

(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2017-529648

(P2017-529648A)

(43) 公表日 平成29年10月5日(2017.10.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 8/0271 (2016.01)	HO 1M 8/02 S	4G062
CO 3C 8/14 (2006.01)	CO 3C 8/14	4K021
HO 1M 8/12 (2016.01)	HO 1M 8/12	5H126
C 25B 9/00 (2006.01)	C 25B 9/00 Z	
C 25B 15/00 (2006.01)	C 25B 15/00 302Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁)		

(21) 出願番号	特願2017-503542 (P2017-503542)	(71) 出願人	502254213 フレキシタリック インベストメンツ インコーポレイテッド FLEXITALLIC INVESTMENTS INCORPORATED アメリカ合衆国 77339 テキサス州 キングウッド キングウッド メディカル ドライブ 201 스위트 ビー2 00
(86) (22) 出願日	平成27年7月8日 (2015.7.8)	(74) 代理人	100105957 弁理士 恩田 誠
(85) 翻訳文提出日	平成29年1月20日 (2017.1.20)	(74) 代理人	100068755 弁理士 恩田 博宣
(86) 国際出願番号	PCT/GB2015/051983	(74) 代理人	100142907 弁理士 本田 淳
(87) 国際公開番号	W02016/012750		
(87) 国際公開日	平成28年1月28日 (2016.1.28)		
(31) 優先権主張番号	1413073.6		
(32) 優先日	平成26年7月23日 (2014.7.23)		
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		
(31) 優先権主張番号	1416085.7		
(32) 優先日	平成26年9月11日 (2014.9.11)		
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラスコーティング組成物

(57) 【要約】

燃料電池ガスケット用のガラスコーティング組成物が記載される。本コーティングは、重量基準で同量の水の存在下でアルカリ性溶液を形成するのに有効なガラス成分と、バインダー成分と、水が50体積%を超える液体担体と、組成物の硬化の抑制に有効な抑制剤とを含む。本ガラスコーティング組成物は、燃料電池ガスケット中で特に有用であり、水性分散体中の固化に対して改善された抵抗性を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

燃料電池ガセット用ガラスコーティング組成物であって、
重量基準で同量の水の存在下でアルカリ性溶液を形成するのに有効なガラス成分、
バインダー成分、
水が 50 体積%を超える液体担体

を含み、

前記組成物が、組成物の硬化の抑制に有効な抑制剤をさらに含むことを特徴とする組成物。

【請求項 2】

10

前記抑制剤が、1種類以上の有機抑制剤または無機抑制剤、好ましくは無機抑制剤、より好ましくは炭素を含有しない無機抑制剤、特にホウ砂などのボレートから選択される、請求項 1 に記載のガラスコーティング組成物。

【請求項 3】

前記抑制剤が、リグニン化合物、たとえばリグノスルホネート、たとえばそれらのカルシウム塩、ナトリウム塩、および/またはアンモニウム塩；ヒドロキシカルボン（HC）酸、たとえばグルコン酸、クエン酸、酒石酸、またはリンゴ酸、ならびにそれらの塩、好適にはそれらの水溶性塩；ビニルポリマー、たとえばスルホネート基、カルボン酸基、および/または芳香環基を含有するビニルポリマー、たとえばスルホネート官能化アクリルアミド-アクリル酸コポリマー；糖類、すなわち単糖、二糖、および多糖、たとえば、炭水化物、たとえばアルカリカーボネート、二糖、たとえばスクロース、および多糖、たとえばセルロース、たとえば、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）および/またはカルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース（CMHEC）；酸化亜鉛；ホスフェート、たとえばリン酸、ポリリン酸、およびホスホン酸の塩、たとえばアミノトリス（メチレンホスホン酸）、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）、ならびに第一リン酸カルシウム、亜鉛、またはマグネシウム；フルオレート；ボレート、たとえばアルカリボレート、たとえば、メタホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム（ホウ砂とも呼ばれる）、および/または五ホウ酸カリウム；および/またはそれらの誘導体、またはそれらの混合物からなる群の 1 つ以上から選択される、請求項 1 または 2 に記載のガラスコーティング組成物。

