予说明,第1贯穿空间10c的直径与第2贯穿空间20c的直径可以不同。

[0108] 第2贯穿空间20c的第2正面侧表面20a的开口部称为第2正面侧开口部20d。第2贯穿空间20c的第2反面侧表面20b的开口部称为第2反面侧开口部20e。第2贯穿空间20c的截面为圆形的孔,因此第2正面侧开口部20d和第2反面侧开口部20e均为圆形。第2正面侧开口部20d与第2反面侧开口部20e可以为相同大小。第2反面侧开口部20e可以大于第2正面侧开口部20d。第2正面侧开口部20d的直径设为直径D2。

[0109] 第2例中,第2金属板20的第2贯穿空间20c的直径与第1金属板10的第1贯穿空间10c的直径相等。因此,第1正面侧开口部10d的直径D1与第2正面侧开口部20d的直径D2相等。

[0110] 如图6所示那样,第2金属板20中,多个孔(第2贯穿空间20c)以间距P2(间隔)形成在正交格子的格子点的位置。作为多个孔(第2贯穿空间20c)的配置的方式,除了正交格子之外,也可以为斜方格子、正三角形形状的格子,还可以为除了格子点之外还配置在对角线交点的配置。

[0111] 第2例中,第2金属板20的第2贯穿空间20c的间距P2与第1金属板10的第1贯穿空间10c的间距P1相等。并且,以第2金属板20的第2贯穿空间20c与第1金属板10的第1贯穿空间10c在顶视图中重叠的方式,将第1金属板10和第2金属板20重叠而焊接。因此,第1贯穿空间10c与第2贯穿空间20c连通。第1贯穿空间10c与第2贯穿空间20c连通,形成金属支撑体1的贯穿空间1c。

[0112] 金属支撑体1的厚度T在第2例的形态中,是第1金属板10的厚度T1与第2金属板20的厚度T2的总计。应予说明,在将3张以上的金属板重叠而形成金属支撑体1的情况下,这些金属板的厚度的总计形成金属支撑体1的厚度T。第2例中,金属支撑体1的厚度T也优选为0.1mm以上、更优选为0.15mm以上、进一步优选为0.2mm以上。金属支撑体1的厚度T优选为1.0mm以下、更优选为0.75mm以下、进一步优选为0.5mm以下。

[0113] 第2例的形态中,对于第1例的形态中的正面侧开口部1d的直径D,第1金属板10的第1贯穿空间10c的正面侧开口部10d的直径D1相当于此。其理由在于,第1金属板10的第1正面侧表面10a相当于第1例的形态中的金属支撑体1的正面侧表面1a。在使用第2例的金属支撑体1而构成电化学元件E的情况下,在第1金属板10的第1正面侧表面10a上形成电极层2。

第2例中,正面侧开口部10d的直径D1也优选为10 μ m以上、更优选为15 μ m以上、进一步优选为20 μ m以上。正面侧开口部10d的直径D1优选为60 μ m以下、更优选为50 μ m以下、进一步优选为40 μ m以下。

[0114] 第2例的形态中,对于贯穿空间1c的配置的间距P,第1金属板10的第1贯穿空间10c的间距P1相当于此。其理由在于,第1金属板10的第1正面侧表面10a相当于第1例的形态中的金属支撑体1的正面侧表面1a。在使用第2例的金属支撑体1而构成电化学元件E的情况下,在第1金属板10的第1正面侧表面10a上形成电极层2。第2例中,贯穿空间10c(孔)的配置的间距P也优选为0.05mm以上、更优选为0.1mm以上、进一步优选为0.15mm以上。贯穿空间10c(孔)的配置的间距P优选为0.3mm以下、更优选为0.25mm以下、进一步优选为0.2mm以下。

[0115] 第2例的形态中,对于第1例的形态中的贯穿空间1c的正面侧开口部1d的面积S,第1金属板10的第1正面侧开口部10d的面积S1相当于此。其理由在于,第1金属板10的第1正面侧表面10a相当于第1例的形态中的金属支撑体1的正面侧表面1a。在使用第2例的金属支撑体1而构成电化学元件E的情况下,在第1金属板10的第1正面侧表面10a上形成电极层2。第2例中,贯穿空间10c的正面侧开口部10d的面积S1也如果为 $7.0 \times 10^{-5} \text{mm}^2$ 以上则是优选的,如果为 $3.0 \times 10^{-3} \text{mm}^2$ 以下则是优选的。

[0116] 第2例的形态中,金属支撑体1的开口率A是第1金属板10的第1孔区域10g中的第1正面侧开口部10d的所占比例(开口率A1)。其理由在于,(第1孔区域10g是第1金属板10的第1正面侧表面10a中形成有第1贯穿空间10c的区域。)第1金属板10的第1正面侧表面10a相当于金属支撑体1的正面侧表面1a。在使用第2例的金属支撑体1而构成电化学元件E的情况下,在第1金属板10的第1正面侧表面10a上形成电极层2。第2例中,开口率A也如果为0.1%以上则是适合的,如果为0.15%以上则是更适合的,如果为0.7%以上则是进一步适合的。此外,开口率A如果为7.0%以下则是适合的,如果为6.0%以下则是更适合的,如果为5.5%以下则是进一步适合的。

[0117] 开口率A1将第1孔区域10g中的第1正面侧开口部10d的面积S1的总计除以第1孔区域10g的面积而算出。应予说明,开口率A1与第1例同样地,着眼于第1孔区域10g中周期性出现的区域而算出。例如,着眼于图6所示第1单位区域10h,面积S1除以1单位区域10h的面积(间距P1的平方)而得到的值与第1孔区域10g整体的开口率A1几乎相等。即,在图6所示的正交格子的情况下,开口率A1可以通过以下的式3而算出。在第1正面侧开口部10d为直径D1的圆形的情况下,进一步以下的式4的关系成立。

[0118] [数3]

$$[0119] \quad \text{开口率A1} = \frac{\text{面积S1}}{(\text{间距P1})^2} \quad \cdots (\text{式3})。$$

[0120] [数4]

$$[0121] \quad \text{开口率A1} = \frac{\text{面积S1}}{(\text{间距P1})^2} = \frac{\pi \times (\text{直径D1}/2)^2}{(\text{间距P1})^2} \quad \cdots (\text{式4})。$$

[0122] <第3例>

[0123] 参照图7,针对将不同的厚度的金属板重叠多个而形成金属支撑体1的例子(第3例)进行说明。第3例所涉及的金属支撑体1是变更第2例所涉及的金属支撑体1的各所的尺

寸的关系而得到的。以下的第3例的说明中,针对于第2例相同的构件,有时赋予相同的符号,省略说明。

[0124] 如图7所示那样,第3例中,通过厚度T1的第1金属板10、和厚度T2的第2金属板20,构成金属支撑体1。第1金属板10与第2金属板20为不同厚度,第2金属板20与第1金属板10相比厚度更大。如图7所示那样,在第3例中,例如厚度T2是厚度T1的约5倍。

[0125] 第3例中,第2正面侧开口部20d的直径D2与第1正面侧开口部10d的直径D1形成不同的值。第2正面侧开口部20d的直径D2大于第1正面侧开口部10d的直径D1,例如是第1正面侧开口部10d的直径D1的约8倍。

[0126] 第3例中,第1金属板10的第1贯穿空间10c与第2金属板20的第2贯穿空间20c均形成在正交格子的格子点的位置。然而,它们的配置间距、即第1贯穿空间10c的间距P1与第2贯穿空间20c的间距P2形成不同的值。第2贯穿空间20c的间距P2大于第1贯穿空间10c的间距P1,例如是间距P1的4倍。

[0127] 如此,在第3例的金属支撑体1中,如图7所示那样,1个第2贯穿空间20c与4个第1贯穿空间10c连通。即,与第2例同样地,在第3例中,第1贯穿空间10c与第2贯穿空间20c也连通,形成第1例的形态中的金属支撑体1的贯穿空间1c。

[0128] 第3例的形态中也与第2例同样地,对于第1例的形态中的正面侧开口部1d的直径D,第1金属板10的第1贯穿空间10c的直径D1相当于此。其理由在于,第1金属板10的第1正面侧表面10a相当于第1例的形态中的金属支撑体1的正面侧表面1a。在使用第3例的金属支撑体1而构成电化学元件E的情况下,在第1金属板10的第1正面侧表面10a上形成电极层2。第3例中,正面侧开口部10d的直径D1也优选为 $10\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $15\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $20\mu\text{m}$ 以上。正面侧开口部10d的直径D1优选为 $60\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $50\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $40\mu\text{m}$ 以下。

[0129] 第3例的形态中也与第2例同样地,对于第1例的形态中的贯穿空间1c的配置的间距P,第1金属板10的第1贯穿空间10c的间距P1相当于此。其理由在于,第1金属板10的第1正面侧表面10a相当于第1例的形态中的金属支撑体1的正面侧表面1a。在使用第3例的金属支撑体1而构成电化学元件E的情况下,在第1金属板10的第1正面侧表面10a上形成电极层2。第3例中,贯穿空间10c(孔)的配置的间距P1也优选为 0.05mm 以上、更优选为 0.1mm 以上、进一步优选为 0.15mm 以上。贯穿空间10c(孔)的配置的间距P1优选为 0.3mm 以下、更优选为 0.25mm 以下、进一步优选为 0.2mm 以下。

[0130] 第3例的形态中也与第2例同样地,对于第1例的形态中的贯穿空间1c的正面侧开口部1d的面积S,第1金属板10的第1正面侧开口部10d的面积S1相当于此。其理由在于,第1金属板10的第1正面侧表面10a相当于第1例的形态中的金属支撑体1的正面侧表面1a。在使用第3例的金属支撑体1而构成电化学元件E的情况下,在第1金属板10的第1正面侧表面10a上形成电极层2。第3例中,贯穿空间10c的正面侧开口部10d的面积S1也如果为 $7.0 \times 10^{-5}\text{mm}^2$ 以上则是优选的,如果为 $3.0 \times 10^{-3}\text{mm}^2$ 以下则是优选的。

