

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-511996

(P2010-511996A)

(43) 公表日 平成22年4月15日 (2010.4.15)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)	
HO 1 M	8/02	(2006.01)	HO 1 M	8/02	S	5 H O 2 6
HO 1 M	8/12	(2006.01)	HO 1 M	8/12		5 H O 2 7
HO 1 M	8/04	(2006.01)	HO 1 M	8/02	E	
			HO 1 M	8/04	H	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2009-540254 (P2009-540254)
 (86) (22) 出願日 平成19年12月4日 (2007.12.4)
 (85) 翻訳文提出日 平成21年8月5日 (2009.8.5)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2007/024821
 (87) 国際公開番号 W02008/070065
 (87) 国際公開日 平成20年6月12日 (2008.6.12)
 (31) 優先権主張番号 11/634, 282
 (32) 優先日 平成18年12月5日 (2006.12.5)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

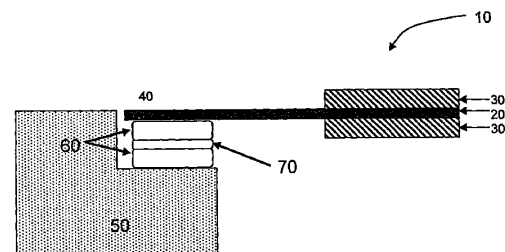
(71) 出願人 397068274
 コーニング インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
 31 コーニング リヴァーフロント プ
 ラザ 1
 (74) 代理人 100073184
 弁理士 柳田 征史
 (74) 代理人 100090468
 弁理士 佐久間 剛
 (72) 発明者 バッディング, マイケル イー
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
 21 キャンベル ウォータース ロード
 5165

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体酸化物燃料電池シールの破損の解決方法

(57) 【要約】

シールの層間剥離に耐性を有する固体酸化物燃料電池を開示する。固体酸化物燃料電池は、堅固な電氣的に非導電性のフレーム、燃料電池の作動中にシールを横断する電荷の移動を防止可能な材料を含むシール材料、およびリチウム、ナトリウムまたはリチウムおよびナトリウムの双方の酸化物が実質的にないガラスフリットを含むシールを単独でまたは組合せで含む。固体酸化物燃料電池を作製する方法も開示される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フレーム、

セラミック電解質シート、および

前記フレームの少なくとも一部を前記セラミック電解質シートの少なくとも一部に接続するシール

を備えた固体酸化物燃料電池であって、

前記シールが、燃料電池の作動中に、前記シールに接続された前記フレームの前記一部および前記セラミック電解質シートの前記一部の双方の間において、電荷の移動を防止可能であるが、B および B a がない材料を含むことを特徴とする固体酸化物燃料電池。

10

【請求項 2】

前記電荷の移動を防止可能な材料が、絶縁材を含むことを特徴とする請求項 1 記載の固体酸化物燃料電池。

【請求項 3】

前記シールが、多数の層を含むことを特徴とする請求項 1 記載の固体酸化物燃料電池。

【請求項 4】

前記シールが、少なくとも 1 つの絶縁層を含むことを特徴とする請求項 3 記載の固体酸化物燃料電池。

【請求項 5】

前記少なくとも 1 つの絶縁層が、約 $1,000 \text{ オーム} \cdot \text{cm}^2$ より大きい面積比抵抗を有することを特徴とする請求項 4 記載の固体酸化物燃料電池。

20

【請求項 6】

前記少なくとも 1 つの絶縁層が、約 $10,000 \text{ オーム} \cdot \text{cm}^2$ より大きい面積比抵抗を有することを特徴とする請求項 4 記載の固体酸化物燃料電池。

【請求項 7】

前記少なくとも 1 つの絶縁層が、アルミナ、ジルコニア、スピネル、酸化マグネシウム、またはこれらの組合せのうちの少なくとも 1 つを含むことを特徴とする請求項 4 記載の固体酸化物燃料電池。

【請求項 8】

前記少なくとも 1 つの絶縁層が、約 750 において少なくとも約 $10^6 \text{ オーム} \cdot \text{cm}$ の抵抗率を有することを特徴とする請求項 4 記載の固体酸化物燃料電池。

30

【請求項 9】

燃料電池の作動中、前記シールを横断する少なくとも 60% の電位降下が、前記絶縁層において降下することを特徴とする請求項 4 記載の固体酸化物燃料電池。

【請求項 10】

前記シールが、少なくとも 1 つのフリット層を含むことを特徴とする請求項 3 記載の固体酸化物燃料電池。

【請求項 11】

前記ガラスフリットが、リチウムおよびナトリウム酸化物が実質的にないことを特徴とする請求項 10 記載の固体酸化物燃料電池。

40

【請求項 12】

前記シールが、少なくとも 1 つの絶縁層および少なくとも 1 つのフリット層を含むことを特徴とする請求項 3 記載の固体酸化物燃料電池。

【請求項 13】

前記シールが、第 1 および第 2 のフリット層、並びに絶縁層を含み、該絶縁層が前記第 1 および第 2 のフリット層の間に配置されてなることを特徴とする請求項 3 記載の固体酸化物燃料電池。

【請求項 14】

固体酸化物燃料電池のシールを横断する電荷の移動を防止する方法であって、

a) フレーム、セラミック電解質シートおよびシールを提供し、

50

b) 前記セラミック電解質シートの少なくとも一部および前記フレームの少なくとも一部と接触するように前記シールを配置し、

c) 電流が生じるような態様で反応物を供給する、
各工程を有してなり、

燃料電池の作動中において、前記シールが、該シールと接触する前記フレームの一部および前記セラミック電解質シートの一部の双方の間の電荷の移動を防止し、前記シールが B および B a を含まないことを特徴とする方法。

【請求項 15】

燃料電池の作動中、前記シールを横断する少なくとも 99% の電位降下が、前記少なくとも 1 つの絶縁層において降下することを特徴とする請求項 4 記載の固体酸化物燃料電池

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体酸化物燃料電池のシールに関し、とくに従来のシールよりも破壊に対する耐性を向上させたシールに関する。

【背景技術】

【0002】

固体酸化物燃料電池 (SOFC) は、近年、重要な研究の主題となっている。固体酸化物燃料電池は、例えば約 700 から約 1000 の温度における燃料の電気化学的酸化、およびこれに続く酸素分子の還元によって空気極において形成された酸素イオンを用いた酸化燃料の反応により、例えば水素のような燃料の化学エネルギーを電気に変換する。

20

【0003】

典型的な SOFC は、空気極層および燃料極層の間に挟まれる陰電荷のイオン導電性電解質層を備える。従来の構造において、多重の個々の燃料電池は積層されて配置されるため、各セルのセッジに沿って、かつ燃料電池の積層体および関連するガスマニホールドの間に、燃料気密性シールが必要とされる。このようなシールの耐久性は、高い温度、および燃料電池の作動中における還元および酸化ガスの存在により制限されることが多い。燃料電池の作動環境において、従来のセメント等のシーリング材では、一般に、SOFC の長時間作動のために耐久性の必要条件は満たされない。シールは、高温ガラスフリット等の他の材料からも形成することができる。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

固体酸化物燃料電池は、多大な熱サイクルおよび多大な温度勾配を受けて、燃料電池積層体構成要素に熱応力を引き起こし得る。シール材料の劣化および / またはシール材料の破砕または層間剥離の結果として、シールが破損し得る。このような破損は有害となる可能性があり、電流の損失、燃料電池構成要素へのダメージ、並びに燃料および反応ガスの漏れおよび / または化合を引き起こす。

