

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5437546号
(P5437546)

(45) 発行日 平成26年3月12日(2014.3.12)

(24) 登録日 平成25年12月20日(2013.12.20)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 8/02 (2006.01)

H O 1 M 8/02 S

H O 1 M 8/12 (2006.01)

H O 1 M 8/12

D O 4 H 1/413 (2012.01)

D O 4 H 1/413

D O 6 M 23/08 (2006.01)

D O 6 M 23/08

D O 6 M 101/00 (2006.01)

D O 6 M 101:00

請求項の数 8 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-521379 (P2002-521379)
 (86) (22) 出願日 平成13年8月17日(2001.8.17)
 (65) 公表番号 特表2004-506308 (P2004-506308A)
 (43) 公表日 平成16年2月26日(2004.2.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/CA2001/001170
 (87) 国際公開番号 W02002/017416
 (87) 国際公開日 平成14年2月28日(2002.2.28)
 審査請求日 平成20年5月8日(2008.5.8)
 (31) 優先権主張番号 60/224,801
 (32) 優先日 平成12年8月18日(2000.8.18)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 505371519
 ヴァーサ パワー システムズ リミテッ
 ド
 カナダ ティー2 ビー 3アール2 アル
 バータ カルガリー サウスイースト フ
 ィフティセカンド ストリート 4852
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 禎男
 (74) 代理人 100084009
 弁理士 小川 信夫
 (74) 代理人 100084663
 弁理士 箱田 篤
 (74) 代理人 100093300
 弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高温ガスシール

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体酸化物燃料電池に使用される、セラミック繊維のマトリックス内部に注入されかつ前記セラミックス繊維間に散在する複数の固体粒子を含むシールであって、前記繊維および固体粒子が固体酸化物燃料電池の動作温度にて焼結せず、前記繊維及び粒子が組み合わさって柔軟性で圧縮可能なシールを形成し、前記固体粒子が均一に直径1ミクロン以下の粒子サイズを有し、前記固体粒子が第1の集団と第2の集団を含み、第1の集団の各粒子の粒子サイズが第2の集団の各粒子の粒子サイズよりも大きい、前記シール。

【請求項 2】

第1の集団の粒子が直径0.50 μm以下の粒子サイズを有し、第2の集団の粒子が直径0.17 μm以下の粒子サイズを有する、請求項 1 に記載のシール。

10

【請求項 3】

繊維がランダムに配向している請求項 1 に記載のシール。

【請求項 4】

燃料電池スタックへの取り付けに先立ち圧縮される請求項 1 に記載のシール。

【請求項 5】

固体粒子がセラミック粒子を含む、請求項 1 に記載のシール。

【請求項 6】

セラミック繊維の全部またはいくつかはアルミナ、ジルコニア、チタニア、マグネシアおよびシリカを含む、請求項 1 に記載のシール。

20

【請求項 7】

繊維がアルミナを含み、粒子がアルミナまたはジルコニアを含む、請求項 6 に記載のシール。

【請求項 8】

セラミック粒子の全部またはいくつかがアルミナ、ジルコニア、チタニア、マグネシアおよびシリカを含む、請求項 5 に記載のシール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は高温ガスシール、特に固体酸化物燃料電池スタックの電池に使用するための高温ガスシールに関する。

10

【0002】

発明の背景

平面状固体酸化物燃料電池 (SOFC) スタックは3つの主要構成要素、セラミック電気化学セル膜、金属インターコネクト、およびシールの配列を有している。化学エネルギーの電気エネルギーへの変換を行うため、SOFC膜は約600 以上の温度の動作温度にて酸素ガスに曝露した1つの電気化学的表面を有し、もう一方の表面が燃料ガスに曝露されていなければならない。金属インターコネクトは別個のプレナム(plenum)手段によって燃料と酸素ガスを電池へ分配し、電池間の燃料スタック配列中に配置された場合、電流を一つの電池から別の電池へ移行させる。SOFCスタック内の電池とインターコネクトの間に必要とされる膜は、ガス分配プレナム内部に反応物を閉じこめておくため、および、電池とインターコネクト間の電氣的隔離を生じさせるために、ガス透過に対して十分な耐性を有していなければならない。このシールは時間経過による分解に有意に耐性であることが好ましく、熱サイクル可能であることが好ましい。