20

30

【請求項 4】

前記抑制剤が、ヒドロキシカルボン酸およびそれらの塩などのヒドロキシ基を含有するもの、たとえばクエン酸、酒石酸、サリシクリック酸（salicylic acid）、グルコン酸、グルコヘプトネート、およびグルコノ- -ラクトン；糖類、たとえば単糖および二糖またはヒドロキシル化多糖、たとえば HEC および CMHEC；ならびにホウ酸およびその塩、たとえばホウ砂から選択される、請求項 1、2、または 3 のいずれか一項に記載のガラスコーティング組成物。

【請求項 5】

前記抑制剤が水溶性であり、典型的には前記組成物中に完全に溶解する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のガラスコーティング組成物。

40

【請求項 6】

前記組成物中の抑制剤の量が、0.02 ~ 20 重量%の間、たとえば 0.05 ~ 10 重量%の間、たとえば 0.5 ~ 5 重量%の間または 1 ~ 5 重量%である、および/または前記組成物中の抑制剤の量が、少なくとも 0.02 重量%、たとえば少なくとも 0.1 重量%、たとえば少なくとも 0.4 重量%または少なくとも 0.75 重量%である、および/または前記組成物中の抑制剤の量が、最大 25 重量%の抑制剤、たとえば最大 15 重量%、8 重量%または 6 重量%である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のガラスコーティング組成物。

【請求項 7】

前記抑制剤が水溶性であり、前記抑制剤が請求項 6 に記載の量の 1 つで前記組成物中に

50

溶解する、請求項 6 に記載のガラスコーティング組成物。

【請求項 8】

前記ガラス成分が、水中、たとえば重量基準で同量の水中で固化および硬化する種類のものであり、好ましくは、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 BaO 、 Bi_2O_3 、 CaO 、 Cs_2O 、 K_2O 、 La_2O_3 、 Li_2O 、 MgO 、 Na_2O 、 PbO 、 Rb_2O 、 Sb_2O_3 、 SnO 、 SrO 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、および/または ZnO から選択される化合物の 1 つ以上を含み、たとえば前記ガラス成分は、 BaO 、 ZnO 、 B_2O_3 、 CaO 、および/または Al_2O_3 の 1 つ以上から選択され、たとえば BaO 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 および/または CaO の 1 つ以上から選択される、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のガラスコーティング組成物。

10

【請求項 9】

1 : 1 w / w のガラス : 水の比で 25 において、前記ガラスによって形成される前記アルカリ性溶液の pH が少なくとも 8、より好ましくは少なくとも 9、最も好ましくは少なくとも 9.5、たとえば少なくとも 10、たとえば少なくとも 11 である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のガラスコーティング組成物。

【請求項 10】

前記ガラス成分が、前記組成物の 10 ~ 90 重量%、より好ましくは 20 ~ 80 重量%、最も好ましくは 30 ~ 75 重量% の範囲内で存在する、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のガラスコーティング組成物。

【請求項 11】

ガラス成分 : 抑制剤の比が、40 : 1 ~ 90 : 1 w / w の間、たとえば 50 : 1 ~ 80 : 1 w / w の間、たとえば 60 : 1 ~ 70 : 1 w / w の間の範囲内である、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のガラスコーティング組成物。

20

【請求項 12】

前記バインダーが、セルロースバインダー ; アクリレートホモポリマーもしくはコポリマー ; 酢酸ビニルホモポリマーもしくはコポリマー ; エチレンコポリマー ; および/またはポリビニルブチラル、好ましくはアクリレートホモポリマーもしくはコポリマーまたは酢酸ビニルホモポリマーもしくはコポリマー、特にアクリレートホモポリマーもしくはコポリマーからなる群の 1 つ以上から選択される、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載のガラスコーティング組成物。

30

【請求項 13】

前記組成物中のバインダーの量が、1 ~ 20 重量%、たとえば 2 ~ 15 重量%、たとえば 3 ~ 10 重量% の範囲内である、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載のガラスコーティング組成物。

【請求項 14】

前記液体担体成分は、少なくとも 70 体積% が水、より典型的には少なくとも 80 %、最も典型的には少なくとも 90 体積% が水、たとえば少なくとも 95 体積% が水である、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載のガラスコーティング組成物。