【0005】

したがって、従来のシールおよび固体酸化物燃料電池をシールするための方法に関連する、シールの破損および他の欠点を解決する必要がある。これらの要求および他の要求は本発明のシールおよび方法により解決される。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、固体酸化物燃料電池に関し、とくに固体酸化物燃料電池における使用のためのシールおよび固体酸化物燃料電池をシールする方法に関する。本発明は、新規なフレームおよび / または新規なシールを使用することにより、上述した問題の少なくとも一部を解決する。

【0007】

50

第１の態様において、本発明は、フレーム、セラミック電解質シート、および前記フレームの少なくとも一部を前記セラミック電解質シートの少なくとも一部に接続するシールを備えた固体酸化物燃料電池であって、該シールが、燃料電池の作動中に、前記シールに接続された前記フレームの前記一部および前記セラミック電解質シートの前記一部の双方の間において、電荷の移動を妨げることが可能な材料を含む、固体酸化物燃料電池を提供する。

【０００８】

第２の態様において、本発明は、固体酸化物燃料電池の作製方法であって、フレームを提供し、セラミック電解質シートを提供し、シールを提供し；次いで前記セラミック電解質シートの少なくとも一部および前記フレームの少なくとも一部に接触するように前記シールを配置する各工程を有してなり；該シールが、燃料電池の作動中に、該シールに接触する前記フレームの前記一部および前記セラミック電解質シートの前記一部の双方の間において、電荷の移動を妨げることが可能な材料を含んでいる方法を提供する

10

第３の態様において、本発明は、固体酸化物燃料電池のシールを横断する電荷の移動を妨げる方法であって、フレームを提供し、セラミック電解質シートを提供し、シールを提供し；前記セラミック電解質シートの少なくとも一部および前記フレームの少なくとも一部に接触するように前記シールを配置し；電流が発生するように反応剤を提供する各工程を有してなり；燃料電池の作動中に、前記シールが、該シールに接触する前記フレームの前記一部および前記セラミック電解質シートの前記一部の間における電荷の移動を妨げるものである方法を提供する。

20

【０００９】

本発明のさらなる態様および効果は、一部は発明の詳細な説明、図面およびこれに続く特許請求の範囲に記載され、一部は発明の詳細な説明から派生し、あるいは本発明を実施することにより知ることができるであろう。後述する効果は、添付の特許請求の範囲において、とくに指示された要素および組合せにより理解され、達成されるであろう。上述した発明の概要および後述する発明の詳細な説明は、例示および説明のためにのみ用いられるものであり、開示されるように発明を制限するものではないことが理解されよう。

【図面の簡単な説明】

【００１０】

本明細書に組み込まれその一部を構成する添付図面は、本発明の特定の実施形態を図示し、詳細な説明とともに、限定することなく本発明の本質を説明する役割を果たす。同種の数字は図面全体を通して同一の要素を表す。

30

【図１】本発明の一実施形態によるシールの断面を示す概略図

【図２】本発明の一実施形態によるシールの断面を示す概略図

【図３】本発明の一実施形態によるシールの破損メカニズムを評価するために作製された試験デバイスの画像

【図４】本発明の種々の実施形態によるガラスおよびガラスセラミックシール組成物の抵抗率のグラフ

【図５】本発明の一実施形態による多重電極固体酸化物燃料電池の断面を示す概略図

【発明を実施するための形態】

40

【００１１】

本発明は、以下の発明の詳細な説明、図面、実施例およびクレーム、並びにこれらの上述したおよび後述する説明を参照することにより、より容易に理解できるであろう。しかしながら、本発明の組成物、物、デバイスおよび方法が開示されかつ説明される前に、本発明は、とくに指定されない限り、開示された特定の組成物、物、デバイスおよび方法に限定されず、改良してもよいことはもちろんであることが理解されよう。本明細書に使用される専門用語は、特定の実施形態のみを説明する目的のためのものであり、限定することを意図していないことも理解されよう。

【００１２】

後述する発明の説明は、その現在知られている実施形態において、本発明の教示を具現

50

化するものとして提供される。この目的のために、当業者であれば、本発明の有用な効果をさらに得つつ、本明細書に記載した本発明の種々の実施形態に対して、多くの変更を加えることが可能であることを認識および理解するであろう。本発明の所望とする効果のうち、他の特徴を使用することなく、本発明の特徴のうちのいくつかを選択することにより得ることができるものがあることも明らかであろう。したがって、当業者であれば、本発明に対して多くの修正および改変が可能であり、この修正および改変が、特定の状況においてより望ましいものとなる可能性さえもあり、本発明の一部となることを認識するであろう。このように、後述する説明は、本発明の本質の例示として提供されるものでありこれに限定されるものではない。

【 0 0 1 3 】

開示される方法および組成物に使用することができ、開示される方法および組成物とともに使用することができ、開示される方法および組成物の調製に使用することができる材料、化合物、組成物および成分、または開示される方法および組成物の生成物が開示される。これらおよび他の材料は本明細書に開示されており、各々の各種個体の特定の参照、およびこれらの化合物の集合体の組合せおよび置換が明確に開示されていないが、これらの材料の組合せ、サブセット、相互作用、グループ等が開示されている場合、各々は明確に意図され、本明細書に開示されていることが理解されよう。したがって、置換分 A、B および C の群が、置換分 D、E および F の群と同様に開示され、組合せの例として A - D が開示されている場合、各々は個々でも集合としても意図されている。よって、この例において、各組合せ A - E、A - F、B - D、B - E、B - F、C - D、C - E および C - F は、A、B、および C、D、E および F、並びに組合せの例 A - D の開示から、明確に意図され、開示されていると見なされるべきである。同様に、これらのあらゆるサブセットまたは組合せは、明確に意図され開示される。したがって、例えば、A - E、B - F および C - E のサブグループが、A、B、および C、D、E および F、並びに組合せの例 A - D の開示から、明確に意図され、開示されていると見なされるべきである。この概念は、組成物の成分のあらゆる組合せ、および開示される組成物の作成および使用方法のあらゆるステップを含むがこれに限定されない、本明細書のすべての実施形態に適用される。このように、実行されることが可能な様々な追加のステップがある場合、これらの追加のステップの各々が、開示された方法のあらゆる特定の実施形態または実施形態の組合せとともに実行することができ、このような組合せの各々が明確に意図され、開示されていると見なされるべきである。

【 0 0 1 4 】

本明細書および後述するクレームにおいて、参照は下記の意味を有するように定義されることとなっている多くの用語に対してなされる。

【 0 0 1 5 】

本明細書に使用されているように、単数形の「a」、「an」および「the」は、文脈が別の方法で明らかに指示しない限り、複数の指示対象を含む。したがって、例えば「成分」の参照は、文脈が別の方法で明らかに指示しない限り、2 以上のこのような成分を含む。

【 0 0 1 6 】

「任意の(optional)」または「任意で(optionally)」は、その後に記載される事柄または状況が発生し得るまたは発生し得ないこと、および記載が、事柄および状況が発生する事実および発生しない事実を含むことを意味する。例えば、「任意の成分」という表現は、その成分が存在し得るまたは存在し得ないこと、および説明がその成分を含むおよびその成分を除外した双方の発明の実施形態を含むことを意味する。

