

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7202061号
(P7202061)

(45)発行日 令和5年1月11日(2023.1.11)

(24)登録日 令和4年12月27日(2022.12.27)

(51)国際特許分類	F I
H 0 1 M 8/12 (2016.01)	H 0 1 M 8/12
H 0 1 M 4/90 (2006.01)	H 0 1 M 4/90 X
H 0 1 M 8/0612(2016.01)	H 0 1 M 8/0612
H 0 1 M 8/1213(2016.01)	H 0 1 M 8/1213
H 0 1 M 8/1226(2016.01)	H 0 1 M 8/1226

請求項の数 13 (全21頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2017-73205(P2017-73205)	(73)特許権者	000000284 大阪瓦斯株式会社
(22)出願日	平成29年3月31日(2017.3.31)		大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
(65)公開番号	特開2018-174117(P2018-174117 A)	(74)代理人	110001818 弁理士法人 R & C
(43)公開日	平成30年11月8日(2018.11.8)	(72)発明者	津田 裕司 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内
審査請求日	令和1年11月21日(2019.11.21)	(72)発明者	越後 満秋 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内
審査番号	不服2021-13107(P2021-13107/J 1)	(72)発明者	大西 久男 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内
審査請求日	令和3年9月29日(2021.9.29)		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電気化学素子、電気化学モジュール、電気化学装置、エネルギーシステム、および固体酸化物形燃料電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

電解質層と、電極層と、前記電解質層と前記電極層との間に配置された反応防止層とを有し、金属支持体に支持された電気化学素子であって、

前記反応防止層は、前記電解質層との界面に凹部および凸部から形成される凹凸形状を有し、GDC(ガドリニウム・ドープ・セリア)、YDC(イットリウム・ドープ・セリア)、SDC(サマリウム・ドープ・セリア)のいずれかからなり、

前記反応防止層において、前記凸部を介して隣り合う2つの凹部の底部間を結ぶ線分に対して前記電解質層の側の領域を突出領域とし、前記線分に対して前記電極層側の領域を隣接領域として、

前記突出領域の頂部の前記線分からの高さが0.5 μm以上であり、かつ、気孔率が前記隣接領域の気孔率よりも大きい突出領域である疎突出領域が存在し、前記疎突出領域の気孔率が13%以上30%以下であり、且つ、前記隣接領域の気孔率が1%以上20%以下である、電気化学素子。

【請求項2】

前記疎突出領域において、前記凸部を介して隣り合う2つの凹部の底部間の距離が15 μm以下である請求項1に記載の電気化学素子。

【請求項3】

前記隣接領域の気孔率に対する前記疎突出領域の気孔率の比が1.5以上15以下である請求項1又は2に記載の電気化学素子。

【請求項 4】

前記反応防止層が、Sm、GdおよびYからなる群から選ばれる元素のうち少なくとも1つを含有し、これら元素の含有率の合計が5mol%以上25mol%以下である請求項1から3のいずれか1項に記載の電気化学素子。

【請求項 5】

前記反応防止層の厚さが1μmより大きく100μm以下である請求項1から4のいずれか1項に記載の電気化学素子。

【請求項 6】

前記電極層が、La、Sr、Sm、Mn、CoおよびFeからなる群から選ばれる2種類以上の元素を含有するペロブスカイト型酸化物である請求項1から5のいずれか1項に記載の電気化学素子。

10

【請求項 7】

前記電解質層がジルコニア系セラミックスを含有する請求項1から6のいずれか1項に記載の電気化学素子。

【請求項 8】

前記電解質層の前記反応防止層と前記電極層が配置されている側と反対の側に、前記電極層の対極となる対極電極層を有している請求項1から7のいずれか1項に記載の電気化学素子。

【請求項 9】

請求項1から8のいずれか1項に記載の電気化学素子が複数集合した状態で配置される電気化学モジュール。

20

【請求項 10】

請求項9に記載の電気化学モジュールと改質器とを少なくとも有し、前記電気化学モジュールに対して還元性成分を含有する燃料ガスを供給する燃料供給部を有する電気化学装置。

【請求項 11】

請求項9に記載の電気化学モジュールと、前記電気化学モジュールから電力を取り出すインバータとを有する電気化学装置。

【請求項 12】

請求項10または11に記載の電気化学装置と、前記電気化学装置から排出される熱を再利用する排熱利用部を有するエネルギーシステム。

30

【請求項 13】

請求項8に記載の電気化学素子を有し、前記対極電極層が燃料極もしくは空気極となり、前記電極層が空気極もしくは燃料極となる固体酸化物形燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学素子と、その電気化学素子を備えた固体酸化物形燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

固体酸化物型燃料電池は高温で作動するため、ヒートサイクル時に層間の熱膨張係数の差に起因して生じる応力によって層間の剥離が生じるという問題が知られている。そこで従来技術では剥離に対する強度を向上させるため、反応防止層に密着層を挿入した2層構造とすることで剥離に対する強度が向上することが開示されている(特許文献1)。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2010-3478号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0004】

しかし従来技術は600程度の比較的低温での作動に適したSOFCを実現するための技術を開示しており、より高温で作動させる場合には更に層間界面強度の改善が望まれていた。

【0005】

本発明は上述の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、層間界面強度を改善しつつ、量産時のコストを改善した、信頼性・耐久性に優れた高性能な電気化学素子等を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

〔構成1〕

電解質層と、電極層と、前記電解質層と前記電極層との間に配置された反応防止層とを有し、金属支持体に支持された電気化学素子であって、

前記反応防止層は、前記電解質層との界面に凹部および凸部から形成される凹凸形状を有し、GDC（ガドリニウム・ドープ・セリア）、YDC（イットリウム・ドープ・セリア）、SDC（サマリウム・ドープ・セリア）のいずれかからなり、

前記反応防止層において、前記凸部を介して隣り合う2つの凹部の底部間を結ぶ線分に対して前記電解質層の側の領域を突出領域とし、前記線分に対して前記電極層側の領域を隣接領域として、

前記突出領域の頂部の前記線分からの高さが0.5μm以上であり、かつ、気孔率が前記隣接領域の気孔率よりも大きい突出領域である疎突出領域が存在し、前記疎突出領域の気孔率が13%以上30%以下であり、且つ、前記隣接領域の気孔率が1%以上20%以下である点にある。

【0007】

上記の特徴構成のように、反応防止層と電解質層との界面に気孔率の大きい疎突出領域が存在すると、この疎突出領域がヒートサイクルにより生じる応力を緩和させるため、層間の界面強度が向上し、剥離しづらい電気化学素子を提供できる。

また、上記特徴構成であれば、疎突出領域の気孔率が13%以上であるため、十分に応力を吸収緩和できる。

更に、上記特徴構成であれば、隣接領域の気孔率が1%以上20%以下であるため、反応防止層の強度を確保できかつ、電極層の成分が電解質層に拡散するのを防止する効果が高められる。

上記の特徴構成によれば、安価で堅牢な金属支持体により電気化学素子を支持することができるため、高価なセラミック材料の使用量を低減できると共に、強度が高く信頼性・耐久性に優れた電気化学素子を得ることができる。さらに加工性にも優れるため、製造コストの低減も可能となる。

【0008】

〔構成2〕

前記疎突出領域において、前記凸部を介して隣り合う2つの凹部の底部間の距離が15μm以下であると、十分に応力を吸収緩和でき好ましい。

【0009】

なお、前記疎突出領域の気孔率が26%以下であると反応防止層の強度も向上できるのでより好ましい。

【0010】

なお、前記隣接領域の気孔率が15%以下であると上述の効果を更に向上できるので好ましい。また、前記隣接領域の気孔率が2%以上であると応力の緩和効果も高められるのでより好ましい。

【0011】

〔構成3〕

前記隣接領域の気孔率に対する前記疎突出領域の気孔率の比が1.5以上15以下であ

10

20

30

40

50

ると、疎突出領域での応力緩和と反応防止層の強度確保とが両立でき好ましい。また、前記隣接領域の気孔率に対する前記疎突出領域の気孔率の比が2以上10以下であると疎突出領域での応力緩和と反応防止層の強度確保の効果をより高められるので好ましい。

【0014】

〔構成4〕

前記反応防止層が、Sm、GdおよびYからなる群から選ばれる元素のうち少なくとも1つを含有し、これら元素の含有率の合計が5mol%以上25mol%以下であると、高いイオン導電率が得られる。また、前記反応防止層に含有されるSm、GdおよびYからなる群から選ばれる元素の含有率の合計が10mol%以上20mol%以下であるとさらに高いイオン伝導率が得られるため、より好ましい。

10

【0015】

〔構成5〕

前記反応防止層の厚さが1 μ mより大きく100 μ m以下であると、反応防止層が十分に応力を吸収緩和でき好ましい。また、前記反応防止層の厚さが2 μ mより大きいと反応防止層がより応力を吸収緩和できるため好ましく、厚さが3 μ mより大きいと、さらに応力を吸収緩和できるため好ましい。また、前記反応防止層の厚さが50 μ m以下であると、高価な反応防止層の材料コストを抑制できるため好ましく、25 μ m以下であるとさらにその材料コストを抑制できるため好ましい。