【請求項 15】

コア層を含む燃料電池の 2 つの接合面をシールするためのガスケットであって、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の組成物による第 1 および第 2 のコーティング層の間に前記コア層が介在する、ガスケット。

40

【請求項 16】

前記コア層が、弾性変形可能なコア層であり、好ましくは前記弾性層が、1 種類以上のプレートレットフィラー、たとえば剥離パーミキュライトおよび/またはマイカを含み、特に好ましくは前記コア層が化学的剥離パーミキュライト (CEV) および/または熱的剥離パーミキュライト (TEV) を含有し、最も好ましくは、前記弾性コア層が CEV を含有する、請求項 15 に記載のガスケット。

【請求項 17】

前記コーティング層の液体担体が乾燥によって実質的に除去されている、請求項 15 ま

50

たは 16 に記載のガスケット。

【請求項 18】

前記コーティング層のバインダーが使用中に除去または分解している、請求項 17 に記載のガスケット。

【請求項 19】

乾燥した前記組成物中の前記ガラス成分の量が 60 ~ 99.45 重量%の間の範囲内である、請求項 17 に記載のガスケット。

【請求項 20】

前記ガラス成分の量が 70 ~ 99.95 重量%の範囲内であり、たとえば前記ガラス成分の量が 50 ~ 99 重量%の間、たとえば 80 ~ 99 重量%の間、または 90 ~ 99 重量%の間の範囲内である、請求項 17 に記載のガスケット。

10

【請求項 21】

燃料電池の 2 つの接合面をシールするためのガスケットを含む燃料電池であって、前記ガスケットが請求項 15 ~ 20 のいずれか一項に記載のものである燃料電池。

【請求項 22】

請求項 15 ~ 20 のいずれか一項に記載の 1 つ以上のガスケットを含む、固体酸化物形燃料電池または固体酸化物形燃料電池の構成要素。

【請求項 23】

ガラス組成物、好ましくは請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載のガラス組成物の硬化を抑制するための請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載のような抑制剤の使用。

20

【請求項 24】

固体酸化物形セル、特に SOFC または SOEC のシール特性を改善するための、請求項 15 ~ 20 のいずれか一項に記載のガスケットの使用。

【請求項 25】

固体酸化物形燃料電池の製造方法、または固体酸化物形燃料電池のシール方法であって、請求項 15 ~ 20 のいずれか一項に記載の少なくとも 1 つのガスケットを固体酸化物形電池中に組み込むステップを含む方法。

【請求項 26】

請求項 15 ~ 20 のいずれか一項に記載のガスケットの製造方法であって、

a) 請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載のガラス組成物を、ガスケットコア層の互いに反対側の表面のそれぞれの上にコーティングして、それらの上にコーティング層を形成するステップと、

30

b) シールされる接合面の間の燃料電池中に前記コーティングされたガスケットを配置するステップと、

c) 場合により、前記ガスケットを加熱して、残留する揮発性有機成分を除去するステップと、

d) 場合により、前記ガスケットを加熱して、前記コーティング層を焼結させるステップと、

e) 場合により、さらに加熱して、前記コーティング層をぬれ性にするステップとを含む方法。

40

【請求項 27】

請求項 15 ~ 20 のいずれか一項に記載のガスケットの製造方法であって、

a) 請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載のガラス組成物を、シールされる前記接合面のそれぞれの上にコーティングするステップと、

b) シールされる前記コーティングされた接合面の間にガスケットコア層を配置するステップと、

c) 前記コーティングされた表面および介在するガスケットコア層をともに接合するステップと、

d) 場合により、前記ガスケットを加熱して、残留する揮発性有機成分を除去するステップと、

50

e) 場合により、前記ガスケットを加熱して、前記コーティング層を焼結させるステップと、

f) 場合により、さらに加熱して、前記コーティング層をぬれ性にするステップとを含む方法。

【請求項 28】

添付の例を参照して本明細書に実質的に記載されるガラスコーティング組成物。

【請求項 29】

添付の例を参照して本明細書に実質的に記載されるガスケット。

【請求項 30】

添付の例を参照して本明細書に実質的に記載される燃料電池。

10

【請求項 31】

添付の例を参照して本明細書に実質的に記載されるガスケットの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料電池ガスケット用のガラスコーティング組成物に関し、特に、本発明は、固体酸化物形の燃料電池/電解槽(SOFCおよびSOEC)の中に使用するための燃料電池ガスケット弾性コア材料のガラスコーティングに関する。