【 0 0 1 7 】

本明細書において、範囲は「約」ある特定の値から、および/または「約」他の特定の値までとして表現することができる。このような範囲が表現される場合、他の実施形態はそのある特定の値から、および/またはその他の特定の値までを含む。同様に、値が「約」という先行詞を使用することにより、おおよその値として表現される場合、その特定の

10

20

30

40

50

値は他の実施形態を構成することが理解されよう。各範囲の終点が、他の終点と関連する場合、および他の終点から独立している場合の双方の場合において、重要であることがさらに理解されよう。

【0018】

明らかに逆の主旨であることが示されない限り、本明細書において使用されるように、成分の「重量%」、「重量パーセント」または「重量によるパーセント」は、その成分が含まれる組成物の総重量に対する、その成分の重量の比率を百分率として表現したものを意味する。

【0019】

明らかに逆の主旨であることが示されない限り、本明細書において使用されるように、成分の「モルパーセント」または「モル%」は、その成分が含まれる組成物の総モル数に対する、その成分のモル数の比率を意味する。

10

【0020】

明らかに逆の主旨であることが示されない限り、本明細書において使用されるように、「フリット」または「フリット組成物」はガラスフリットを意味し、粉末、ペースト、押出ビーズを含むフリットの任意の物理的形状を意味することができ、さらに、フレームまたは電解質上に積層された、結合または未結合のフリットを意味することもできる。

【0021】

以下の米国特許および公開出願は、固体酸化物燃料電池をシールする種々の組成物および方法を記載しており、これらはその全体において、および固体酸化物燃料電池を用いてのシールの形成に関連する材料および方法を開示する特定の目的のために、参照により本明細書に組み込まれる。米国特許出願公開第2006/0172875号明細書；米国特許出願公開第2006/0160690号明細書。

20

【0022】

上記において簡単に説明したように、本発明は、例えば固体酸化物燃料電池のシールに有用となることができる、改良されたシールを提供する。本発明のシールは、従来のシールを超えた、向上された耐久性を有することができ、典型的な燃料電池作動状況下において、層間剥離に対する抵抗力を有することができる。

【0023】

本発明のシール、組成物およびシール工程について、以下では固体酸化物燃料電池の作製に関連して説明するが、同一または類似のシール、組成物およびシール工程が、2つの材料が相互にシールされる必要がある他の用途において、例えばセラミック材料を他のセラミック材料または金属のいずれかに取り付けるために使用できることが理解されよう。したがって、本発明は、限定された方法に解釈されるべきではない。

30

【0024】

固体酸化物燃料電池を作製するために使用可能なシールの設計に際して、留意すべきいくつかの検討事項がある。以下にこれらの検討事項のうちのいくつかを示す。

【0025】

シール組成物は、約700 から約1000 のシール温度にて、例えば電解質シートとフレームとの間においてシールを形成することができるべきである。一度形成されると、シールは、約600 から約900 等の燃料電池作動温度において、および燃料電池の起動および停止に関連する温度勾配を通じて、寸法的に安定すべきである。

40

【0026】

シールの熱膨張率(CTE)は、シール応力を制限し、これによりシール内の破壊またはシールの層間剥離による密閉損失をなくすために、電解質シートのCTEとほぼ一致させるべきである。一実施形態において、本発明のシールは約 $70 \times 10^{-7} /$ から約 $120 \times 10^{-7} /$ のCTEを有する。他の実施形態において、本発明のシールは、例えば周囲温度から約1000 の温度範囲に亘って、約 $70 \times 10^{-7} /$ から約 $120 \times 10^{-7} /$ のCTEを有する。

【0027】

50

本発明は、シール層間剥離を最小限にするおよび／または防止するために、電氣的に非導電性のフレーム、新規なシール構造およびイオン移動に耐性を示すガラスフリットシールの使用を含む、様々な手法を提供する。上記において参照され、下記に詳述する各手法は、改良された固体酸化物燃料電池を提供するために、個別にあるいは組み合わせて採用してもよい。

【0028】

本発明の各種シールおよび方法は、以前はシールの破壊と結び付けられていなかった現象である、燃料電池の作動中のシールを横断する（すなわち電解質およびフレームの間を通る）電荷移動を最小限にするかなくすという点において関係がある。

【0029】

固体酸化物燃料電池

従来の固体酸化物燃料電池は、例えばガラスフリットシールを使用して、フレームの周囲に取り付けられたセラミック電解質を備える。電解質は、固体酸化物燃料電池における使用に適した任意のイオン導電性材料とすることができる。一実施形態において、電解質は、ジルコニア、イットリア、酸化スカンジウム、セリア、またはこれらの組合せ等の多結晶のセラミックを含む。さらなる実施形態において、電解質は、Y, Hf, Ce, Ca, Mg, Sc, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, In, Ti, Sn, Nb, Ta, Mo, Wまたはこれらの混合物の酸化物からなる群から選択された、少なくとも1つの添加物を任意にドーブすることができる。さらなる実施形態において、電解質は他の充填材または処理材料を含むものとする。ある実施形態において、電解質はイットリアがドーブされたジルコニアを含む。

【0030】

電解質は、作製される固体酸化物燃料電池に適した任意の形状からなるものとする。一実施形態において、電解質はシートである。他の実施形態において、電解質は管状である。好ましい実施形態において、電解質は、イットリアがドーブされたジルコニアを含む薄いシートである。

【0031】

電解質は、電解質シートの反対側の面に配置された、少なくとも1つの燃料極および少なくとも1つの空気極を含むものとする。電解質および電解質材料は、市販されており（例えば、ドイツのエッヘンバッハ（Eschenbach）のケラフォルゲーエムペーハ（Kerafol GmbH））、当業者であれば固体酸化物燃料電池用の適切な電解質を容易に選択できるであろう。

【0032】

従来の固体酸化物燃料電池のフレームは、作製される固体酸化物燃料電池の構造に適した任意のフレームとすることができる。フレームは、ひずみを最小限にし、したがって破損を防止するのに十分な、電解質への支持を提供できるべきである。従来の固体酸化物燃料電池のフレームは、例えば430ステンレス鋼、446のステンレス鋼、E-BRITER（登録商標）ステンレス鋼、またはこれらの組合せ（米国、ペンシルバニア州、ピッツバーグのアレゲニールドラム社（Allegheny Ludlum Corporation）、または米国、イリノイ州、フランクリンパークのプレジジョンスチールウェアハウス社（Precision Steel Warehouse Inc.）から入手できる）を含むものとする。作製される燃料電池デバイスに適した形状とするために、フレームは、446ステンレス鋼等のフレーム材料から加工することができる。一実施形態において、フレームは、電解質シートを収容するようにサイズが規定された凹状領域を有する、矩形の額縁の形式のものとする。当業者であれば、固体酸化物燃料電池用の適切なフレームおよび／またはフレーム材料を容易に選択できるであろう。

【0033】

従来の固体酸化物燃料電池のシールは、電解質およびフレームの間において密封シールを提供するのに適した、任意のシールとすることができる。従来のシールは、ホウ酸塩-リン酸塩ガラス、ホウケイ酸塩ガラス、ガラスセラミック、セラミック、金属（例えばC