[0131] 第3例中,开口率A也如果为 0.1% 以上则是适合的,如果为 0.15% 以上则是更适合的,如果为 0.7% 以上则是进一步适合的。此外,开口率A如果为 7.0% 以下则是适合的,如果为 6.0% 以下则是更适合的,如果为 5.5% 以下则是进一步适合的。第3例中,金属支撑体1的开口率A基于第1贯穿空间10c之中,与第2贯穿空间20c连通的空间的面积而算出。其理由在于,

未与第2贯穿空间20c连通的第1贯穿空间10c不从金属支撑体1的正面侧表面1a向反面侧表面1b贯穿,无法向电极层2供给气体。如图7所示那样,与第2贯穿空间20c连通的是第1贯穿空间10c的4个对1个的比例。因此,第1金属板10的第1孔区域10g中的第1正面侧开口部10d的所占比例设为开口率A1,金属支撑体1的开口率A可以通过以下的式5算出。在第1正面侧开口部10d为直径D1的圆形的情况下,进一步以下的式6的关系成立。

[0132] [数5]

$$[0133] \quad \text{开口率}A = \frac{1}{4} \times \text{开口率}A1 = \frac{\text{面积}S1}{4 \times (\text{间距}P1)^2} \quad \cdots (\text{式}5)。$$

[0134] [数6]

$$[0135] \quad \text{开口率}A = \frac{1}{4} \times \text{开口率}A1 = \frac{\text{面积}S1}{4 \times (\text{间距}P1)^2} = \frac{\pi \times (\text{直径}D1/2)^2}{4 \times (\text{间距}P1)^2} \quad \cdots (\text{式}6)。$$

[0136] 应予说明,可以将金属支撑体1、或第1金属板10、第2金属板20之中的至少1个设为将金属网压延加工而加工为板状的金属板、板状的扩张金属(エキスパンドメタル)或将扩张金属压延加工而制成金属板。金属网是指将金属的细线编织而形成的片状的构件,在该编织的细线之间具有空间,该空间具有在厚度方向上贯穿金属网的部分(贯穿孔),但将金属网压延加工而加工为板状的物体可以设为具有在厚度方向上贯穿的贯穿孔的金属板。此外,扩张金属是指在金属的板中引入切痕而扩张,将该切痕制成菱形、龟甲形等的片状的构件,切痕扩张而形成菱形、龟甲形等的部分成为在厚度方向上贯穿扩张金属的部分(贯穿孔)。也可以将扩张金属压延加工而制成具有在厚度方向上贯穿的贯穿孔的金属板。应予说明,在这些情况下,贯穿孔的形状取为各种形态,但可以算出将金属网压延加工而得到的金属板、将板状的扩张金属或扩张金属压延加工而得到的金属板的表面中的与贯穿孔的开口部的各面积相同面积的圆的直径,记作该贯穿孔的直径(内径)。此外,在金属支撑体1由第1金属板10和第2金属板20构成,第2金属板20的厚度大于第1金属板10的厚度的情况下,作为厚度大的第2金属板20,优选使用将金属网压延加工而加工为板状的金属板、将板状的扩张金属或扩张金属压延加工而得到的金属板。

[0137] (电极层)

[0138] 电极层2如图1所示那样,可以在作为金属支撑体1的正面侧的面且与设置有贯穿空间1c的区域相比更大的区域中,以薄层的状态设置。在设为薄层的情况下,可以将其厚度设为例如1 μm ~100 μm 左右、优选5 μm ~50 μm 。如果设为这样的厚度,则能够在减少昂贵的电极层材料的使用量而实现成本降低的同时,确保充分的电极性能。设置有贯穿空间1c的区域的整体被电极层2覆盖。即,贯穿空间1c在金属支撑体1中的形成有电极层2的区域的内侧形成。换言之,所有贯穿空间1c朝向电极层2设置。

[0139] 作为电极层2的材料,可以使用例如NiO-GDC、Ni-GDC、NiO-YSZ、Ni-YSZ、CuO-CeO₂、Cu-CeO₂等复合材料。这些例子中,可以将GDC、YSZ、CeO₂称为复合材料的骨架材料。应予说明,电极层2优选通过低温煅烧法(例如使用不进行在高于1100℃的高温区域下的煅烧处理的低温区域下的煅烧处理的湿式法)、喷涂法(溶射法、气溶胶沉积法、气溶胶气相沉积法、粉末喷射沉积法、颗粒喷射沉积法、冷喷雾法等方法)、PVD法(溅射法、脉冲激光沉积法等)、CVD法等而形成。通过这些能够在低温区域下使用的工艺,不使用例如在高于1100℃的高温

区域下的煅烧,得到良好的电极层2。因此,不损伤金属支撑体1,此外,能够抑制金属支撑体1与电极层2的元素相互扩散,能够实现耐久性优异的电化学元件,故而优选。进一步,如果使用低温煅烧法,则原材料的操作变得容易,故而进一步优选。

[0140] 电极层2为了具有气体透过性,在其内部和表面具有多个细孔。

[0141] 即,电极层2作为多孔质的层而形成。电极层2例如以其致密度达到30%以上且低于80%的方式形成。细孔的尺寸可以适当选择适合于在进行电化学反应时顺畅地进行反应的尺寸。应予说明,致密度是指构成层的材料的空间中所占的比例,可以表示为(1-空孔率),此外,与相对密度相同。

[0142] (中间层)

[0143] 中间层3(插入层)如图1所示那样,可以在覆盖电极层2的状态在电极层2上在薄层的状态下形成。在设为薄层的情况下,可以将其厚度设为例如 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 左右、优选为 $2\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 左右、更优选为 $4\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ 左右。如果设为这样的厚度,则能够在减少昂贵的中间层材料的使用量而实现成本降低的同时,确保充分的性能。作为中间层3的材料,可以使用例如YSZ(钇稳定化氧化锆)、SSZ(铈稳定化氧化锆)、GDC(钆掺杂氧化铈)、YDC(钇掺杂氧化铈)、SDC(钐掺杂氧化铈)等。特别适合使用氧化铈系的陶瓷。

[0144] 中间层3优选通过低温煅烧法(例如使用不进行在高于 1100°C 的高温区域下的煅烧处理的低温区域下的煅烧处理的湿式法)、喷涂法(溶射法、气溶胶沉积法、气溶胶气相沉积法、粉末喷射沉积法、颗粒喷射沉积法、冷喷雾法等方法)、PVD法(溅射法、脉冲激光沉积法等)、CVD法等而形成。通过这些能够在低温区域下使用的成膜工艺,不使用例如在高于 1100°C 的高温区域下的煅烧,得到中间层3。因此,不损伤金属支撑体1,能够抑制金属支撑体1与电极层2的元素相互扩散,能够实现耐久性优异的电化学元件E。此外,如果使用低温煅烧法,则原材料的操作变得容易,故而进一步优选。

[0145] 作为中间层3,优选具有氧离子(氧化物离子)传导性。此外,如果具有氧离子(氧化物离子)与电子的混合传导性,则是进一步优选的。具有这些性质的中间层3适合于应用于电化学元件E。

[0146] (电解质层)

[0147] 电解质层4如图1所示那样,在覆盖电极层2和中间层3的状态下,在中间层3上在薄层的状态下形成。此外,还可以在厚度为 $10\mu\text{m}$ 以下的薄膜的状态下形成。详细而言,电解质层4如图1所示那样,跨中间层3上和金属支撑体1上而设置。像这样构成,将电解质层4焊接在金属支撑体1上,由此能够制成作为电化学元件整体而牢固性优异的构成。

[0148] 此外,电解质层4如图1所示那样,可以在作为金属支撑体1的正面侧的面且与设置有贯穿空间1c的区域相比更大的区域中设置。即,贯穿空间1c在金属支撑体1中的形成有电解质层4的区域的内侧形成。

[0149] 此外,在电解质层4的周围,可以抑制气体从电极层2和中间层3的泄露。若加以说明,则在将电化学元件E用作SOFC的构成要素的情况下,在SOFC的操作时,从金属支撑体1的反面侧通过贯穿空间1c而向电极层2供给气体。在电解质层4与金属支撑体1接触的部位处,可以不设置垫圈等其他构件,抑制气体的泄露。应予说明,本实施方式中,通过电解质层4而完全覆盖电极层2的周围,但也可以设为在电极层2和中间层3上部设置电解质层4,在周围设置垫圈等的构成。

[0150] 作为电解质层4的材料,可以使用YSZ(钇稳定化氧化锆)、SSZ(铈稳定化氧化锆)、GDC(钆掺杂氧化铈)、YDC(钇掺杂氧化铈)、SDC(钐掺杂氧化铈)、LSGM(添加镱·镁的镱酸镧)等传导氧离子的电解质材料、钙钛矿型氧化物等传导氢离子的电解质材料。特别适合使用氧化锆系的陶瓷。如果将电解质层4设为氧化锆系陶瓷,则可以将使用电化学元件E的SOFC的运行温度设为与氧化铈系陶瓷、各种氢离子导电性材料相比更高。例如,在将电化学元件E用于SOFC的情况下,如果设为作为电解质层4的材料而使用YSZ那样的在650℃左右以上的高温区域下也能够发挥出高电解质性能的材料,系统的原燃料中使用市政燃气、LPG等烃系的原燃料,将原燃料通过水蒸气重整等而制成SOFC的阳极气体的系统构成,则能够构建将SOFC的单元堆叠中产生的热用于原燃料气体的重整的高效率的SOFC系统。