【背景技術】

20

【0002】

SOFCまたはSOECのスタックは、効率的に作動するために有効な高温ガスケットが必要となる。このようなシールは、燃料、たとえば水素の漏れ、燃料と酸化剤との混合、および酸化剤の漏れを実施的に防止可能となる必要がある。シールは、応力を回避するための周囲の部品と同様の熱膨張係数も有すべきことが理解される。シールは、スタックの部品およびガスと化学的に適合性である必要もある。さらに、一部のシールは電気絶縁性である必要がある。

【0003】

従来、SOFCスタックのガスケットは、接着性ガスケット(たとえばガラス/ガラスセラミックまたはろう付け)または非接着性(圧縮性)ガスケット(たとえば、“A review of sealing technologies applicable to solid oxide electrolysis cells” P. Lessing, Journal of Materials Science, 2007, 42(10), 3465-3476参照)のいずれかであった。より最近では、複合材料ガスケットが開発されている。これらのガスケットは、圧縮性ガスケットおよび接着性ガスケットの両方の性質および材料を併せ持つ。

30

【0004】

接着性ガスケットは、主としてガラスおよびガラスセラミックを含有し、これらは燃料電池の関連する接合面に機械的および化学的に接着することによって機能する。ガラスシールは、SOFC作動温度より高温で軟化して粘性流となり、気密シールを形成するように設計される。SOFCが作動温度まで冷却されると、ガラスシールは固化して剛性の接着シールを形成する。

40

【0005】

一般に、ガラスシールを取り付けるためのガラス組成物は、テルピネオールなどの有機溶媒および/または有機ポリマービヒクルを含む。しかし、このような組成物は、一般にVOC含有量のため望ましくない。さらに、このような物質による燃料電池の汚染を発生しうる。

【0006】

米国特許出願公開第2013/108946A号明細書および米国特許出願公開第2012/318022A号明細書には、有機バインダー担体ビヒクルを有し、バインダーが

50

テルピネオールなどの分散剤化合物とエタノールなどの溶媒とを場合により含む、燃料電池用ガラス組成物が記載されている。同様に、米国特許第6,656,625B号明細書には、有機バインダー担体ビヒクルのみが言及されている。

【0007】

したがって水性ガラスコーティング組成物を使用することが有利となる。しかし、高温ガラスコーティング組成物の場合のそのような組成物の課題として、望ましいガラスは、予期せぬことにガラスを水と混合した直後に固化および硬化が起こることが分かっている。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0008】

【特許文献1】米国特許出願公開第2013/108946A号明細書

【特許文献2】米国特許出願公開第2012/318022A号明細書

【特許文献3】米国特許第6,656,625B号明細書

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】“A review of sealing technologies applicable to solid oxide electrolysis cells” P. Lessing, Journal of Materials Science, 2007, 42(10), 3465-3476

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

したがって本発明の少なくとも1つの態様の目的は、前述またはその他の課題の1つ以上に対処することである。特に、本発明の目的は、そのような燃料電池ガスケット用の水性ガラスコーティング組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の第1の態様によると、燃料電池ガスケット用のガラスコーティング組成物であって、

30

重量基準で同量の水の存在下でアルカリ性溶液を形成するのに有効なガラス成分、

バインダー成分、

水が50体積%を超える液体担体

を含み、

組成物が、組成物の硬化の抑制に有効な抑制剤をさらに含むことを特徴とする組成物が提供される。

【0012】

驚くべきことに、アルカリ性ガラス、特に水中でアルカリ性溶液を形成するガラスは、水性環境中で硬化および固化する傾向にあり、それによって、非常に短い貯蔵安定性のためにガラスコーティング組成物として役に立たなくなることが分かった。しかし本発明者は、驚くべきことに、そのような水性環境中で、硬化プロセスを抑制するためにアルカリ抑制剤が有効であることを発見した。このような抑制剤はコンクリート用途で知られているが、それらが水性ガラス粉末のこの異なる化学環境で有効であることは驚くべきことである。

