



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105190974 B

(45)授权公告日 2018.01.30

(21)申请号 201480014191.5

(72)发明人 川上将史

(22)申请日 2014.03.18

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105190974 A

代理人 蒋亭

(43)申请公布日 2015.12.23

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据  
2013-069245 2013.03.28 JP

H01M 8/04089(2016.01)

H01M 8/023(2016.01)

H01M 8/0247(2016.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.09.11

H01M 8/1213(2016.01)

H01M 8/1231(2016.01)

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2014/057328 2014.03.18

H01M 8/1246(2016.01)

H01M 8/1253(2016.01)

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02014/156830 JA 2014.10.02

H01M 8/2435(2016.01)

H01M 8/2457(2016.01)

G25B 9/00(2006.01)

(73)专利权人 京瓷株式会社  
地址 日本京都府

审查员 付花荣

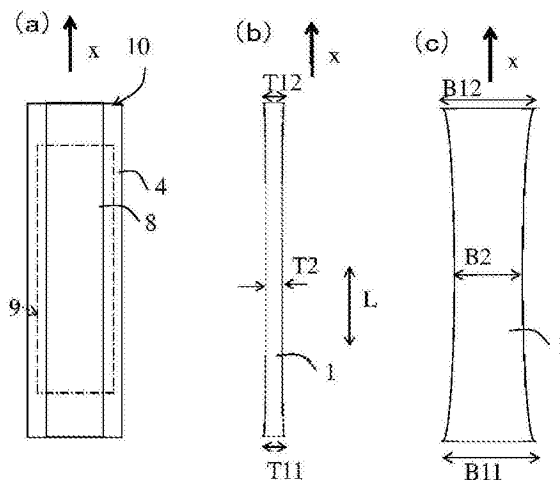
权利要求书1页 说明书11页 附图5页

(54)发明名称

固体氧化物型电解单元或固体氧化物型燃料电池单元、电池堆装置及电解模块或燃料电池模块以及电解装置或燃料电池装置

(57)摘要

本发明提供能够降低端部处的破损的固体氧化物型电解单元或固体氧化物型燃料电池单元、电池堆装置、及电解模块或燃料电池模块、以及电解装置或燃料电池装置。其中,具有长条状多孔质基板1和电解元件部或发电元件部9,所述长条状多孔质基板1具有对向的一对第一、第二主面n1、n2、和连接该第一、第二主面n1、n2彼此的对向的一对第一、第二侧面m1、m2,且沿着所述第一、第二主面n1、n2在长度方向上具有气体流路2;所述电解元件部或发电元件部设置于该多孔质基板1的第一主面n2,且具有燃料极层3、固体电解质层4以及氧极层6,并且,多孔质基板1的长度方向L上的两端部的厚度T11、T12比长度方向L上的中央部的厚度T2厚。



1. 一种固体氧化物型电解单元或固体氧化物型燃料电池单元,其特征在于,其具有长条状多孔质基板和电解元件部或发电元件部,其中,

所述长条状多孔质基板具有对向的一对第一、第二主面、和将该第一、第二主面彼此连接的对向的一对第一、第二侧面,且沿着所述第一、第二主面在长度方向上具有气体流路,

所述电解元件部或发电元件部设置于该多孔质基板的第一主面,且具有第一电极层、固体电解质层以及第二电极层,并且,所述多孔质基板的所述长度方向上的两端部的厚度 $T_{11}$ 、 $T_{12}$ 比所述长度方向上的中央部的厚度 $T_2$ 厚,所述两端部的厚度 $T_{11}$ 、 $T_{12}$ 为所述中央部的厚度 $T_2$ 的1.03倍以下,所述多孔质基板的所述长度方向上的两端部的宽度 $B_{11}$ 、 $B_{12}$ 比所述长度方向上的中央部的宽度 $B_2$ 宽。

2. 一种固体氧化物型电解单元或固体氧化物型燃料电池单元,其特征在于,其具有作为长条状第一电极层的多孔质基板以及在该多孔质基板的第一主面设置的固体电解质层和第二电极层,其中,所述多孔质基板具有对向的一对第一、第二主面、和将该第一、第二主面彼此连接的对向的一对第一、第二侧面,且沿着所述第一、第二主面在长度方向上具有气体流路,并且,所述多孔质基板的所述长度方向上的两端部的厚度 $T_{11}$ 、 $T_{12}$ 比所述长度方向上的中央部的厚度 $T_2$ 厚,所述两端部的厚度 $T_{11}$ 、 $T_{12}$ 为所述中央部的厚度 $T_2$ 的1.03倍以下,所述多孔质基板的所述长度方向上的两端部的宽度 $B_{11}$ 、 $B_{12}$ 比所述长度方向上的中央部的宽度 $B_2$ 宽。

3. 如权利要求1或2所述的固体氧化物型电解单元或固体氧化物型燃料电池单元,其特征在于,在所述多孔质基板的第二主面设置有连接体层。

4. 如权利要求1所述的固体氧化物型电解单元或固体氧化物型燃料电池单元,其特征在于,所述多孔质基板具有导电性。

5. 如权利要求1或2所述的固体氧化物型电解单元或固体氧化物型燃料电池单元,其特征在于,所述多孔质基板的两端部的宽度 $B_{11}$ 、 $B_{12}$ 为所述中央部的宽度 $B_2$ 的1.02倍以下。

6. 一种电池堆装置,其特征在于,将多个在权利要求1至5中任一项所述的固体氧化物型电解单元或固体氧化物型燃料电池单元电连接而成的电池堆与气体罐接合,所述气体罐的内部空间与所述固体氧化物型电解单元或固体氧化物型燃料电池单元的气体流路连通。

7. 一种电解模块或燃料电池模块,其特征在于,其是在收纳容器内收纳权利要求1至5中任一项所述的固体氧化物型电解单元或固体氧化物型燃料电池单元而成的。

8. 一种电解装置或燃料电池装置,其特征在于,其是在外部安装壳内收纳权利要求7所述的电解模块或燃料电池模块和用于使该电解模块或燃料电池模块工作的辅助设备而成的。

# 固体氧化物型电解单元或固体氧化物型燃料电池单元、电池堆装置及电解模块或燃料电池模块以及电解装置或燃料电池装置

## 技术领域

[0001] 本发明涉及固体氧化物型电解单元或固体氧化物型燃料电池单元、电池堆装置、及电解模块或燃料电池模块、以及电解装置或燃料电池装置。

## 背景技术

[0002] 以往,已知有具有利用燃料极层和氧极层夹着固体电解质层而构成的发电元件部的固体氧化物型燃料电池单元。

[0003] 作为固体氧化物型燃料电池单元(以下,有时简称为燃料电池单元或单元),例如,已知有将如上所述的发电元件部配置于在内部具备气体通路的导电性多孔质基板上而成的所谓的中空平板型单元。这样的中空平板型燃料电池单元中,在多孔质基板内部的气体通路中流有燃料气体(例如含氢气体),由此经由多孔质基板内部的气体流路向固体电解质层的燃料极层侧供给氢,同时在燃料电池单元的外侧流有空气等含氧气体,由此向固体电解质层的氧极层侧供给氧,利用以燃料极层和氧极层夹持固体电解质层的发电元件部进行发电,借助设置于多孔质基板上的连接体层提取发出的电流(例如参见专利文献1)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2004-146334号公报

