(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107851817 B
(45)授权公告日 2021.04.27

(21)申请号 201680043277.X

(22)申请日 2016.07.27

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107851817 A

(43)申请公布日 2018.03.27

(30)优先权数据
2015-149739 2015.07.29 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.01.23

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2016/072042 2016.07.27

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2017/018455 JA 2017.02.02

(73)专利权人 京瓷株式会社
地址 日本京都府

(72)发明人 今仲和也

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
代理人 刘文海

(51)Int.Cl.
H01M 8/0271(2016.01)
H01M 8/0282(2016.01)
H01M 4/86(2006.01)
H01M 8/023(2016.01)
H01M 8/04089(2016.01)
H01M 8/1231(2016.01)
H01M 8/2484(2016.01)

(56)对比文件
CN 102197526 A,2011.09.21
CN 1450678 A,2003.10.22
CN 101253647 A,2008.08.27
CN 101047259 A,2007.10.03
JP 2009129852 A,2009.06.11
US 2013224630 A1,2013.08.29
CN 103843180 A,2014.06.04
US 2011003235 A1,2011.01.06
CN 101855767 A,2010.10.06
JP 2015046365 A,2015.03.12
US 6492051 B1,2002.12.10

审查员 胡菁菁

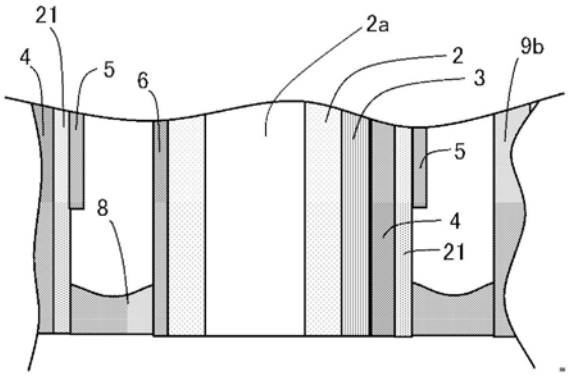
权利要求书1页 说明书10页 附图7页

(54)发明名称

单元堆装置、模块以及模块收容装置

(57)摘要

本公开中的单元堆装置具备:将多个单元排列而成的单元堆;以及借助密封材料固定有多个单元的一端部、且用于向多个单元供给反应气体的歧管。单元具有:具有长度方向的支承基板;层叠于支承基板上且由燃料极、固体电解质层以及空气极构成的元件部;以及位于固体电解质层与空气极之间且延伸至单元的一端部、具有比固体电解质层高的气孔率的中间层。在单元的一端部处,中间层具有从空气极露出的露出部,在露出部上设有密封材料。



CN 107851817 B

1.一种单元堆装置,其特征在于,

所述单元堆装置具备:

单元堆,其通过将多个单元排列而成;以及

歧管,其借助密封材料固定有所述多个单元的一端部,且用于向所述多个单元供给反应气体,

所述单元具有:

具有长度方向的支承基板;

元件部,其层叠于该支承基板上,且由燃料极、固体电解质层以及空气极构成;以及

中间层,其位于所述固体电解质层与所述空气极之间,并且延伸至所述单元的一端部,所述中间层具有比所述固体电解质层高的气孔率,

在所述单元的一端部处,所述中间层具有从所述空气极露出的露出部,在该露出部上设有所述密封材料,

所述中间层的所述露出部的气孔率高于所述中间层中的夹在所述固体电解质层与所述空气极之间的部分的气孔率。

2.根据权利要求1所述的单元堆装置,其特征在于,

所述中间层的所述露出部的气孔率为10～30%。

3.根据权利要求1或2所述的单元堆装置,其特征在于,

所述中间层中的夹在所述固体电解质层与所述空气极之间的部分的气孔率为5～25%。

4.一种模块,其特征在于,

所述模块通过在收纳容器内收纳权利要求1至3中任一项所述的单元堆装置而成。

5.一种模块收容装置,其特征在于,

所述模块收容装置通过在外装壳体内收纳权利要求4所述的模块和用于进行该模块的运转的辅机而成。

单元堆装置、模块以及模块收容装置

技术领域

[0001] 本公开涉及单元堆装置、模块以及模块收容装置。

背景技术

[0002] 近年来，作为下一代能源，提出有各种燃料电池模块、将燃料电池模块收纳在外装壳体内而成的燃料电池装置，该燃料电池模块通过将燃料电池单元堆装置收纳在收纳容器内而成，该燃料电池单元堆装置通过将能够使用燃料气体(含氢气体)和含氧气体(空气)而得到电力的单元的一种即燃料电池单元排列多个而成(例如，参照专利文献1)。

[0003] 在先技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1：日本特开2007-59377号公报

发明内容

[0006] 本公开的单元堆装置具备：单元堆，其通过将多个单元排列而成；以及歧管，其借助密封材料固定有所述多个单元的一端部，且用于向所述多个单元供给反应气体。所述单元具有：具有长度方向的支承基板；元件部，其层叠于该支承基板上，且由燃料极、固体电解质层以及空气极构成；以及中间层，其位于所述固体电解质层与所述空气极之间，并且延伸至所述单元的一端部，所述中间层具有比所述固体电解质层高的气孔率。在所述单元的一端部处，所述中间层具有从所述空气极露出的露出部，在该露出部上设有所述密封材料。

[0007] 另外，本公开的模块通过在收纳容器内收纳上述记载的单元堆装置而成。

[0008] 此外，本公开的模块收容装置通过在外装壳体内收纳上述记载的模块和用于进行该模块的运转的辅机而成。

附图说明

[0009] 图1示出本实施方式的单元的一例，(a)是横向剖视图，(b)是侧视图。

[0010] 图2是图1所示的单元的纵向剖视图。

[0011] 图3是示出本实施方式的单元堆装置的一例的立体图。

[0012] 图4中，(a)是本实施方式的单元堆装置的一例的剖视图，(b)是将(a)所示的剖视图的一部分放大后的放大剖视图。

[0013] 图5是插入孔与单元的一端部的接合部的放大剖视图。

[0014] 图6是示出具备本实施方式的单元堆装置的一例的模块的外观立体图。

[0015] 图7是简要示出本实施方式的模块收容装置的一例的分解立体图。

[0016] 图8是示出本实施方式的支承体的另一例的立体图。

[0017] 图9中，(a)是示出本实施方式的支承体的另一例的立体图，(b)是具备(a)所示的支承体的单元堆装置的放大剖视图。

[0018] 图10是示出本实施方式的单元堆装置的另一例的立体图。

[0019] 图11是示出本实施方式的单元堆装置的另一例的立体图。

具体实施方式

[0020] 使用图1～11,对单元、单元堆装置、模块以及模块收容装置进行说明。

[0021] (单元)

[0022] 以下,作为构成单元堆的单元,使用固体氧化物形态的燃料电池单元的例子而进行说明。

[0023] 图1示出单元的实施方式的一例,(a)是横向剖视图,(b)是侧视图。图2是图1所示的单元的纵向剖视图。需要说明的是,在两个附图中,将单元1的各构成的一部分放大示出。