[0151] 电解质层4优选通过低温煅烧法(例如使用不进行在高于1100℃的高温区域下的煅烧处理的低温区域下的煅烧处理的湿式法)、喷涂法(溶射法、气溶胶沉积法、气溶胶气相沉积法、粉末喷射沉积法、颗粒喷射沉积法、冷喷雾法等方法)、PVD法(溅射法、脉冲激光沉积法等)、CVD法等而形成。通过这些能够在低温区域下使用的成膜工艺,不适用例如在高于1100℃的高温区域下的煅烧,得到致密且气密性和气体阻隔性高的电解质层4。因此,抑制金属支撑体1的损伤,此外,能够抑制金属支撑体1与电极层2的元素相互扩散,能够实现性能·耐久性优异的电化学元件E。特别地,如果使用低温煅烧法、喷涂法等,则能够实现低成本的元件,故而优选。进一步,如果使用喷涂法,则容易在低温区域下得到致密且气密性和气体阻隔性高的电解质层,故而进一步优选。

[0152] 电解质层4为了阻断阳极气体、阴极气体的气体泄露、且表现出高离子导电性,致密地构成。电解质层4的致密度优选为90%以上,如果为95%以上则是更优选的,如果为98%以上则是进一步优选的。电解质层4在为均匀的层的情况下,其致密度如果为95%以上则是优选的,如果为98%以上则是更优选的。此外,在电解质层4构成为多个层状那样的情况下,其中的至少一部分如果包含致密度为98%以上的层(致密电解质层)则是优选的,如果包含99%以上的层(致密电解质层)则是更优选的。其理由在于,如果这样的致密电解质层包含在电解质层中的一部分中,则即使在电解质层构成为多个层状的情况下,也能够容易地形成致密且气密性和气体阻隔性高的电解质层。

[0153] (防反应层)

[0154] 防反应层5可以在电解质层4上在薄层的状态下形成。在设为薄层的情况下,可以将其厚度设为例如1 μm ~100 μm 左右、优选为2 μm ~50 μm 左右、更优选为3 μm ~15 μm 左右。如果设为这样的厚度,则能够在减少昂贵的防反应层材料的使用量而实现成本降低的同时,确保充分的性能。作为防反应层5的材料,只要是能够防止电解质层4的成分与对电极层6的成分之间的反应的材料即可,例如使用氧化铈系材料等。此外,作为防反应层5的材料,适合使用含有选自Sm、Gd和Y中的元素之中至少1种的材料。应予说明,可以含有选自Sm、Gd和Y中的元素之中至少1种,这些元素的含有率的总计为1.0质量%以上且10质量%以下。通过将防反应层5导入电解质层4与对电极层6之间,有效地抑制对电极层6的构成材料与电解质层4的构成材料的反应,能够提高电化学元件E的性能的长期稳定性。防反应层5的形成如果适当使用能够在1100℃以下的处理温度下形成的方法,则抑制金属支撑体1的损伤,此外,能够抑制金属支撑体1与电极层2的元素相互扩散,能够实现性能·耐久性优异的电化学元件E,故而优选。例如,适当使用低温煅烧法(例如使用不进行在高于1100℃的高温区域下的煅烧处

理的低温区域下的煅烧处理的湿式法)、喷涂法(溶射法、气溶胶沉积法、气溶胶气相沉积法、粉末喷射沉积法、颗粒喷射沉积法、冷喷雾法等方法)、PVD法(溅射法、脉冲激光沉积法等)、CVD法等而进行。特别地,如果使用低温煅烧法、喷涂法等,则能够实现低成本的元件,故而优选。进一步,如果使用低温煅烧法,则原材料的操作变得容易,故而进一步优选。

[0155] (对电极层)

[0156] 对电极层6可以在电解质层4或防反应层5上在薄层的状态下形成。在设为薄层的情况下,可以将其厚度设为例如 $1\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ 左右、优选 $5\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ 。如果设为这样的厚度,则能够在减少昂贵的对电极层材料的使用量而实现成本降低的同时,确保充分的电极性能。作为对电极层6的材料,可以使用例如LSCF、LSM等复合氧化物、氧化铈系氧化物和它们的混合物。特别地,对电极层6优选包含含有选自La、Sr、Sm、Mn、Co和Fe中的2种以上的元素的钙钛矿型氧化物。使用以上的材料而构成的对电极层6作为阴极而发挥功能。

[0157] 应予说明,对电极层6的形成如果适当使用能够在 1100°C 以下的处理温度下形成的方法,则抑制金属支撑体1的损伤,此外,能够抑制金属支撑体1与电极层2的元素相互扩散,能够实现性能・耐久性优异的电化学元件E,故而优选。例如,适当使用低温煅烧法(例如使用不进行在高于 1100°C 的高温区域下的煅烧处理的低温区域下的煅烧处理的湿式法)、喷涂法(溶射法、气溶胶沉积法、气溶胶气相沉积法、粉末喷射沉积法、颗粒喷射沉积法、冷喷雾法等方法)、PDV法(溅射法、脉冲激光沉积法等)、CVD法等而进行。特别地,如果使用低温煅烧法、喷涂法等,则能够实现低成本的元件,故而优选。进一步,如果使用低温煅烧法,则原材料的操作变得容易,故而进一步优选。

[0158] (固体氧化物型燃料电池)

[0159] 通过如上所述构成电化学元件E,在使电化学元件作为燃料电池(电化学发电单元)而发挥功能的情况下,能够将电化学元件E用作固体氧化物型燃料电池的发电单元。例如,从金属支撑体1的反面侧的面通过贯穿空间1c将包含氢气的燃料气体流通至电极层2,向成为电极层2的对极的对电极层6流通空气,例如在 500°C 以上且 900°C 以下的温度下操作。如此,对电极层6中空气中包含的氧气 O_2 与电子 e^- 反应而生成氧离子 O^{2-} 。该氧离子 O^{2-} 通过电解质层4而向电极层2移动。电极层2中,所供给的燃料气体中包含的氢气 H_2 与氧离子 O^{2-} 反应,生成水 H_2O 和电子 e^- 。

[0160] 在电解质层4中使用传导氢离子的电解质材料的情况下,在电极层2中流通的燃料气体中包含的氢气 H_2 释放电子 e^- 而生成氢离子 H^+ 。该氢离子 H^+ 通过电解质层4而向对电极层6移动。对电极层6中空气中包含的氧气 O_2 与氢离子 H^+ 、电子 e^- 反应,生成水 H_2O 。

[0161] 通过以上的反应,在电极层2与对电极层6之间产生电动势。在该情况下,电极层2作为SOFC的燃料极(阳极)而发挥功能,对电极层6作为空气极(阴极)而发挥功能。

[0162] (电化学元件的制造方法)

[0163] 接着,针对电化学元件E的制造方法进行说明。

[0164] (电极层形成步骤)

[0165] 电极层形成步骤中,在与金属支撑体1的正面侧的面的设置有贯穿空间1c的区域相比更宽的区域中,在薄膜的状态下形成电极层2。金属支撑体1的贯穿孔可以通过激光加工等而设置。电极层2的形成如上所述,可以使用低温煅烧法(进行在 1100°C 以下的低温区域下的煅烧处理的湿式法)、喷涂法(溶射法、气溶胶沉积法、气溶胶气相沉积法、粉末喷射

沉积法、颗粒喷射沉积法、冷喷雾法等方法)、PVD法(溅射法、脉冲激光沉积法等)、CVD方法等。在使用任一方法的情况下,为了抑制金属支撑体1的劣化,均期望在1100℃以下的温度下进行。

[0166] 在通过低温煅烧法进行电极层形成步骤的情况下,具体而言如以下的例子那样进行。

[0167] 首先,将电极层2的材料粉末和溶剂(分散介质)混合而制作材料糊剂,涂布在金属支撑体1的正面侧的面上。并且,将电极层2压缩成型(电极层平滑化步骤),在1100℃以下的温度下煅烧(电极层煅烧步骤)。电极层2的压缩成型可以通过例如CIP(Cold Isostatic Pressing、冷等静压加压)成型、辊加压成型、RIP(Rubber Isostatic Pressing,压缩等静压加压)成型等进行。此外,电极层的煅烧如果在800℃以上且1100℃以下的温度下进行则是适合的。此外,电极层平滑化步骤和电极层煅烧步骤的顺序也可以替换。

[0168] 应予说明,在形成具有中间层3的电化学元件的情况下,也可以省略电极层平滑化步骤、电极层煅烧步骤,或者将电极层平滑化步骤、电极层煅烧步骤包括在后述的中间层平滑化步骤、中间层煅烧步骤中。

[0169] 应予说明,电极层平滑化步骤还可以通过实施张拉成型、流平处理、表面的切削・研磨处理等而进行。

[0170] (扩散抑制层形成步骤)

[0171] 在上述电极层形成步骤中的煅烧步骤时,在金属支撑体1的表面上形成金属氧化物层1f(扩散抑制层)。应予说明,在上述煅烧步骤中,如果包括将煅烧氛围设为氧气分压低的氛围条件的煅烧步骤,则形成元素的相互扩散抑制效果高、电阻值低的良质的金属氧化物层1f(扩散抑制层),故而优选。包括将电极层形成步骤设为不进行煅烧的涂布方法的情况在内,也可以包括另外的扩散抑制层形成步骤。在任一情况下,均期望在能够抑制金属支撑体1的损伤的1100℃以下的处理温度下实施。此外,在后述中间层形成步骤中的煅烧步骤时,可以在金属支撑体1的表面上形成金属氧化物层1f(扩散抑制层)。

[0172] (中间层形成步骤)