## 发明内容

[0007] 发明所要解决的问题

[0008] 但是,对于现有的专利文献1的固体氧化物型燃料电池单元而言,端部被赋以某种冲击或者在端部产生应力集中时,单元端部有可能发生破损。

[0009] 本发明的目的在于提供能够降低端部处的破损的固体氧化物型电解单元或固体氧化物型燃料电池单元、电池堆装置、及电解模块或燃料电池模块、以及电解装置或燃料电池装置。

[0010] 用于解决问题的手段

[0011] 本发明的固体氧化物型电解单元或固体氧化物型燃料电池单元的特征在于,其具有长条状多孔质基板和电解元件部或发电元件部,其中,所述长条状多孔质基板具有对向的一对第一、第二主面、和将该第一、第二主面彼此连接的对向的一对第一、第二侧面,且沿着上述第一、第二主面在长度方向上具有气体流路;所述电解元件部或发电元件部设置于该多孔质基板的第一主面,且具有第一电极层、固体电解质层以及第二电极层,并且,上述多孔质基板的上述长度方向上的两端部的厚度比上述长度方向上的中央部的厚度厚。

[0012] 另外,本发明的固体氧化物型电解单元或固体氧化物型燃料电池单元的特征在于,其具有作为长条状第一电极层的多孔质基板以及在该多孔质基板的第一主面设置的固

体电解质层和第二电极层,其中,所述多孔质基板具有对向的一对第一、第二主面、和将该第一、第二主面彼此连接的对向的一对第一、第二侧面,且沿着上述第一、第二主面在长度方向上具有气体流路,并且,上述多孔质基板的上述长度方向上的两端部的厚度比上述长度方向上的中央部的厚度厚。

[0013] 本发明的电池堆装置的特征在于,将多个上述固体氧化物型电解单元或固体氧化物型燃料电池单元电连接而成的电池堆与气体罐接合,上述气体罐的内部空间与上述固体氧化物型电解单元或固体氧化物型燃料电池单元的气体流路连通。

[0014] 本发明的电解模块或燃料电池模块的特征在于,其是在收纳容器内收纳有上述固体氧化物型电解单元或固体氧化物型燃料电池单元而成的。

[0015] 本发明的电解装置或燃料电池装置的特征在于,其是在外部安装壳内收纳有上述电解模块或燃料电池模块和用于使该电解模块或燃料电池模块工作的辅助设备而成的。

[0016] 发明效果

[0017] 本发明的固体氧化物型电解单元或固体氧化物型燃料电池单元由于多孔质基板的长度方向上的中央部的厚度 $T_2$ 薄,因此穿过多孔质基板的气体流路的气体容易供给至固体电解质层表面,能够提高固体氧化物型电解单元或固体氧化物型燃料电池单元的效率,并且由于多孔质基板的长度方向上的两端部的厚度比中央部的厚度厚,因此能够提高固体氧化物型电解单元或固体氧化物型燃料电池单元的两端部处的强度,能够降低破损。由此,可以提供性能高、可靠性高的电池堆装置、电解模块或燃料电池模块、电解装置或燃料电池装置。

## 附图说明

[0018] 图1表示固体氧化物型燃料电池单元的一个方式,其中,(a)为横截面图、(b)为纵截面图。

[0019] 图2中,(a)为图1所示的固体氧化物型燃料电池单元的侧视图、(b)为多孔质基板的前视图、(c)为多孔质基板的侧视图。

[0020] 图3表示燃料电池电池堆装置的一个方式,其中,(a)为示意性表示燃料电池电池堆装置的侧视图、(b)是将(a)的燃料电池电池堆装置的以虚线围成的部分的一部分放大后的横截面图。

[0021] 图4是图3所示的燃料电池电池堆装置的局部纵截面图。

[0022] 图5是表示燃料电池模块的一个方式的外观立体图。

[0023] 图6是表示燃料电池装置的一个方式的分解立体图。

## 具体实施方式

[0024] 图1是表示将本发明的固体氧化物型电解单元应用于固体氧化物型燃料电池单元(以下,有时简称为燃料电池单元或单元)10时的一个方式的图,(a)为其横截面图、(b)为(a)的纵截面图。需要说明的是,两图中,将燃料电池单元10的各构成进行局部放大后表示。

[0025] 该燃料电池单元10为中空平板型燃料电池单元10,其具备含有Ni而成的导电性且截面为扁平状的长条状多孔质基板1。在多孔质基板1的内部,多个气体流路2从多孔质基板1的长度方向L的一侧(下端侧)延伸至另一侧(上端侧),燃料电池单元10具有在该多孔质基

板1上设置有各种部件的结构。在多孔质基板1的宽度方向B上隔着规定间隔形成有多个气体流路2,气体流路2在多孔质基板1的长度方向L上贯通。长条状多孔质基板1是指长度方向L的长度比宽度长的多孔质基板1。

[0026] 根据图1所示的形状可以理解,多孔质基板1具有彼此相对的一对第一、第二主面(平坦面) $n_1$ 、 $n_2$ 、和分别连接一对第一、第二主面 $n_1$ 、 $n_2$ 的一对第一、第二侧面(弧状面) $m_1$ 、 $m_2$ 。所形成的第一主面 $n_1$ 和第二主面 $n_2$ 相互大致平行,以覆盖第一主面 $n_1$ (下表面)和一对第一、第二侧面 $m_1$ 、 $m_2$ 的方式设置有多孔质的燃料极层(第一电极层)3,进一步,以覆盖该燃料极层3的方式层叠有致密的固体电解质层4。另外,在固体电解质层4之上,隔着防反应层5以与燃料极层3相面对的方式层叠有多孔质的氧极层6(第二电极层)。另外,在未层叠燃料极层3和固体电解质层4的第二主面 $n_2$ (上表面)上,隔着中间层7形成有致密的连接体层8。利用燃料极层3和氧极层6夹着固体电解质层4而构成的电解元件部或发电元件部9主要形成于多孔质基板1的第一主面 $n_1$ 的长度方向中央部。第一、第二主面 $n_1$ 、 $n_2$ 的面积远大于第一、第二侧面 $m_1$ 、 $m_2$ 的面积。

[0027] 换言之,在多孔质基板1的第一主面 $n_1$ 设置有利用燃料极层3、氧极层6夹着固体电解质层4而构成的电解元件部或发电元件部9,在第二主面 $n_2$ 形成有中间层7、连接体层8。

[0028] 连接体层8与多孔质基板1之间的中间层7具有与燃料极层3同样的组成,例如含有Ni和陶瓷材料(例如YSZ)。还可以为具有上述成分和 $Y_2O_3$ 的组成。

[0029] 燃料极层3和固体电解质层4从第一主面 $n_1$ 经由第一、第二侧面 $m_1$ 、 $m_2$ 形成至第二主面 $n_2$ (上表面),以连接体层8的两端位于固体电解质层4的两端的方式进行层叠,利用致密的固体电解质层4和连接体层8包围多孔质基板1的周围,构成为使得在致密的筒状体的内部流通的燃料气体不会漏出至外部。

[0030] 并且,如图2(b)所示,对于多孔质基板1而言,与长度方向L上的中央部的厚度 $T_2$ 相比,两端部的厚度 $T_{11}$ 、 $T_{12}$ 形成得更厚。另外,与长度方向L上的中央部的宽度 $B_2$ 相比,两端部的宽度 $B_{11}$ 、 $B_{12}$ 形成得更宽。需要说明的是,图2(b)、(c)将宽度、厚度放大后表示。

