

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第 3 部門第 1 区分  
 【発行日】平成 28 年 9 月 8 日 (2016.9.8)

【公表番号】特表 2015-529621 (P2015-529621A)  
 【公表日】平成 27 年 10 月 8 日 (2015.10.8)  
 【年通号数】公開・登録公報 2015-063  
 【出願番号】特願 2015-524391 (P2015-524391)  
 【国際特許分類】

C 0 3 C 8/24 (2006.01)  
 H 0 1 M 8/0271 (2016.01)  
 H 0 1 M 8/12 (2016.01)  
 H 0 1 M 8/0202 (2016.01)  
 C 0 3 C 8/02 (2006.01)  
 C 0 3 C 8/04 (2006.01)

【 F I 】

C 0 3 C 8/24  
 H 0 1 M 8/02 S  
 H 0 1 M 8/12  
 H 0 1 M 8/02 Y  
 C 0 3 C 8/02  
 C 0 3 C 8/04

【手続補正書】  
 【提出日】平成 28 年 7 月 22 日 (2016.7.22)  
 【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲  
 【補正対象項目名】全文  
 【補正方法】変更  
 【補正の内容】  
 【特許請求の範囲】  
 【請求項 1】

少なくとも 2 つの固体酸化物燃料電池 ( S O F C ) 要素の間にてシールを形成するためのシーラントであって、

シーラントがガラス材を含んで成り、該ガラス材が、  
 主たるガラス形成剤としての 40 ~ 60 モル % の  $B_2O_3$ 、10 ~ 25 モル % の  $BaO$ 、10 ~ 25 モル % の  $SiO_2$ 、2 ~ 10 モル % の  $Al_2O_3$ 、任意には  $CaO$ 、 $SrO$  および  $MgO$  から選択される 1 つ以上のアルカリ土類酸化物、並びに

任意には  $ZnO$ 、 $La_2O_3$  および  $ZrO_2$  から選択される遷移金属酸化物を含んで成り、

ガラス材が実質的にアルカリ・フリーであり、

ガラス材が 15 体積 % 以下の結晶化材を含んで成り、

シーラント・ガラス材が 650 ~ 850 の S O F C 操作範囲でクラッキングからの粘性自己治癒を示す、シーラント。

【請求項 2】

ガラス材は、累積濃度が 0.5 モル % 未満である  $Li_2O$ 、 $Na_2O$  および  $K_2O$  の アルカリ酸化物 を有している、請求項 1 に記載のシーラント。

【請求項 3】

ガラス材が、 $CaO$ 、 $SrO$  および  $MgO$  から選択される少なくとも 2 つのアルカリ土類酸化物 を含んで成る、請求項 1 に記載のシーラント。

## 【請求項 4】

2 ～ 10 モル % の  $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$  および  $\text{MgO}$  から成る群から選択される 1 つ以上のアルカリ土類酸化物の各々を含んで成る請求項 1 に記載のシーラント。

## 【請求項 5】

ガラス材が、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、および  $\text{CaO}$  から本質的に構成されて成る、請求項 1 に記載のシーラント。

## 【請求項 6】

ガラス材が、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、および  $\text{ZnO}$  から本質的に構成されて成る、請求項 1 に記載のシーラント。

## 【請求項 7】

ガラス材が、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、および  $\text{ZnO}$  から本質的に構成されて成る、請求項 1 に記載のシーラント。

## 【請求項 8】

ガラス材が、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、および  $\text{ZnO}$  から本質的に構成されて成る、請求項 1 に記載のシーラント。

## 【請求項 9】

ガラス材が、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、および  $\text{SrO}$  から本質的に構成されて成る、請求項 1 に記載のシーラント。

## 【請求項 10】

ガラス材が、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、および  $\text{MgO}$  から本質的に構成されて成る、請求項 1 に記載のシーラント。

## 【請求項 11】

$\text{ZnO}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、および  $\text{ZrO}_2$  から選択される遷移金属酸化物を肯定的に含んで成る、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のシーラント。

## 【請求項 12】

フェライト鋼インターコネクトのシーラントとして用いられる、請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載のシーラント。

## 【請求項 13】

請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載のシーラントおよびステンレス鋼要素を含んで成る  $\text{SOFC}$  内のフェライト鋼インターコネクト。

## 【請求項 14】

シーラント、ステンレス鋼要素、およびイットリア安定化ジルコニア要素を含んで成る、請求項 13 に記載のフェライト鋼インターコネクト。

## 【請求項 15】

請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載のシーラントを含んで成る固体酸化物燃料電池。

## 【請求項 16】

ガラスが、45 モル % の  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、20 モル % の  $\text{BaO}$ 、20 モル % の  $\text{SiO}_2$ 、5 モル % の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、5 モル % の  $\text{CaO}$ 、および 5 モル % の  $\text{SrO}$  から本質的に構成される、請求項 1 に記載のシーラント。