[0173] 中间层形成步骤中,在覆盖电极层2的形态下,在电极层2上在薄层的状态下形成中间层3。中间层3的形成如上所述,可以使用低温煅烧法(进行在1100℃以下的低温区域下的煅烧处理的湿式法)、喷涂法(溶射法、气溶胶沉积法、气溶胶气相沉积法、粉末喷射沉积法、颗粒喷射沉积法、冷喷雾法等方法)、PVD法(溅射法、脉冲激光沉积法等)、CVD方法等。在使用任一方法的情况下,为了抑制金属支撑体1的劣化,均期望在1100℃以下的温度下进行。

[0174] 在通过低温煅烧法进行中间层形成步骤的情况下,具体而言如以下的例子那样进行。

[0175] 首先,将中间层3的材料粉末和溶剂(分散介质)混合而制作材料糊剂,涂布在金属支撑体1的正面侧的面上。并且,将中间层3压缩成型(中间层平滑化步骤),在1100℃以下的温度下煅烧(中间层煅烧步骤)。中间层3的压延可以通过例如CIP(Cold Isostatic Pressing、冷等静压加压)成型、辊加压成型、RIP(Rubber Isostatic Pressing,压缩等静压加压)成型等进行。此外,中间层3的煅烧如果在800℃以上且1100℃以下的温度下进行则是适合的。其理由在于,如果为这样的温度,则能够在抑制金属支撑体1的损伤・劣化的同

时,形成强度高的中间层3。此外,中间层3的煅烧如果在1050℃以下的温度下进行则是更优选的,如果在1000℃以下的温度下进行则是进一步优选的。其理由在于,越降低中间层3的煅烧温度,则能够在进一步抑制金属支撑体1的损伤・劣化的同时,形成电化学元件E。此外,中间层平滑化步骤和中间层煅烧步骤的顺序也可以替换。

[0176] 应予说明,中间层平滑化步骤还可以通过实施张拉成型、流平处理、表面的切削・研磨处理等而进行。

[0177] (电解质层形成步骤)

[0178] 电解质层形成步骤中,在覆盖电极层2和中间层3的状态下,在中间层3上在薄层的状态下形成电解质层4。此外,还可以在厚度为10 μ m以下的薄膜的状态下形成。电解质层4的形成如上所述,可以使用低温煅烧法(进行在1100℃以下的低温区域下的煅烧处理的湿式法)、喷涂法(溶射法、气溶胶沉积法、气溶胶气相沉积法、粉末喷射沉积法、颗粒喷射沉积法、冷喷雾法等方法)、PVD法(溅射法、脉冲激光沉积法等)、CVD法等方法。在使用任一方法的情况下,为了抑制金属支撑体1的劣化,均期望在1100℃以下的温度下进行。

[0179] 为了在1100℃以下的温度区域下形成致密且气密性和气体阻隔性能高的良质的电解质层4,期望通过喷涂法进行电解质层形成步骤。在该情况下,将电解质层4的材料朝向金属支撑体1上的中间层3喷射,形成电解质层4。

[0180] (防反应层形成步骤)

[0181] 防反应层形成步骤中,防反应层5在电解质层4上在薄层的状态下形成。防反应层5的形成如上所述,可以使用低温煅烧法(进行在1100℃以下的低温区域下的煅烧处理的湿式法)、喷涂法(溶射法、气溶胶沉积法、气溶胶气相沉积法、粉末喷射沉积法、颗粒喷射沉积法、冷喷雾法等方法)、PVD法(溅射法、脉冲激光沉积法等)、CVD法等方法。在使用任一方法的情况下,为了抑制金属支撑体1的劣化,均期望在1100℃以下的温度下进行。应予说明,为了使防反应层5上侧的面变得平坦,可以在例如防反应层5的形成后实施流平处理、对表面实施切削・研磨处理,或者在湿式形成后且煅烧前实施加压加工。

[0182] (对电极层形成步骤)

[0183] 对电极层形成步骤中,对电极层6在防反应层5上在薄层的状态下形成。对电极层6的形成如上所述,可以使用低温煅烧法(进行在1100℃以下的低温区域下的煅烧处理的湿式法)、喷涂法(溶射法、气溶胶沉积法、气溶胶气相沉积法、粉末喷射沉积法、颗粒喷射沉积法、冷喷雾法等方法)、PVD法(溅射法、脉冲激光沉积法等)、CVD法等方法。在使用任一方法的情况下,为了抑制金属支撑体1的劣化,均期望在1100℃以下的温度下进行。

[0184] 以上述方式,可以制造电化学元件E。

[0185] 应予说明,在电化学元件E中,也可以设为不具有中间层3(插入层)与防反应层5中任一者或两者的形态。即,也可以是电极层2与电解质层4接触而形成的形态、或者电解质层4与对电极层6接触而形成的形态。在该情况下,上述制造方法中,省略中间层形成步骤、防反应层形成步骤。应予说明,也可以追加形成其他层的步骤、或将同种的层层叠多个,在任一情况下,均期望在1100℃以下的温度下进行。

[0186] <实施例1>

[0187] 对厚度0.3mm、直径25mm的圆形的crofer22APU的金属板(金属支撑体1),在从中心起半径2.5mm的区域中通过激光加工而设置多个贯穿空间1c,制作金属支撑体1。贯穿空间

1c设置为正交格子的格子点。应予说明,正面侧开口部1d的直径为 $30\mu\text{m}$,间距P为 $115\mu\text{m}$,开口率为5.3%。

[0188] 接着,将60重量%的NiO粉末和40重量%的GDC粉末混合,添加有机粘接剂和有机溶剂(分散介质),制作糊剂。使用该糊剂,使用丝网印刷而形成电极层2。应予说明,在从金属支撑体1的中心起半径3mm的区域中层叠电极层2。并且,对层叠了电极层2的金属支撑体1,在 950°C 下进行煅烧处理(电极层形成步骤、扩散抑制层形成步骤)。

[0189] 接着,向GDC的微粉末,添加有机粘接剂和有机溶剂(分散介质),制作糊剂。使用该糊剂,通过丝网印刷,在从层叠了电极层2的金属支撑体1的中心起半径5mm的区域中层叠中间层3。接着,对层叠了中间层3的金属支撑体1,进行CIP成型后,在 1000°C 下进行煅烧处理,由此形成表面平坦的中间层3(中间层形成步骤)。

[0190] 以上的步骤中得到的电极层2的厚度为约 $14\mu\text{m}$,中间层3的厚度为约 $9\mu\text{m}$ 。此外,像这样在层叠电极层2和中间层3的状态下的金属支撑体1的He泄露量在 0.2MPa 的压力下为 $11.5\text{mL}/\text{分钟}\cdot\text{cm}^2$ 。由此可知,层叠了电极层2和中间层3的金属支撑体1形成具有气体的流通性的带电极层的基板。

[0191] 接着,将众数直径为约 $0.7\mu\text{m}$ 的8YSZ(钇稳定氧化锆)成分在金属支撑体1的中间层3上以覆盖中间层3的方式在 $15\text{mm}\times 15\text{mm}$ 的范围中以 $5\text{mm}/\text{秒}$ 的扫描速度移动基板,同时喷射,形成电解质层4(喷涂)。应予说明,此时,金属支撑体1未加热(电解质层形成步骤)。

[0192] 以上的步骤中得到的电解质层4的厚度为约 $3\mu\text{m}$ 左右。像这样,在电极层2、中间层3、和电解质层4层叠的状态下的金属支撑体1的He泄露量在 0.2MPa 的压力下进行测定的结果是,He泄露量低于检测下限($1.0\text{mL}/\text{分钟}\cdot\text{cm}^2$)。因此,可知所形成的电解质层4具有气体阻隔性。

[0193] 接着,向GDC的微粉末,添加有机粘接剂和有机溶剂(分散介质),制作糊剂。使用该糊剂,通过丝网印刷,在电化学元件E的电解质层4上,形成防反应层5。

[0194] 其后,对形成了防反应层5的电化学元件E,进行CIP成型后,在 1000°C 下进行1小时的煅烧处理,由此形成表面平坦的防反应层5(防反应层形成步骤)。

[0195] 进一步,将GDC粉末和LSCF粉末混合,添加有机粘接剂和有机溶剂(分散介质),制作糊剂。使用该糊剂,通过丝网印刷,在防反应层5上形成对电极层6。最后,将形成了对电极层6的电化学元件E在 900°C 下煅烧(对电极层形成步骤),得到电化学元件E。

[0196] <实施例2>

[0197] 使用与实施例1同样的正面侧开口部1d的直径为 $30\mu\text{m}$ 、间距P为 $115\mu\text{m}$ 、开口率为5.3%的金属支撑体1,电极层形成步骤中的煅烧处理温度变更为 850°C ,中间层形成步骤中的煅烧处理温度变更为 1050°C ,除此之外,通过与实施例1相同的方法,得到电极层2的厚度为约 $25\mu\text{m}$ 、中间层3的厚度为约 $9\mu\text{m}$ 、电解质层4的厚度为约 $9\mu\text{m}$ 左右的电化学元件E。

[0198] <实施例3>

[0199] 使用与实施例1相同的金属板,形成孔的大小和孔间隔不同的贯穿空间1c。应予说明,贯穿空间1c设置在正交格子的格子点,正面侧开口部1d的直径为 $20\mu\text{m}$,间距P为 $200\mu\text{m}$,开口率为0.8%。使用该金属支撑体1,电极层形成步骤中的煅烧处理温度变更为 850°C ,除此之外,通过与实施例1相同的方法,得到电极层2的厚度为约 $10\mu\text{m}$ 、中间层3的厚度为约 $7\mu\text{m}$ 、电解质层4的厚度为约 $4\mu\text{m}$ 左右的电化学元件E。