[0031] 如图2(b)所示,多孔质基板1的长度方向L上的两端部、即长度方向L的一侧的端部(下端部)的厚度 $T_{11}$ 和另一侧的端部(上端部)的厚度 $T_{12}$ 优选为中央部的厚度 $T_2$ 的1.03倍以下。另外,两端部的厚度 $T_{11}$ 、 $T_{12}$ 优选为厚度 $T_2$ 的1.005倍以上、进一步优选为1.01倍以上。特别是,两端部的厚度 $T_{11}$ 、 $T_{12}$ 优选为中央部的厚度 $T_2$ 的1.01倍以上且1.02倍以下。两端部的厚度 $T_{11}$ 、 $T_{12}$ 为在宽度方向B的中央且自多孔质基板1的长度方向L的两端起5mm的位置的厚度,中央部的厚度 $T_2$ 为在多孔质基板1的长度方向L的中央且宽度方向B的中央处的厚度。多孔质基板1的厚度可以从中央部向两端阶段性变厚,也可以逐渐变厚。图2(b)中记载了向两端逐渐变厚的情况。

[0032] 多孔质基板1的长度方向L上的两端部的宽度 $B_{11}$ 、 $B_{12}$ 优选为中央部的宽度 $B_2$ 的1.02倍以下。特别是,两端部的宽度 $B_{11}$ 、 $B_{12}$ 优选为中央部的宽度 $B_2$ 的1.005倍以上且1.01倍以下。两端部的宽度 $B_{11}$ 、 $B_{12}$ 为自多孔质基板1的长度方向L的两端起5mm的位置处的宽度,中央部的宽度 $B_2$ 为多孔质基板1的长度方向L的中央处的宽度。多孔质基板1的宽度可以从中央部向两端阶段性变宽,也可以逐渐变宽。图2(c)中记载了向两端逐渐变宽的情况。

[0033] 多孔质基板1的厚度 $T_{11}$ 、 $T_{12}$ 、 $T_2$ 为第一主面 $n_1$ 与第二主面 $n_2$ 之间的距离,多孔质基板1的宽度 $B_{11}$ 、 $B_{12}$ 、 $B_2$ 为第一侧面 $m_1$ 与第二侧面 $m_2$ 之间的距离。

[0034] 多孔质基板1中,由于需要将流经内部气体通路2的燃料气体向固体电解质层4的燃料极层3侧供给,因此从气体流路2至固体电解质层4的距离优选较短。另外,多孔质基板1具有导电性,电流以直线的方式沿厚度方向流经电解元件部或发电元件部9与连接体层8之间的多孔质基板1,因此优选多孔质基板1的厚度较薄,但燃料电池单元10的两端部在被施加某种冲击时有可能发生破损,因此优选多孔质基板1的两端部的厚度较厚。

[0035] 在上述实施方式中,多孔质基板1的长度方向L上的两端部的厚度T11、T12比中央部的厚度T2厚,因此能够提高两端部的强度,能够降低燃料电池单元10的两端部处的破损。另外,中央部的厚度T2比两端部的厚度T11、T12薄,因此易于向固体电解质层4供给燃料气体,进一步,在多孔质基板1的厚度方向T上对向配置的电解元件部或发电元件部9与连接体层8之间的距离减小,在多孔质基板1的厚度方向T上流动的电流的损失减小,由此,能够提高燃料电池单元10的发电效率。

[0036] 此外,两端部的宽度B11、B12比中央部的宽度B2宽,因此能够使强度低的两端部的弧状面增强。

[0037] 以下,对各部件进行说明。

[0038] (多孔质基板1)

[0039] 对于多孔质基板1,为了使燃料气体透过至燃料极层3而要求透气性,以及为了经由连接体层8进行集电而要求导电性,但为了在满足这样的要求,同时避免因同时烧制而产生的不良情况,可以由铁族金属成分和陶瓷成分、例如特定的稀土氧化物构成多孔质基板1,但并不特意限定于此。

[0040] 铁族金属成分是用于对多孔质基板1赋予导电性的成分,可以为铁族金属单质,或者可以为铁族金属氧化物、铁族金属的合金或合金氧化物。铁族金属中,存在有Fe、Ni、Co,在本方式中,可以使用任一种,但从廉价以及在燃料气体中稳定的方面出发,优选含有Ni和/或NiO作为铁族金属成分。

[0041] 另外,稀土氧化物被用于使多孔质基板1的热膨胀系数与固体电解质层4的热膨胀系数接近,为了维持高电导率且防止元素向固体电解质层4等扩散,优选含有选自Y、Lu、Yb、Tm、Er、Ho、Dy、Gd、Sm、Pr组成的组的至少一种稀土元素的稀土氧化物与上述铁族金属成分组合使用。作为该稀土氧化物,可以例示出 $Y_2O_3$ 、 $Lu_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 、 $Tm_2O_3$ 、 $Er_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$ 、 $Dy_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $Sm_2O_3$ 、 $Pr_2O_3$ ,特别是从廉价的观点考虑,优选 $Y_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 。

[0042] 这些稀土氧化物在烧制时、发电中几乎不与铁族金属及其氧化物发生固溶、反应,而且,多孔质基板1中的铁族金属或其氧化物以及上述稀土氧化物均不易扩散。因此,即使在对多孔质基板1和固体电解质层4进行同时烧制的情况下,也能够有效地减少稀土元素在固体电解质层4的扩散,能够避免对固体电解质层4的离子传导率等带来不良影响。

[0043] 特别是,从使多孔质基板1的热膨胀系数与固体电解质层4的热膨胀系数接近的观点考虑,优选上述铁族金属在多孔质基板1中含有35~70体积%的量、上述稀土氧化物在多孔质基板1中含有30~65体积%的量。需要说明的是,在所要求的特性不受损的范围内,多孔质基板1中还可以含有其它金属成分、氧化物成分。

[0044] 如上所述的由铁族金属成分和稀土氧化物构成的多孔质基板1需要具有燃料气体透过性,因此通常优选开气孔率为30%以上、特别优选处于35~50%的范围。另外,多孔质基板1的电导率优选为300S/cm以上、特别优选为440S/cm以上。

[0045] 另外,多孔质基板1的厚度通常设定为2~35mm,多孔质基板1的长度根据用途适当设定,但在用于一般家庭中的发电的情况下,通常设定为50~250mm左右的长度。此外,为了防止角部处的缺损、以及提高机械强度,在第一主面n1和第二主面n2的两端形成有第一、第二侧面m1、m2,但为了防止固体电解质层4的剥离,可以使第一、第二侧面m1、m2的曲率半径为5mm以下、优选为1~5mm的范围。

[0046] (燃料极层3)

[0047] 燃料极层3发生电极反应,其本身由公知的多孔质金属陶瓷形成。例如,由固溶有稀土氧化物的ZrO<sub>2</sub>或CeO<sub>2</sub>、与Ni和/或NiO形成。

[0048] 燃料极层3中的上述ZrO<sub>2</sub>或CeO<sub>2</sub>含量优选处于35~65体积%的范围,另外,Ni或NiO含量可以为65~35体积%。此外,该燃料极层3的开气孔率可以为15%以上、特别是处于20~40%的范围,为了防止性能降低以及热膨胀差导致的剥离等,其厚度优选为1~30μm。

[0049] 另外,作为在ZrO<sub>2</sub>或CeO<sub>2</sub>中固溶的稀土氧化物,可以例示出对多孔质基板1中使用的稀土氧化物示出的例子同样的稀土氧化物,从降低电池的极化值的观点考虑,对于ZrO<sub>2</sub>优选固溶有3~10摩尔%左右的Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,对于CeO<sub>2</sub>优选固溶有5~20摩尔%左右的Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