【0016】

〔構成6〕

本発明に係る電気化学素子の特徴構成は、前記電極層が、La、Sr、Sm、Mn、CoおよびFeからなる群から選ばれる2種類以上の元素を含有するペロブスカイト型酸化物である点にある。

20

【0017】

上記の特徴構成によれば、高性能な電極層を有する電気化学素子とすることができるため好ましい。

【0018】

〔構成7〕

本発明に係る電気化学素子の別の特徴構成は、前記固体電解質層がジルコニア系セラミックスを含有する点にある。

30

【0019】

上記の特徴構成によれば、イオン伝導率が高く、高温、酸化・還元雰囲気において熱力学的に安定である固体電解質層とすることができるため、信頼性・耐久性に優れた高性能な電気化学素子を得ることができる。

【0020】

〔構成8〕

本発明に係る電気化学素子の別の特徴構成は、前記固体電解質層の前記反応防止層と前記電極層が配置されている側と反対の側に、前記電極層の対極となる対極電極層を有している点にある。

【0021】

上記の特徴構成によれば、電極層と対極電極層を有する電気化学素子を形成できるから、燃料電池などに適用しやすくなるので好ましい。

40

【0024】

〔構成9〕

本発明に係る電気化学モジュールの特徴構成は、上述の電気化学素子が複数集合した状態で配置される点にある。

【0025】

上記の特徴構成によれば、上述の電気化学素子が複数集合した状態で配置されるので、材料コストと加工コストを抑制しつつ、コンパクトで高性能な、強度と信頼性に優れた電気化学モジュールを得ることができる。

50

【 0 0 2 6 】

〔 構成 1 0 〕

本発明に係る電気化学装置の特徴構成は、上述の電気化学モジュールと改質器とを少なくとも有し、前記電気化学モジュールに対して還元性成分を含有する燃料ガスを供給する燃料供給部を有する点にある。

【 0 0 2 7 】

上記の特徴構成によれば、電気化学モジュールと改質器を有し電気化学モジュールに対して還元性成分を含有する燃料ガスを供給する燃料供給部を有するので、都市ガス等の既存の原燃料供給インフラを用い、耐久性・信頼性に優れた高性能な電気化学モジュールを運転させることができる。また、電気化学モジュールから排出される未利用の燃料ガスをリサイクルするシステムを構築し易くなるため、高効率な電気化学装置を実現することができる。

10

【 0 0 2 8 】

〔 構成 1 1 〕

本発明に係る電気化学装置の特徴構成は、前記電気化学モジュールから電力を取り出すインバータとを有する点にある。

【 0 0 2 9 】

上記の特徴構成によれば、電気化学モジュールから電力を取り出すことができ、耐久性・信頼性および性能に優れた電気化学装置を実現することができる。

【 0 0 3 0 】

〔 構成 1 2 〕

本発明に係るエネルギーシステムの特徴構成は、上述の電気化学装置と、前記電気化学装置から排出される熱を再利用する排熱利用部を有する点にある。

20

【 0 0 3 1 】

上記の特徴構成によれば、電気化学装置と、電気化学装置から排出される熱を再利用する排熱利用部を有するので、耐久性・信頼性および性能に優れ、かつエネルギー効率にも優れたエネルギーシステムを実現することができる。なお、電気化学装置から排出される未利用の燃料ガスの燃焼熱を利用して発電する発電システムと組み合わせてエネルギー効率に優れたハイブリッドシステムを実現することもできる。

【 0 0 3 2 】

〔 構成 1 3 〕

本発明に係る固体酸化物形燃料電池の特徴構成は、前記対極電極層が燃料極もしくは空気極となり、前記電極層が空気極もしくは燃料極となる点にある。

30

【 0 0 3 3 】

上記の特徴構成によれば、ヒートサイクルや発電時に起こるセルの膨張収縮に起因する応力を吸収緩和できる反応防止層と固体電解質層と燃料極及び空気極を備えた固体酸化物形燃料電池を実現できるので好ましい。なお、固体酸化物形燃料電池が定格運転時に650以上の温度域で運転可能なものであると、都市ガス等の炭化水素系ガスを原燃料とする燃料電池システムにおいて、原燃料を水素に変換する際に必要となる熱を燃料電池の排熱で賄うことが可能なシステムを構築できるため、燃料電池システムの発電効率を高めることができるので、より好ましい。また、固体酸化物形燃料電池が定格運転時に900以下の温度域で運転されるものであると、金属支持体を用いる場合は、支持体の損傷を抑制するため好ましい。また、定格運転時に850以下の温度域で運転されると支持体の損傷を更に抑制できるためより好ましい。

40

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 6 】

【 図 1 】 電気化学素子の構成を示す概略図

【 図 2 】 電気化学素子および電気化学モジュールの構成を示す概略図

【 図 3 】 電気化学装置およびエネルギーシステムの構成を示す概略図

【 図 4 】 電気化学モジュールの構成を示す概略図

50

【図5】電気化学素子の断面の電子顕微鏡写真

【0037】

<第1実施形態>

以下、図1を参照しながら、本実施形態に係る電気化学素子Eおよび固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)について説明する。電気化学素子Eは、例えば、水素を含む燃料ガスと空気の供給を受けて発電する固体酸化物形燃料電池の構成要素として用いられる。なお以下、層の位置関係などを表す際、例えば電解質層4から見て第2電極層6の側を「上」または「上側」、第1電極層2の側を「下」または「下側」という場合がある。また、金属基板1における第1電極層2が形成されている側の面を「表側」、反対側の面を「裏側」という場合がある。

10

【0038】

(電気化学素子)

電気化学素子Eは、図1に示される通り、金属基板1(金属支持体)と、金属基板1の上に形成された第1電極層2(対極電極層)と、第1電極層2の上に形成された中間層3と、中間層3の上に形成された電解質層4とを有する。そして電気化学素子Eは、更に、電解質層4の上に形成された反応防止層5と、反応防止層5の上に形成された第2電極層6(電極層)とを有する。つまり第2電極層6は電解質層4の上に形成され、反応防止層5は電解質層4と第2電極層6との間に形成されている。本実施形態に係る電気化学素子Eは、電解質層4と、電解質層4と第2電極層との間に配置された反応防止層5とを有する。第1電極層2は多孔質であり、電解質層4は緻密である。

20

【0039】

(金属基板)

金属基板1は、第1電極層2、中間層3および電解質層4等を支持して電気化学素子Eの強度を保つ、支持体としての役割を担う。金属基板1の材料としては、電子伝導性、耐熱性、耐酸化性および耐腐食性に優れた材料が用いられる。例えば、フェライト系ステンレス、オーステナイト系ステンレス、ニッケル合金などが用いられる。特に、クロムを含む合金が好適に用いられる。なお本実施形態では、金属支持体として板状の金属基板1が用いられるが、金属支持体としては他の形状、例えば箱状、円筒状などの形状も可能である。

なお、金属基板1は、支持体として電気化学素子を形成するのに十分な強度を有すれば良く、例えば、0.1mm~2mm程度、好ましくは0.1mm~1mm程度、より好ましくは0.1mm~0.5mm程度の厚みのものを用いることができる。

30

【0040】

金属基板1は、表側の面と裏側の面とを貫通して設けられる複数の貫通孔1aを有する。なお、例えば、貫通孔1aは、機械的、化学的あるいは光学的穿孔加工などにより、金属基板1に設けることができる。貫通孔1aは、金属基板1の裏側の面から表側の面へ気体を透過させる機能を有する。金属基板1に気体透過性を持たせるために、多孔質金属を用いることも可能である。例えば、金属基板1は、焼結金属や発泡金属等を用いることもできる。

【0041】

金属基板1の表面に、拡散抑制層としての金属酸化物層1bが設けられる。すなわち、金属基板1と後述する第1電極層2との間に、拡散抑制層が形成されている。金属酸化物層1bは、金属基板1の外部に露出した面だけでなく、第1電極層2との接触面(界面)および貫通孔1aの内側の面にも設けられる。この金属酸化物層1bにより、金属基板1と第1電極層2との間の元素相互拡散を抑制することができる。例えば、金属基板1としてクロムを含有するフェライト系ステンレスを用いた場合は、金属酸化物層1bが主にクロム酸化物となる。そして、金属基板1のクロム原子等が第1電極層2や電解質層4へ拡散することを、クロム酸化物を主成分とする金属酸化物層1bが抑制する。金属酸化物層1bの厚さは、拡散防止性能の高さと電気抵抗の低さを両立させることのできる厚みであれば良い。例えばサブミクロンオーダーであることが好ましく、具体的には、平均的な厚

40

50

さが $0.3 \mu\text{m}$ 以上 $0.7 \mu\text{m}$ 以下程度であることがより好ましい。また、最小厚さは約 $0.1 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

また、最大厚さが約 $1.1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

金属酸化物層 1 b は種々の手法により形成されうるが、金属基板 1 の表面を酸化させて金属酸化物とする手法が好適に利用される。また、金属基板 1 の表面に、金属酸化物層 1 b をスプレーコーティング法（溶射法やエアロゾルデポジション法、エアロゾルガスデポジション法、パウダージェットデポジション法、パーティクルジェットデポジション法、コールドスプレー法などの方法）、スパッタリング法や PLD 法等の PVD 法、CVD 法などにより形成しても良いし、メッキと酸化処理によって形成しても良い。更に、金属酸化物層 1 b は導電性の高いスピネル相などを含んでも良い。