[0200] <实施例4>

[0201] 使用与实施例1相同的金属板,形成孔的大小和孔间隔不同的贯穿空间1c。应予说明,贯穿空间1c设置在正交格子的格子点,正面侧开口部1d的直径为10 μm ,间距P为200 μm ,开口率为0.2%。使用该金属支撑体1,通过与实施例1相同的方法,得到电解质层4的厚度为约4 μm 左右的电化学元件E。

[0202] <比较例1>

[0203] 对厚度0.3mm、120mm见方的正方形的crofer22APU的金属板(金属支撑体1),在从中心起98mm见方的正方形的区域中通过激光加工设置多个贯穿空间1c,制作金属支撑体1。贯穿空间1c设置为正交格子的格子点。应予说明,正面侧开口部1d的直径为20 μm ,间距P为2000 μm ,开口率为0.008%。以使用该金属支撑体1,在电极层形成步骤中使用将60重量%的NiO粉末和40重量%的YSZ粉末混合,添加有机粘接剂和有机溶剂(分散介质)而制作的糊剂的方式进行变更,除此之外,通过与实施例1相同的方法,得到电解质层4的厚度为约4 μm 左右的电化学元件E。

[0204] <比较例2>

[0205] 通过冲裁,以正面侧开口部1d的直径为630 μm 、间距P为1250 μm 、开口率为19.9%的方式进行孔加工,对厚度0.8mm、直径25mm的圆形的SUS430的金属板(金属支撑体1),以与实施例1同样地阐释电化学元件E的制造,但无法无缺陷地层叠电极层2、中间层3等,无法得到作为电化学元件E而发挥功能的物体。

[0206] 针对所得实施例1~4、比较例1的电化学元件E,向电极层2中供给燃料气体,向对电极层6中供给空气,在750℃的操作温度下测定作为固体氧化物型燃料电池单元的发电性能。结果示于下述表1。应予说明,OCV(开路电压)的单位为V。此外,电流密度是0.8V下的测定值,单位为 mA/cm^2 。

[0207] 由表1的结果可知,实施例1~4中,电流密度大,是良好的电化学元件E。

[0208] [表1]

[0209]

	开口率 (%)	OCV (V)	电流密度 (mA/cm^2)	燃料气体
实施例1	5.3	1.07	880	30℃加湿 H_2
实施例2	5.3	1.15	870	干燥 H_2
实施例3	0.8	1.04	625	30℃加湿 H_2
实施例4	0.2	1.11	550	干燥 H_2
比较例1	0.008	0.99	4	24℃加湿 H_2

[0210] <第2实施方式>

[0211] 使用图2・图3,针对第2实施方式所涉及的电化学元件E、电化学模块M、电化学装置Y和能源系统Z进行说明。

[0212] 第2实施方式所涉及的电化学元件E如图2所示那样,在金属支撑体1的反面安装U字构件7,由金属支撑体1和U字构件7形成筒状支撑体。

[0213] 并且,在其中夹持集流构件26而层叠多个(集合多个)电化学元件E,构成电化学模块M。集流构件26焊接在电化学元件E的对电极层6和U字构件7上,将两者电连接。应予说明,可以省略集流构件26,设为将电化学元件E的对电极层6与U字构件7直接电连接的构成。

[0214] 电化学模块M具有供气管线17、集流构件26、终端构件和电流输出部。层叠多个的

电化学元件E中,筒状支撑体的一个开口端部与供气管线17连接,从供气管线17接受气体的供给。所供给的气体在筒状支撑体的内部中流通,通过金属支撑体1的贯穿空间1c而向电极层2供给。

[0215] 图3中,示出能源系统Z和电化学装置Y的概要。

[0216] 能源系统Z具有电化学装置Y、和作为将从电化学装置Y排出的热再利用的排热利用部的热交换器53。

[0217] 电化学装置Y具有电化学模块M、具有包含脱硫器31和重整器34的燃料转换器且对电化学模块M供给含有还原性成分的燃料气体的燃料供给部、和从电化学模块M提取电力的逆变器38(电力转换器的一例)。

[0218] 详细而言,电化学装置Y具有脱硫器31、重整水箱32、气化器33、重整器34、送风机35、燃烧部36、逆变器38、控制部39、收纳容器40和电化学模块M。

[0219] 脱硫器31将市政燃气等烃系的原燃料中包含的硫化化合物成分去除(脱硫)。在原燃料中含有硫化化合物的情况下,通过具有脱硫器31,能够抑制因硫化化合物而导致的对重整器34或者电化学元件E的影响。气化器33由从重整水箱32供给的重整水生成水蒸气。重整器34使用通过气化器33生成的水蒸气而对通过脱硫器31进行了脱硫的原燃料进行水蒸气重整,生成包含氢气的重整气体。

[0220] 电化学模块M使用从重整器34供给的重整气体、和从送风机35供给的空气,进行电化学反应而发电。燃烧部36使从电化学模块M排出的反应排气和空气混合,使反应排气中的可燃成分燃烧。

[0221] 电化学模块M具有多个电化学元件E和供气管线17。多个电化学元件E在彼此电连接的状态下并列配置,电化学元件E的一个端部(下端部)固定在供气管线17上。电化学元件E使通过供气管线17而供给的重整气体、和从送风机35供给的空气进行电化学反应而发电。

[0222] 逆变器38调整电化学模块M的输出电力,制成与从商用系统(省略图示)接收的电力相同的电压和相同的频率。控制部39控制电化学装置Y和能源系统Z的运转。

[0223] 气化器33、重整器34、电化学模块M和燃烧部36收纳在收纳容器40内。并且,重整器34使用通过燃烧部36中的反应排气的燃烧而产生的燃烧热而进行原燃料的重整处理。

[0224] 原燃料通过升压泵41的操作而通过原燃料供给路42向脱硫器31供给。重整水箱32的重整水通过重整水泵43的操作而通过重整水供给路44向气化器33供给。并且,原燃料供给路42在与脱硫器31相比更靠下游侧的部位与重整水供给路44合流,将在收纳容器40外合流的重整水与原燃料向在收纳容器40内具有的气化器33供给。

[0225] 重整水通过气化器33而气化,形成水蒸气。通过气化器33而生成的包含水蒸气的原燃料通过含有水蒸气的原燃料供给路45而向重整器34供给。通过重整器34而对原燃料进行水蒸气重整,生成以氢气作为主成分的重整气体(具有还原性成分的第1气体)。通过重整器34而生成的重整气体通过重整气体供给路46而向电化学模块M的供气管线17供给。

[0226] 向供气管线17供给的重整气体相对于多个电化学元件E分配,从电化学元件E与供气管线17的连接部、即下端向电化学元件E供给。重整气体中的主要的氢气(还原性成分)通过电化学元件E而用于电化学反应。包含反应中未使用的残余的氢气的反应排气从电化学元件E上端向燃烧部36排出。

[0227] 反应排气在燃烧部36中被燃烧,形成燃烧排气而从燃烧排气排出口50向收纳容器

40的外部排出。燃烧排气排出口50中,配置燃烧催化部51(例如铂系催化剂),将燃烧排气含有的一氧化碳、氢气等还原性成分燃烧去除。从燃烧排气排出口50排出的燃烧排气通过燃烧排气排出路52而输送至热交换器53。

[0228] 热交换器53使燃烧部36中的燃烧产生的燃烧排气与所供给的冷水进行热交换,生成温水。即,热交换器53作为将从电化学装置Y排出的热再利用的排热利用部而进行工作。

[0229] 应予说明,替代排热利用部,也可以设置利用从电化学模块M(未经燃烧)排出的反应排气的反应排气利用部。反应排气中,包含在电化学元件E中未用于反应的残余的氢气。在反应排气利用部中,利用残余的氢气,进行利用燃烧的热利用、利用燃料电池等的发电,进行能量的有效利用。

[0230] <第3实施方式>

[0231] 图4中,示出除了电化学模块M之外的实施方式。第3实施方式所涉及的电化学模块M通过将上述电化学元件E在其间夹持单元间连接构件71而层叠,构成电化学模块M。

[0232] 单元间连接构件71是具有导电性、且不具有气体透过性的板状的构件,在正面和反面上形成彼此正交的槽72。单元间连接构件71可以使用不锈钢等金属、金属氧化物。

[0233] 如图4所示那样,如果在其间夹持该单元间连接构件71而层叠电化学元件E,则能够通过槽72而将气体向电化学元件E供给。详细而言,一个槽72形成第1气体流路72a,向电化学元件E的正面侧、即对电极层6供给气体。另一个槽72形成第2气体流路72b,从电化学元件E的反面侧、即金属支撑体1的反面侧的面通过贯穿空间1c向电极层2供给气体。

[0234] 在使该电化学模块M作为燃料电池而工作的情况下,向第1气体流路72a供给氧气,向第2气体流路72b供给氢气。如此,电化学元件E中进行作为燃料电池的反应,产生电动势·电流。所产生的电力从所层叠的电化学元件E的两端的单元间连接构件71被提取至电化学模块M的外部。

[0235] 应予说明,本第3实施方式中,在单元间连接构件71的正面和反面上形成彼此正交的槽72,但也可以在单元间连接构件71的正面和反面上形成彼此平行的槽72。

[0236] (其他实施方式)

[0237] (1) 上述实施方式中,将电化学元件E用于固体氧化物型燃料电池,但电化学元件E也可以用于固体氧化物型电解单元、利用固体氧化物的氧传感器等。

[0238] 即,上述实施方式中,针对可提高将燃料等化学的能量转换为电能的效率的构成进行了说明。

[0239] 即,上述实施方式中,使电化学元件E和电化学模块M作为燃料电池而工作,向电极层2中流通氢气,向对电极层6中流通氧气。如此,对电极层6中氧分子 O_2 与电子 e^- 反应而生成氧离子 O^{2-} 。该氧离子 O^{2-} 通过电解质层4而向电极层2移动。电极层2中,氢分子 H_2 与氧离子 O^{2-} 反应,生成水 H_2O 和电子 e^- 。通过以上的反应,在电极层2与对电极层6之间产生电动势,进行发电。