[0050] 此外,该燃料极层3至少在与氧极层6面对的位置存在即可。即,在图1的例子中,燃料极层3尽管从多孔质基板1的第一主面n1起经由第一、第二侧面m1、m2延伸至第二主面n2,并且延伸到了连接体层8的两端,但也可以仅在第一主面n1上形成。

[0051] 需要说明的是,虽然未图示,但还可以根据需要在上述燃料极层3上设置扩散抑制层,使这种扩散抑制层介于燃料极层3与固体电解质层4之间。该扩散抑制层用于减少元素从燃料极层3或多孔质基板1向固体电解质层4的扩散、避免因形成绝缘层而导致性能降低,例如,由固溶有La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的CeO<sub>2</sub>或者固溶有CeO<sub>2</sub>的La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或者它们的混合体形成。此外,为了使阻断或减少元素扩散的效果提高,还可以在该扩散防止层中含有其它稀土元素的氧化物。作为该稀土元素,可以例示出Sc、Y、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu。

[0052] 另外,这样的扩散抑制层优选与固体电解质层4一起延伸至连接体层8的两端部。由此,能够进一步防止元素从多孔质基板1、燃料极层3向固体电解质层4扩散。

[0053] (固体电解质层4)

[0054] 对于固体电解质层4而言,需要具有作为桥接电极间的电子的电解质的功能,同时为了防止燃料气体和空气等含氧气体泄露而需要具有阻气性。作为用于形成固体电解质层4的固体电解质,优选使用具备这样特性的致密的氧化物陶瓷、例如使用固溶有3~15摩尔%的稀土氧化物的稳定化氧化锆。作为该稳定化氧化锆中的稀土元素,可以例示出Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu,从廉价的观点考虑,优选Y、Yb。

[0055] 此外,还可以使用含有La和Ga的钙钛矿型镓酸镧系复合氧化物作为固体电解质。该复合氧化物具有高氧离子传导性,通过将其用作固体电解质可以得到高发电效率。该镓酸镧系复合氧化物中,在A位点具有La和Sr、在B位点具有Ga和Mg,优选例如具有以下述通式:(La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)(Ga<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>)O<sub>3</sub>(式中,x为0<x<0.3的数,y为0<y<0.3的数)表示的组成。通过将这样组成的复合氧化物用作固体电解质,还能够发挥高发电性能。

[0056] 从防止透气的观点出发,固体电解质层4的相对密度(基于阿基米德法)优选为93%以上、特别优选为95%以上。

[0057] (氧极层6)

[0058] 形成于固体电解质层4的氧极层6发生电极反应,如图1所示,配置于在之间夹着固体电解质层4并与上述燃料极层3面对的位置。即,氧极层6至少配置于位于多孔质基板1的第一主面n1上的部分。

[0059] 该氧极层6由所谓的 $ABO_3$ 型钙钛矿型氧化物的烧结体粒子构成。作为这样的钙钛矿型氧化物,优选为过渡金属型钙钛矿氧化物、特别是在A位点具有La的 $LaMnO_3$ 系氧化物、 $LaFeO_3$ 系氧化物、 $LaCoO_3$ 系氧化物的至少一种,从在 $600\sim 1000^\circ\text{C}$ 左右的相对低温下的导电性高、对氧离子显示出优异的表面扩散功能和体积扩散功能的观点出发,特别优选(La、Sr)(Co、Fe) $O_3$ 系氧化物、例如具有以下述通式: $La_ySr_{1-y}Co_zFe_{1-z}O_3$ (式中, $y$ 为 $0.5\leq y\leq 0.7$ 的数, $z$ 为 $0.2\leq z\leq 0.8$ 的数)表示的组成的复合氧化物。

[0060] 另外,这样的氧极层6必须具有透气性,因此,上述导电性陶瓷(钙钛矿型氧化物)的开气孔率优选为20%以上、特别优选处于30~50%的范围。另外,从集电性的观点出发,氧极层6的厚度优选为30~100 $\mu\text{m}$ 。

[0061] 另外,上述氧极层6可以形成在固体电解质层4上,但也可以在固体电解质层4上设置防反应层5,隔着这样的防反应层5将氧极层6层叠于固体电解质层4。这样的防反应层5用于阻断元素从氧极层6向固体电解质层4的扩散,由具有防元素扩散功能的氧化物的烧结体形成。作为这样的防反应层用氧化物,例如,可以例示出含有Ce作为构成元素的氧化物,特别是从不仅元素扩散阻断性高而且氧离子导电性和电子传导性优异的观点考虑,优选使用在 $CeO_2$ 中固溶有稀土氧化物的Ce系复合氧化物。

[0062] (连接体层8)

[0063] 在多孔质基板1的第二主面n2上设置的连接体层8由导电性陶瓷构成,但由于与燃料气体(氢)以及含氧气体接触,因此需要具有耐还原性、耐氧化性。因此,作为该导电性陶瓷,通常使用铬酸镧系的钙钛矿型氧化物( $LaCrO_3$ 系氧化物)。作为连接体层8,可以为含有Ti的例如 $LaSrTiO_3$ 系的钙钛矿型复合氧化物等,没有特别限定。另外,为了防止穿过多孔质基板1的内部的燃料气体和穿过多孔质基板1的外部的含氧气体的泄露,该导电性陶瓷必须为致密,优选例如具有93%以上、特别是95%以上的相对密度。

[0064] 从防止气体泄露和电阻的观点出发,该连接体层8的厚度优选为10~200 $\mu\text{m}$ 。

[0065] (燃料电池单元的制造)

[0066] 具有上述结构的燃料电池单元10如下制造:例如,向用于形成上述多孔质基板1的混合粉末(即,铁族金属或其氧化物粉末与稀土氧化物粉末的混合粉末)混合造孔材料、有机粘结剂、溶剂以及根据需要的甲基纤维素等分散剂而制备浆料,将该浆料进行挤出成型,从而制作具有气体流路的柱状多孔质基板用成型体。

[0067] 另外,使用上述浆料制成片,将该片卷绕于多孔质基板用成型体的上端部和下端部,将其干燥,在 $800\sim 1100^\circ\text{C}$ 的温度区域进行预烧。通过该方法,可以使多孔质基板1的厚度形成为从长度方向中央部向两端阶段性变厚,可以使宽度形成为从长度方向中央部向两端阶段性变宽。

[0068] 或者,将多孔质基板用成型体的下端部浸渍在使用上述浆料的材料制作出的浸涂液中,从浸涂液中提拉出,在利用鼓风吹飞气体流路中的浸涂液后的状态下保持规定时间,然后,将上端部浸渍,从浸涂液中提拉出,在利用鼓风吹飞气体流路中的浸涂液后的状态下保持规定时间,将其干燥,在 $800\sim 1100^\circ\text{C}$ 的温度区域进行预烧。通过该浸渍涂布方法,可以

使多孔质基板1的厚度形成从长度方向中央部向两端逐渐变厚,可以使宽度形成从长度方向中央部向两端逐渐变宽。挤出成型而成的多孔质基板用成型体和进行浸渍涂布而形成的膜在烧结后为相同组织。

[0069] 为了仅使多孔质基板1的厚度从长度方向中央部向两端变厚,可以只在多孔质基板用成型体的主面层叠上述片、或者以只在多孔质基板用成型体的主面涂布上述浆料的方式进行浸渍。