10

【0042】

金属基板 1 としてフェライト系ステンレス材を用いた場合、第 1 電極層 2 や電解質層 4 の材料として用いられる YSZ（イットリア安定化ジルコニア）や GDC（ガドリニウム・ドープ・セリア、CGO と呼ぶ）等と熱膨張係数が近い。従って、低温と高温の温度サイクルが繰り返された場合も電気化学素子 E がダメージを受けにくい。よって、長期耐久性に優れた電気化学素子 E を実現できるので好ましい。

【0043】

（第 1 電極層）

第 1 電極層 2 は、図 1 に示すように、金属基板 1 の表側の面であって貫通孔 1 a が設けられた領域より大きな領域に、薄層の状態で設けることができる。薄層とする場合は、その厚さを、例えば、 $1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは、 $5 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ とすることができる。このような厚さにすると、高価な電極層材料の使用量を低減してコストダウンを図りつつ、十分な電極性能を確保することが可能となる。貫通孔 1 a が設けられた領域の全体が、第 1 電極層 2 に覆われている。つまり、貫通孔 1 a は金属基板 1 における第 1 電極層 2 が形成された領域の内側に形成されている。換言すれば、全ての貫通孔 1 a が第 1 電極層 2 に面して設けられている。

20

【0044】

第 1 電極層 2 の材料としては、例えば NiO-GDC、Ni-GDC、NiO-YSZ、Ni-YSZ、CuO-CeO₂、Cu-CeO₂ などの複合材を用いることができる。これらの例では、GDC、YSZ、CeO₂ を複合材の骨材と呼ぶことができる。なお、第 1 電極層 2 は、低温焼成法（例えば 1100 より高い高温域での焼成処理をしない低温域での焼成処理を用いる湿式法）やスプレーコーティング法（溶射法やエアロゾルデポジション法、エアロゾルガスデポジション法、パウダージェットデポジション法、パーティクルジェットデポジション法、コールドスプレー法などの方法）、PVD 法（スパッタリング法やパルスレーザーデポジション法など）、CVD 法などにより形成することが好ましい。これらの、低温域で使用可能なプロセスにより、例えば 1100 より高い高温域での焼成を用いずに、良好な第 1 電極層 2 が得られる。そのため、金属基板 1 を傷めることなく、また、金属基板 1 と第 1 電極層 2 との元素相互拡散を抑制することができ、耐久性に優れた電気化学素子を実現できるので好ましい。更に、低温焼成法を用いると、原材料のハンドリングが容易になるので更に好ましい。

30

40

【0045】

第 1 電極層 2 は、気体透過性を持たせるため、その内部および表面に複数の細孔を有する。

すなわち第 1 電極層 2 は、多孔質な層として形成される。第 1 電極層 2 は、例えば、その緻密度が 30% 以上 80% 未満となるように形成される。細孔のサイズは、電気化学反応を行う際に円滑な反応が進行するのに適したサイズを適宜選ぶことができる。なお緻密度とは、層を構成する材料の空間に占める割合であって、 $(1 - \text{空孔率})$ と表すことができ、また、相対密度と同等である。

【0046】

（中間層）

50

中間層 3 は、図 1 に示すように、第 1 電極層 2 を覆った状態で、第 1 電極層 2 の上に薄層の状態で作成することができる。薄層とする場合は、その厚さを、例えば、 $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $2\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ 程度、より好ましくは $4\ \mu\text{m} \sim 25\ \mu\text{m}$ 程度とすることができる。このような厚さにすると、高価な中間層材料の使用量を削減してコストダウンを図りつつ、十分な性能を確保することが可能となる。中間層 3 の材料としては、例えば、YSZ (イットリア安定化ジルコニア)、SSZ (スカンジウム安定化ジルコニア) や GDC (ガドリニウム・ドープ・セリア)、YDC (イットリウム・ドープ・セリア)、SDC (サマリウム・ドープ・セリア) 等を用いることができる。特にセリア系のセラミックスが好適に用いられる。

【0047】

中間層 3 は、低温焼成法 (例えば 1100 より高い高温域での焼成処理をしない低温域での焼成処理を用いる湿式法) やスプレーコーティング法 (溶射法やエアロゾルデポジション法、エアロゾルガスデポジション法、パウダージェットデポジション法、パーティクルジェットデポジション法、コールドスプレー法などの方法)、PVD 法 (スパッタリング法、パルスレーザーデポジション法など)、CVD 法などにより形成することが好ましい。これらの、低温域で使用可能な成膜プロセスにより、例えば 1100 より高い高温域での焼成を用いずに中間層 3 が得られる。そのため、金属基板 1 を傷めることなく、金属基板 1 と第 1 電極層 2 との元素相互拡散を抑制することができ、耐久性に優れた電気化学素子 E を実現できる。

また、低温焼成法を用いると、原材料のハンドリングが容易になるので更に好ましい。

【0048】

中間層 3 としては、酸素イオン (酸化物イオン) 伝導性を有することが好ましい。また、酸素イオン (酸化物イオン) と電子との混合伝導性を有すると更に好ましい。これらの性質を有する中間層 3 は、電気化学素子 E への適用に適している。

【0049】

(電解質層)

電解質層 4 は、図 1 に示すように、第 1 電極層 2 および中間層 3 を覆った状態で、中間層 3 の上に薄層の状態で作成される。また、厚さが $10\ \mu\text{m}$ 以下の薄膜の状態で作成することもできる。詳しくは電解質層 4 は、図 1 に示すように、中間層 3 の上と金属基板 1 の上とにわたって (跨って) 設けられる。このように構成し、電解質層 4 を金属基板 1 に接合することで、電気化学素子全体として堅牢性に優れたものとすることができる。

【0050】

また電解質層 4 は、図 1 に示すように、金属基板 1 の表側の面であって貫通孔 1 a が設けられた領域より大きな領域に設けられる。つまり、貫通孔 1 a は金属基板 1 における電解質層 4 が形成された領域の内側に形成されている。

【0051】

また電解質層 4 の周囲においては、第 1 電極層 2 および中間層 3 からのガスのリークを抑制することができる。説明すると、電気化学素子 E を SOFC の構成要素として用いる場合、SOFC の作動時には、金属基板 1 の裏側から貫通孔 1 a を通じて第 1 電極層 2 へガスが供給される。電解質層 4 が金属基板 1 に接している部位においては、ガasket 等の別部材を設けることなく、ガスのリークを抑制することができる。なお、本実施形態では電解質層 4 によって第 1 電極層 2 の周囲をすべて覆っているが、第 1 電極層 2 および中間層 3 の上部に電解質層 4 を設け、周囲にガasket 等を設ける構成としてもよい。

【0052】

電解質層 4 の材料としては、YSZ (イットリア安定化ジルコニア)、SSZ (スカンジウム安定化ジルコニア) や GDC (ガドリニウム・ドープ・セリア)、YDC (イットリウム・ドープ・セリア)、SDC (サマリウム・ドープ・セリア)、LSGM (ストロンチウム・マグネシウム添加ランタンゲレート) 等を用いることができる。特にジルコニア系のセラミックスが好適に用いられる。電解質層 4 をジルコニア系セラミックスとすると、電気化学素子 E を用いた SOFC の稼働温度をセリア系セラミックスに比べて高くす

10

20

30

40

50

ることができる。例えば電気化学素子EをSOFCに用いる場合、電解質層4の材料としてYSZのような650 程度以上の高温域でも高い電解質性能を発揮できる材料を用い、システムの原燃料に都市ガスやLPG等の炭化水素系の原燃料を用い、原燃料を水蒸気改質等によってSOFCのアノードガスとするシステム構成とすると、SOFCのセルスタックで生じる熱を原燃料ガスの改質に用いる高効率なSOFCシステムを構築することができる。

【0053】

電解質層4は、低温焼成法（例えば1100 を越える高温域での焼成処理をしない低温域での焼成処理を用いる湿式法）やスプレーコーティング法（溶射法やエアロゾルデポジション法、エアロゾルガスデポジッション法、パウダージェットデポジッション法、パーティクルジェットデポジション法、コールドスプレー法などの方法）、PVD法（スパッタリング法、パルスレーザーデポジション法など）、CVD法などにより形成することが好ましい。これらの、低温域で使用可能な成膜プロセスにより、例えば1100 を越える高温域での焼成を用いずに、緻密で気密性およびガスバリア性の高い電解質層4が得られる。そのため、金属基板1の損傷を抑制し、また、金属基板1と第1電極層2との元素相互拡散を抑制することができ、性能・耐久性に優れた電気化学素子Eを実現できる。特に、低温焼成法やスプレーコーティング法などを用いると低コストな素子を実現できるので好ましい。更に、スプレーコーティング法を用いると、緻密で気密性およびガスバリア性の高い電解質層が低温域で容易に得られやすいので更に好ましい。