10

20

30

40

50

u、Ag)、またはセラミック-金属蝋付けシールガラス等のガラスシール材料を含むものとして行うことができる。典型的なガラスシールは、ホウケイ酸塩ガラスシール材料を含むことができる。ホウケイ酸塩ガラスシール材料は、約90重量%のストロンチウム-アルミナ-ホウケイ酸塩ベースガラス、および約10重量%の充填材を含むことができ、ベースガラスは、約4.0モル%の Li_2O 、7.0モル%の CaO 、18.0モル%の SrO 、3.0モル%の Al_2O_3 、10.0モル%の B_2O_3 、および58.0モル%の SiO_2 を含み、充填材は、約3.0モル%から約8.0モル%の Y_2O_3 、および約92.0モル%から約97.0モル%の ZrO_2 を含む。当業者であれば、上述した典型的なパラメータを考慮して、固体酸化物燃料電池用の適切な従来のシールおよび/またはシール材料を容易に選択できるであろう。

10

【0034】

電荷の移動

燃料電池の作動中、電気化学電位は、燃料電池デバイスの少なくともシールの一部分(すなわち電解質およびフレームの間)を横断して存在することができる。この電位は、燃料電池内部で発生する電気化学反応によって生成される作動電圧の結果生じる。燃料電池は、単一セル(1つの空気極および1つの燃料極)または直列に接続された多重セルを含むものとして行うことができる。例えば、単一セルを有する燃料電池は、約1.0から約1.2ボルトの開路電圧を生成することができる。多重セルが使用され、直列に接続されれば、開路および作動電圧を増加させることができる。このような多重セルは、積層構造に配置することができるか、または単一電解質シート上の多数の独立した電極として適用できるか、またはこれらの組合せとして適用できる。例えば、16の独立した燃料極が電解質シートの一面に配置されて直列に接続され、16の独立した空気極が電解質シートの他面に配置されて直列に接続された、16のセルデバイスを作製することができる。燃料電池の作動電圧は、燃料電池構成要素の抵抗、電荷移動抵抗、分裂効果および他の電気化学現象によって、開路電圧未満となり得る。一実施形態において、燃料電池は、約16のセル(燃料極および空気極がそれぞれ16)を含み、約16から約19.2ボルトの開路電圧、および約12から約15ボルトの作動電圧を生成することができる。他の実施形態において、燃料電池は、例えば、2, 5, 10, 20, 40, 80, 100, 120, 160, 190等の最大約200のセルを含むことができ、最大約240ボルトの開路電圧、および最大約180ボルトの作動電圧を生成することができる。

20

30

【0035】

単一の電解質シート上において、直列に接続された多重の独立した電極を含む燃料電池においては、最初の電極から最後の電極まで順に電圧が増加する。例えば、開路電圧を、最初の電極対において約1.2ボルト、2番目の電極対において約2.4ボルト、3番目の電極対において約3.6ボルトとすることができる。このように、電極が配置される幾何学的パターン、および電気回路の構成に依存するが、このようなデバイスの電圧は、デバイスの一エッジからデバイスの反対のエッジまで増加させることができる。典型的な16セルデバイスにおいて、例えば-0.5、-1.0、-2.0または-3.0ボルト等の最高-3ボルトの電荷は、燃料電池の一方の側(例えばセルの低電圧側エッジ)におけるシールエッジに沿って蓄積することができる、例えば+0.5、+1.0、+2.0、+4.0、+7.0、+9.0、または+12.0ボルト等の最高約12ボルトの電荷は、燃料電池の反対側(例えば高電圧側)のシールエッジに沿って蓄積することができる。シールの他の部分は、燃料電池作動中において、引き続き中性のまたはほぼ中性の電気バイアスのままでいることができる。

40

【0036】

典型的な多重電極燃料電池デバイス100を図5に示す。このようなデバイスにおいて、フレーム120は、ガラスフリットシール130を用いてセラミック電解質シート110に取り付けられる。例えば3つの多数の空気極140が、セラミック電解質シート110の空気側に配置され、例えば3つの多数の燃料極150が、セラミック電解質シート110の燃料側に配置されることができる。各電極または対応する電極対(燃料極および空

50

気極)は、電氣的に直列に接続された構成、並列に接続された構成またはこれらの組合せとすることができる。電氣的相互接続160は、電氣接続をするために使用することができる。空気極バスバー170および燃料極バスバー180は、セラミック電解質シートの反対側の端部に配置することができる。

【0037】

電解質、シールおよびフレームの電氣的特性に依存するが、デバイスの電氣化学電位の一部はシール領域に移動され、その結果シールを横断する電氣化学電位の相違が存在することとなる。一般に、より抵抗力のある構成要素(すなわち電解質、シールおよび/またはフレーム)は、シールの劣化を減少させるであろう。

【0038】

フリット層間剥離

電荷がシールを横断して移動されるにつれて、ガラスフリットおよびフレームの接触部分またはその近傍において、気泡または膨れが発生し得る。このような泡の形成および出現は、初めに燃料電池の一端部において発生して反対側に向けて広がり、例えば燃料電池の約半分程度まで到達する。

【0039】

理論に束縛されたくはないが、気泡の形成およびその後のシールの層間剥離は、電解質およびフレーム間の電荷の移動により発生する電界の影響下における、ガラスフリットシールを経由してのイオン移動の結果発生すると考えられている。

【0040】

図面を参照すると、図1は、固体酸化物燃料電池の出口すなわち燃料極側における典型的なガラスフリットシールの断面10を示す図である。燃料電池の作動中、負に帯電した電極20および正に帯電したステンレス鋼フレーム50間の電界は、酸素イオン42を残して、(ガラスの金属酸化物から)ガラスフリットシール60を通して電解質20へ向かう、陽イオン62の移動を促進するために必要な電氣化学電位を超える、シールを横断する電圧となる。燃料電池の空気極側からの酸素40は、フリットの大部分を通る陽イオン移動のバランスを取るために必要なフリットに、追加の酸素イオン42を供給することが可能な、酸素イオン導電性セラミック電解質から供給できる。金属または導電性のフレームは、酸素分子を形成するために、酸素イオン42がフリット内に残存することを許容しつつ、電子シンクとして機能することができる。この形成された酸素分子は、存在するならば、泡内に蓄積され、シールをフレームから剥離し得る。この蓄積された電圧および電荷の移動は、電極30間において生成された固体酸化物燃料電池の作動電圧と区別される。

【0041】

固体酸化物燃料電池の入口すなわち空気極側において、シールを横断する電圧電位は逆転される。燃料電池の空気極側における電荷の移動は、電解質およびガラスフリットシールの間に泡を形成し、その結果、層間剥離を引き起こすこととなる。

【0042】

燃料電池がシールを横断する電界の移動を防止するように構成されているならば、シール層間剥離の電位を、最小限にするかまたはなくすことができる。固体酸化物燃料電池デバイスのシールの少なくとも一部を横断する電荷の移動を最小限にする、または防止するために、以下に示す手法を個別にまたは組み合わせて使用することができる。本発明のデバイスおよび/または方法は、シールを横断する電荷の移動を完全に防止することは必要ではない。本発明の効果は、シールを横断する電荷の一部の移動を防止することによって達成できる。したがって、本発明のデバイス、方法および請求の範囲は、電荷の移動が完全に防止される実施形態に制限されることを意図していないが、少なくとも電荷の一部がシールを横断して移動されることが防止される実施形態を含むことを意図している。