[0240] 另一方面,在使电化学元件E或电化学模块M作为电解单元而工作的情况下,在电极层2中流通含有水蒸气、二氧化碳的气体,在电极层2与对电极层6之间施加电压。如此,电极层2中电子 e^- 与水分子 H_2O 、二氧化碳分子 CO_2 反应,形成氢分子 H_2 、一氧化碳 CO 和氧离子 O^{2-} 。氧离子 O^{2-} 通过电解质层4而向对电极层6移动。对电极层6中氧离子 O^{2-} 释放电子而形成氧分子 O_2 。通过以上的反应,将水分子 H_2O 电解为氢气 H_2 和氧气 O_2 ,在流通含有二氧化碳分子

CO₂的气体的情况下,电解为一氧化碳CO和氧气O₂。

[0241] 在流通含有水蒸气和二氧化碳分子CO₂的气体的情况下,可以设置由通过上述电解而在电化学元件E和电化学模块M中生成的氢气和一氧化碳等而合成烃等各种化合物等的燃料转换器。通过燃料供给部(未图示),能够将该燃料转换器91生成的烃等用作在电化学元件E或电化学模块M中流通、或在本系统·装置外提取而用作另外的燃料、化学原料。

[0242] 图8所示的能源系统中,电化学模块M具有多个电化学元件E、以及供气管线17和供气管线171。多个电化学元件E在彼此电连接的状态下并列配置,电化学元件E的一个端部(下端部)固定在供气管线17上,另一个端部(上端部)固定在供气管线171上。电化学元件E的一个端部(下端部)中的供气管线17接受水蒸气和二氧化碳的供给。并且,电化学元件E的电化学元件E中通过上述反应而生成的氢气和一氧化碳等通过与电化学元件E的另一个端部(上端部)连通的供气管线171来收集。

[0243] 使图8中的热交换器90作为使利用燃料转换器91中引起的反应而生成的反应热和水进行热交换从而气化的排热利用部而工作,同时使图8中的热交换器92作为使利用电化学元件E而生成的排热与水蒸气和二氧化碳进行热交换从而预热的排热利用部而工作,通过设为上述构成,能够提高能量效率。

[0244] 此外,电力转换器93向电化学元件E中流通电力。由此,如上所述,电化学元件E作为电解单元而发挥作用。

[0245] 因此,根据上述构成,能够提供可提高将电能转换为燃料等化学的能量的效率的电化学元件等。

[0246] (2) 上述实施方式中,作为电极层2的材料而使用例如NiO-GDC、Ni-GDC、NiO-YSZ、Ni-YSZ、CuO-CeO₂、Cu-CeO₂等复合材料,作为对电极层6的材料而使用例如LSCF、LSM等复合氧化物。像这样构成的电化学元件E向电极层2供给氢气而设为燃料极(阳极),向对电极层6供给空气而设为空气极(阴极),能够用作固体氧化物型燃料电池单元。也可以变更该构成,以能够将电极层2设为空气极、将对电极层6设为燃料极的方式,构成电化学元件E。即,作为电极层2的材料而使用例如LSCF、LSM等复合氧化物,作为对电极层6的材料而使用例如NiO-GDC、Ni-GDC、NiO-YSZ、Ni-YSZ、CuO-CeO₂、Cu-CeO₂等复合材料。如果是像这样构成的电化学元件E,则向电极层2供给空气而设为空气极,向对电极层6供给氢气而设为燃料极,能够将电化学元件E用作固体氧化物型燃料电池单元。

[0247] (3) 上述实施方式中,作为电化学元件E而主要使用平板型、圆筒平板型的固体氧化物型燃料电池,但也可以用于圆筒型的固体氧化物型燃料电池等电化学元件。

[0248] (4) 上述实施方式中,电化学装置Y具有具备多个电化学元件E的电化学模块M。然而,上述实施方式的电化学装置Y还能够应用于具有1个电化学元件E的构成。

[0249] (5) 上述实施方式中,设为电化学元件E在金属支撑体1的反面安装U字构件7,由金属支撑体1和U字构件7的2个构件形成筒状支撑体的构成,但也可以设为使用一个构件而将金属支撑体1和U字构件7一体地形成而制成筒状支撑体的构成,此外,也可以使用3个构件以上的构件而形成筒状支撑体。

[0250] 此外,也可以设为省略U字构件7而通过金属支撑体1支撑电极层2等的构成。

[0251] 应予说明,上述实施方式中公开的构成在不发生矛盾的情况下可以与其他实施方式中公开的构成组合应用。此外,本说明书中公开的实施方式是例示,本发明的实施方式不

限于此,在不脱离本发明的目的的范围内,能够适当改变。

- [0252] 工业实用性
- [0253] 能够用作电化学元件和固体氧化物型燃料电池单元。
- [0254] 附图标记说明
- [0255] 1 金属支撑体
- [0256] 1a 正面侧表面
- [0257] 1b 反面侧表面
- [0258] 1c 贯穿空间
- [0259] 1d 正面侧开口部
- [0260] 1e 反面侧开口部
- [0261] 1f 金属氧化物层
- [0262] 1g 孔区域
- [0263] 1h 单位区域
- [0264] 2 电极层
- [0265] 4 电解质层
- [0266] 6 对电极层
- [0267] T 厚度
- [0268] D 内径、直径、孔径
- [0269] P 间距、间隔
- [0270] S 面积(正面侧开口部)
- [0271] A 开口率
- [0272] 10 第1金属板
- [0273] 10a 第1正面侧表面
- [0274] 10b 第1反面侧表面
- [0275] 10c 第1贯穿空间
- [0276] 10d 第1正面侧开口部
- [0277] 10e 第1反面侧开口部
- [0278] 10g 第1孔区域
- [0279] 10h 第1单位区域
- [0280] T1 厚度
- [0281] D1 内径、直径、孔径
- [0282] P1 间距、间隔
- [0283] S1 面积(正面侧开口部)
- [0284] A1 开口率
- [0285] 20 第2金属板
- [0286] 20a 第2正面侧表面
- [0287] 20b 第2反面侧表面
- [0288] 20c 第2贯穿空间
- [0289] 20d 第2正面侧开口部

- [0290] 20e 第2反面侧开口部
- [0291] T2 厚度
- [0292] D2 内径、直径、孔径
- [0293] P2 间距、间隔
- [0294] E 电化学元件
- [0295] M 电化学模块
- [0296] Y 电化学装置
- [0297] Z 能源系统。