20

【0003】

従来のシール法は全て平面状SOFCに使用するためには欠点を有している。大部分の従来技術のシールはガラスであってシールすべき2つの部材間で結晶化させ、砕けやすいガス密閉シールを形成させたものである。ガラスシールに伴う困難さは、スタックを室温から動作温度である700~900 へ熱的サイクルにかかる必要性から生じる。種々のスタック構成要素は完全に一致した熱膨張係数を有していないことが多く、電池の熱サイクル中に緊張が生じる。たとえ熱膨張係数が一致したとしても、スタック中の熱伝導速度は典型的には一致しておらず、その結果、不均一な熱膨張が生じる。ガラスは本質的に砕けやすく、熱サイクル条件下ではクラッキングが起こり機能しなくなる。ガラスの砕けやすさのためにガラスシールはきしみ衝撃(jarring shock)や振動の結果として機能しなくなり易い。これは自動車に使用される電池の場合にしばしば起こる。ガラスシールのさらなる欠点は電気触媒電池との化学的非共存性であり、このことは動作下の出力低下を招く。SOFCは特に多くのガラスシールに含まれるアルカリ要素に感受性で、これらはSOFC触媒に有害な影響を与える可能性がある。

30

【0004】

先行技術の他のシールは雲母で出来ており、高温に耐えることが出来るものの、典型的には燃料電池流入ガスを分離しておくための十分なシールを提供することが出来ない。加えて、雲母は無機物を電池に流出させ、触媒を毒することが見いだされている。雲母シートの厚さの本来的な変動および雲母の相対的非圧縮性に伴う問題が見いだされている。これらのどちらの要因も効率的なシール形成を妨げる。

40

従って、この分野において先行技術において見いだされている困難さを軽減する、SOFCに使用するために適切なシールに対する需要が存在する。

【0005】

発明の概要

本発明はSOFC内の電池を互いに密閉するための、電池が動作するために必要な過酷な動作環境下で機能するガasket型シーリング要素に関する。

50

本発明の一つの特徴に従って、SOFCスタック内部で固体酸化物燃料電池を隣接する電池から密閉隔離するためのシールが提供される。一実施態様において、本シールはセラミック繊維のマトリックス、および前記セラミック繊維間に散在した複数の固体粒子を含む。

一実施態様において、本シールは更にバインダー物質を含み、前記バインダー物質は好ましくは無機バインダーであってよい。繊維はランダムに配向して良い。好ましい実施態様においては、シールは使用前に予め圧縮されても良い。

【0006】

セラミック繊維はアルミナ、ジルコニア、チタニア、マグネシアまたはシリカを含む群から選んでよい。固体粒子はセラミック粒子でもガラス粒子でも、SOFCスタックの動作温度にて分解および焼結に耐え得る他の不活性物質でもよい。粒子がセラミック粒子である場合、この粒子はアルミナ、ジルコニア、チタニア、マグネシアまたはシリカを含む群から選ぶことが出来る。

一実施態様において、全粒子の本質的な部分はミクロン以下のセラミック粒子である。好ましくは、この粒子は約0.50 μm 以下の粒子サイズを有する。より好ましくは、セラミック粒子群は第1の部分(portion) (集団)と第2の部分(portion) (集団)とを含み、第1の部分の粒子サイズは第2の部分の粒子サイズより大きい。第1の部分の粒子サイズは約0.50 μm 以下の粒子サイズを有してよく、第2の部分は約0.17 μm 以下の粒子サイズを有してよい。他の実施態様において、第1の部分は約0.50 μm 以下の粒子サイズを有してよく、第2の部分は約0.06 μm 以下の粒子サイズを有してよい。大きな粒子の小さな粒子に対する割合は最大シール性能を達成するために変動させることができる。

【0007】

単純化された模式的かつ縮尺に従わない図面を参照しつつ例示的態様によって以下に本発明を説明する。

【0008】

発明の詳細な記載

本発明は600 を超える温度で動作する固体酸化物燃料電池に使用するためおよび熱サイクルを受けるに適切なフレキシブルシールを提供する。本発明を記述する場合、以下の用語は特に断らない限り以下の意味を有する。ここに定義されない全ての用語は一般的にこの技術で認識される意味を有する。