【0043】

電氣的に非導電性の堅固なフレーム

ステンレス鋼等の従来の金属または導電性フレーム材料の使用は、電荷の移動に寄与す

10

20

30

40

50

ることができ、結果として上述した層間剥離の問題が生じる。一実施形態において、本発明は、電氣的に非導電性の堅固なフレーム、セラミック電解質シート、および非導電性の堅固なフレームの少なくとも一部を、セラミック電解質シートの少なくとも一部と接続するシールを備える固体酸化物燃料電池を提供する。他の実施形態において、堅固なフレームは、シールを横断する電荷の移動を最小限にするかまたはなくす、電氣的に非導電性または電氣的にほぼ非導電性である。他の実施形態において、フレームは堅固であり、例えば反応ガスを移動させるための通路および/または開口を備えていない。他の実施形態において、堅固なフレームは、単一のセラミック、またはセラミック材料の単一混合物からなる。フレームは電解質を支持するために十分な構造強度を有するべきであるが、非導電性のフレームの使用により、上述した初期電界の存在を防止することができる。さらに、電氣的に非導電性の堅固なフレームは、ガラスフリットシール内およびフレームとシールとの接触部分に存在する酸素イオンのための電子シンクとして機能することができず、その結果、層間剥離の原因となる酸素分子およびこれに伴う気泡の形成を防止する。

10

20

30

40

50

【0044】

非導電性の堅固なフレームは、固体酸化物燃料電池の使用に適した任意の材料を含むものとしてすることができる。一実施形態において、電氣的に非導電性の堅固なフレームは、水素および/または他の燃料ガス組成物に対して耐性を有する材料を含む。他の実施形態において、電氣的に非導電性の堅固なフレームは、例えば周囲温度から約1000℃まで、好ましくは周囲温度から約800℃まで、より好ましくは周囲温度から750℃までという、固体酸化物燃料電池作動温度、並びに燃料電池の起動時および停止時に受ける温度において、熱的に安定している材料を含む。他の実施形態において、非導電性の堅固なフレームは、例えば周囲温度から約1000℃の温度範囲において、例えば約 70×10^{-7} / から約 120×10^{-7} / まで等の電解質とほぼ類似した熱膨張率(CTE)を有する。一実施形態において、本発明の電氣的に非導電性の堅固なフレームは、電氣的に導電性の部分を含まない。一実施形態において、非導電性の堅固なフレームは、約750℃から約800℃の温度において、少なくとも約 10^6 オーム・cmの抵抗率を有し、好ましくは約750℃から約800℃の温度において、少なくとも約 10^8 オーム・cmの抵抗率を有する。

【0045】

一実施形態において、電氣的に非導電性の堅固なフレームは、例えばアルミナ、ジルコニア、マグネシア・スピネル混合物、またはこれらの組合せ等の、電氣的に非導電性のセラミック、ガラスまたはガラスセラミック材料からなる。他の実施形態において、非導電性の堅固なフレームは、アルミナコーティングを含むセラミック、ガラス、またはガラスセラミック材料を含むものとしてすることができる。好ましい実施形態において、非導電性の堅固なフレームは、電解質とほぼ類似したCTEを有する。望ましくない電位勾配からシールを保護するためのコーティングの能力は、コーティングの電気抵抗および厚さの双方に依存する(すなわち、電気抵抗は抵抗率と厚さとの積に比例する)。所望とする抵抗値を得るために、コーティングは、例えば約100μmを超える、より好ましくは約1000μmを超えるような比較的厚いものであることが好ましい。所望とするコーティング面積比抵抗値は、少なくとも1,000オーム・cm²であることが好ましい。一実施形態において、所望とするコーティング面積比抵抗値は、約10,000オーム・cm²から約1Mオーム・cm²(好ましくは10,000オーム・cm²を超える)までの範囲にあるものとしてすることができる。このような高い抵抗値を有するコーティングは、劣化を防止するために、シールを横断する電位を十分に低い状態に保つことができる。シールを横断する電位降下に関して、降下は約4ボルト未満、好ましくは約1ボルト未満、より好ましくは約0.1ボルト未満であることが望ましい。絶縁コーティングは、存在するならば、シール材料と直列に電気抵抗を提供することができる。シールを電気化学的劣化から効果的に防衛する絶縁コーティングのためには、シールおよびコーティングをともに横断して降下される電位の実質的にすべてが、シールおよびコーティングをともに横断して降下される電位の例えば60%を超える部分、好ましくは90%を超える部分、より好ましくは99%

を超える部分が、絶縁コーティングにおいて降下されるべきである。一実施形態において、シールおよびコーティングをともに横断して降下される電位の90%を超える部分が、絶縁コーティングにより降下される。他の実施形態において、シールおよびコーティングをともに横断して降下される電位の99%を超える部分が、絶縁コーティングにより降下される。非導電性の堅固なフレームは、固体酸化物燃料電池を受け入れるのに適した任意の形状に作製することができる。セラミック、ガラスおよびガラスセラミック材料が容易に入手でき(米国、ペンシルバニア州、マッキビルのAPCインターナショナル社(APC International, Ltd.))、または米国、マサチューセッツ州、ノースグラフトンのワシントンミルズエレクトロミネラルズ社(Washington Mills Electro Minerals Company))、当業者であれば適切な非導電性の堅固なフレーム材料を容易に選択できるであろう。

10

【0046】

シール構造

他の実施形態において、本発明は、フレーム、セラミック電解質シート、およびフレームの少なくとも一部をセラミック電解質シートの少なくとも一部に接続するシールを備え、シールが、燃料電池作動中、フレームの一部およびシールに接続されたセラミック電解質シートの一部の双方の間において、電荷の移動を防止可能な材料からなる固体酸化物燃料電池をも提供する。

【0047】

この実施形態において、本発明のシールは、シールを横断する電荷の移動を防止する障壁を提供する。一実施形態において、電荷の移動を防止可能な材料は絶縁材からなる。絶縁材からなるシールの抵抗率は、例えば約750 から約800 の燃料電池作動温度において、例えば少なくとも約 10^6 オームcm、好ましくは少なくとも約 10^7 オームcm、より好ましくは少なくとも約 10^8 オームcm等の、電荷の移動を防止するのに十分なものとすることができる。一実施形態において、絶縁材は、ガラスフリットシール内に配置された、独立して特定可能な材料である。

20

【0048】

他の実施形態において、シールは、電解質およびフレームの間に配置された積層された配列の、例えば、2, 3, 4またはそれ以上の複数の層を含む。複数の層の各々は、固体酸化物燃料電池をシールする際の使用に適した、任意の材料からなるものとすることができ、任意の順番に配置することができる。複数の層が同一または類似の組成物を含む必要はない。

30

【0049】

さらなる実施形態において、複数の層のうちの少なくとも1つは、絶縁層を含む。絶縁層は、例えば約750 から約800 の燃料電池作動温度において、少なくとも約 10^6 オームcm、好ましくは少なくとも約 10^8 オームcmの抵抗率を有するものとすることができる。さらなる実施形態において、絶縁層は、アルミナ、ジルコニア、マグネシア-スピネル混合物、アルミナおよび/またはジルコニアと類似した電気特性を有する他の材料、またはこれらの組合せ等のセラミック材料からなるものとすることができる。好ましい実施形態において、絶縁層および/またはフリットのCTEは、電解質のCTEと実質的に類似している。特定の実施形態において、絶縁層は、アルミナコーティングを含むものとすることができる。他の実施形態において、絶縁層は、マグネシウムアルミニウムスピネルを含むものとすることができる。