[0070] 需要说明的是,制作上述多孔质基板用成型体时,所使用的混合粉末例如为以规定的体积比将铁族金属或铁族金属氧化物的粉末(以下,称为导体粉末)和稀土氧化物粉末混合而成的混合粉末。

[0071] 制作固体电解质层用的片(以下,称为固体电解质层用片)。即,将含有 $Y_2O_3$ 的 $ZrO_2$ (YSZ)等固体电解质粉末与有机粘结剂以及甲苯等溶剂混合而制备出成型用浆料,使用该浆料成型出固体电解质层用片。

[0072] 接着,向燃料极层形成用粉末(例如NiO粉末与YSZ粉末的混合粉末)混合有机粘结剂和溶剂而制备出浆料,使用该浆料制作出燃料极层用片,将该燃料极层用片层叠于上述固体电解质层用片的一个面,将其进行卷绕使得燃料极层用片面对上述多孔质基板用成型体(预烧体)的规定位置,进行干燥。

[0073] 然后,例如,将 $LaCrO_3$ 系材料等连接体层用粉末混合在有机粘结剂以及溶剂中而制备出浆料,使用该浆料通过常规方法制作出连接体层用片。

[0074] 接着,将中间层形成用粉末(例如Ni和/或NiO粉末与固溶有稀土氧化物的 $ZrO_2$ 粉末的混合粉末)与规定的有机粘结剂以及溶剂混合而制备出浆料,将这些浆料涂布于多孔质基板用成型体的预烧体的规定面的部分,形成中间层用的涂布层。在该中间层用的涂布层上层叠连接体层用片,进行干燥。

[0075] 接着,对于上述层叠成型体进行用于脱粘结剂处理的热处理后,在含氧气氛中于 $1300\sim 1600^\circ C$ 进行同时烧制,由此可以得到在多孔质基板1上层叠燃料极层3及固体电解质层4并且在规定位置层叠有中间层7、连接体层8的烧结体。然后,将从距烧结体的长度方向的两端隔着规定距离的位置切断,得到规定长度的烧结体。

[0076] 进一步,将使 $LaFeO_3$ 系氧化物粉末等分散在溶剂中而成的氧极层用涂布液喷涂喷雾(或者浸涂)于在上文中得到的烧结体的防反应层5上而形成氧极层用涂布层,在 $1000\sim 1300^\circ C$ 进行烧结,由此可以得到具有氧极层6的燃料电池单元10。或者,可以涂布氧极层用浆料而形成。需要说明的是,所得到的燃料电池单元10由于在含氧气氛下进行烧制,多孔质基板1等中所含的导体成分变为NiO等氧化物,但这样的氧化物通过向气体流路2供给燃料气体的还原处理、发电而被还原。

[0077] 图3表示藉由集电部件13将多个上述燃料电池单元10串联电连接而构成的燃料电池堆装置的一例,(a)为示意性表示燃料电池堆装置11的侧视图;(b)为(a)的燃料电池堆装置11的局部放大截面图,选取(a)中所示的以虚线围成的部分进行表示。需要说明的是,(b)中,为了清楚而以箭头示出与(a)中所示的以虚线围成的部分相对应的部分,在(b)所示的燃料电池单元10中,图示省略了上述防反应层5等一部分部件。

[0078] 需要说明的是,在燃料电池堆装置11中,将各燃料电池单元10藉由集电部件13而排列由此构成电池堆12,如图4所示,各燃料电池单元10的下端部通过密封材料17被固

定于用于向燃料电池单元10供给燃料气体的气体罐16的上壁。即,在气体罐16的上壁形成有用于使电池堆12的下端部插入的通孔16a,电池堆12的下端部在插入通孔16a的状态下被用玻璃、玻璃陶瓷等密封材料17接合。需要说明的是,为了方便,图4中示出了将三个燃料电池单元10竖立设置于气体罐16中的状态。

[0079] 另外,如图3所示,具备可弹性变形的导电部件14,其下端部被固定于气体罐16,从而从燃料电池单元10的排列方向的两端夹持燃料电池电池堆12。

[0080] 另外,在导电部件14处,以沿着燃料电池单元10的排列方向向外侧延伸的形状设置了用于将通过燃料电池电池堆12(燃料电池单元10)的发电而产生的电流引出的电流引出部15。

[0081] 上述电池堆装置11中,如上所述,多孔质基板1的中央部的厚度T2小于两端部的厚度T11、T12,因此能够提高燃料电池单元10的发电性能,作为电池堆装置还能够提高发电性能,并且能够降低燃料电池单元10的破损,因此能够提高电池堆装置的长期可靠性。

[0082] 图5表示在收纳容器19内收纳有燃料电池电池堆装置11而成的燃料电池模块18的一例的外观立体图,在长方体状的收纳容器19的内部收纳有图3所示的燃料电池电池堆装置11而构成。

[0083] 需要说明的是,为了得到燃料电池单元10中使用的燃料气体,在燃料电池电池堆12的上方配置有用于将天然气、煤油等原燃料重整而生成燃料气体的重整器20。并且,利用重整器20生成的燃料气体经由气体流通管21向气体罐16供给,经由气体罐16向设置于燃料电池单元10的内部的气体流路2供给。

[0084] 需要说明的是,图5中,示出了卸下收纳容器19的一部分(前后面),将收纳于内部的燃料电池电池堆装置11和重整器20从后方取出的状态。在图5所示的燃料电池模块18中,可以将燃料电池电池堆装置11滑动收纳于收纳容器19内。需要说明的是,燃料电池电池堆装置11也可以包括重整器20。

[0085] 另外,设置于收纳容器19的内部的含氧气体导入部件22在图5中配置于并排设置于气体罐16的燃料电池电池堆12之间,并且向燃料电池单元10的下端部供给含氧气体,使得含氧气体与燃料气体的气流一起在燃料电池单元10的侧方从下端部向上端部流动。然后,使从燃料电池单元10的气体流路2沿x方向排出的燃料气体与含氧气体反应而在燃料电池单元10的上端部侧燃烧,由此能够使燃料电池单元10的温度升高,能够加快燃料电池电池堆装置11的起动。另外,在燃料电池单元10的上端部侧,使从燃料电池单元10的气体流路2排出的燃料气体与含氧气体燃烧,由此能够加热配置于燃料电池单元10(燃料电池电池堆12)上方的重整器20。由此,能够利用重整器20高效地进行重整反应。

[0086] 此外,本方式的燃料电池模块18由于是在收纳容器19内收纳上述燃料电池电池堆装置11而成,因此能够制成长期可靠性提高的燃料电池模块18。

[0087] 图6是表示在外部安装壳内收纳如图5所示的燃料电池模块18和用于使燃料电池电池堆装置11工作的辅助设备而成的燃料电池装置的一例的分解立体图。需要说明的是,图6中,省略一部分构成后示出。

[0088] 图6所示的燃料电池装置23中,利用分隔板26将由支柱24和外部板25构成的外部安装壳内上下划分,将其上方侧作为收纳上述燃料电池模块18的模块收纳室27、将下方侧作为收纳用于使燃料电池模块18工作的辅助设备类的辅助设备收纳室28而构成。需要说明

的是,省略了收纳于辅助设备收纳室28的辅助设备类。

[0089] 另外,在分隔板26设置有用于使辅助设备收纳室28的空气向模块收纳室27侧流动的空气流通口29,在构成模块收纳室27的外部板25的一部分设置有用于将模块收纳室27内的空气排出的排气口30。