[0024] 在图1所示的例子中,单元1为中空平板型且呈细长的板状。如图1(b)所示,从侧面观察单元1的整体的形状例如为,长度方向L的边的长度为5～50cm、与该长度方向正交的宽度方向W的长度为1～10cm的长方形。该单元1的整体厚度为1～5mm。

[0025] 如图1所示,单元1在具有一对对置的平坦面n1、n2的柱状(中空平板状等)的导电性支承基板2(以下,有时省略为支承基板2)的一方的平坦面n1上具有将燃料极3、固体电解质层4以及空气极5层叠而成的元件部a。

[0026] 另外,在图1所示的例子中,在单元1的另一方的平坦面n2上设有互连器6。

[0027] 如图2所示,中间层21位于固体电解质层4与空气极5之间,并且延伸至单元1的一端部(下端部)。在该单元1的一端部处,中间层21从空气极5露出。

[0028] 以下,对构成单元1的各构成构件进行说明。

[0029] 该支承基板2在内部设有供气体流通的气体流路2a,图1示出设有六个气体流路2a的例子。

[0030] 作为支承基板2,为了使燃料气体透过至燃料极3而具有透气性,此外,为了经由互连器6进行集电而具有导电性。

[0031] 支承基板2例如由铁族金属成分和无机氧化物构成。例如,铁族金属成分为Ni和/或NiO,无机氧化物为特定的稀土类氧化物。特定的稀土类氧化物为了使支承基板2的热膨胀系数接近固体电解质层4的热膨胀系数而使用,例如,使用包含从由Y、Lu、Yb、Tm、Er、Ho、Dy、Gd、Sm、Pr构成的组中选择的至少一种元素的稀土类氧化物。作为这样的稀土类氧化物的具体例,能够例示出Y_2O_3、Lu_2O_3、Yb_2O_3、Tm_2O_3、Er_2O_3、Ho_2O_3、Dy_2O_3、Gd_2O_3、Sm_2O_3、Pr_2O_3。另外,在本实施方式中,在维持支承基板2的良好的导电率、并且使热膨胀系数近似于固体电解质层4这方面出发,以Ni和/或NiO:稀土类氧化物＝35:65～65:35的体积比存在。

[0032] 另外,在图1所示的单元1中,柱状(中空平板状)的支承基板2为沿立设方向细长地延伸的板状体,具有平坦的两面n1、n2和半圆形状的两侧面m。

[0033] 另外,对于支承基板2,为了具备透气性而能够将开气孔率设为30％以上,尤其为35～50％的范围。另外,导电率能够设为300S/cm以上,尤其为440S/cm以上。

[0034] 燃料极3可以使用通常公知的材料,能够使用多孔质的导电性陶瓷、例如固溶有稀土类元素氧化物的ZrO_2(称作稳定化氧化锆,也包括部分稳定化的情况)和Ni及/者NiO。作为该稀土类氧化物而使用例如Y_2O_3等。

[0035] 固体电解质层4在具有作为进行燃料极3、空气极5间的电子桥接的电解质的功能的同时,为了防止燃料气体和含氧气体的泄漏而具有气体遮挡性,例如由固溶有3～15摩

尔％的稀土类元素氧化物的ZrO_2形成。作为该稀土类氧化物，使用例如Y_2O_3等。需要说明的是，只要具有上述特性，也可以使用其他的材料等。

[0036] 空气极5只要是通常使用的材料，并没有特别地限制，例如，能够使用由所谓的ABO_3型的钙钛矿型氧化物构成的导电性陶瓷。例如，可以是A部位共存Sr和La的复合氧化物。作为例子，举出$La_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_3$、$La_xSr_{1-x}MnO_3$、$La_xSr_{1-x}FeO_3$、$La_xSr_{1-x}CoO_3$等。需要说明的是，x为0＜x＜1，y为0＜y＜1。空气极5具有透气性，开气孔率为20％以上，尤其为30～50％的范围。

[0037] 互连器6可以使用例如铬酸镧系的钙钛矿型氧化物($LaCrO_3$系氧化物)、或者镧锶钛系的钙钛矿型氧化物($LaSrTiO_3$系氧化物)。这些材料具有导电性，并且即便与燃料气体(含氢气体)以及含氧气体(空气等)接触也不被还原氧化。另外，互连器6为了防止在形成于支承基板2的气体流路2a中流通的燃料气体、以及在支承基板2的外侧流通的含氧气体的泄漏而为致密质，具有93％以上、尤其是95％以上的相对密度。

[0038] 作为中间层21，由含有Ce以外的其他稀土类元素氧化物的CeO_2系烧结体构成，例如，优选具有由$(CeO_2)_{1-x}(REO_{1.5})_x$(式中，RE为Sm、Y、Yb、Gd的至少一种，x为满足0＜x≤0.3的数)表示的组成。中间层21具有在固体电解质层4与空气极5之间抑制固体电解质层4的成分与空气极5的成分发生反应而形成电阻高的反应层这样的作为反应防止层的作用。例如，具有抑制空气极5中的Sr与固体电解质层4中的Zr发生反应的作用。此外，从减小电阻这方面出发，作为RE而优选使用Sm、Gd，可以使用例如固溶有10～20摩尔％的$SmO_{1.5}$或者$GdO_{1.5}$的CeO_2。需要说明的是，也可以将中间层21设为两层结构。

[0039] (单元堆装置)

[0040] 接下来，使用图3、图4，对使用有上述单元的本公开的实施方式所涉及的单元堆装置进行说明。

[0041] 图3是示出本实施方式的单元堆装置的一例的立体图。图4(a)是本实施方式的单元堆装置的一例的剖视图，图4(b)是将图4(a)所示的剖视图的一部分放大后的放大剖视图。

[0042] 单元堆装置10具备所排列的多个单元1、和歧管7。

[0043] 歧管7借助密封材料8来固定多个单元1的一端部，并且向多个单元1供给反应气体。

[0044] 在图3、4所示的例子中，歧管7具备支承体7a和气体罐7b。在由该支承体7a和气体罐7b形成的内部空间贮存有燃料气体。在气体罐7b设有气体流通管12，由后述的改性器13生成的燃料气体经由该气体流通管12而被供给至歧管7，然后从歧管7向单元1的内部的气体流路2a供给。

[0045] 各单元1从歧管7沿着单元1的长度方向分别突出且多个单元1以平坦面n1、n2对置而重叠的方式(呈堆叠状)排列。各单元1的长度方向的一端由密封材料8固定于支承体7a。

[0046] 在图3、4所示的例子中，支承体7a的下端部与气体罐7b接合。该支承体7a具有与气体罐7b的内部空间连通的一个插入孔17。向该插入孔17插入有排列成一列的多个单元1的一端部。

[0047] 在图3、4所示的例子中，多个单元1设有两列，各列分别固定于支承体7a。在该情况下，在气体罐7b的上表面上设有两个贯通孔。在该贯通孔以与插入孔17匹配的方式设有各