## 【請求項 17】

ガラス材が、45 モル % の  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、18 モル % の  $\text{BaO}$ 、24 モル % の  $\text{SiO}_2$ 、6 モル % の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、3.5 モル % の  $\text{CaO}$ 、および 3.5 モル % の  $\text{SrO}$  から本質的に構成される、請求項 1 に記載のシーラント。

## 【請求項 18】

ガラス材が、650 未満のガラス遷移温度を有する、請求項 1 に記載のシーラント。

## 【請求項 19】

ガラス材が、650 未満のガラス遷移温度、850 未満の液相温度、および約  $7 \sim 10 \times 10^{-6}$  / の熱膨張係数を有する、請求項 1 に記載のシーラント。

## 【請求項 20】

シーラント・ガラス材が、650 ～ 850 の  $\text{SOFC}$  操作範囲未満の軟化温度を有

する、請求項 1 に記載のシーラント。

【請求項 2 1】

シーラント・ガラス材が、a) 650 ~ 850 の SOFC 操作範囲内の液相温度、b) 650 ~ 850 の SOFC 操作範囲未満のガラス遷移温度、c) 650 ~ 850 の SOFC 操作範囲未満の軟化温度、および d) 725 で  $10^6 \cdot 6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  未満の粘度を有する、請求項 1 に記載のシーラント。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

粘性ガラスシールの使用により、壊滅的な故障が熱的ストレスによりもたらされるリスクを低減するためのある手段が供され、クラックが生じた場合にシールが回復するための手段が供され得る。操作温度での粘性ガラスシールの粘度は、当該シールが粘性緩和を含む液状特性を示すために十分に低い（例えば、 $< 10^8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ）ことが必要である。これは、SOFC 操作温度よりも高いガラス遷移温度を有し、またはガラスシールが粘性緩和を示さない程度にまで結晶化される剛性のあるガラスシールと対照的である。ガラス遷移温度（ $T_g$ ）よりも高い温度までシールを加熱する際、ガラスは粘性を有し、粘性フローのためシール内（またはシール界面）の欠陥はいずれも治る。熱ストレスにより生じるシール内のクラックを修復するための手段を供することに加えて、熱ストレスは粘性ガラスシール内で  $T_g$  よりも高い温度で緩和されるので、粘性シールの使用により、同じ熱膨張特性を有する剛性のあるガラスシールと比べて熱ストレスを減じることができ、熱ストレスが高じる有効的な  $T$  を減じることができる。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

本発明のシール組成物は、意図される SOFC の操作温度未満、例えば約 650 未満のガラス遷移温度（ $T_g$ ）および軟化温度（ $T_s$ ）を有している。液相温度（ $T_L$ ）は、概して 900 未満であり、例えば 850 未満である。本発明のシール組成物は、好ましくは約 7 ~ 約 10（40 ~ 500）（ $\times 10^{-6} /$ ）の熱膨張係数を有している。シール組成物の揮発率（または揮発速度）は、750 で停滞した乾燥空気中で  $1.7 \times 10^{-8} \text{ g/mm}^2 / \text{hr}$  未満、例えば約  $4.8 \times 10^{-9} \text{ g/mm}^2 / \text{hr}$  未満である。本発明のシール組成物は、好ましくは 725 で  $10^6 \cdot 6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  未満、例えばある状態では約  $10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  未満の粘度を有する。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0034】

実施例 2

ガラス溶融物の粘度を、動的機械分析機での円筒圧縮技術を使用する中間温度で、および回転スピンドル技術を使用する高温で測定した。図 2 は、MYEGA 粘度モデルにそれぞれ適合したガラス 73, 75, 77 に関して集めた粘度データをまとめたものである。表 8 はガラス 73 のイソコム（;isokom）データを示す。リトルトン軟化ポイント（ $10^6 \cdot 6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ）はガラスがガラス重量で流動する温度として時には規定される。この規

定で、自己治癒挙動が約 706 よりも高い温度で可能となる。図 3 は、ガラス 102 の粘度が 2000 時間 800 での熱処理の際でさえ安定であることを示している。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0039】

#### 実施例 6

熱ショックにより意図的に割ったガラスシールの自己治癒を S S 4 4 1 / ガラス 7 3 / Y S Z - 二重層サンプルで観察した。当初より密封していると分かるシールのガラスは、800 から急速に (25 / 秒以上で) 焼き入れ (または急冷またはクエンチング; quenching) する際に割れた。800、750 または 725 まで 2 時間再加熱し、次いで、室温まで徐々に冷却すると、シールは再び密封し、2 p s i の差圧が保持された。粘度-温度曲線 (図 2 a) から 725 でガラス 73 の粘度は  $10^{5.9} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  であり、リトルトン軟化ポイント ( $10^{6.6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ) に近似していた。これは、熱的衝撃を受けたシールで “クラック治癒” の初めての証拠となった。