[0090] 这样的燃料电池装置23中,如上所述,通过在模块收纳室27内收纳有能够提高可靠性的燃料电池模块18而构成,由此能够制成可靠性提高的燃料电池装置23。

[0091] 需要说明的是,本发明并非限定于上述实施方式,在不脱离本发明的主旨的范围内,可以进行各种变更、改进等。

[0092] 例如,上述方式中,将燃料极层3设置于导电性的多孔质基板1上,但当然也可以使燃料极层(第一电极层)本身为多孔质基板。

[0093] 另外,上述方式中,对燃料电池单元、电池堆装置及燃料电池模块以及燃料电池装置进行了说明,但本发明不限于此,也能够应用于对电解单元赋予水蒸气和电压而将水蒸气(水)电解由此生成氢和氧( $O_2$ )的电解单元(SOEC)、和具备该电解单元的电解电池堆装置及电解模块以及电解装置。

[0094] 此外,上述方式中,对在导电性的多孔质基板1上设置有一个发电元件部、即所谓的纵缜型进行了说明,但本发明不限于此,当然也可以是在绝缘性多孔质基板上设置有多个发电元件部、即所谓的横缜型。

[0095] 实施例

[0096] 首先,将平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 的NiO粉末和平均粒径 $0.9\mu\text{m}$ 的 $Y_2O_3$ 粉末混合,添加造孔材料、有机粘结剂以及溶剂而制作出坯土,将坯土通过挤出成型法进行成型,进行干燥,从而制作出多孔质基板用成型体。将平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 的NiO粉末和平均粒径 $0.9\mu\text{m}$ 的 $Y_2O_3$ 粉末混合,添加造孔材料、有机粘结剂以及溶剂而制作出浸涂液,将多孔质基板用成型体的上端部(自上端起30mm)和下端部(自下端起30mm)分别在上述浸涂液中浸渍10秒钟,提拉出,利用鼓风吹飞气体流路中的浸涂液后,保持该状态1分钟,进行干燥、脱脂。

[0097] 接着,使用将固溶有8mol%的Y的基于微跟踪方法的粒径为 $0.8\mu\text{m}$ 的 $ZrO_2$ 粉末(固体电解质层原料粉末)和有机粘结剂和溶剂混合而得到的浆料,通过刮刀法制作出厚度30 $\mu\text{m}$ 的固体电解质层用片。

[0098] 接着,将平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 的NiO粉末、固溶有 $Y_2O_3$ 的 $ZrO_2$ 粉末、有机粘结剂和溶剂混合,制作出燃料极层用浆料,将其涂布于固体电解质层用片上而形成燃料极层成型体。接着,使燃料极层成型体侧的面朝下并层叠于多孔质基板用成型体的规定位置。

[0099] 接着,使如上所述将成型体层叠而成的层叠成型体在 $1000^\circ\text{C}$ 进行3小时预烧处理。

[0100] 接着,将固溶有 $Gd_2O_3$ 的 $CeO_2$ 粉末、有机粘结剂和溶剂混合而形成防反应层用浆料,通过丝网印刷法将防反应层用浆料涂布于所得到的层叠预烧体的固体电解质层预烧体上,从而制作出防反应层成型体。

[0101] 接着,制作出将 $La(Mg_{0.3}Cr_{0.7})_{0.96}O_3$ 、有机粘结剂和溶剂混合而成的浆料,制作出连接体层用片。

[0102] 将由Ni和YSZ构成的原料混合干燥,并混合有机粘结剂和溶剂从而制备出中间层用浆料。将制备出的中间层用浆料涂布于多孔质基板用成型体的未形成燃料极层(以及固体电解质层)的部位(多孔质基板用成型体暴露的部位)而层叠中间层成型体。在中间层成

型体上层叠连接体层用片。

[0103] 接着,对上述层叠成型体进行脱粘结剂处理,在大气中于1450℃进行2小时同时烧制,制作出长度200mm的烧结体,在自该烧结体的长度方向的两端起15mm的位置进行切断。

[0104] 接着,制作出由平均粒径2 $\mu$ m的La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>粉末和异丙醇构成的混合液,喷雾涂布于层叠烧结体的防反应层的表面,形成氧极层用涂布层,在1100℃烧结4小时,形成氧极层,从而制作出图1所示的长度170mm的燃料电池单元。

[0105] 接着,使氢气在该燃料电池单元的内部流通,在850℃对多孔质支承体和燃料极层实施10小时还原处理。

[0106] 根据扫描电子显微镜照片(30倍),测定自燃料电池单元(多孔质基板)的上下端起5mm位置处的多孔质基板的下端部的厚度T11、上端部的厚度T12以及中央部位置处的厚度T2,进一步,根据金属显微镜照片(30倍),测定自燃料电池单元(多孔质基板)的上下端起5mm位置处的多孔质基板的下端部的宽度B11、上端部的宽度B12,并且测定中央部的宽度B2,记于表1中。

[0107] 另外,使燃料气体在燃料电池单元的气体流路中流通,使空气在燃料电池单元的外侧流通,使用电炉将燃料电池单元加热至750℃,进行发电试验,测定3小时后的输出密度,结果全部试样的功率密度为0.23W/cm<sup>2</sup>以上。

[0108] 然后,为了确认固体氧化物型燃料电池单元的下端部处的强度,使用结晶化玻璃将制作出的燃料电池单元的下端部(从下端至5mm)竖立设置固定于夹具,由相对于燃料电池单元的竖立设置方向垂直的方向缓缓地按压燃料电池单元的上端部(自上端起5mm的位置)并推出,测定出燃料电池单元的下端部产生开裂为止的推出量(自上端起5mm的位置的移动量),由此对燃料电池单元的下端部处的强度进行评价,将结果记于表1中。

[0109] [表1]

[0110]

试样 No.	中央部 厚度T2	下端部 厚度T11	上端部 厚度T12	T11/T2	T12/T2	中央部 宽度B2	下端部 宽度B11	上端部 宽度B12	B11/B2	B12/B2	推出量 mm
	mm	mm	mm	%	%	mm	mm	mm	%	%	
1	2.095	2.125	2.117	101.38	101.00	27.48	27.59	27.65	100.40	100.66	5.45
2	2.064	2.126	2.129	102.02	102.15	27.22	27.37	27.35	100.55	100.46	5.88
3	2.078	2.108	2.116	101.44	101.83	27.34	27.56	27.51	100.80	100.62	4.84
4	2.090	2.118	2.120	101.34	101.44	27.37	27.57	27.55	100.73	100.66	4.99
5	2.095	2.129	2.120	101.62	101.19	27.39	27.67	27.61	101.02	100.80	5.74

[0111] 根据该表1可知,由于多孔质基板的长度方向上的上下端部的厚度T11、T12比长度方向上的中央部的厚度T2厚,因此燃料电池单元的功率密度高达0.23W/cm<sup>2</sup>以上,并且试样的推出量大至4mm以上,燃料电池单元的上下端部的强度大。

[0112] 符号说明

[0113] 1:多孔质基板

[0114] 2:燃料气体流路

[0115] 3:燃料极层(第一电极层)

[0116] 4:固体电解质层

[0117] 6:氧极层(第二电极层)

- [0118] 7:中间层
- [0119] 8:连接体层
- [0120] 9:发电元件部
- [0121] 10:固体氧化物型燃料电池单元
- [0122] 11:燃料电池电池堆装置
- [0123] 18:燃料电池模块
- [0124] 23:燃料电池装置
- [0125] B11、B12:端部的宽度
- [0126] B2:中央部的宽度
- [0127] m1:第一侧面
- [0128] m2:第二侧面
- [0129] n1:第一主面
- [0130] n2:第二主面
- [0131] T11、T12:端部的厚度
- [0132] T2:中央部的厚度