【0054】

電解質層4は、アノードガスやカソードガスのガスリークを遮蔽し、かつ、高いイオン伝導性を発現するために、緻密に構成される。電解質層4の緻密度は90%以上が好ましく、95%以上であるとより好ましく、98%以上であると更に好ましい。電解質層4は、均一な層である場合は、その緻密度が95%以上であると好ましく、98%以上であるとより好ましい。また、電解質層4が、複数の層状に構成されているような場合は、そのうちの少なくとも一部が、緻密度が98%以上である層（緻密電解質層）を含んでいると好ましく、99%以上である層（緻密電解質層）を含んでいるとより好ましい。このような緻密電解質層が電解質層の一部に含まれていると、電解質層が複数の層状に構成されている場合であっても、緻密で気密性およびガスバリア性の高い電解質層を形成しやすくなるからである。

【0055】

（反応防止層）

反応防止層5は、電解質層4の上に薄層の状態で作成することができる。薄層とする場合は、その厚さを、1 μ mより大きく100 μ m以下であると、反応防止層が十分に応力を吸収緩和でき好ましい。また、前記反応防止層の厚さが2 μ mより大きいと反応防止層がより応力を吸収緩和できるため好ましく、厚さが3 μ mより大きいと、さらに応力を吸収緩和できるため好ましい。また、前記反応防止層の厚さが50 μ m以下であると、高価な反応防止層の材料コストを抑制できるため好ましく、25 μ m以下であるとさらにその材料コストを抑制できるため好ましい。

【0056】

反応防止層5の材料としては、電解質層4の成分と第2電極層6の成分との間の反応を防止できる材料が用いられる。反応防止層5を電解質層4と第2電極層6との間に導入することにより、第2電極層6の構成材料と電解質層4の構成材料との反応が効果的に抑制され、電気化学素子Eの性能の長期安定性を向上できる。

【0057】

本実施形態では、反応防止層5の材料としてはCeを含有する材料が用いられる。また反応防止層5の材料として、Sm、GdおよびYからなる群から選ばれる元素のうち少なくとも1つを含有する材料が好適に用いられる。形成された反応防止層5が、反応防止層が、Sm、GdおよびYからなる群から選ばれる元素のうち少なくとも1つを含有し、これら元素の含有率の合計が5mol%以上25mol%以下であると高いイオン伝導率が

10

20

30

40

50

得られるため好ましい。また、前記反応防止層に含有されるSm、GdおよびYからなる群から選ばれる元素の含有率の合計が10mol%以上20mol%以下であるとさらに高いイオン伝導率が得られるため、より好ましい。具体的には反応防止層5の材料としては、GDC（ガドリニウム・ドープ・セリア）、YDC（イットリウム・ドープ・セリア）、SDC（サマリウム・ドープ・セリア）等を用いることができる。

【0058】

反応防止層5の形成は、1100以下の処理温度で形成できる方法を適宜用いて行うと、金属基板1の損傷を抑制し、また、金属基板1と第1電極層2との元素相互拡散を抑制でき、性能・耐久性に優れた電気化学素子Eを実現できるので好ましい。例えば、低温焼成法（例えば1100を越える高温域での焼成処理をしない低温域での焼成処理を用いる湿式法）、スプレーコーティング法（溶射法やエアロゾルデポジション法、エアロゾルガスデポジション法、パウダージェットデポジション法、パーティクルジェットデポジション法、コールドスプレー法などの方法）、PVD法（スパッタリング法、パルスレーザーデポジション法など）、CVD法などを適宜用いて行うことができる。特に、低温焼成法やスプレーコーティング法などを用いると低コストな素子を実現できるので好ましい。更に、低温焼成法を用いると、原材料のハンドリングが容易になるので更に好ましい。

10

【0059】

本実施形態では反応防止層5は、多孔質かつ微細な構造と緻密な構造の2領域が形成される。

20

【0060】

以下、図5を参照しながら本実施形態の電解質層4が有する特徴的な凹凸形状について説明する。図5は、本実施形態に係る電気化学素子Eの断面の電子顕微鏡写真である。図5では、反応防止層5の内部の細孔空間が黒く示されている。

【0061】

反応防止層5は、電解質層4との界面に凹部Fおよび凸部Gから形成される凹凸形状を有して形成される。反応防止層5において、凸部Gを介して隣り合う2つの凹部Fの底部間を結ぶ線分Jに対して電解質層4の側の領域を突出領域Kとする。そして反応防止層5において、線分Jに対して第2電極層6の側の領域を隣接領域Lとして、突出領域Kの頂部の線分Jからの高さが0.5μm以上であり、かつ、気孔率が隣接領域Lの気孔率よりも大きい突出領域Kである疎突出領域Nが存在する。なお疎突出領域Nにおいて、凸部Gを介して隣り合う2つの凹部Fの底部間の距離は15μm以下である。

30

【0062】

図5の電子顕微鏡写真には、第1電極層2、電解質層4および反応防止層5が示されている。反応防止層5と電解質層4との界面は、視野の上下方向の中央付近に、左右方向に延びて位置している。界面には視野の左から順に、凹部F1、凸部G1、凹部F2、凸部G2、および凹部F3が形成されている。

【0063】

線分J1は、2つの凹部F1および凹部F2の底部の間を結ぶ線分である。線分J1に対して電解質層4の側の領域を突出領域K1とする。線分J1に対して第2電極層6の側の領域を隣接領域L1とする。突出領域K1の頂部の線分J1からの高さは、1.39μmであり、0.5μm以上である。そして図5に示されるように、突出領域K1には、隣接領域L1に比べてより多い細孔空間が存在する。したがって突出領域K1は、気孔率が隣接領域L1の気孔率よりも大きい。ゆえに突出領域K1は、疎突出領域Nに該当する。

40

【0064】

疎突出領域Nである突出領域K1において、凸部G1を介して隣り合う2つの凹部F1および凹部F2の底部間の距離は、10.5μmであるため、15μm以下である。

【0065】

線分J2は、2つの凹部F2および凹部F3の底部の間を結ぶ線分である。線分J2に対して電解質層4の側の領域を突出領域K2とする。線分J2に対して第2電極層6の側

50

の領域を隣接領域 L 2 とする。突出領域 K 2 の頂部の線分 J 2 からの高さは、 $1.63 \mu\text{m}$ であり、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上である。そして図 5 に示されるように、突出領域 K 2 には、隣接領域 L 2 に比べてより多い細孔空間が存在する。したがって突出領域 K 2 は、気孔率が隣接領域 L 2 の気孔率よりも大きい。ゆえに突出領域 K 2 は、疎突出領域 N に該当する。

【0066】

疎突出領域 N である突出領域 K 2 において、凸部 G 2 を介して隣り合う 2 つの凹部 F 2 および凹部 F 3 の底部間の距離は、 $10.3 \mu\text{m}$ であるため、 $15 \mu\text{m}$ 以下である。

【0067】

また本実施形態では、疎突出領域 N の気孔率が 10% 以上 30% 以下であり、隣接領域 L の気孔率が 1% 以上 15% 以下であるように、反応防止層 5 が形成される。特に、隣接領域 L の気孔率に対する疎突出領域 N の気孔率の比が 1.5 以上 15 以下であると好適である。

10

【0068】

(第2電極層)

第2電極層 6 は、反応防止層 5 の上に薄層の状態で形成することができる。薄層とする場合は、その厚さを、例えば、 $1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは、 $5 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ とすることができる。このような厚さにすると、高価な第2電極層材料の使用量を低減してコストダウンを図りつつ、十分な電極性能を確保することが可能となる。第2電極層 6 の材料としては、例えば、LSCF、LSM等の複合酸化物、セリア系酸化物およびこれらの混合物を用いることができる。特に第2電極層 6 が、La、Sr、Sm、Mn、Co および Fe からなる群から選ばれる2種類以上の元素を含有するペロブスカイト型酸化物を含むことが好ましい。以上の材料を用いて構成される第2電極層 6 は、カソードとして機能する。

20

【0069】

なお、第2電極層 6 の形成は、 1100 以下の処理温度で形成できる方法を適宜用いて行うと、金属基板 1 の損傷を抑制し、また、金属基板 1 と第1電極層 2 との元素相互拡散を抑制でき、性能・耐久性に優れた電気化学素子 E を実現できるので好ましい。例えば、低温焼成法(例えば 1100 を越える高温域での焼成処理をしない低温域での焼成処理を用いる湿式法)、スプレーコーティング法(溶射法やエアロゾルデポジション法、エアロゾルガスデポジッション法、パウダージェットデポジッション法、パーティクルジェットデポジッション法、コールドスプレー法などの方法)、PVD法(スパッタリング法、パルスレーザーデポジション法など)、CVD法などを適宜用いて行うことができる。特に、低温焼成法やスプレーコーティング法などを用いると低コストな素子可以实现できるので好ましい。更に、低温焼成法を用いると、原材料のハンドリングが容易になるので更に好ましい。

30

【0070】

(固体酸化物形燃料電池)

以上のように電気化学素子 E を構成することで、電気化学素子 E を固体酸化物形燃料電池の発電セルとして用いることができる。例えば、金属基板 1 の裏側の面から貫通孔 1a を通じて水素を含む燃料ガスを第1電極層 2 へ供給し、第1電極層 2 の対極となる第2電極層 6 へ空気を供給し、例えば、 500 以上 900 以下の温度で作動させる。そうすると、第2電極層 6 において空気に含まれる酸素 O_2 が電子 e^- と反応して酸素イオン O^{2-} が生成される。その酸素イオン O^{2-} が電解質層 4 を通って第1電極層 2 へ移動する。第1電極層 2 においては、供給された燃料ガスに含まれる水素 H_2 が酸素イオン O^{2-} と反応し、水 H_2O と電子 e^- が生成される。以上の反応により、第1電極層 2 と第2電極層 6 との間に起電力が発生する。この場合、第1電極層 2 は SOFC の燃料極(アノード)として機能し、第2電極層 6 は空気極(カソード)として機能する。