40

【0050】

他の実施形態において、シールは、少なくとも1つの層がガラスフリットである複数の層を備える。ガラスフリット層は、上述した従来のフリット組成物、または後述する本発明のフリット組成物等の、固体酸化物燃料電池をシールするのに適した任意のガラスフリット材料からなるものとすることができる。

【0051】

さらなる実施形態において、シールは、少なくとも1つのフリット層および少なくとも1つの絶縁層からなる。フリット層および絶縁層は、固体酸化物燃料電池デバイスをシー

50

ルするのに適した任意の順序で配置することができる。シールは、さらに追加の層を含むものとしてすることができる。一実施形態において、少なくとも１つのフリット層は、セラミック電解質シートに近接して配置される。他の実施形態において、フリット層はフレームに近接して配置される。

【 0 0 5 2 】

さらなる実施形態において、図 2 に示すように、シールは、第 1 および第 2 のフリット層 6 0 と、第 1 および第 2 のフリット層の間に配置された絶縁層 7 0 とを含む。例えば、シールは、双方が上述したホウケイ酸塩ガラスフリット組成物からなる第 1 および第 2 の層と絶縁層とを備え、絶縁層が第 1 および第 2 の層の間に挟まれてなるものとしてすることができる。第 1 および第 2 のガラスフリット層は、異なる組成物を含むものとしてでき、同一の組成物である必要はない。特定の燃料電池デバイスのために所望とされるならば、シールは、追加の層および / または材料を備えるものとしてすることができる。所望とする抵抗値を得るために、絶縁層は、存在するならば、約 $100\text{ }\mu\text{m}$ を超える、好ましくは約 $1000\text{ }\mu\text{m}$ を超える厚さを有することが好ましい。所望の面積比抵抗値は、約 $1,000\text{ }\Omega\text{cm}^2$ から例えば約 $1\text{M}\text{ }\Omega\text{cm}^2$ またはそれ以上の範囲とすることができる。一実施形態において、絶縁層の所望の抵抗は、約 $10,000\text{ }\Omega\text{cm}^2$ より大きい。他の実施形態において、絶縁層の所望の抵抗は、約 $100,000\text{ }\Omega\text{cm}^2$ より大きい。

【 0 0 5 3 】

絶縁層は、存在するならば、他のシール層および / または材料と直列に電気抵抗を提供することができる。シールを電気化学的劣化から効果的に防御する絶縁層のためには、シールを横断して降下される電位のほぼすべてが、シールを横断して降下される電位の例えば 6 0 % を超える部分、好ましくは 9 0 % を超える部分、より好ましくは 9 9 % を超える部分が、絶縁層において降下されるべきである。一実施形態において、シールを横断して降下される電位の 9 0 % を超える部分が、絶縁層により降下される。他の実施形態において、シールを横断して降下される電位の 9 9 % を超える部分が、絶縁層により降下される。

【 0 0 5 4 】

イオン移動に耐性があるガラスフリットシール

理論に束縛されたくはないが、ガラスフリットに含まれる、高いイオンの移動度を有する陽イオンが、シールの破損の原因となり得ると考えられている。上述したように、シールを横断する電荷の移動により、ガラスフリットを通してイオン種が移動することとなる。リチウム等のいくつかのイオンは、比較的小さなイオン半径（例えば 76 pm ）および、ガラスフリット組成物内における比較的高い拡散係数を有する。例えば、分子の動的なシミュレーションは、ストロンチウム - アルミナ - ホウケイ酸塩ベースガラスおよびイットリア安定化ジルコニア（YSZ）充填材からなるガラスフリットにおいて、リチウムが約 $9.86 \times 10^{-7}\text{ cm}^2/\text{sec}$ の熱拡散係数を有することを示唆する。一方、カリウムは、より大きなイオン半径（例えば 138 pm ）を有し、その結果、白榴石充填ケイ酸カリウムベースガラスからなるガラスフリットにおいて、約 $2.78 \times 10^{-7}\text{ cm}^2/\text{sec}$ のシミュレートされた熱拡散係数を有する。リチウムの動きは、リチウムイオンがガラス構造内の隣接する利用可能な空のサイトに「ジャンプする」、主として拡散機構に起因すると考えることができる。一方、一般的に、より大きなカリウムイオンは、空孔型拡散機構のための最小の空きスペースを用いて、うまく繋がった領域を占有する。カリウム拡散は、さらに遅い位置交換機構によって発生すると考えられている。

【 0 0 5 5 】

このため、電圧勾配下のガラスフリットにおけるイオン種の移動は、適切なガラスフリット材料を選択することによって低減またはなくすことができる。小さなイオン半径および高い拡散係数を有するイオンからなるガラスフリットは、このようなイオンが実質的に同様のガラスフリットよりも、さらに大きい欠陥率をおそらく有するであろう。

【 0 0 5 6 】

セラミック相に拘束された小さなアルカリイオンは、ガラスフリットの一部を通じて容易に移動できず、したがって、セラミック相に拘束されない小さなアルカリイオンよりも有害でない。一実施形態において、本発明は、フレーム、セラミック電解質シート、およびフレームの少なくとも一部を、セラミック電解質シートの少なくとも一部と接続するシールを備え、シールが、セラミック相に拘束されず、かつ約 130 pm 未満のイオン半径を有するアルカリイオンが実質的にないガラスフリットを含む固体酸化物燃料電池を提供する。シールは、セラミック相および残余のガラス相を含み、残余のガラス相は結晶構造ではなく、残余のガラス相はアルカリイオンがないか、または実質的にない。一実施形態において、フリットは、リチウムイオンを有するものとしてでき、リチウムイオンは、ジルコニア等のセラミック相に拘束され、好ましくは強く拘束され、残余のガラス相はリチウムが実質的にない。

10

【0057】

他の実施形態において、本発明は、フレーム、セラミック電解質シート、およびフレームの少なくとも一部を、セラミック電解質シートの少なくとも一部と接続するシールを備え、シールが、約 130 pm 未満のイオン半径を有するアルカリイオンが実質的にないガラスフリットからなる固体酸化物燃料電池を提供する。一実施形態において、ガラスフリットはリチウムが実質的にない。

【0058】

他の実施形態において、本発明は、フレーム、セラミック電解質シート、およびフレームの少なくとも一部を、セラミック電解質シートの少なくとも一部と接続するシールを備え、シールが、セラミック相に拘束されない約 130 pm 未満のイオン半径を有するアルカリイオンが実質的にないガラスフリットからなる固体酸化物燃料電池を提供する。電界下においてアルカリイオンの拡散が最小限のものとなるように、アルカリイオンがセラミック相に拘束、好ましくは強く拘束される場合、ガラスフリットは、例えばリチウム等の約 130 pm 未満の半径を有する少なくとも 1 つのアルカリイオンを含むものとしてできる。

20

【0059】

他の実施形態において、本発明のシールは、リチウム酸化物が実質的にないガラスフリットを含む。さらに他の実施形態において、本発明のシールは、リチウムおよびナトリウムの双方の酸化物が実質的にない。本明細書において使用されているように、実質的にないとは、ナトリウムおよびリチウム等のアルカリが、約 1 重量% 未満、約 1000 ppm 未満、および / または約 100 ppm 未満であることを意味するものとしてできる。これらの実施形態において、リチウムおよび / またはナトリウムの量は、存在するならば、約 1 重量%、好ましくは約 1000 ppm 未満、より好ましくは約 100 ppm 未満である。