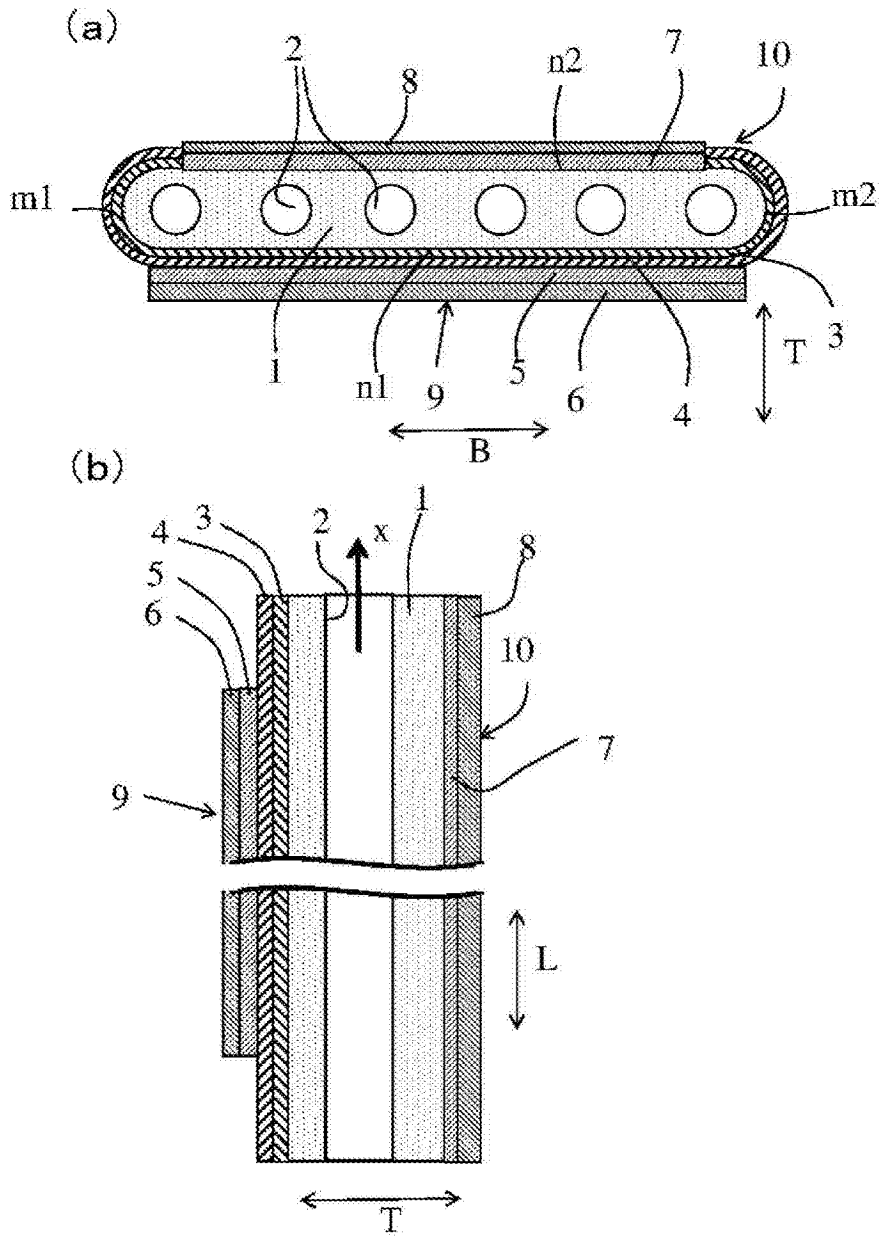


图1

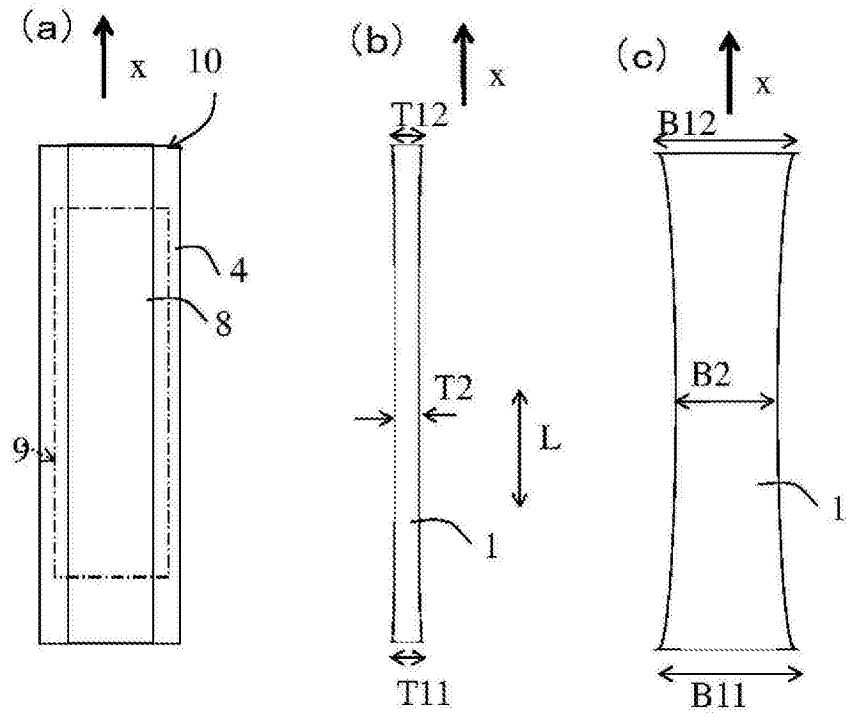


图2

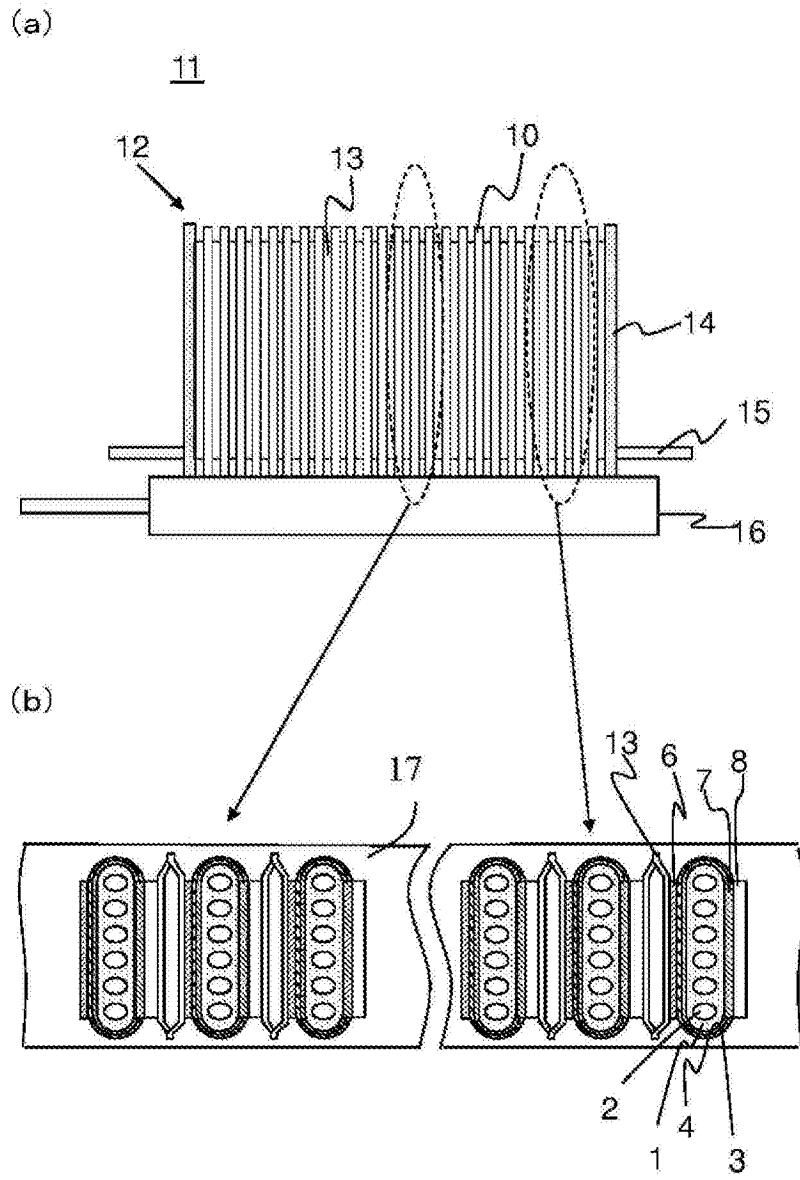


图3