40

【0071】

(電気化学素子の製造方法)

次に、本実施形態に係る電気化学素子 E の製造方法について説明する。

50

【 0 0 7 2 】

(第 1 電 極 層 形 成 ス テ ッ プ)

第 1 電 極 層 形 成 ス テ ッ プ で は 、 金 属 基 板 1 の 表 側 の 面 の 貫 通 孔 1 a が 設 け ら れ た 領 域 よ り 広 い 領 域 に 第 1 電 極 層 2 が 薄 膜 の 状 態 で 形 成 さ れ る 。 金 属 基 板 1 の 貫 通 孔 は レ ー ー 加 工 等 に よ っ て 設 け る こ と が で き る 。 第 1 電 極 層 2 の 形 成 は 、 上 述 し た よ う に 、 低 温 焼 成 法 (1 1 0 0 以 下 の 低 温 域 で の 焼 成 処 理 を 行 う 湿 式 法) 、 ス プ レ ー コ ー テ ィ ン グ 法 (溶 射 法 や エ ア ロ ゾ ル デ ポ ジ シ ョ ン 法 、 エ ア ロ ゾ ル ガ ス デ ポ ジ シ ョ ン 法 、 パ ウ ダ ー ジ ェ ッ ト デ ポ ジ シ ョ ン 法 、 パ ー テ ィ ク ル ジ ェ ッ ト デ ポ ジ シ ョ ン 法 、 コ ー ル ド ス プ レ ー 法 な ど の 方 法) 、 P V D 法 (ス パ ッ タ リ ン グ 法 、 パ ル ス レ ー ー デ ポ ジ シ ョ ン 法 な ど) 、 C V D 法 な ど の 方 法 を 用 い る こ と が で き る 。 い ず れ の 方 法 を 用 い る 場 合 で あ っ て も 、 金 属 基 板 1 の 劣 化 を 抑 制 す る た め 、 1 1 0 0 以 下 の 温 度 で 行 う こ と が 望 ま し い 。

10

【 0 0 7 3 】

第 1 電 極 層 形 成 ス テ ッ プ を 低 温 焼 成 法 で 行 う 場 合 に は 、 具 体 的 に は 以 下 の 例 の よ う に 行 う 。

ま ず 、 第 1 電 極 層 2 の 材 料 粉 末 と 溶 媒 (分 散 媒) と を 混 合 し て 材 料 ペ ー ス ト を 作 成 し 、 金 属 基 板 1 の 表 側 の 面 に 塗 布 す る 。 そ し て 第 1 電 極 層 2 を 圧 縮 成 形 し (電 極 層 平 滑 化 工 程) 、 1 1 0 0 以 下 で 焼 成 す る (電 極 層 焼 成 工 程) 。 第 1 電 極 層 2 の 圧 縮 成 形 は 、 例 え ば 、 C I P (C o l d I s o s t a t i c P r e s s i n g 、 冷 間 静 水 圧 加 圧) 成 形 、 ロ ー ル 加 圧 成 形 、 R I P (R u b b e r I s o s t a t i c P r e s s i n g) 成 形 な ど に よ り 行 う こ と が で き る 。 ま た 、 電 極 層 の 焼 成 は 、 8 0 0 以 上 1 1 0 0 以 下 の 温 度 で 行 う と 好 適 で あ る 。 ま た 、 電 極 層 平 滑 化 工 程 と 電 極 層 焼 成 工 程 の 順 序 を 入 れ 替 え る こ と も で き る 。

20

な お 、 中 間 層 を 有 す る 電 気 化 学 素 子 を 形 成 す る 場 合 で は 、 電 極 層 平 滑 化 工 程 や 電 極 層 焼 成 工 程 を 省 い た り 、 電 極 層 平 滑 化 工 程 や 電 極 層 焼 成 工 程 を 後 述 す る 中 間 層 平 滑 化 工 程 や 中 間 層 焼 成 工 程 に 含 め る こ と も で き る 。

な お 、 電 極 層 平 滑 化 工 程 は 、 ラ ッ プ 成 形 や レ ベ リ ン グ 処 理 、 表 面 の 切 削 ・ 研 磨 処 理 な ど を 施 す こ と で も で き る 。

【 0 0 7 4 】

(拡 散 抑 制 層 形 成 ス テ ッ プ)

上 述 し た 第 1 電 極 層 形 成 ス テ ッ プ に お け る 焼 成 工 程 時 に 、 金 属 基 板 1 の 表 面 に 金 属 酸 化 物 層 1 b (拡 散 抑 制 層) が 形 成 さ れ る 。 な お 、 上 記 焼 成 工 程 に 、 焼 成 雰 囲 気 を 酸 素 分 圧 が 低 い 雰 囲 気 条 件 と す る 焼 成 工 程 が 含 ま れ て い る と 元 素 の 相 互 拡 散 抑 制 効 果 が 高 く 、 抵 抗 値 の 低 い 良 質 な 金 属 酸 化 物 層 1 b (拡 散 抑 制 層) が 形 成 さ れ る の で 好 ま し い 。 第 1 電 極 層 形 成 ス テ ッ プ を 、 焼 成 を 行 わ な い コ ー テ ィ ン グ 方 法 と す る 場 合 を 含 め 、 別 途 の 拡 散 抑 制 層 形 成 ス テ ッ プ を 含 め て も 良 い 。 い ず れ に お い て も 、 金 属 基 板 1 の 損 傷 を 抑 制 可 能 な 1 1 0 0 以 下 の 処 理 温 度 で 実 施 す る こ と が 望 ま し い 。 ま た 、 後 述 す る 中 間 層 形 成 ス テ ッ プ に お け る 焼 成 工 程 時 に 、 金 属 基 板 1 の 表 面 に 金 属 酸 化 物 層 1 b (拡 散 抑 制 層) が 形 成 さ れ て も 良 い 。

30

【 0 0 7 5 】

(中 間 層 形 成 ス テ ッ プ)

中 間 層 形 成 ス テ ッ プ で は 、 第 1 電 極 層 2 を 覆 う 形 態 で 、 第 1 電 極 層 2 の 上 に 中 間 層 3 が 薄 層 の 状 態 で 形 成 さ れ る 。 中 間 層 3 の 形 成 は 、 上 述 し た よ う に 、 低 温 焼 成 法 (1 1 0 0 以 下 の 低 温 域 で の 焼 成 処 理 を 行 う 湿 式 法) 、 ス プ レ ー コ ー テ ィ ン グ 法 (溶 射 法 や エ ア ロ ゾ ル デ ポ ジ シ ョ ン 法 、 エ ア ロ ゾ ル ガ ス デ ポ ジ シ ョ ン 法 、 パ ウ ダ ー ジ ェ ッ ト デ ポ ジ シ ョ ン 法 、 パ ー テ ィ ク ル ジ ェ ッ ト デ ポ ジ シ ョ ン 法 、 コ ー ル ド ス プ レ ー 法 な ど の 方 法) 、 P V D 法 (ス パ ッ タ リ ン グ 法 、 パ ル ス レ ー ー デ ポ ジ シ ョ ン 法 な ど) 、 C V D 法 な ど の 方 法 を 用 い る こ と が で き る 。 い ず れ の 方 法 を 用 い る 場 合 で あ っ て も 、 金 属 基 板 1 の 劣 化 を 抑 制 す る た め 、 1 1 0 0 以 下 の 温 度 で 行 う こ と が 望 ま し い 。

40

【 0 0 7 6 】

中 間 層 形 成 ス テ ッ プ を 低 温 焼 成 法 で 行 う 場 合 に は 、 具 体 的 に は 以 下 の 例 の よ う に 行 う 。

50

まず、中間層3の材料粉末と溶媒（分散媒）とを混合して材料ペーストを作成し、金属基板1の表側の面に塗布する。そして中間層3を圧縮成形し（中間層平滑化工程）、1100以下で焼成する（中間層焼成工程）。中間層3の圧延は、例えば、CIP（Cold Isostatic Pressing、冷間静水圧加圧）成形、ロール加圧成形、RIP（Rubber Isostatic Pressing）成形などにより行うことができる。また、中間層の焼成は、800以上1100以下の温度で行うと好適である。このような温度であると、金属基板1の損傷・劣化を抑制しつつ、強度の高い中間層3を形成できるためである。また、中間層3の焼成を1050以下で行うとより好ましく、1000以下で行うと更に好ましい。これは、中間層3の焼成温度を低下させる程に、金属基板1の損傷・劣化をより抑制しつつ、電気化学素子Eを形成できるからである。また、中間層平滑化工程と中間層焼成工程の順序を入れ替えることもできる。