支承体7a。其结果是，由一个气体罐7b和两个支承体7a形成内部空间。

[0048] 插入孔17的形状例如为俯视呈椭圆形。插入孔17例如在单元1的排列方向上比两个端部导电构件9b之间的距离长即可。另外，该插入孔的宽度例如比单元1的宽度方向W的长度长即可。

[0049] 如图4所示，在插入孔17的内壁与单元1的外表面之间以及单元1彼此之间存在有间隙。如图4所示，在插入孔17与单元1的一端部的接合部处，所固化的密封材料8填充于所述间隙。由此，插入孔17和多个单元1的一端部分别被接合、固定。如图4(b)所示，各单元1的气体流路2a的一端与歧管7的内部空间连通。

[0050] 作为密封材料8的材料，可以使用非晶质玻璃、金属焊料等，也可以使用结晶化玻璃。作为结晶化玻璃，例如，可以采用SiO_2-B_2O_3系、SiO_2-CaO系、MgO-B_2O_3，但最优选SiO_2-MgO系。需要说明的是，在本说明书中，结晶化玻璃是指，相对于整个体积的“结晶相所占的体积”的比例(结晶化度)为60％以上、相对于整个体积的“非晶质相以及杂质所占的体积”的比例小于40％的玻璃(陶瓷)。具体地说，结晶化玻璃的结晶化度例如能够通过如下方式得出：使用XRD等而辨识结晶相，使用SEM以及EDS或者SEM以及EPMA等来观察结晶化后的玻璃的组织、组成分布，基于其结果而计算结晶相区域的体积比例。

[0051] 另外，如图4(a)所示的例子那样，在邻接的单元1之间，夹设有用于将邻接的单元1之间(更详细地说，一方的单元1的燃料极3和另一方的单元1的空气极5)串联地电连接的导电构件9a。需要说明的是，在图3、图4(b)、图5中，省略导电构件9a的图示。

[0052] 另外，如图4(a)所示的例子那样，在多个单元1的排列方向上的位于最外侧的单元1连接有端部导电构件9b。该端部导电构件9b具有向单元堆5的外侧突出的导电部11。导电部11具有对通过单元1的发电而产生的电进行集电并向外部导出的功能。

[0053] 以上，在使所说明的燃料电池的单元堆装置10工作时，如图4(b)所示，使高温(例如，600～800℃)的燃料气体(氢等)以及“含有氧的气体(空气等)”流通。燃料气体向歧管7的内部空间导入，然后经由插入孔17而分别导入多个单元1的气体流路2a。之后，通过了各气体流路2a的燃料气体从各气体流路2a的另一端(自由端)向外部排出。空气沿着邻接的单元1间的间隙而沿着单元1的长度方向流动。

[0054] 在本实施方式的单元堆装置中，如图5所示，气孔率比固体电解质层4高的中间层21在单元1的一端部处具有从空气极5露出的露出部，在该露出部上设有密封材料8。更具体地说，如图5所示的例子那样，多个单元1中的在单元1的排列方向上最靠一端侧的单元1的中间层21借助密封材料8而与端部导电构件9b接合。另外，该最靠一端侧的单元1以外的单元1的中间层21借助密封材料8而与相邻的单元1接合。需要说明的是，最靠一端侧的单元1的中间层21也可以借助密封材料8而与歧管7接合。在该情况下，例如端部导电构件9b不与密封材料8接合，而成为下端部从密封材料8的表面浮起的状态。

[0055] 根据该结构，在制造阶段，在使密封材料8固化之前，密封材料8容易进入中间层21的气孔，因此密封材料8与中间层21亲和，从而能够提高接合力。因此，能够抑制在密封材料8与中间层21的边界产生间隙，从而难以产生气体泄漏，能够提高长期可靠性。

[0056] 上述的气孔率能够采用以下的方法进行测定。首先，以使树脂进入单元1整体的气孔内的方式对单元1进行所谓“树脂填埋”处理。对该“树脂填埋”处理后的单元1的平坦面n1、n2进行机械研磨。通过该研磨，得到固体电解质层4以及中间层21的剖面。使用扫描型电

子显微镜来观察剖面的微构造，并对所得到的图像进行图像处理，由此分别计算气孔的部分(树脂进入的部分)和不是气孔的部分(树脂没有进入的部分)的面积。“气孔部分的面积”相对于“整体面积(气孔部分的面积和不是气孔的部分的面积之和)”的比例为中间层21以及固体电解质层4的“气孔率”。需要说明的是，在计算中间层21中密封材料8进入的部分的气孔率的情况下，密封材料8进入的气孔也与树脂进入的气孔相同地，以气孔部分进行计数。

[0057] 另外，中间层21的露出部的气孔率也可以为10～30％。在为10％以上的情况下，气孔率非常高，因此密封材料8容易进入中间层21的气孔，从而能够提高两构件间的接合力。在为30％以下的情况下，气孔率不会变得过高，因此能够抑制在密封材料8进行固化时、或反复进行长期间发电时等因从密封材料8施加的应力导致中间层21损伤而使气体泄漏的情况。

[0058] 另外，也可以是，与中间层21中的夹在固体电解质层4与空气极5之间的部分相比，中间层21的露出部的气孔率高。由于中间层21的露出部的气孔率比较高，因此能够提高中间层21的露出部与密封材料8的接合力。另外，由于中间层21中的夹在固体电解质层4与空气极5之间的部分的气孔率比较低，因此能够提高作为反应防止层的功能。

[0059] 具体地说，中间层21中的夹在固体电解质层4与空气极5之间的部分的气孔率可以设为5～25％。在为5％以上的情况下，能够利用具有气孔的中间层21来缓和在反复进行长期间发电时等因固体电解质层4与空气极5的热膨胀差而产生的应力。因此，能够抑制固体电解质层4损伤而产生气体泄漏的情况。需要说明的是，作为固体电解质层4与空气极5的热膨胀差变大的情况，例如为，固体电解质层4由固溶有Y_2O_3的ZrO_2构成，空气极5由$La_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_3$构成。在为25％以下的情况下，气孔率不会过高，因此能够提高作为反应防止层的功能。

[0060] (制造方法)

[0061] 对以上说明的本实施方式的单元1、以及单元堆装置10的制作方法的一例进行说明。其中，以下叙述的材料、颗粒直径、温度以及涂敷方法等各种条件能够适宜变更。以下，“成形体”是指烧制前的状态。

[0062] 首先，例如，将Ni及/或NiO粉末、Y_2O_3等稀土类氧化物的粉末、有机粘合剂以及溶剂混合而调制坯土，使用该坯土并通过挤出成形来制作支承体成形体，并对其进行干燥。此外，支承体成形体也可以使用以900～1000℃预烧2～6小时后的预烧体。

[0063] 接下来，例如按照规定的调合组成，对NiO和固溶有Y_2O_3的ZrO_2(YSZ)的原材料进行秤量、混合。然后，向混合后的粉体混合机粘合剂以及溶剂而调制燃料极用料浆。