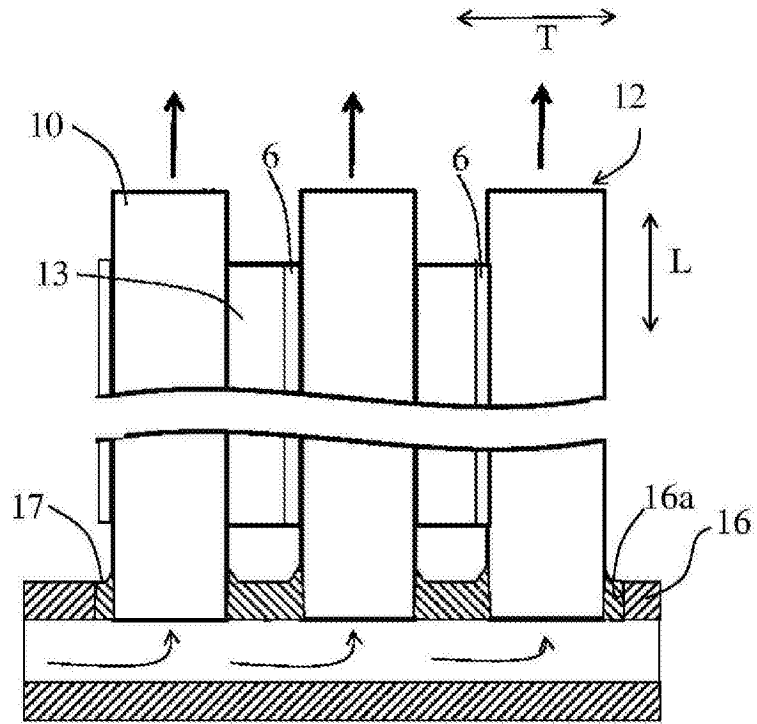


图4

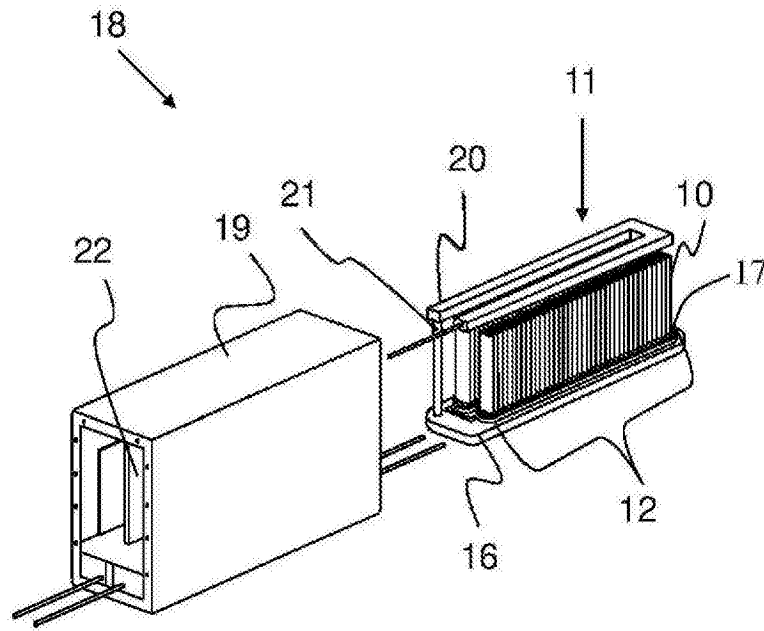


图5

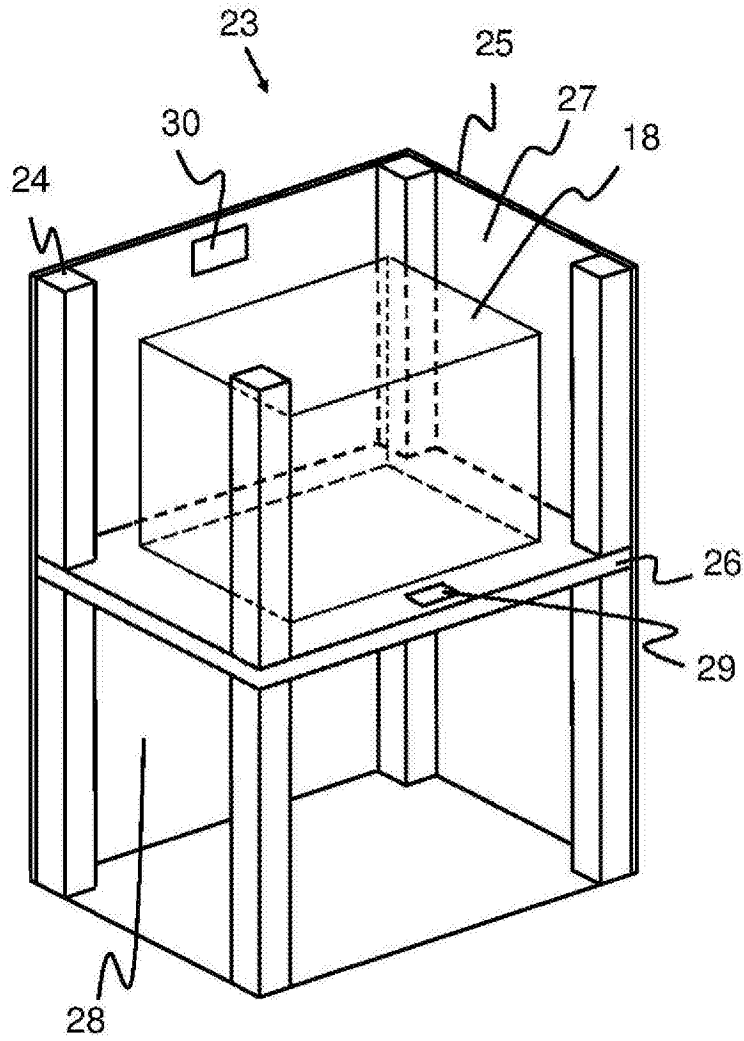


图6