10

なお、中間層平滑化工程は、ラップ成形やレベリング処理、表面の切削・研磨処理などを施すことでもできる。

【0077】

（電解質層形成ステップ）

電解質層形成ステップでは、第1電極層2および中間層3を覆った状態で、電解質層4が中間層3の上に薄層の状態で作成される。また、厚さが10μm以下の薄膜の状態で作成されても良い。電解質層4の形成は、上述したように、低温焼成法（1100以下の低温域での焼成処理を行う湿式法）、スプレーコーティング法（溶射法やエアロゾルデポジション法、エアロゾルガスデポジッション法、パウダージェットデポジッション法、パーティクルジェットデポジション法、コールドスプレー法などの方法）、PVD法（スパッタリング法、パルスレーザーデポジション法など）、CVD法などの方法を用いることができる。いずれの方法を用いる場合であっても、金属基板1の劣化を抑制するため、1100以下の温度で行うことが望ましい。

20

【0078】

緻密で気密性およびガスバリア性能の高い、良質な電解質層4を1100以下の温度域で形成するためには、電解質層形成ステップをスプレーコーティング法で行うことが望ましい。その場合、電解質層4の材料を金属基板1上の中間層3に向けて噴射し、電解質層4を形成する。

【0079】

（反応防止層形成ステップ）

反応防止層形成ステップでは、反応防止層5が電解質層4の上に薄層の状態で作成される。反応防止層5の形成は、上述したように、低温焼成法、スプレーコーティング法（溶射法やエアロゾルデポジション法、エアロゾルガスデポジッション法、パウダージェットデポジッション法、パーティクルジェットデポジション法、コールドスプレー法などの方法）、PVD法（スパッタリング法、パルスレーザーデポジション法など）、CVD法などの方法を用いることができる。いずれの方法を用いる場合であっても、金属基板1の劣化を抑制するため、1100以下の温度で行うことが好ましく、1050以下の温度で行うと更に好ましい。なお反応防止層5の上側の面を平坦にするために、例えば反応防止層5の形成後にレベリング処理や表面を切削・研磨処理を施したり、湿式形成後焼成前に、プレス加工を施してもよい。

30

40

【0080】

（第2電極層形成ステップ）

第2電極層形成ステップでは、第2電極層6が反応防止層5の上に薄層の状態で作成される。第2電極層6の形成は、上述したように、低温焼成法、スプレーコーティング法（溶射法やエアロゾルデポジション法、エアロゾルガスデポジッション法、パウダージェットデポジッション法、パーティクルジェットデポジション法、コールドスプレー法などの方法）、PVD法（スパッタリング法、パルスレーザーデポジション法など）、CVD法などの方法を用いることができる。いずれの方法を用いる場合であっても、金属基板1の劣化を抑制するため、1100以下の温度で行うことが望ましい。

50

【 0 0 8 1 】

以上の様にして、電気化学素子Eを製造することができる。なお、以上述べた第1電極層形成ステップおよび中間層形成ステップを行って、金属支持型電気化学素子用の電極層付基板Bを製造することができる。すなわち本実施形態に係る製造方法は、金属基板1（金属支持体）と、金属基板1の上に形成された第1電極層2と、第1電極層2の上に形成された中間層3とを有する金属支持型電気化学素子用の電極層付基板Bの製造方法であって、中間層3をの表面を平滑化する中間層平滑化工程を含み、中間層3の焼成を1100以下で行う中間層焼成工程を含む。

【 0 0 8 2 】

なお電気化学素子Eにおいて、中間層3を備えない形態とすることも可能である。すなわち、第1電極層2と電解質層4とが接触して形成される形態も可能である。この場合に上述の製造方法では、中間層形成ステップが省略される。なお、他の層を形成するステップを追加したり、同種の層を複数積層したりすることも可能であるが、いずれの場合であっても、1100以下の温度で行うことが望ましい。

10

【 0 0 8 3 】

<実施例>

厚さ0.3mm、crofer22APUの金属板に対して、中心の領域にレーザー加工により貫通孔1aを複数設けて、金属基板1を作製した。

【 0 0 8 4 】

次に、60重量%のNiO粉末と40重量%のGDC粉末を混合し、有機バインダーと有機溶媒（分散媒）を加えてペーストを作製した。そのペーストを用いて、金属基板1の中心から半径3mmの領域に第1電極層2を積層した。なお、第1電極層2の形成にはスクリーン印刷を用いた。そして第1電極層2を積層した金属基板1に対して、850で焼成処理を行った（第1電極層形成ステップ、拡散抑制層形成ステップ）。

20

【 0 0 8 5 】

次に、GDCの微粉末に有機バインダーと有機溶媒（分散媒）を加えてペーストを作製した。そのペーストを用いて、スクリーン印刷により、第1電極層2を積層した金属基板1の中心から半径5mmの領域に中間層3を積層した。次に、中間層3を積層した金属基板1に対してCIP成形した後、1050で焼成処理を行うことで、表面が平坦な中間層3を形成した（中間層形成ステップ）。

30

【 0 0 8 6 】

以上のステップで得られた第1電極層2の厚さは約10 μ mであり、中間層3の厚さは約10 μ mであった。第1電極層2と中間層3を積層した金属基板1はガスの流通性を有する電極層付基板となっている。

【 0 0 8 7 】

続いて、モード径が約0.7 μ mの8YSZ（イットリア安定化ジルコニア）成分を2.4g/分の供給速度で、金属基板1の中間層3の上に、中間層3を覆うように15mm \times 15mmの範囲で5mm/秒のスキャン速度で基板を移動させながら噴射し、電解質層4を形成した（スプレーコート）。なお、その際、金属基板1は加熱しなかった（電解質層形成ステップ）。

40

【 0 0 8 8 】

以上のステップで得られた電解質層4の厚さは4~5 μ m程度であった。このように第1電極層2と中間層3と電解質層4を積層した状態での金属基板1のHeリーク量を0.2MPaの圧力下で測定したところ、Heリーク量は検出下限（1.0mL/分 \cdot cm²）未満であった。従って、形成された電解質層4は、ガスバリア性を有することが分かる。

【 0 0 8 9 】

次に、GDCの微粉末に有機バインダーと有機溶媒（分散媒）を加えてペーストを作製した。そのペーストを用いて、スクリーン印刷により、電気化学素子Eの電解質層4の上に、反応防止層5を形成した。

【 0 0 9 0 】

50

その後、反応防止層 5 を形成した電気化学素子 E に対して、300 MPa の圧力で CIP 成形した後、1000 で 1 時間還元雰囲気での焼成処理を行うことで、表面が平坦な反応防止層 5 を形成した（反応防止層形成ステップ）。

【0091】

また、この電気化学素子 E の断面の電子顕微鏡写真を図 5 に示す。この電子顕微鏡写真から分かるように、反応防止層 5 が、内部に複数の細孔空間（黒く示された部位）を有する状態に形成されている。そして上述したように、図 5 に示されるサンプルでは、反応防止層 5 と電解質層 4 との界面に、凹部 F および凸部 G から形成される凹凸形状が存在する。界面には視野の左から順に、凹部 F 1、凸部 G 1、凹部 F 2、凸部 G 2、および凹部 F 3 が形成されている。

10

【0092】

線分 J 1 は、2 つの凹部 F 1 および凹部 F 2 の底部の間を結ぶ線分である。線分 J 1 に対して電解質層 4 の側の領域を突出領域 K 1 とする。線分 J 1 に対して第 2 電極層 6 の側の領域を隣接領域 L 1 とする。突出領域 K 1 の頂部の線分 J 1 からの高さは、1.39 μm であり、0.5 μm 以上である。そして図 5 に示されるように、突出領域 K 1 には、隣接領域 L 1 に比べてより多い細孔空間が存在する。したがって突出領域 K 1 は、気孔率が隣接領域 L 1 の気孔率よりも大きい。ゆえに突出領域 K 1 は、疎突出領域 N に該当する。

【0093】

疎突出領域 N である突出領域 K 1 において、凸部 G 1 を介して隣り合う 2 つの凹部 F 1 および凹部 F 2 の底部間の距離は、10.5 μm であるため、15 μm 以下である。

20

【0094】

線分 J 2 は、2 つの凹部 F 2 および凹部 F 3 の底部の間を結ぶ線分である。線分 J 2 に対して電解質層 4 の側の領域を突出領域 K 2 とする。線分 J 2 に対して第 2 電極層 6 の側の領域を隣接領域 L 2 とする。突出領域 K 2 の頂部の線分 J 2 からの高さは、1.63 μm であり、0.5 μm 以上である。そして図 5 に示されるように、突出領域 K 2 には、隣接領域 L 2 に比べてより多い細孔空間が存在する。したがって突出領域 K 2 は、気孔率が隣接領域 L 2 の気孔率よりも大きい。ゆえに突出領域 K 2 は、疎突出領域 N に該当する。

【0095】

疎突出領域 N である突出領域 K 2 において、凸部 G 2 を介して隣り合う 2 つの凹部 F 2 および凹部 F 3 の底部間の距離は、10.3 μm であるため、15 μm 以下である。

30

【0096】

疎突出領域 N である突出領域 K 1 の気孔率は、図 5 の電子顕微鏡写真から、15.0% と推定される。隣接領域 L 1 の気孔率は、図 5 の電子顕微鏡写真から、3.8% と推定される。したがって隣接領域 L 1 の気孔率に対する突出領域 K 1 の気孔率の比は、3.94 である。