[0064] 另外，向固溶有Y_2O_3的ZrO_2粉末添加甲苯、粘合剂粉末(下述中，相比附着于ZrO_2粉末的粘合剂粉末而言为高分子，例如丙烯酸系树脂)、出售的分散剂等并使其料浆化，利用刮片等的方法对料浆化后的物质进行成形而制作片状的电解质层成形体。

[0065] 然后，向所得到的片状的电解质层成形体上涂敷燃料极用料浆并对其进行干燥而形成燃料极成形体，从而形成片状的层叠成形体。将该燃料极成形体以及电解质层成形体的片状的层叠成形体的燃料极成形体侧的面层叠于支承体成形体，从而形成成形体。

[0066] 接下来，将互连器层材料(例如，$LaCrMgO_3$系氧化物粉末)、有机粘合剂以及溶剂混合而制作料浆。在之后的工序中，对具有紧贴层的单元的制法进行说明。

[0067] 接下来，形成配置于电解质层与空气极之间的中间层。例如，以800～900℃对固溶有$GdO_{1.5}$的CeO_2粉末进行2～6小时的热处理，调整中间层成形体用的原料粉末，并向其添加作为溶剂的甲苯，制作中间层用料浆，将该料浆涂敷于电解质层成形体上而制作中间层成形体。需要说明的是，在想要将中间层的露出部或者夹在固体电解质层与空气极之间的部分的气孔率设为规定的值的情况下，与该料浆分开地准备调节了料浆中的孔材的量的露出部用的料浆即可。

[0068] 然后，以在电解质层成形体的两端部上层叠互连器层用成形体的两端部的方式向支承体成形体上表面涂敷互连器层用料浆，从而制作层叠成形体。

[0069] 接着，对上述的层叠成形体进行脱粘合剂处理，在含氧环境气中，以1400～1450℃同时烧结(同时烧制)2～6小时。

[0070] 接下来，例如，将规定的颗粒直径的$La_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_3$(以下，仅省略为LSCF)粉末、有机粘合剂、造孔材以及溶剂混合而制作空气极用料浆。通过丝网印刷将该料浆涂敷于电解质层上，形成空气极用成形体。

[0071] 接下来，以1100～1200℃对在电解质层上形成有空气极用成形体的层叠体烧制1～3小时。这样一来，能够制造图1所示的构造的本实施方式的单元1。

[0072] 需要说明的是，对于单元1，优选之后在气体流路流通氢气，进行支承基板2以及燃料极3的还原处理。此时，例如优选以750～1000℃进行5～20小时的还原处理。

[0073] 另外，上述的单元堆装置10例如按照以下的步骤组装。首先，准备需要片数的完成了的单元1以及支承体7a。接着，使用规定的夹具等，将多个单元1排列、固定为堆叠状。接下来，在维持该状态的同时将多个单元1各自的一端同时插入支承体7a的插入孔17。接着，将密封材料8用的糊料(典型的是，非晶质材料(非晶质玻璃)的糊料)填充于插入孔17与多个单元1的一端部的接合部的间隙。此时，非晶质材料进入中间层21的气孔部分。

[0074] 接下来，对如上述那样填充的密封材料8用的糊料进行热处理(结晶化处理)。在通过该热处理使非晶质材料的温度达到其结晶化温度时，在结晶化温度下，材料的内部生成结晶相，结晶化逐渐进展。其结果是，非晶质材料被固化、陶瓷化而成为结晶化玻璃。由此，借助由结晶化玻璃构成的密封材料8而使多个单元1的一端部接合、固定于插入孔17。换言之，各单元1的一端部使用密封材料8而分别接合、支承于支承体7a。然后，从多个单元1取下所述规定的夹具。

[0075] 接下来，通过将支承体7a与气体罐7b接合，从而完成单元堆装置10。

[0076] (模块)

[0077] 接下来，使用图6对使用了上述的单元堆装置的本公开的实施方式所涉及的模块进行说明。图6是示出具备本实施方式的单元堆装置的一例的模块的外观立体图。

[0078] 如图6所示，模块20在收纳容器14内收纳单元堆装置10而成。另外，在单元堆装置10的上方配置有用于生成向单元1供给的燃料气体的改性器13。

[0079] 另外，在图6所示的改性器13中，对经由原燃料供给管16而供给的天然气、煤油等原燃料进行改性而生成燃料气体。需要说明的是，改性器13优选为能够进行高效的改性反应即水蒸气改性的结构，且具备用于使水气化的气化部13a和配置有用于将原燃料改性为燃料气体的改性催化剂(未图示)的改性部13b。然后，由改性器13生成的燃料气体经由气体流通管12而向歧管7供给，从歧管7向设于单元1的内部的气体流路供给。

[0080] 另外，在图6中，示出取下收纳容器14的一部分(前后面)并从后方取出收纳于内部的燃料电池单元堆装置10的状态。

[0081] 另外，在上述结构的模块20中，在通常发电时，伴随着上述燃烧及单元1的发电，模块20内的温度为500～1000℃左右。

[0082] 在这样的模块20中，如上所述，通过收纳提高了长期可靠性的单元堆装置10而构成，能够实现提高了长期可靠性的模块20。

[0083] (模块收容装置)

[0084] 图7是示出在外装壳体内收纳图6所示的模块20和用于使模块20动作的辅机(未图示)而成的本实施方式的模块收容装置的一例的分解立体图。需要说明的是，在图7中省略一部分结构而示出。

[0085] 图7所示的模块收容装置40构成为，利用分隔板43将由支柱41和外装板42构成的外装壳体内上下划分，将其上方侧设为收纳上述的模块20的模块收纳室44，将下方侧设为收纳用于使模块20动作的辅机的辅机收纳室45。需要说明的是，省略收纳于辅机收纳室45的辅机而示出。

[0086] 另外，在分隔板43设有用于使辅机收纳室45的空气流向模块收纳室44侧的空气流通口46，在构成模块收纳室44的外装板42的一部分设有用于排出模块收纳室44内的空气的排气口47。

[0087] 在这样的模块收容装置40中，如上所述，通过将提高了长期可靠性的模块20收纳于模块收纳室44、并将用于使模块20动作的辅机收纳于辅机收纳室45而构成，能够实现提高了长期可靠性的模块收容装置40。

[0088] 以上，虽然对本公开进行了详细说明，但本公开并不局限于上述的实施方式，在不脱离本公开的主旨的范围内，能够加以各种变更、改进等。

[0089] 在本实施方式中，采用了在支承基板2的表面仅设置一个由内侧电极(燃料极)3、固体电解质层4以及外侧电极(空气极)5构成的元件部a的所谓“竖条纹型”的结构，但也可以采用在支承基板2的表面的相互分离的多处位置分别设置元件部a且相邻的元件部a之间被电连接的所谓“横条纹型”的单元。

[0090] 另外，在上述实施方式中，支承基板2呈板状体，但支承基板2也可以呈圆筒状。在该情况下，圆筒状的支承基板2的内侧空间作为气体流路2a而发挥功能。

[0091] 另外，在上述实施方式的单元1中，也可以置换燃料极3和空气极5，将内侧电极设为空气极5，将外侧电极设为燃料极3。在该情况下，采用置换了燃料气体和空气后的气体的流动。