30

【0060】

さらなる実施形態において、本発明のガラスフリットは、固体酸化物燃料電池の電解質およびフレームの間の密封シールを形成することが可能な、他のガラスおよび / またはドープガラス材料の任意の組合せからなるものとしてできる。他の実施形態において、ガラスフリットは約 700 から約 1000 までのシール温度を有し、固体酸化物燃料電池の作動温度において安定可能なものとしてできる。他の実施形態において、フリットは、高温燃料および反応ガスを含む固体酸化物燃料電池の作動環境への暴露に対して耐久性がある。

40

【0061】

典型的な実施形態において、ガラスシールは、約 90 重量% のカリウムケイ酸塩ベースガラス、および約 10 重量% の充填材を含むものとしてでき、ベースガラスは、約 17.4 モル% の K_2O 、約 0.4 モル% の Na_2O 、約 2.5 モル% の MgO 、約 2.4 モル% の Al_2O_3 、約 0.2 モル% の TiO_2 、および約 77.1 モル% の SiO_2 からなり、充填材は、約 13.2 モル% の K_2O 、約 4.8 モル% の Na_2O 、約 18.0 モル% の Al_2O_3 、約 4.8 モル% の TiO_2 および約 59.2 モル% の SiO_2 を

50

含む。

【 0 0 6 2 】

ガラスフリットおよびシールの調製

フリットのガラス部分は、所望とするガラス成分を合成し、材料が混合することを許容しつつ、成分が溶融するのに十分な、例えば約 1 , 5 5 0 の温度に成分を加熱し、その結果生じる混合物を続いて冷却することにより形成することができる。その結果形成される組成物は、例えば冷水または液体窒素をその上に注ぐことによる熱衝撃を受けさせることにより破砕できる。必要であれば、破砕片は、例えば約 3 0 μ m 未満、または約 5 . 0 μ m から約 2 0 . 0 μ m の所望とする粒子サイズとなるまで、さらに破壊または粉砕（例えば乾式ボールミル粉砕）することができる。

10

【 0 0 6 3 】

フリットは、さらに軟化温度および / または C T E を調整する充填材を含むことができ、ペースト結合剤および / またはペースト充填材を任意に含むことができる。フリットは、粉末、ペーストおよび / または押出ビーズを含む、様々な物理的形態で存在することができる。

【 0 0 6 4 】

燃料電池作製

本発明は、上述した組成物およびデバイスにしたがって、固体酸化物燃料電池を作製する方法も提供する。一実施形態において、本発明は、フレームを提供し、セラミック電解質シートを提供し、燃料電池作動中にそれを横断する電荷の移動を防止可能な材料を含むシールを提供し、次いで電解質シートの少なくとも一部およびフレームの少なくとも一部と接触するようにシールを配置する固体酸化物燃料電池の作製方法を提供する。この実施形態において、シールは、単層または多層、絶縁層、フリット層、またはこれらの任意の組合せを含むものとしてすることができる。シールは、例えば 2 つのガラスフリット層の間に配置されたセラミック絶縁層等の、多重層のサンドイッチからなるものとしてすることもできる。

20

【 0 0 6 5 】

さらなる実施形態において、シールは、例えばリチウムおよび / またはナトリウム等の、約 1 3 0 p m 未満のイオンの半径を有するイオンが実質的にないガラスフリットを含む。

30

【 0 0 6 6 】

本発明は、フレームを提供し、セラミック電解質シートを提供し、シールを提供し、セラミック電解質シートの少なくとも一部およびフレームの少なくとも一部と接触するようにシールを配置し、電流が生じるような態様で反応物を供給し、燃料電池の作動中において、シールと接触するフレームの一部およびセラミック電解質シートの一部の双方の間の電荷の移動を防止する固体酸化物燃料電池のシールを横断する電荷の移動を防止する方法をも提供する。

【 0 0 6 7 】

本発明のいくつかの実施形態を添付図面に示し、詳細な説明において説明したが、本発明が開示された実施形態に限定されないが、以下のクレームに記載され、定義される発明の精神から外れることなく、多数の再構成、改良および置換が可能であることが理解されよう。

40

【実施例】

【 0 0 6 8 】

本発明の本質をさらに示すために、本明細書にクレームするシール、燃料電池、物、デバイスおよび方法がいかにして作製され評価されるかについての完全な開示および説明を当業者に提供できるように、以下の実施例が提示される。これらは、本発明の単なる典型例を意図するものであり、発明者が発明と見なすものの範囲を制限することを意図するものではない。数値（例えば、量、温度等）に関して、正確性を保証するための努力がなされたが、いくつかの誤差および偏差が含まれるべきである。別の方法で示されない限り、

50

温度は摂氏または周囲温度であり、圧力は大気圧または大気圧に近い。製品の品質および性能を最適化するために使用可能な作業条件については、多数の変更および組合せがある。合理的かつ日常の実験のみが、このような作業条件を最適化するのに必要とされるであろう。

【0069】

実施例1 - シールを横断する電圧の測定

第1実施例において、シール破損メカニズムを評価するために、様々なガラスフリットシールを用いてデバイスが作製された。図3に示すように、各デバイスは、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) 電解質シートがガラスフリットシールを用いて取り付けられた、約7cm×7cmの446ステンレス鋼のフレームを備えていた。デバイスAのガラスフリットシールは、約90重量%のストロンチウム - アルミナ - ホウケイ酸塩ベースガラス、および約10重量%の充填材を含み、ベースガラスは、4.0モル%の Li_2O 、約7.0モル%の CaO 、約18.0モル%の SrO 、約3.0モル%の Al_2O_3 、約10.0モル%の B_2O_3 、および約58.0モル%の SiO_2 を含み、充填材は約3.0モル%の Y_2O_3 および約97.0モル%の ZrO_2 を含んでいた。

10

【0070】

デバイスBのガラスフリットシールは、約90重量%のカリウムケイ酸塩ベースガラス、および約10重量%の充填材を含み、ベースガラスは、約17.4モル%の K_2O 、約0.4モル%の Na_2O 、約2.5モル%の MgO 、約2.4モル%の Al_2O_3 、約0.2モル%の TiO_2 、および約77.1モル%の SiO_2 を含み、充填材は、約13.2モル%の K_2O 、約4.8モル%の Na_2O 、約18.0モル%の Al_2O_3 、約4.8モル%の TiO_2 および約59.2モル%の SiO_2 を含んでいた。

20

【0071】

各デバイスにおいて、電解質のシール部分、および燃料電池の作動中におけるシール領域の電圧の蓄積を評価するために取り付けられた銀導体パッドの上に棒銀を塗った。銀塗料は、エチル・セルロース結合剤およびテキサノール溶媒と混合された銀 - パラジウム合金 (90:10重量%) により作製した。各デバイスを炉内 (約750) に置き、空気環境下において、下記に示すように外部電圧を供給した。

【0072】

約-10ボルトの外部電圧を各デバイスの入口側に供給し、約+10ボルトの外部電圧を各デバイスの出口側に供給した。電圧および温度を1時間維持し、その時間でデバイスを取り出して試験した。デバイスAのガラスフリットシールは、電解質シートおよびフレームの間へ紙片が挿入できるかのように、明らかな層間剥離が生じた。デバイスのガラスフリットシールは、明らかな気泡が存在したが、原形を保った。