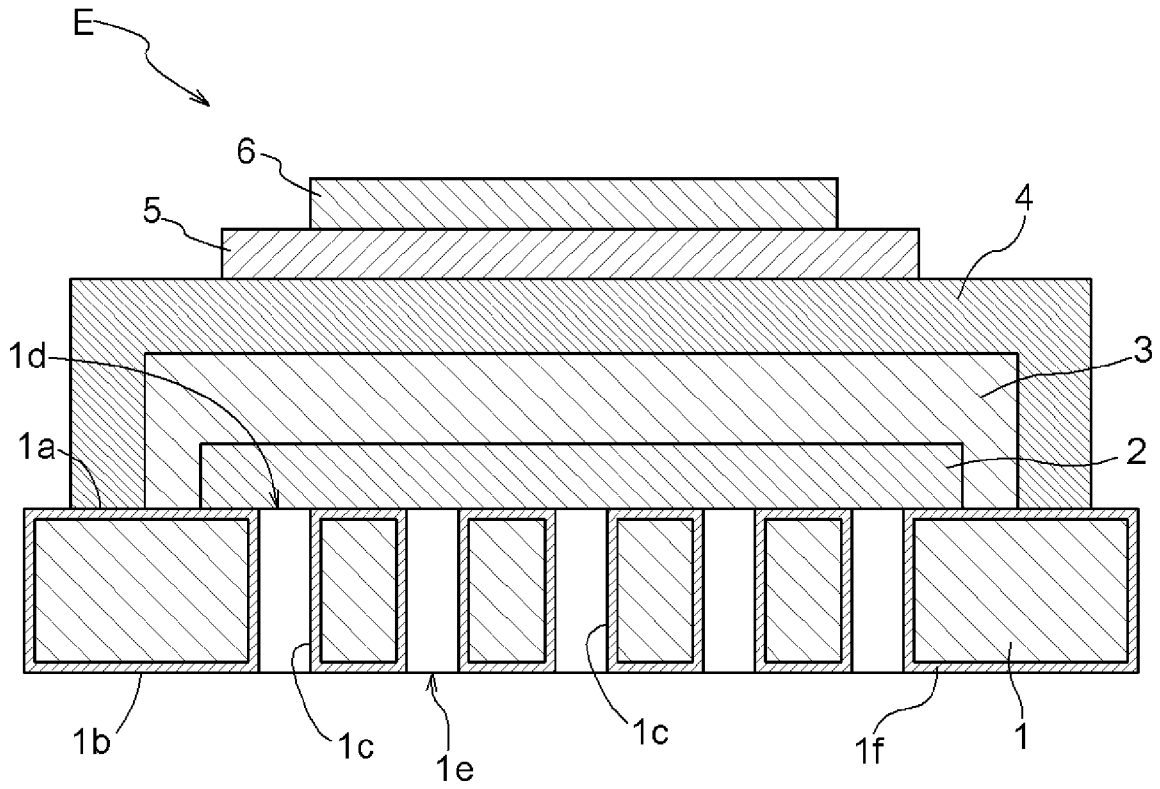


图 1

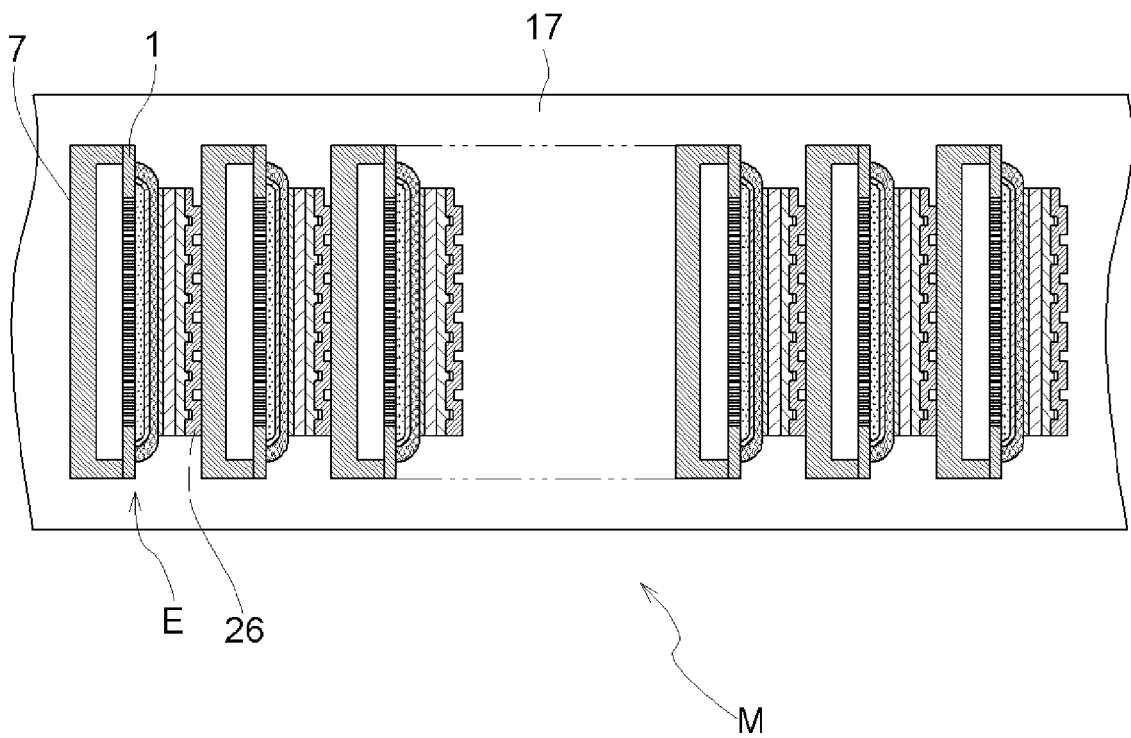


图 2

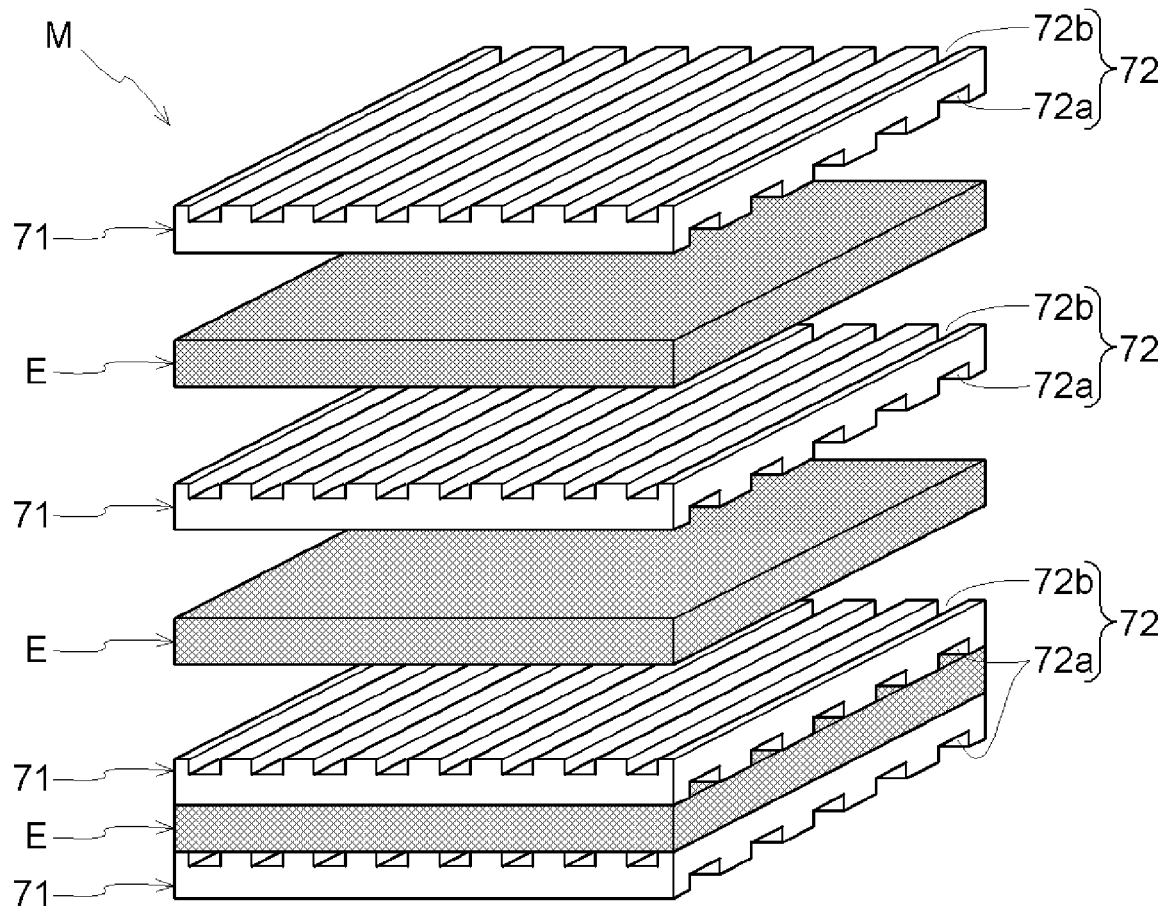


图 4

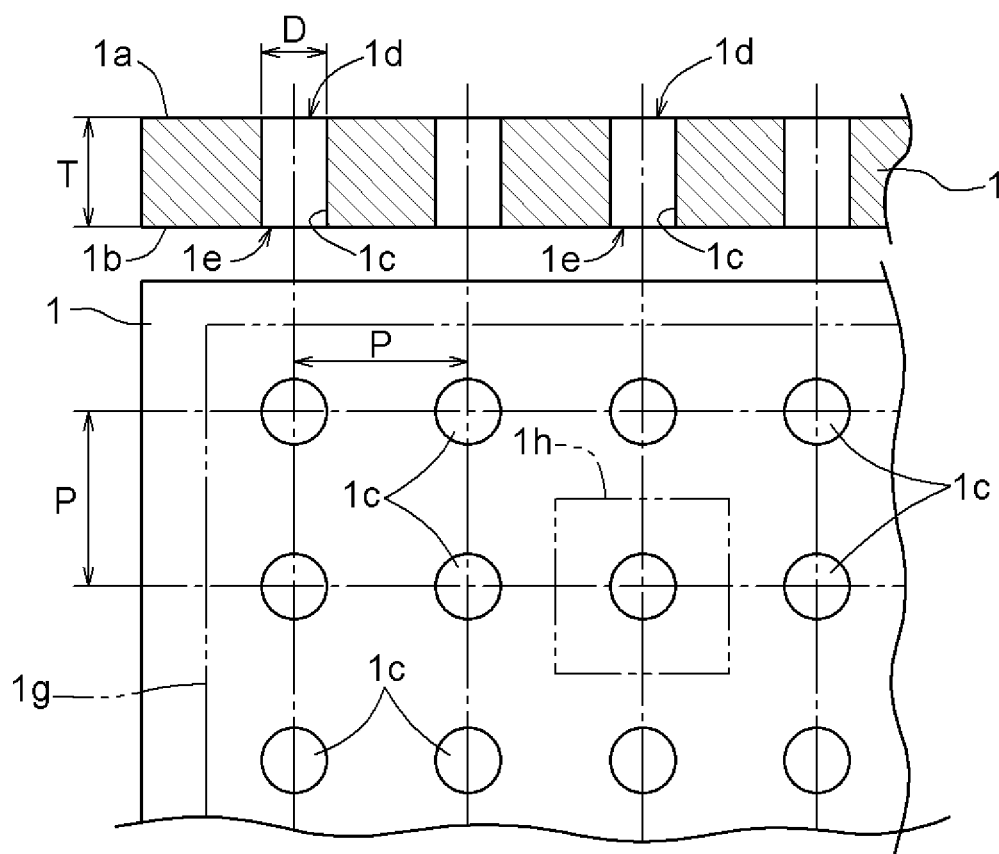