用語「セラミック」は無機非金属固体材料であって広範囲の共有結合またはイオン結合を有する材料をいい、金属酸化物、例えば、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム、ジルコニウム、チタニウム、クロム、ランタン、ハフニウム、イットリウム、の酸化物、およびそれらの混合物が含まれるがこれらに限定されず、さらに、非酸化物化合物、例えば、チタン、タングステン、ホウ素、ケイ素の炭化物、モリブデン二珪化物のようなケイ化物、窒化物、例えばホウ素、アルミニウム、チタン、ケイ素の窒化物、ホウ化物、例えば、タングステン、チタン、ウランのホウ化物およびそれらの混合物が含まれるがこれらに限定されず、スピネル、チタネート、例えば、チタン酸バリウム、チタン酸鉛、チタン酸ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸鉄、セラミック超伝導体、ゼオライト、セラミック固体イオン伝導体、例えばジルコニア安定化イットリア、 β -アルミナおよびセレート(cerates)が含まれる。

【0009】

図1には、燃料電池スタックの一部が描かれている。シール(10a)が2つのインターコネクト(20)と燃料電池(22)の間に適合されていることが示されている。シール(10b)がガスマニフォールド(24)を囲むように示されており、燃料と空気を別々に電池に導く。効率および安全性の理由からこの2つのガス流をそれぞれのマニフォールド中に閉じこめておくことは重要である。本発明のシール(10a、10b)は図示した形状又は配置を有するシールに限定されず、燃料電池スタックの配置もいかなる意味でも本発明を限定しない。

【0010】

図2には、セラミック繊維マトリックス(12)および繊維マトリックス内部に散在する複数のセラミック粒子(14)を含むシール(10)の模式的断面図が記載されている。繊維(12)お

よび粒子(14)はいずれも適切なセラミック材料であって良い。適切なセラミック材料は好ましくは不活性または化学的に燃料電池環境、インターコネクトおよび燃料電池ガスと共存可能であることが好ましく、燃料電池の動作温度で焼結に対して耐性であることが好ましい。繊維は電池の動作温度で柔軟性を維持することができなければならない。セラミック充填剤粒子を繊維マトリクス内部に保持することができなければならない。繊維および粒子は動作温度にていずれも焼結してはならず、粒子はスタックガスに対して本質的に非透過性のシールを形成するに十分なほど繊維マトリクス中のボイドを充填することができなければならない。

【0011】

繊維と充填剤粒子はアルミナ、ジルコニア、チタニア、マグネシアまたは他の適切なセラミック材料または適切なセラミック材料の混合物であってよい。シリカもおそらく使用できるが、シリカは水素と反応して気化し易いのでほとんどの用途向けには示されていない。一実施態様において、繊維はアルミナであり充填剤粒子はジルコニアまたはアルミナである。他の多くの組み合わせが可能であり、適切なセラミック材料の選択は当業者の能力の範囲であろう。

金属繊維または粒子を使用することができるが、電気伝導度、燃料電池動作速度において不安定または酸化されやすいこと、およびその温度で焼結または癒着し易いので好ましくはない。しかしながら、ある種の金属はある種の用途にはセラミック材料に置き換えて使用することができる。

【0012】

繊維マトリクスは高度に多孔性のマットまたはフェルトに成型されたランダムに配向した繊維から形成することができる。あるいは、繊維は何らかの方法で編むか配向させてもよい。一実施態様において、繊維マトリクスは約90%多孔性を有し約64~約240kg/m³(約4~約15ポンド/ft³)の密度を有して良い。従って、繊維マトリクスは高度に圧縮性である。高度に圧縮性であっても、この繊維マトリクス自体はシール要素としてはあまり機能しない。本発明において、十分なシール性能を提供するのは繊維マトリクス内部の粒子との組み合わせである。燃料電池スタック内でシールが圧縮される、または予備圧縮される場合、粒子が漏出経路をブロックし非気密性ではあるが効果的なシーリングを提供する。シールのセラミック構成要素は焼結されないで、このシールは破壊されることなく柔軟に曲がることができまたは熱膨張を受けることができる。さらに、このシールは電池の接触表面に付着しておらず、そのことにより、シールと接触している電池の種々の部分が熱的相違により移動するのに伴って互いにスライドするのを許す。このことにより、シールは、自動車環境において遭遇するような振動に耐性となり得る。