[0092] 另外，支承基板2也可以兼作燃料极3，在其表面依次层叠固体电解质层4以及空气极5而构成单元1。

[0093] 另外，在上述实施方式中，如图4所示，支承体7a呈筒状体，但也可以如图8所示那样呈平板状。在该情况下，通过使气体罐7b与呈平板状的支承体7a的下表面接合而形成内部空间即可。

[0094] 另外，在上述实施方式中，如图4所示，虽然向仅在支承体7a形成有一个的插入孔17插入有一列中的所有的单元1的一端部，但也可以如图9所示，向形成于支承体7a的多个插入孔17分别一个一个地插入单元1。在该情况下，所有的单元1的中间层21与歧管7的支承

体7a接合。需要说明的是，也可以向形成于支承体7a的多个插入孔分别多个多个地插入单元1。

[0095] 另外，在上述实施方式中，支承体与气体罐分体构成，但只要歧管的内部空间与多个单元的气体流路连通，则支承体也可以与气体罐一体构成。

[0096] 另外，在上述实施方式中，如图2所示，示出多个单元排列成两列的单元堆装置，但也可以如图10所示，为多个单元排列成一列的单元堆装置。

[0097] 另外，在上述实施方式中，作为“单元”、“单元堆装置”、“模块”以及“模块收容装置”的一例，示出了燃料电池单元、燃料电池单元堆装置、燃料电池模块以及燃料电池装置，但作为其他例，也可以分别是电解单元、电解单元堆装置、电解模块以及电解装置。

[0098] 图11示出电解单元堆装置的一例。单元1的另一端部(上端部)被密封材料8固定于另一歧管71，歧管7成为用于供给高温的水蒸气的供给部，另一歧管71成为用于回收所生成的氢的回收部。在图11所示的例子中，气体流通管12供给水蒸气，原燃料供给管16回收氢。

[0099] 实施例

[0100] (样本的制作)

[0101] 关于上述的单元堆装置(参照图3)，基于上述的制造方法，制作出中间层的气孔率不同的多个样本。具体地说，制作出表1所示那样的10种样本(N＝10个)。

[0102] 单元堆装置的各样本含有30个单元。在各样本中使用的单元的形状为与图1、2相同的板形状。单元、单元堆装置的制造方法与上述相同。单元的长度方向的长度为20cm，单元的宽度方向的长度为20mm，厚度为2mm。作为支承体的插入孔的开口的形状，与图3、4相同地，采用一个椭圆形。密封材料使用SiO_2-MgO-B_2O_5-Al_2O_3系。作为支承体(歧管)的材质而使用不锈钢。

[0103] (气孔率的测定)

[0104] 接下来，测定出如上述那样制作出的单元堆装置的单元的中间层和固体电解质层的气孔率。表1示出该结果。

[0105] 测定在后述的试验之后进行。在测定中，如上述那样，进行“树脂填埋”处理并进行机械研磨，之后，利用扫描型电子显微镜来观察剖面的微构造并计算出面积比例。

[0106] (气体泄漏试验)

[0107] 然后，关于上述各样本，进行重复十次“一边使燃料气体在气体罐内流通、一边使环境气温度在一小时内从常温上升至750℃、然后在两小时内从750℃下降至常温的模式”的热循环试验。

[0108] 在该试验之后，在气体罐内流通有氦气。然后，为了调查氦气的泄漏发生有无，使手持型的泄漏检测元件靠近各单元，确认是否在各单元的与密封材料的接合部产生气体泄漏。对各试样的叠层中的产生气体泄漏的单元的个数进行计数。表1示出该结果。◎、○、△、×表示产生了气体泄漏的单元的个数分别为0个、1～2个、3～4个、5个以上。

[0109] (发电性能试验)

[0110] 另外，使用具有与在上述气体泄漏试验中使用过的样本相同的气孔率的不同样本，测定发电初期的单元堆装置的输出密度(0.3A/cm^2，750℃)，然后，以1000℃进行1000小时的加速试验，测定出工作1000小时后的单元堆装置的输出密度相对于发电初期的输出密度的降低率。将其在表中记载为输出密度降低率，表1示出该结果。

[0111] [表1]

[0112]

试样No.	气孔率(%)			泄漏评价	输出密度降低率(%)
	中间层的露出部	固体电解质层	中间层中的夹在固体电解质层和空气极之间的部分		
1	1.1	2.0	2.1	×	1.2
2	5.2	2.1	3.2	△	1.2
3	10	2.0	4.3	○	1.3
4	10	2.2	5.0	◎	1.3
5	15	2.1	10	◎	1.4
6	20	2.2	15	◎	1.4
7	25	2.0	20	◎	1.4
8	30	2.1	25	◎	1.5
9	30	2.0	26	◎	5.0
10	31	2.2	26	△	5.0

[0113] (气体泄漏试验结果)

[0114] 由表1可知,在试样No.1中,产生气体泄漏的单元的个数多。这是因为,在单元的一端部中,中间层的气孔率比固体电解质层低。

[0115] 另外,在试样No.2、10中,与试样No.1相比,产生气体泄漏的单元的个数少。这是因为,在单元的一端部处,中间层的气孔率比固体电解质层高。

[0116] 另外,在试样No.3～9中,与试样No.2、10相比,产生气体泄漏的单元的个数少。这是因为,中间层的露出部的气孔率为10～30%。其中,在试样No.4～9中,与试样No.3相比,产生气体泄漏的单元的个数少。这是因为,中间层中的夹在固体电解质层与空气极之间的部分的气孔率为5%以上。

[0117] (发电性能试验结果)

[0118] 由表1可知,在除去泄漏评价中“×”标记的试样No.1之后的试样No.2～8中,与试样No.9、10相比,输出密度降低率小。这是因为,中间层中的夹在固体电解质层与空气极之间的部分的气孔率为25%以下。

[0119] 需要说明的是,可以确认的是,在使用SiO_2-MgO-B_2O_5-ZnO系作为密封材料的情况下也能够得到与上述相同的试验结果。

[0120] 附图标记说明:

[0121] 1:单元;

[0122] 2:支承基板;

[0123] 2a:气体流路;

[0124] 3:燃料极(内侧电极);

[0125] 4:固体电解质层;

[0126] 5:空气极(外侧电极);

[0127] 6:互连器;

[0128] 7:歧管;

[0129] 7a:支承体;

[0130] 7b:气体罐;

[0131] 8:密封材料;

[0132] 9a:导电构件;

[0133] 9b:端部导电构件;

[0134] 10、100、110:单元堆装置;

[0135] 11:导电部;

[0136] 12:气体流通管;

[0137] 13:改性器;

[0138] 14:收纳容器;

[0139] 15:空气导入构件;

[0140] 16:原燃料供给管;

[0141] 20:模块;

[0142] 21:中间层;