40

【0013】

典型的には、抑制剤は、組成物のアルカリ性で生じる硬化を抑制する。そのようなものであるので、一般に抑制剤は、組成物の硬化時間を延長させ、組成物の貯蔵寿命を長くする。

【0014】

したがって、本発明の組成物は貯蔵安定性組成物である。

50

【発明を実施するための形態】

【0015】

抑制剤は1種類以上の有機または無機の抑制剤から選択することができる。好適な有機抑制剤は、リグニン、たとえばリグノスルホネート、たとえばそれらのカルシウム塩、ナトリウム塩、および/またはアンモニウム塩；ヒドロキシカルボン(HC)酸、たとえばグルコン酸、クエン酸、酒石酸、またはリンゴ酸、ならびにそれらの塩、好適にはそれらの水溶性塩；ビニルポリマー、たとえばスルホネート基、カルボン酸基、および/または芳香環基を含有するビニルポリマー、たとえばスルホネート官能化アクリルアミド-アクリル酸コポリマー；糖類、すなわち単糖、二糖、および多糖、たとえば、炭水化物、たとえばアルカリカーボネート、二糖、たとえばスクロース、および多糖、たとえばセルロース、たとえば、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)および/またはカルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース(CMHEC)；および/またはそれらの誘導体、またはそれらの混合物を主成分とするものの1種類以上である。好適な無機抑制剤は、酸化亜鉛；ホスフェート、たとえばリン酸、ポリリン酸、およびホスホン酸の塩、たとえばアミノトリス(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、ならびに第一リン酸カルシウム、亜鉛、またはマグネシウム；フルオレート；ボレート、たとえばアルカリボレート、たとえば、メタホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム(ホウ砂とも呼ばれる)、および/または五ホウ酸カリウム；および/またはそれらの誘導体、またはそれらの混合物の1つ以上である。

10

20

【0016】

好適な抑制剤は、ヒドロキシカルボン酸およびそれらの塩などのヒドロキシ基を含有するもの、たとえばクエン酸、酒石酸、サリシクリック酸(salicylic acid)、グルコン酸、グルコヘプトネート、およびグルコノ- -ラクトン；糖類、たとえば単糖および二糖またはヒドロキシル化多糖、たとえばHECおよびCMHEC；ならびにホウ酸およびその塩、たとえばホウ砂である。

【0017】

VOC含有量、および炭化に関する潜在的な問題のため、好ましい抑制剤は無機抑制剤であり、より好ましくはVOC含有量のない無機抑制剤である。典型的には、抑制剤は炭素を含有しない無機抑制剤である。

30

【0018】

好ましくは、抑制剤は水溶性である。好ましい一実施形態では、抑制剤は、1種類以上の水溶性ボレート、たとえばホウ砂；ヒドロキシカルボン酸；単糖および二糖；可溶性炭水化物および/または可溶性セルロースから選択される。特に好ましい抑制剤は、ホウ砂などのボレートである。

【0019】

本発明への使用に好適な市販の抑制剤は、たとえば、Borax(Rio Tinto Mineralsより入手可能)である。

好ましくは、組成物中の抑制剤の量は0.02~20重量%の間、たとえば0.05~10重量%の間、たとえば0.5~5重量%の間または1~5重量%の間である。好ましくは、組成物中の抑制剤の量は少なくとも0.02重量%、たとえば少なくとも0.1重量%、たとえば少なくとも0.4重量%または少なくとも0.75重量%である。好ましくは、組成物中の抑制剤の量は最大25重量%の抑制剤であってよく、たとえば最大15重量%、8重量%、または6重量%であってよい。

40

【0020】

好ましくは、乾燥組成物、すなわち液体担体を含まない組成物は、0.05~20重量%の間の抑制剤、たとえば0.1~10重量%の間の抑制剤、たとえば0.5~7重量%または0.5~2重量%の抑制剤を含む。好ましくは、乾燥組成物は、少なくとも0.01重量%の抑制剤、たとえば少なくとも0.5重量%、たとえば少なくとも1重量%の抑制剤を含む。好ましくは、乾燥組成物は最大20重量%の抑制剤、たとえば最大15重量