【0097】

疎突出領域 N である突出領域 K 2 の気孔率は、図 5 の電子顕微鏡写真から、13.1% と推定される。隣接領域 L 2 の気孔率は、図 5 の電子顕微鏡写真から、2.51% と推定される。したがって隣接領域 L 2 の気孔率に対する突出領域 K 2 の気孔率の比は、5.22 である。

40

【0098】

< 第 2 実施形態 >

図 2・図 3 を用いて、本実施形態に係る電気化学素子 E、電気化学モジュール M、電気化学装置 Y およびエネルギーシステム Z について説明する。

【0099】

本実施形態に係る電気化学素子 E は、図 2 に示すように、金属基板 1 の裏面に U 字部材 7 が取り付けられており、金属基板 1 と U 字部材 7 とで筒状支持体を形成している。

【0100】

そして集電部材 26 を間に挟んで電気化学素子 E が複数積層され、集合されている、電気化学モジュール M が構成されている。集電部材 26 は、電気化学素子 E の第 2 電極層 6

50

と、U字部材7とに接合され、両者を電氣的に接続している。

【0101】

電気化学モジュールMは、ガスマニホールド17、集電部材26、終端部材および電流引出し部を有する。複数集合した電気化学素子Eは、筒状支持体の一方の開口端部がガスマニホールド17に接続されて、ガスマニホールド17から気体の供給を受ける。供給された気体は、筒状支持体の内部を通流し、金属基板1の貫通孔1aを通過して第1電極層2に供給される。

【0102】

図3には、エネルギーシステムZおよび電気化学装置Yの概要が示されている。

エネルギーシステムZは、電気化学装置Yと、電気化学装置Yから排出される熱を再利用する排熱利用部としての熱交換器53とを有する。

10

電気化学装置Yは、電気化学モジュールMと、脱硫器31と改質器34とを有し電気化学モジュールMに対して還元性成分を含有する燃料ガスを供給する燃料供給部と、電気化学モジュールMから電力を取り出すインバータ38とを有する。

【0103】

詳しくは電気化学装置Yは、脱硫器31、改質水タンク32、気化器33、改質器34、プロア35、燃焼部36、インバータ38、制御部39、収納容器40および電気化学モジュールMを有する。

【0104】

脱硫器31は、都市ガス等の炭化水素系の原燃料に含まれる硫黄化合物成分を除去(脱硫)する。原燃料中に硫黄化合物が含有される場合、脱硫器31を備えることにより、硫黄化合物による改質器34あるいは電気化学素子Eに対する影響を抑制することができる。気化器33は、改質水タンク32から供給される改質水から水蒸気を生成する。改質器34は、気化器33にて生成された水蒸気を用いて脱硫器31にて脱硫された原燃料を水蒸気改質して、水素を含む改質ガスを生成する。

20

【0105】

電気化学モジュールMは、改質器34から供給された改質ガスと、プロア35から供給された空気とを用いて、電気化学反応させて発電する。燃焼部36は、電気化学モジュールMから排出される反応排ガスと空気とを混合させて、反応排ガス中の可燃成分を燃焼させる。

30

【0106】

電気化学モジュールMは、複数の電気化学素子Eとガスマニホールド17とを有する。複数の電気化学素子Eは互いに電氣的に接続された状態で並列して配置され、電気化学素子Eの一方の端部(下端部)がガスマニホールド17に固定されている。電気化学素子Eは、ガスマニホールド17を通じて供給される改質ガスと、プロア35から供給された空気とを電気化学反応させて発電する。

【0107】

インバータ38は、電気化学モジュールMの出力電力を調整して、商用系統(図示省略)から受電する電力と同じ電圧および同じ周波数にする。制御部39は電気化学装置YおよびエネルギーシステムZの運転を制御する。

40

【0108】

気化器33、改質器34、電気化学モジュールMおよび燃焼部36は、収納容器40内に収納される。そして改質器34は、燃焼部36での反応排ガスの燃焼により発生する燃焼熱を用いて原燃料の改質処理を行う。

【0109】

原燃料は、昇圧ポンプ41の作動により原燃料供給路42を通して脱硫器31に供給される。改質水タンク32の改質水は、改質水ポンプ43の作動により改質水供給路44を通して気化器33に供給される。そして、原燃料供給路42は脱硫器31よりも下流側の部位で、改質水供給路44に合流されており、収納容器40外にて合流された改質水と原燃料とが収納容器40内に備えられた気化器33に供給される。

50

【 0 1 1 0 】

改質水は気化器 3 3 にて気化され水蒸気となる。気化器 3 3 にて生成された水蒸気を含む原燃料は、水蒸気含有原燃料供給路 4 5 を通して改質器 3 4 に供給される。改質器 3 4 にて原燃料が水蒸気改質され、水素ガスを主成分とする改質ガス（還元性成分を有する第 1 気体）が生成される。改質器 3 4 にて生成された改質ガスは、改質ガス供給路 4 6 を通して電気化学モジュール M のガスマニホールド 1 7 に供給される。

【 0 1 1 1 】

ガスマニホールド 1 7 に供給された改質ガスは、複数の電気化学素子 E に対して分配され、電気化学素子 E とガスマニホールド 1 7 との接続部である下端から電気化学素子 E に供給される。改質ガス中の主に水素（還元性成分）が、電気化学素子 E にて電気化学反応に使用される。反応に用いられなかった残余の水素ガスを含む反応排ガスが、電気化学素子 E の上端から燃焼部 3 6 に排出される。

10

【 0 1 1 2 】

反応排ガスは燃焼部 3 6 で燃焼され、燃焼排ガスとなって燃焼排ガス排出口 5 0 から収納容器 4 0 の外部に排出される。燃焼排ガス排出口 5 0 には燃焼触媒部 5 1（例えば、白金系触媒）が配置され、燃焼排ガスに含有される一酸化炭素や水素等の還元性成分を燃焼除去する。燃焼排ガス排出口 5 0 から排出された燃焼排ガスは、燃焼排ガス排出路 5 2 により熱交換器 5 3 に送られる。

【 0 1 1 3 】

熱交換器 5 3 は、燃焼部 3 6 における燃焼で生じた燃焼排ガスと、供給される冷水とを熱交換させ、温水を生成する。すなわち熱交換器 5 3 は、電気化学装置 Y から排出される熱を再利用する排熱利用部として動作する。

20

【 0 1 1 4 】

なお、排熱利用部の代わりに、電気化学モジュール M から（燃焼されずに）排出される反応排ガスを利用する反応排ガス利用部を設けてもよい。反応排ガスには、電気化学素子 E にて反応に用いられなかった残余の水素ガスが含まれる。反応排ガス利用部では、残余の水素ガスを利用して、燃焼による熱利用や、燃料電池等による発電が行われ、エネルギーの有効利用がなされる。

【 0 1 1 5 】

< 第 3 実施形態 >

図 4 に、電気化学モジュール M の他の実施形態を示す。本実施形態に係る電気化学モジュール M は、上述の電気化学素子 E を、セル間接続部材 7 1 を間に挟んで積層し集合させることで、電気化学モジュール M を構成する。

30

【 0 1 1 6 】

セル間接続部材 7 1 は、導電性を有し、かつ気体透過性を有さない板状の部材であり、表面と裏面に、互いに直交する溝 7 2 が形成されている。セル間接続部材 7 1 はステンレス等の金属や、金属酸化物を用いることができる。

【 0 1 1 7 】

図 4 に示すように、このセル間接続部材 7 1 を間に挟んで電気化学素子 E を積層し集合させると、溝 7 2 を通じて気体を電気化学素子 E に供給することができる。詳しくは一方の溝 7 2 が第 1 気体流路 7 2 a となり、電気化学素子 E の表側、すなわち第 2 電極層 6 に気体を供給する。他方の溝 7 2 が第 2 気体流路 7 2 b となり、電気化学素子 E の裏側、すなわち金属基板 1 の裏側の面から貫通孔 1 a を通じて第 1 電極層 2 へ気体を供給する。

40

【 0 1 1 8 】

この電気化学モジュール M を燃料電池として動作させる場合は、第 1 気体流路 7 2 a に酸素を供給し、第 2 気体流路 7 2 b に水素を供給する。そうすると電気化学素子 E にて燃料電池としての反応が進行し、起電力・電流が発生する。発生した電力は、積層された電気化学素子 E の両端のセル間接続部材 7 1 から、電気化学モジュール M の外部に取り出される。

【 0 1 1 9 】

50

なお、本本実施形態では、セル間接続部材 7 1 の表面と裏面に、互いに直交する溝 7 2 を形成したが、セル間接続部材 7 1 の表面と裏面に、互いに並行する溝 7 2 を形成することもできる。

【 0 1 2 0 】

(他の実施形態)

(1) 上記の実施形態では、電気化学素子 E を固体酸化物形燃料電池に用いたが、電気化学素子 E は、固体酸化物形電解セルや、固体酸化物を利用した酸素センサ等に利用することもできる。