30

【0073】

デバイスAのガラスフリットは、気泡およびこれに続くシールの層間剥離の原因となる、電圧勾配下のガラスフリットを通して移動可能なリチウムを含んでいた。デバイスBのガラスフリットは、リチウムの代わりにカリウムを含んでいた。リチウムのより小さいイオン半径およびより速い拡散係数は、デバイスAのシールの破損および層間剥離の原因となったと思われる。

40

【0074】

実施例2 - ガラスセラミックシール組成物の抵抗率

第2実施例においては、表1に列挙した組成物 (1, 2および3) からなる一連のガラスセラミックシールを調製した。これらのシールは、アルカリがセラミック相に拘束された場合に、アルカリからなるシールの達成可能な抵抗率を示すために調製した。その後、図4に示すように各種シール組成物の抵抗率を測定し、リチウムドーブホウ素 - ケイ酸塩ガラスからなる従来のガラスシール (4) と比較した。ガラスセラミックシール1において、他のシール組成物には存在しなかった、結晶構造のカリオフィライト相において、カリウムが存在した。

【表 1】

表 1ーガラスセラミックシール組成物（重量%）

サンプル	1	2	3
Al_2O_3	15.3	15.3	16.0
CaO	33.6	33.6	35.1
SiO_2	36	35.9	43.7
K_2O	4.9	4.2	5.2
GeO_2	10.2	11.0	0

10

【0075】

図 4 に示すように、各ガラスセラミックシール（1，2，3）の抵抗率は、従来のガラスシール（4）よりも著しく高かった。ガラスセラミックシール 1，3 とともに、同量の K_2O （モル%基準）を含んだが、ガラスセラミックシール 1 の高温抵抗率は、ガラスセラミックシール 3 の高温抵抗率よりも約 1 桁大きかった。増加した抵抗率は、ガラスセラミックシール 1 のカリウムが結晶構造相に存在し、残余のガラス相内に含まれるカリウムとしての移動ではないという事実に起因し得る。

【0076】

本明細書に記載された組成物、物、デバイスおよび方法に対して、各種改良および変更が可能である。本明細書に記載された組成物、物、デバイスおよび方法の他の実施形態は、明細書の検討、および本明細書に記載された組成物、物、デバイスおよび方法の実行により明らかとなるであろう。明細書および実施例が典型的なものであることが意図される。

20

【符号の説明】

【0077】

- 20 電解質
- 30 電極
- 40 酸素
- 50 フレーム
- 60 シール
- 70 絶縁層

30

【 図 3 】

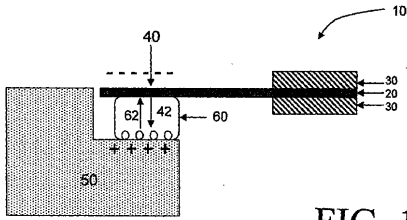


FIG. 1

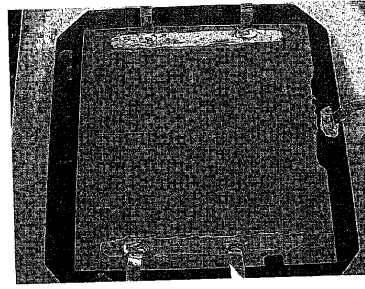


FIG. 3

【 図 2 】

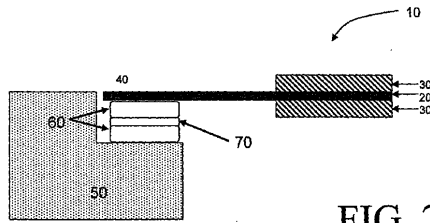


FIG. 2

【 図 4 】

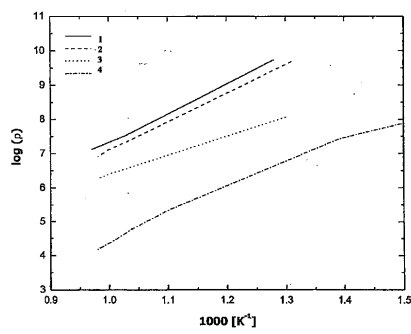


FIG. 4

【 図 5 】

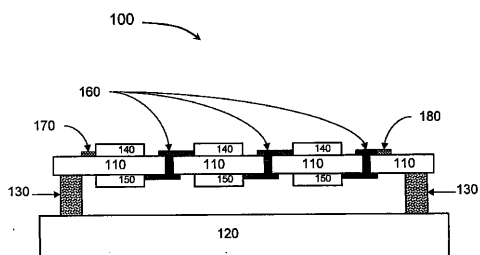


FIG. 5

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/024821

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M8/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 907 215 A (SIEMENS AG [DE]) 7 April 1999 (1999-04-07) paragraphs [0031], [0032], [0036], [0037], [0039]; claims 1-7; figures 1-3	1-34
X	US 2006/172875 A1 (CORTRIGHT JEFFREY E [US] ET AL CORTRIGHT JEFFREY EARL [US] ET AL) 3 August 2006 (2006-08-03) cited in the application examples 1-6	1,2, 17-25, 30-33
X	EP 1 211 230 A (FORD GLOBAL TECH INC [US] FORD GLOBAL TECH LLC [US]) 5 June 2002 (2002-06-05) paragraph [0035]; claims 1-6; example 2	1,2, 17-25, 30-33
-/-		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
25 Apr11 2008		08/05/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Killaan, Sven

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/024821

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 198 57 057 C1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]; SIEMENS AG [DE]) 13 April 2000 (2000-04-13) page 2, line 42 - page 3, line 5; examples 1-5	1, 2, 17-24
X	US 2006/063659 A1 (XUE LIANG A [US] ET AL) 23 March 2006 (2006-03-23) paragraphs [0017] - [0029]; claims 1-28; figure 2; examples 1-6	1, 2, 17-25, 30-33
A	EP 0 983 786 A (AIR PROD & CHEM [US]) 8 March 2000 (2000-03-08) paragraphs [0072] - [0076]	1-34

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2007/024821

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0907215	A	07-04-1999	AT 211587 T	15-01-2002
			AU 730237 B2	01-03-2001
			AU 8786698 A	22-04-1999
			CA 2249512 A1	02-04-1999
			DE 59706104 D1	28-02-2002
			JP 11162486 A	18-06-1999
			US 6165632 A	26-12-2000
US 2006172875	A1	03-08-2006	AU 2006210980 A1	10-08-2006
			CA 2595945 A1	10-08-2006
			CN 101111950 A	23-01-2008
			EP 1844507 A2	17-10-2007
			KR 20070100826 A	11-10-2007
			WO 2006083807 A2	10-08-2006
EP 1211230	A	05-06-2002	DE 60111165 D1	07-07-2005
			DE 60111165 T2	18-05-2006
			US 2002068677 A1	06-06-2002
			US 2005137074 A1	23-06-2005
DE 19857057	C1	13-04-2000	EP 1008563 A1	14-06-2000
US 2006063659	A1	23-03-2006	NONE	
EP 0983786	A	08-03-2000	CA 2280630 A1	28-02-2000
			JP 2000086204 A	28-03-2000
			KR 20000017613 A	25-03-2000
			NO 994159 A	29-02-2000
			ZA 9905493 A	26-02-2001

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 マルジャノヴィク, サーシャ

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 7 0 ペインテッド ポスト ノールブルック レイン
ウェスト 7

Fターム(参考) 5H026 AA06 CC03 CX04 EE11 EE12 HH02 HH05 HH06 HH08
5H027 AA06