【0013】

好ましい実施態様において、本発明のシールはSOFCスタックに使用する前に圧縮されることがある。予備圧縮行程で達成される圧縮力は燃料電池スタック中で達成されるよりも高くてもよいので、予備圧縮しないシールに比べて予備圧縮したシールでは大きな性能の向上が達成できることがある。シールは水圧プレスによって圧縮してもよく、シーリング性能はより強い予備圧縮により増大するが、シールは圧縮機のプラテンに固着し易いので、圧縮後圧縮機からシールを取り外すのもより困難になるかもしれない。この固着を低減させるために種々のよく知られた方法が利用できる。好ましい方法には、非固着コーティングまたは圧縮機プラテンとシールとの間のシート紙のような剥離材料使用のような方法が含まれる。

【0014】

図3は、商業的に入手可能なアルミナ繊維紙の形態での(業者から非圧縮状態で入手した、セラミック粒子を含まない)繊維マトリクスの顕微鏡写真である。繊維間の広い間隙は燃料電池ガスの漏出経路を許し、シーリングは不十分である。上述したように、この困難さはマトリクス内のボイドを小さなセラミック粒子で充填することによって(図4、5および6の写真中に見られる)克服される。図4は繊維を5,000倍の倍率で示したものであり、粒子がどのように繊維を取り囲みパッキングされ、マトリクス内のボイドを

10

20

30

40

50

充填するかが示されている。図5は1,000倍の倍率で繊維および粉末を示したものであり、繊維の粉末による軽いパッキングを示している。図6はジルコニア粒子によって装荷された繊維マトリックスを10,000倍の倍率で示したものであり、より稠密なマトリックスへシールを圧縮した後、粉末粒子が繊維にどのように付着するかを示している。

【0015】

本発明のシールは気密シールを提供することを意図したものではない。効果的なシールは、繊維マトリックス内部のセラミック粉末が圧縮されてガスに対する曲がりくねった漏出経路を生じさせるほど稠密になる場合に形成される。繊維マトリックスはセラミック粉末に対して物理的な束縛として作用し、その耐用年数の間その形が形成され維持されることを可能とする。セラミック粉末は非常に堅くアルミナマトリックスへパッキングされるが、燃料電池の動作温度、典型的には600 ~ 800 の範囲にて連続部材へ焼結されず非焼結状態を維持する。従って、シールはある程度の柔軟性を維持する。

【0016】

好ましくは、セラミック粒子は均一にミクロン以下のサイズであり、ジルコニアまたはアルミナ粒子を含んでよい。一実施態様において、この粒子は直径が約0.5 μm 以下である。他の実施態様では、この粒子は直径が0.17 μm 以下である。驚くべきことに、大きな粒子(0.5 μm)とより小さな粒子(0.17 μm)の混合物を含む態様で良好な結果が得られた。一実施態様において、8体積%の大きなジルコニア粒子の懸濁物および8体積%のより小さなジルコニア粒子を、より大きな粒子：より小さな粒子の比が55:45であるように混合した懸濁物が非常に効果的なシールを生じさせた。他の実施態様において、大きな粒子(0.5 μm)と非常に小さな粒子(0.02 μm ~ 0.06 μm)の混合物も効果的なシールを生成した。

得られたシールは粒子を注入する前の繊維マトリックスの厚さに大きく依存する適切な厚さを有しているであろう。一実施態様では、シールは予備圧縮前の厚さが0.020" ~ 0.067" (0.51mm ~ 1.70mm)の間で変動して良い。シールが予備圧縮されるのであれば、それらは約0.008" (0.20mm)の厚さまで圧縮して良い。

【0017】

シールはどのような適切な方法で形成させても良い。シールは短いアルミナ繊維からまずアルミナフェルトを作製し、次に所望の厚さにシートに形成して巻くこととによって形成させることが出来る。適切なアルミナ繊維フェルトまたはセラミック紙は、例えばThermal Ceramics社、Augusta, Georgiaからカオウール(kaowoolTM)として商業的に入手することが出来る。KaowoolTMは小割合のシリカ繊維および有機バインダーを含む。有機バインダーは上昇した燃料電池動作温度の結果として最初に使用したときに蒸発または燃えるであろう。形成後、フェルトをアルコールのような液体媒体中のジルコニア粉末懸濁物に浸漬する。液体媒体はどのような液体であってもよいが、低い表面張力を有し迅速な蒸発が出来るように比較的揮発性であることが好ましい。エタノールおよびイソプロパノールのようなアルコールはこの目的に効果的な液体媒体である。ジルコニア粉末はフェルトの毛管作用によってフェルトのマトリックス中に引き込まれ、従って、合理的に稠密なシーリング媒体が形成される。ジルコニア粉末の吸収後、フェルトを乾燥させエタノールを除去し、このフェルトを所望のシーリングに必要なサイズと形に切断またはパンチングする。次に、このシールは取り付け前に予備圧縮してもよく、または、切断若しくはパンチングの前に予備圧縮してもよい。