[0143] 40:模块收容装置。

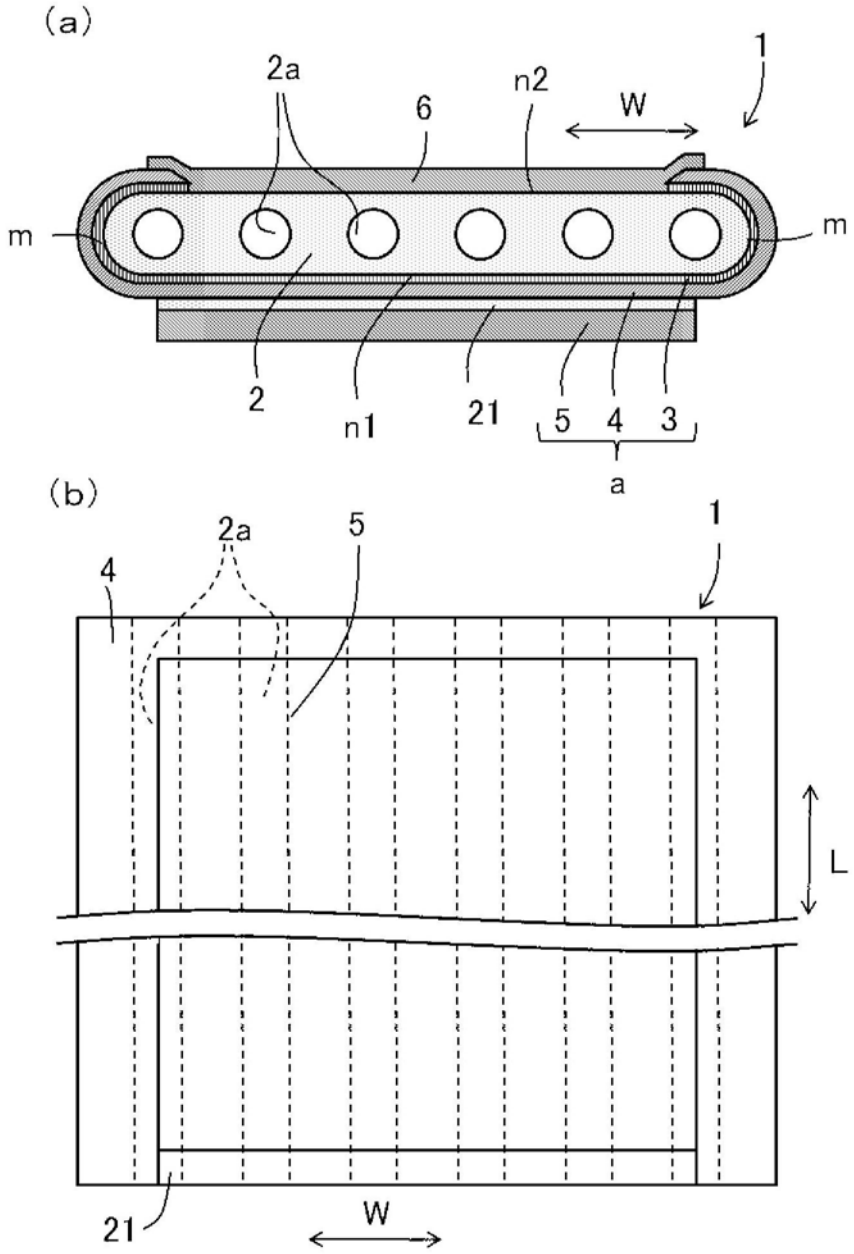


图1

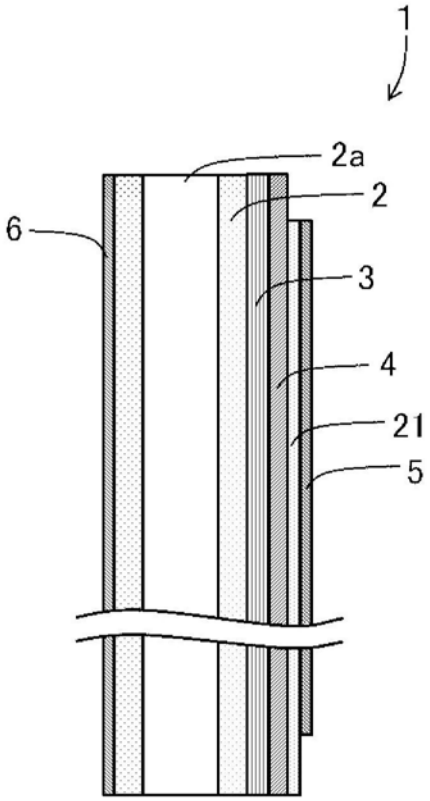


图2

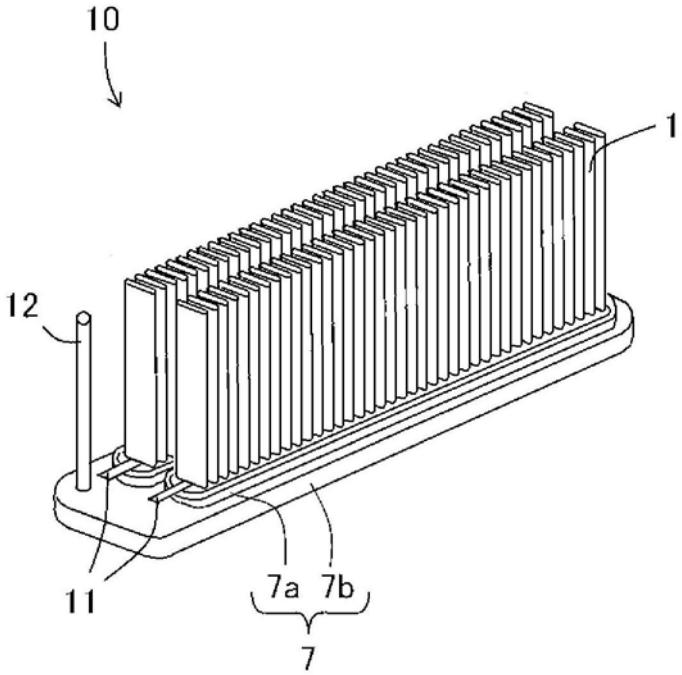


图3