图 5

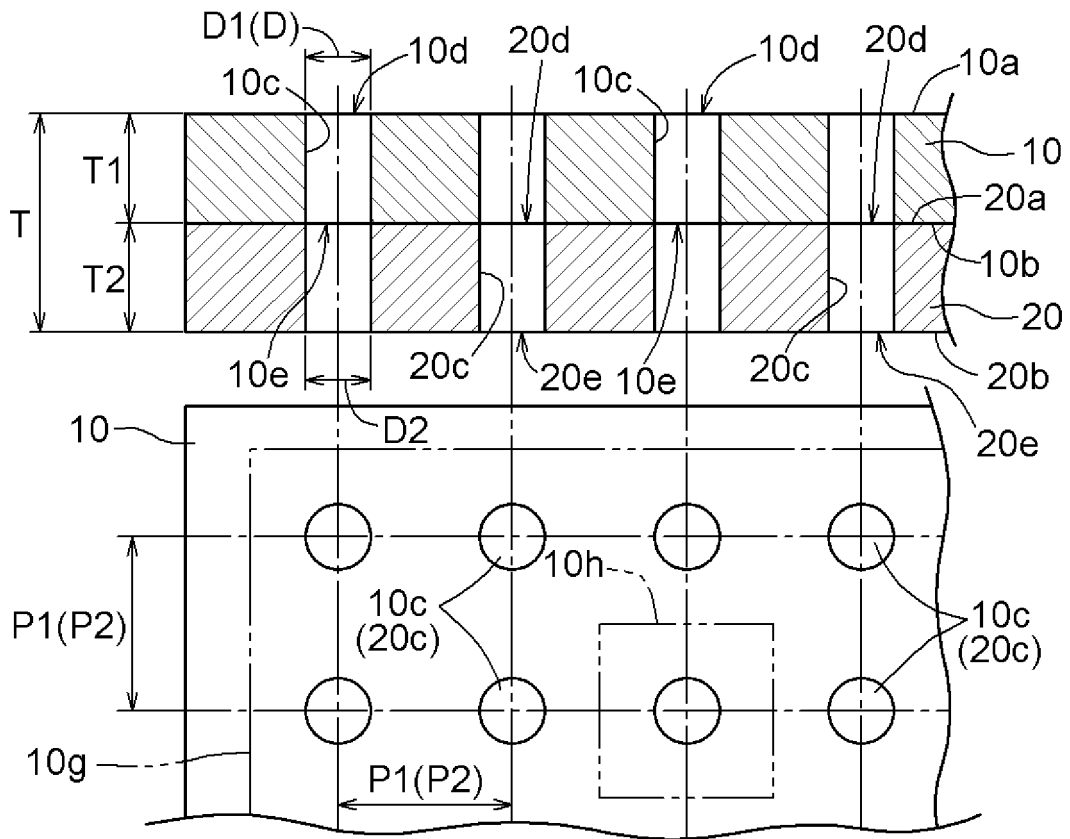


图 6

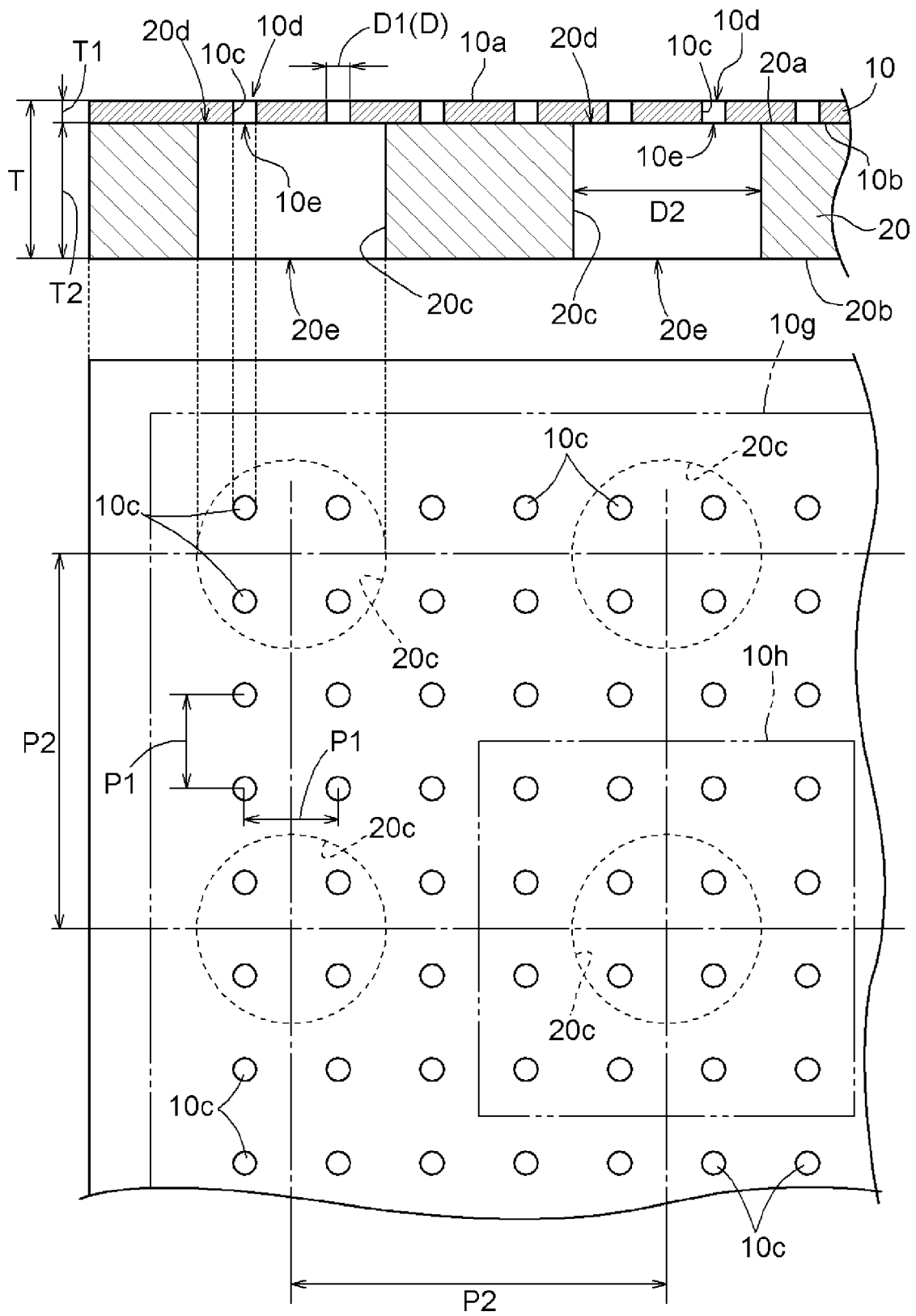


图 7

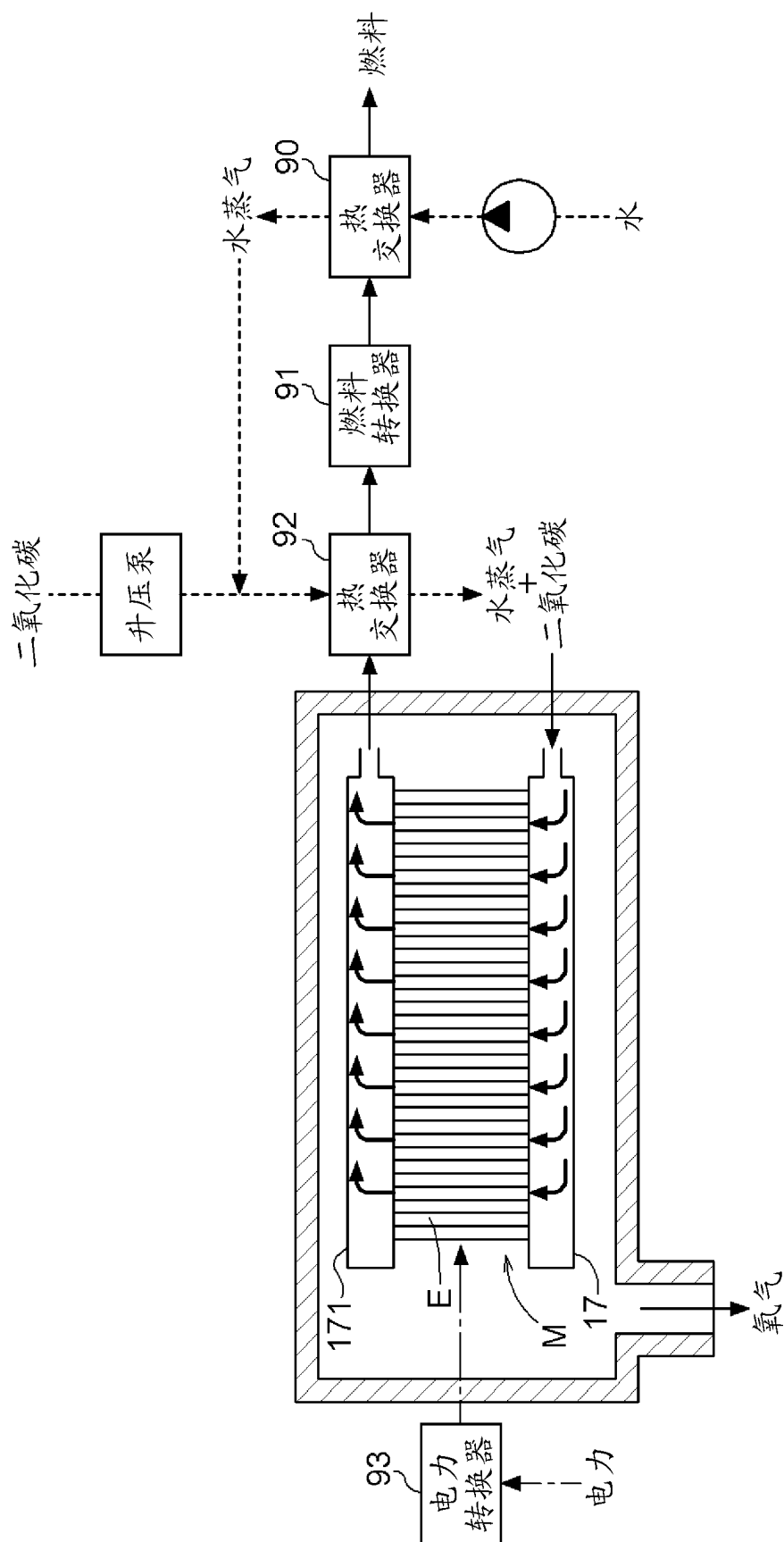


图 8