【 0 1 2 1 】

(2) 上記の実施形態では、金属基板 1 を支持体とする金属支持型の固体酸化物形燃料電池に用いたが、本願は、第 1 電極層 2 もしくは第 2 電極層 6 を支持体とする電極支持型の固体酸化物形燃料電池や電解質層 4 を支持体とする電解質支持型の固体酸化物形燃料電池に利用することもできる。それらの場合は、第 1 電極層 2 もしくは第 2 電極層 6、または、電解質層 4 を必要な厚さとして、支持体としての機能が得られるようにすることができる。

10

【 0 1 2 2 】

(3) 上記の実施形態では、第 1 電極層 2 の材料として例えば NiO - GDC、Ni - GDC、NiO - YSZ、Ni - YSZ、CuO - CeO₂、Cu - CeO₂ などの複合材を用い、第 2 電極層 6 の材料として例えば LSCF、LSM 等の複合酸化物を用いた。このように構成された電気化学素子 E は、第 1 電極層 2 に水素ガスを供給して燃料極 (アノード) とし、第 2 電極層 6 に空気を供給して空気極 (カソード) とし、固体酸化物形燃料電池セルとして用いることが可能である。この構成を変更して、第 1 電極層 2 を空気極とし、第 2 電極層 6 を燃料極とすることが可能なように、電気化学素子 E を構成することも可能である。すなわち、第 1 電極層 2 の材料として例えば LSCF、LSM 等の複合酸化物を用い、第 2 電極層 6 の材料として例えば NiO - GDC、Ni - GDC、NiO - YSZ、Ni - YSZ、CuO - CeO₂、Cu - CeO₂ などの複合材を用いる。このように構成した電気化学素子 E であれば、第 1 電極層 2 に空気を供給して空気極とし、第 2 電極層 6 に水素ガスを供給して燃料極とし、電気化学素子 E を固体酸化物形燃料電池セルとして用いることができる。

20

【 0 1 2 3 】

なお、上記の実施形態で開示される構成は、矛盾が生じない限り、他の実施形態で開示される構成と組み合わせて適用することが可能である。また本明細書において開示された実施形態は例示であって、本発明の実施形態はこれに限定されず、本発明の目的を逸脱しない範囲内で適宜改変することが可能である。

30

【産業上の利用可能性】

【 0 1 2 4 】

電気化学素子および固体酸化物形燃料電池セルとして利用可能である。

【符号の説明】

【 0 1 2 5 】

- 1 : 金属基板 (金属支持体)
- 1 a : 貫通孔
- 2 : 第 1 電極層 (対極電極層)
- 3 : 中間層
- 4 : 電解質層
- 4 a : 電解質層上側面
- 5 : 反応防止層
- 6 : 第 2 電極層 (電極層)
- B : 電極層付基板
- E : 電気化学素子
- F : 凹部

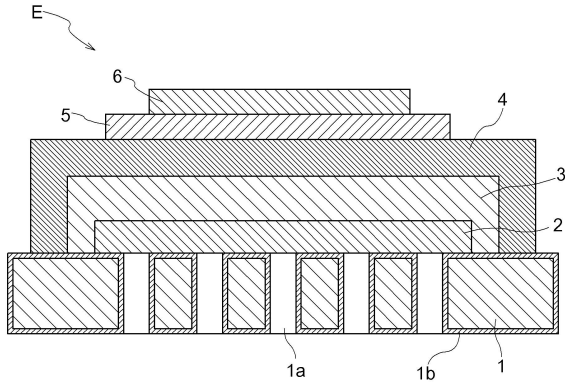
40

50

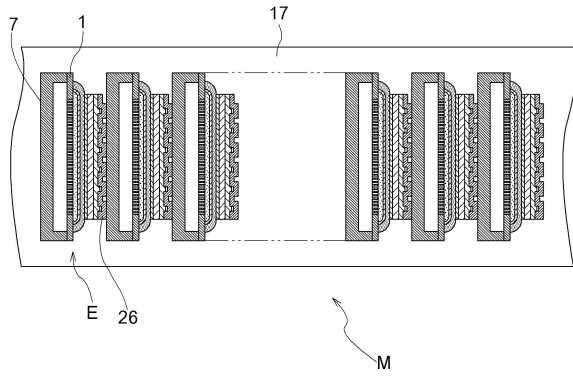
- G : 凸部
- J : 線分
- K : 突出領域
- L : 隣接領域
- M : 電気化学モジュール
- N : 疎突出領域
- Y : 電気化学装置
- Z : エネルギーシステム

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

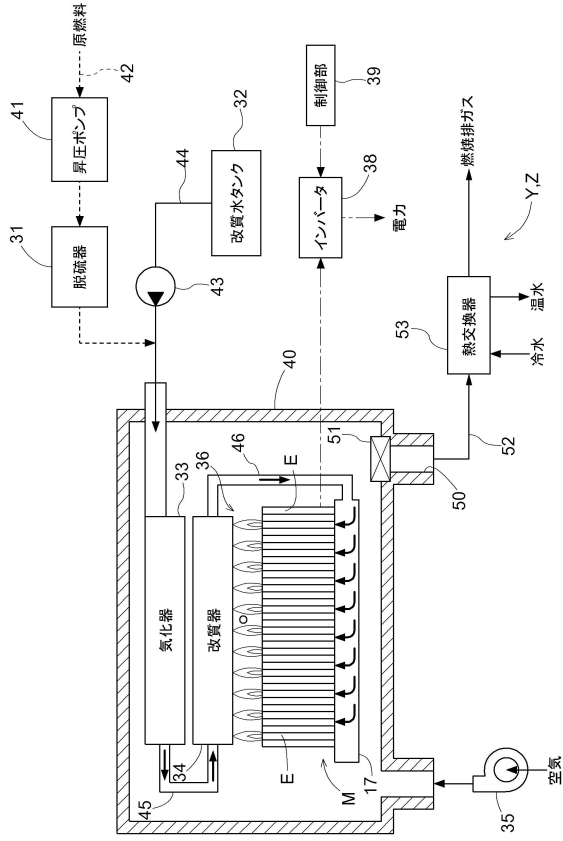
20

30

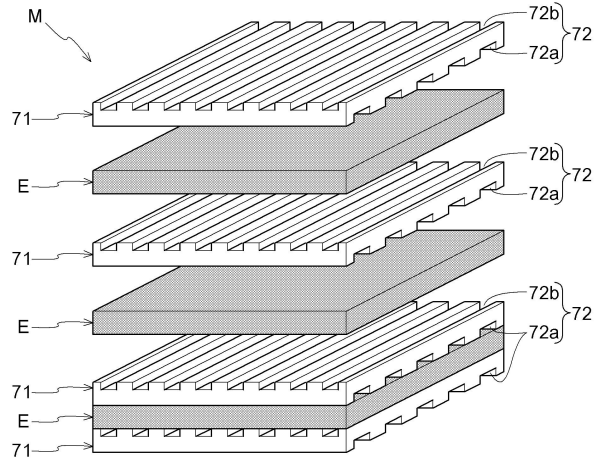
40

50

【図3】



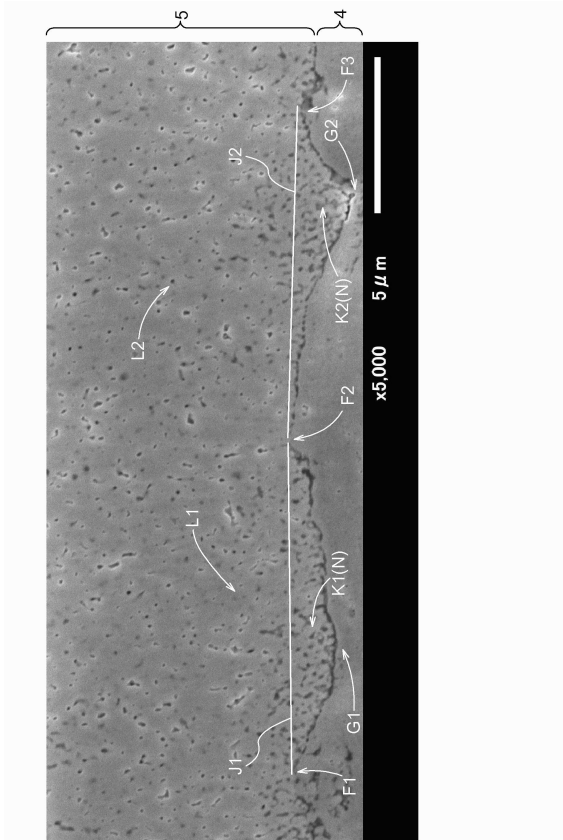
【図4】



10

20

【図5】



30

40

50

フロントページの続き

- (51)国際特許分類 F I
H 0 1 M 8/1253(2016.01) H 0 1 M 8/1253
H 0 1 M 8/126(2016.01) H 0 1 M 8/126
- (72)発明者 真鍋 享平
大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号 大阪瓦斯株式会社内
- (72)発明者 南 和徹
大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号 大阪瓦斯株式会社内
- (72)発明者 山 崎 修
大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号 大阪瓦斯株式会社内
- 合議体
審判長 池淵 立
審判官 宮部 裕一
審判官 栗野 正明
- (56)参考文献 特開 2 0 1 3 - 7 7 5 4 2 (J P , A)
特開 2 0 1 7 - 5 9 5 0 4 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 6 6 6 1 6 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H01M8/12
H01M8/02
H01M8/04-8/06