【0018】

一つの別法において、シールは鋳型の中で真空成形してもよい。この方法では所望の形の鋳型をパンチングしたステンレス鋼から作製する。繊維、粒子、液体媒体、分散剤、有機バインダーおよび無機バインダーを混合し、この鋳型に注ぎ込み、真空下で所望の形に圧縮する。成形後、シールを鋳型からはき出させ連続トンネル加熱器でベーキングする。型から取り出した後、有機バインダーはシールの形を維持させ、その後加熱器中で燃える。ベーキング中、無機バインダーが引き継ぎ、焼後このシールを最終形態に維持する。無機バインダーは焼結されて繊維及び粒子を一緒

に保持するが、粒子と繊維自体は焼結されない。

【 0 0 1 9 】

別の実施態様において、ゾル-ゲル法を利用して非常に小さな粒子を繊維マトリックス中に形成させることが出来る。ゾル法は非常に小さなセラミック粒子を形成させることが出来、このことによりこのセラミック粒子の繊維マトリックス中への高度な浸透が可能になる。ゾルの浸透は当業者によく知られたものである。適切なセラミックゾルは商業的にも入手可能である。例えば、アルミナゾル-ゲルはカルボキシレート置換アルモキサン(carboxylate-substituted alumoxanes)のような有機金属アルミニウム化合物の酸加水分解から形成することができる。ゾル粒子は注意深く計量した量の水を攪拌しながらゾルに添加することによって作製される。これによりpHシフトが起こり、非常に小さな均一なアルミナ粒子が形成され、コロイド分散液が生じる。このコロイド分散液は上述した懸濁粉末と同じように使用することが出来る。あるいは、遠心またはろ過してアルコールのような適切な液体媒体に再懸濁することにより粒子を馴化してもよい。

10

【 0 0 2 0 】

ゾル法を利用することにより、より小さな粒子がシール中でより高レベルのパッキングを形成する。この高レベルのパッキングは繊維マトリックス中のボイドをより完全に充填し、ガスがシールを通過して流れ出ようとするときに、そのガルのためにより曲がりくねった経路を形成するであろう。このことにより低漏出速度および高性能のシールが生じる。ゾル-ゲル法はアルミナ粒子よりもかなり費用がかかるので、ゾル工程は上述した浸漬およびアルミナ粒子と共に使用しても良い。アルミナ粒子と共に使用する場合、組み合わせられたアルミナ粉末ゾルゲル方は、アルミナ繊維間空隙のおよそ80%のパッキングを生じさせる。アルミナ粒子による浸漬は64%という理論的パッキング最大値を生じさせることが出来る。

20

【 0 0 2 1 】

ゾル-ゲル法は浸漬法に使用されるアルミナ粒子よりもほぼ一桁小さな粒子を生じさせ、これらの小さな粒子がアルミナ粒子と繊維との間に残る粒子間空隙を満たす。2つのタイプの粒子間の大きさの差異が高レベルのパッキングを生じさせ、従って、より稠密な最終シールを形成する。公知のシールよりも低い漏出速度に寄与しているのは、この増加した稠密性とそれに対応する低い多孔性である。

ゾル-ゲル法はアルミナ粒子による浸漬よりも相当に費用がかかるがより効果的なシールを生成させることができる。合理的な費用対性能の妥協は、アルミナ粉末とアルミナゾルを組み合わせ、大きな粒子からなる第1の部分と非常に小さな粒子からなる第2の部分を含むシールを作製することによって達成されるであろう。従って、一実施態様において、上述したアルミナゾル粒子のスラリーとアルミナ粒子が使用される。アルミナ粒子はおよそ0.5 μm であり、ゾルから形成される粒子はおよそ0.05 μm 、約0.02 μm ~ 約0.06 μm の範囲である。担体流体は無水のイソプロパノールであってよい。