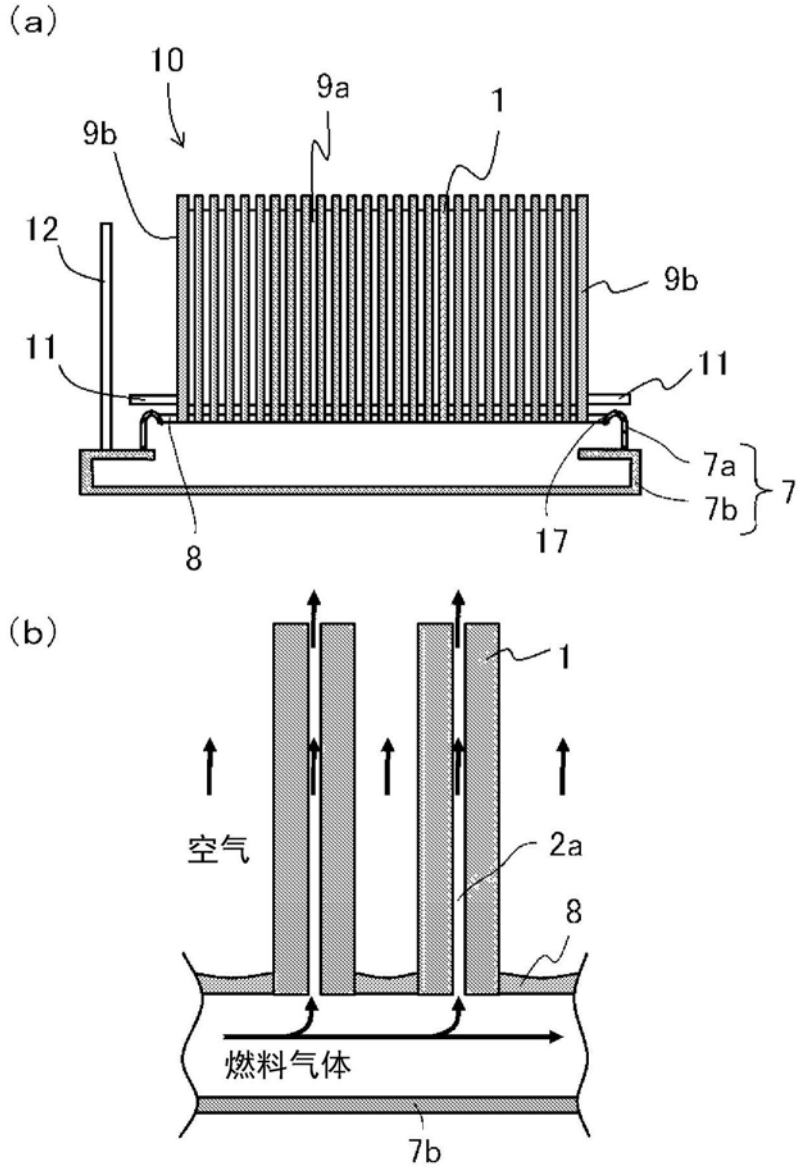


图4

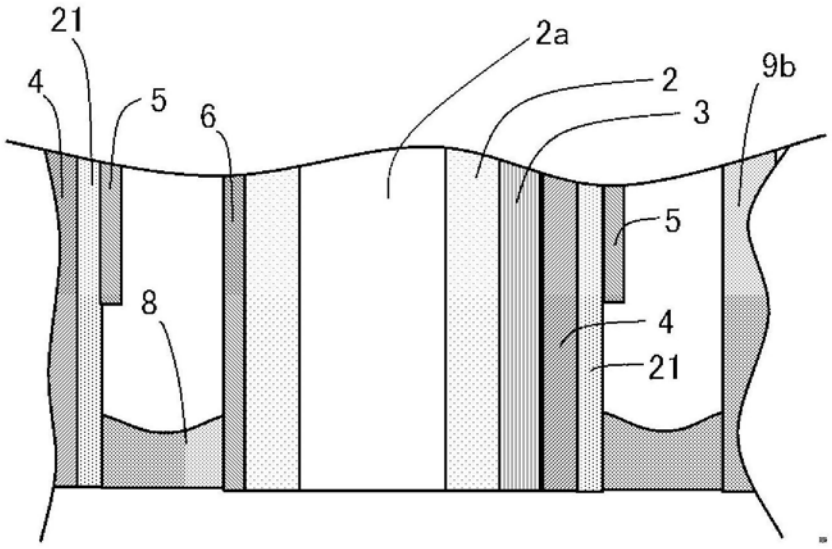


图5

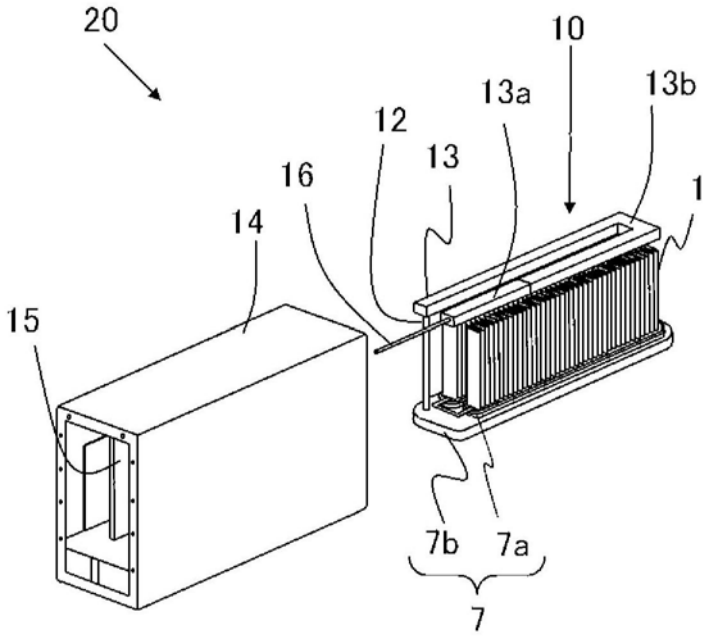


图6

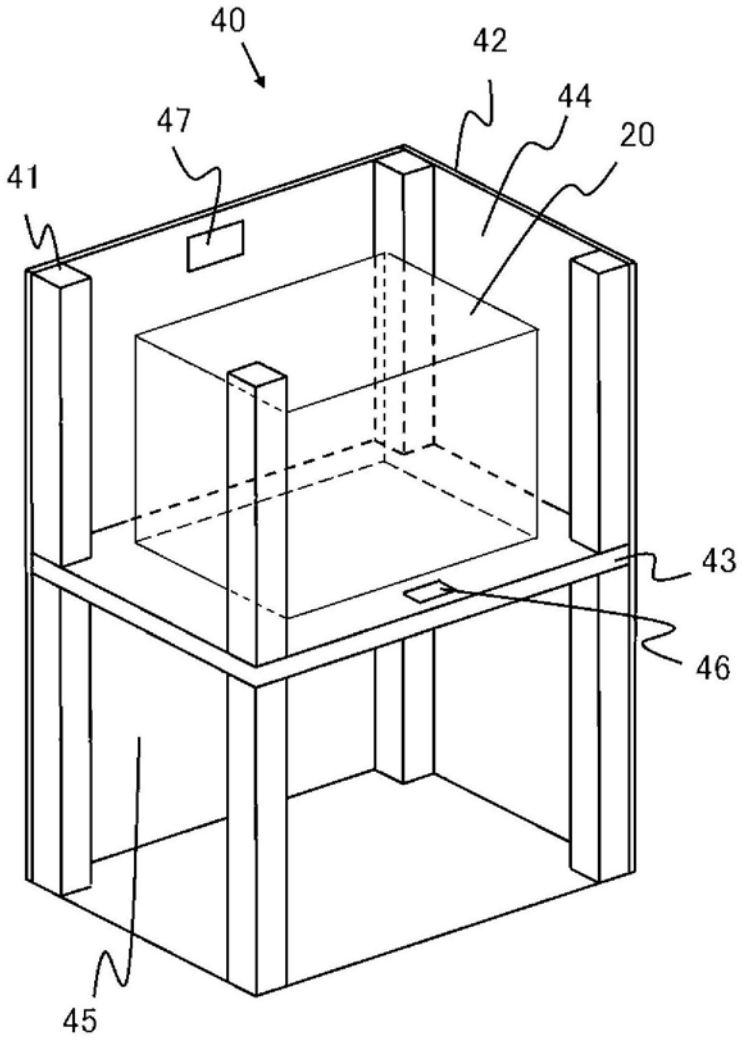


图7