30

【 0 0 2 2 】

スラリーの粘度は液体媒体を加えることによって所望の粘度に調整される。一実施態様では、ゾル中のアルミナのアルミナ粉末に対する体積比は約1 : 3に維持されるが、この比は小さな粒子の大きな粒子に対する割合を変動させるために変えることができる。

40

適切な大きさのアルミナフェルト片を次にこのスラリー中に浸漬し、スラリー内に含まれる粒子がアルミナフェルトの繊維間空隙内へ吸収される。浸漬後、フェルトシールを乾燥させてアルコールを除去し、このシールを圧縮し、次にダイ中で必要な大きさに打ち抜く。

別の実施態様において、細かく粉碎されたガラス粒子をこのアルミナ粒子に添加して浸漬スラリーを作製してもよい。燃料電池動作速度で遭遇する温度において、ガラスは軟化し柔軟なシールを形成するであろう。粒子が融解せずに単に軟化するだけであるように当業者はガラスを選択することが出来るであろう。ガラス粒子は融解せず均一なシールを形成するので、既知のガラスシールの壊れ易さを避けることができる。

本明細書において記載したシールを形成する具体的な方法は、特に記述しない限り、請

50

求項に記載の発明を限定するものではない。

上述の具体的開示の種々の改変、適合および変法を本発明の範囲を逸脱することなく実施できることは当業者には明らかであろう。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は燃料電池配列を示したもので、本発明のシールを正しい位置に示してある。

【図 2】 図 2 は本発明のシールの断面図を模式的に示したものである。

【図 3】 図 3 は粒子装荷前のアルミナ繊維マトリックスの3000倍走査電子顕微鏡（SEM）写真である。

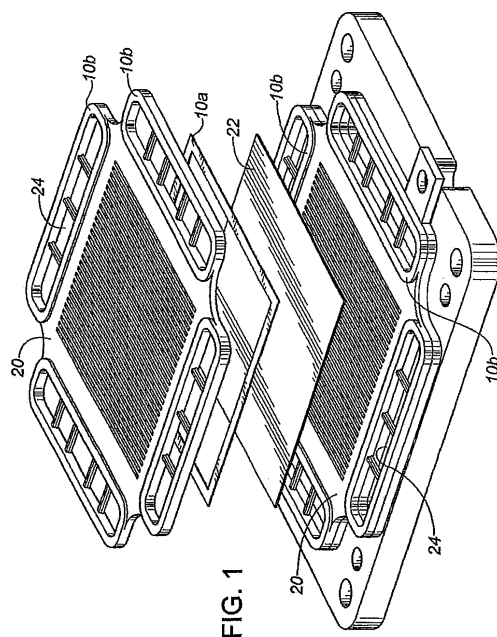
【図 4】 図 4 は粒子装荷後のアルミナ繊維マトリックスの5000倍SEM写真である。

10

【図 5】 図 5 は装荷アルミナ繊維マトリックスの1000倍SEM写真である。

【図 6】 図 6 は予備圧縮後の装荷アルミナ繊維マトリックスの10000倍SEM写真である。

【図 1】



【図 2】



FIG. 2

【図 3】

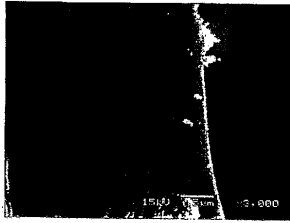


FIG. 3

【図 4】



FIG. 4

【図 5】

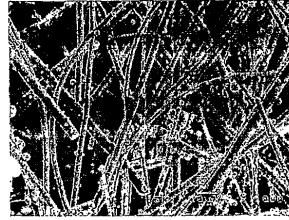


FIG. 5

【図 6】



FIG. 6

フロントページの続き

(74)代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(74)代理人 100111501

弁理士 滝澤 敏雄

(72)発明者 ゴーシュ デバブラタ

カナダ アルバータ ティー２ビー ３アール２ カルガリー フィフティセカンド ストリー
ト サウスイースト ４９０８

(72)発明者 トンプソン スコット

カナダ アルバータ ティー２ビー ３アール２ カルガリー フィフティセカンド ストリー
ト サウスイースト ４９０８

審査官 佐藤 知絵

(56)参考文献 特開平７－１２２３５（ＪＰ，Ａ）

特開平５－８２１４５（ＪＰ，Ａ）

特開平９－１５３３６９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

H 0 1 M 8 / 0 2

H 0 1 M 8 / 1 2