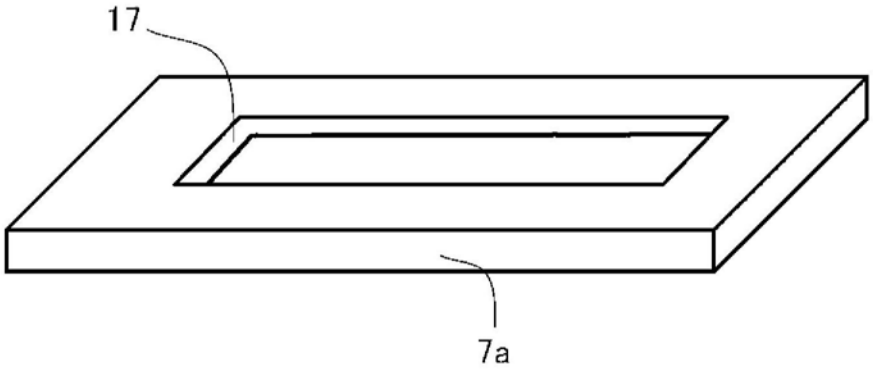


图8

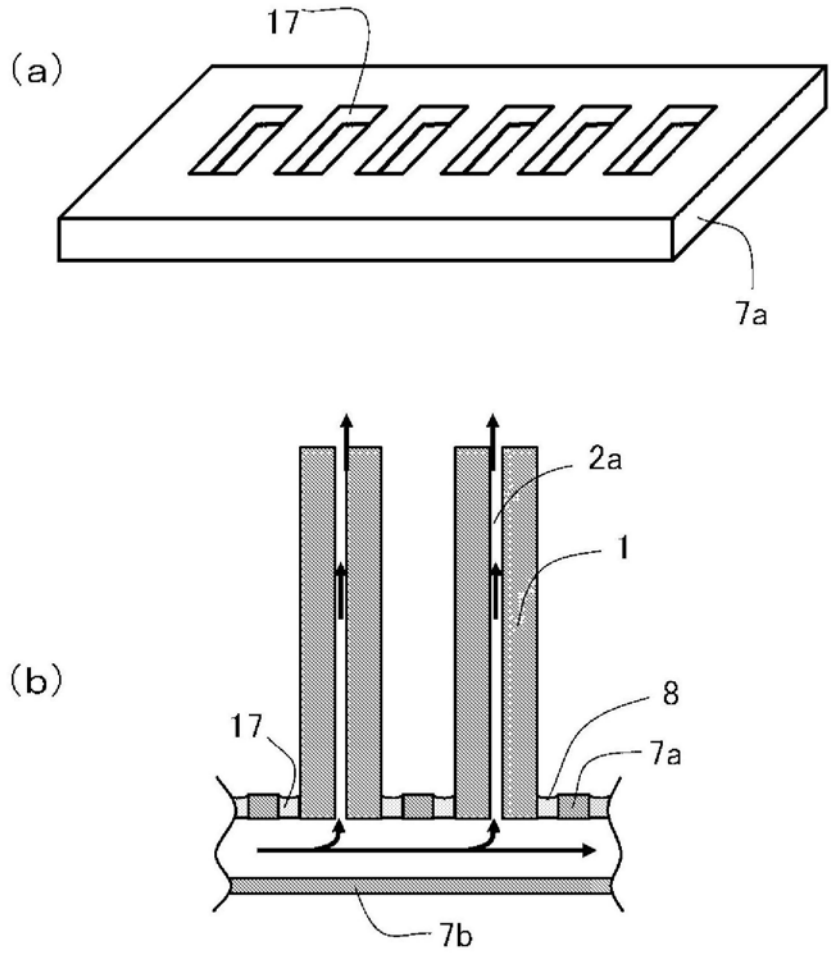


图9

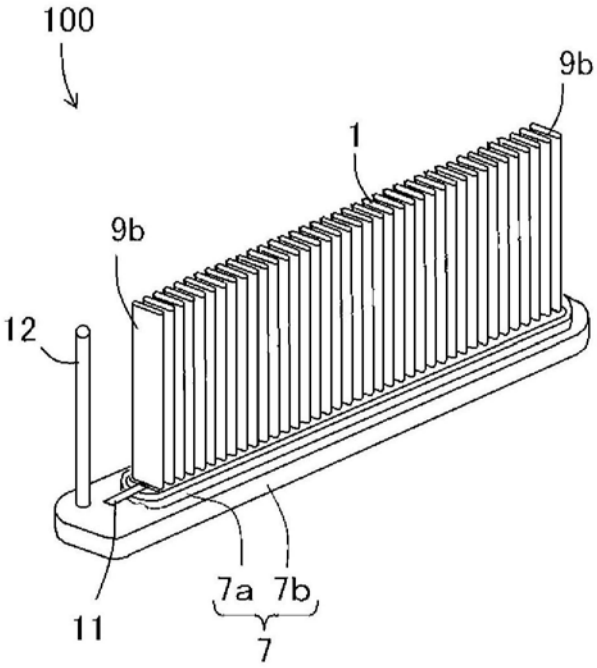


图10

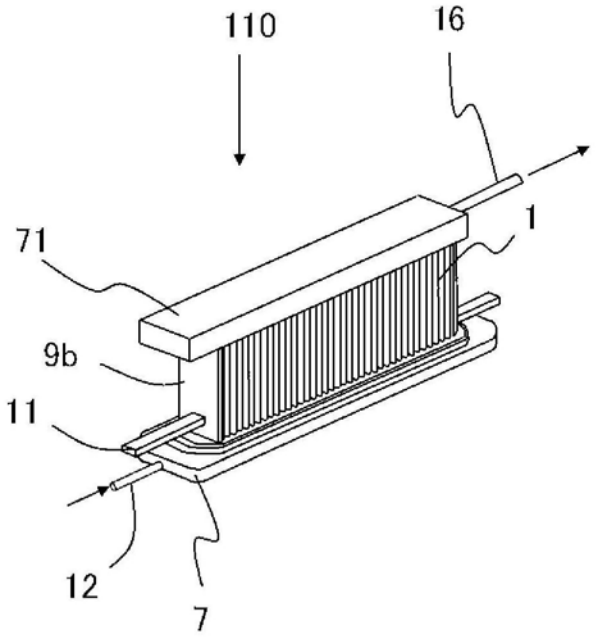


图11