50

%の抑制剤を含む。

【0021】

好適には、抑制剤成分は、一般にガラス成分の一部ではなく、組成物に加えられる。

好ましくは、抑制剤は上記量の1つで組成物中に溶解される。

使用中、組成物中のあらゆる有機バインダーまたは有機抑制剤は焼失する。したがって、使用中の組成物、すなわち液体担体およびバインダーを含まない組成物中に残存する無機抑制剤残留物の好ましい量は、0.05~20重量%の抑制剤、たとえば0.1~10重量%の間の抑制剤、たとえば0.5~7重量%または0.5~3重量%の抑制剤で構成される。好ましくは、燃料電池中に使用中の組成物は、少なくとも0.01重量%の抑制剤、たとえば少なくとも0.5重量%、たとえば少なくとも1重量%の抑制剤を含む。好ましくは燃料電池中に使用中の組成物は最大20重量%の抑制剤、たとえば最大15重量%の抑制剤を含む。

10

【0022】

ガラス成分は、本発明の第1の態様で規定されるようなアルカリ性溶液を形成する任意のアルカリ性ガラス材料から選択することができる。ガラス成分は、非晶質、結晶性、または半結晶性であってよい。一般に、コーティング層は、用途によってあらゆる非晶質または結晶性の程度を含むことができ、完全に結晶性または非晶質の性質の材料の間の連続体中のあらゆる組成物であってよい。さらに、コーティングは、たとえば高温への曝露によって、経時により結晶含有量の比率がより高く変化する場合がある。好適には、ガラス成分は、ガラス、またはガラスとセラミック材料との混合物を含む。材料は、燃料電池スタックの選択された作動温度および圧縮応力においてコーティングが十分に変形可能となるように選択される。コーティング材料が結晶性を含む場合、これは、XRDおよびリートベルト方法を用いて作動温度において5~70%w/w、より典型的には10~60%、最も典型的には、20~50%w/wの範囲内となりうる。

20

【0023】

通常、ガラス成分は、ある量のSi、Al、Mg、Na、Ca、Ba、および/またはBを種々の酸化された形態で含む。たとえば、典型的には、ガラスは、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、BaO、 Bi_2O_3 、CaO、 Cs_2O 、 K_2O 、 La_2O_3 、 Li_2O 、MgO、 Na_2O 、PbO、 Rb_2O 、 Sb_2O_3 、SnO、SrO、 TiO_2 、 Y_2O_3 、および/またはZnOから選択される1種類以上の化合物を含む。たとえばガラス成分は、BaO、ZnO、 B_2O_3 、CaO、および/または Al_2O_3 の1種類以上、たとえばBaO、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、および/またはCaOの1種類以上から選択される。コーティング層、特にガラス成分の厳密な組成は、組成物が塗布される燃料電池の作動条件、たとえば作動温度によって決定されることを当業者は理解されよう。好適には、コーティング層は、燃料電池用途のコーティング中への使用に適した1種類以上の好適なガラスおよび/またはガラスセラミック材料を含む。

30

【0024】

好ましくは、ガラス成分は、ガラス粉末などのガラス材料の粒子を含む。好適には、ガラス成分は粉砕されている。たとえば、粒子は実質的に細くない粒子であってよい。好適には、ガラス成分は実質的にガラス繊維の形態ではない。

40

【0025】

好ましくは、ガラス成分の粒子は、1~40 μm の間、たとえば2~35 μm または3~30 μm の d_{50} を有する。ガラス成分の粒子は、30~180 μm の間、たとえば35~155 μm の間、たとえば40~150 μm の間の d_{99} を有することができる。

【0026】

好ましくは、ガラス成分の粒子は、少なくとも0.5 μm 、1 μm 、たとえば少なくとも2 μm または3 μm の d_{50} を有する。好ましくは、ガラス成分の粒子は、最大50 μm 、たとえば最大40 μm 、または最大35 μm 、または最大30 μm の d_{50} を有する。

【0027】

50

好ましくは、ガラス成分の粒子は、少なくとも $20\ \mu\text{m}$ 、たとえば少なくとも $30\ \mu\text{m}$ または少なくとも $35\ \mu\text{m}$ 、または少なくとも $40\ \mu\text{m}$ の d_{99} を有する。好ましくは、ガラス成分の粒子は、最大 $200\ \mu\text{m}$ 、たとえば最大 $180\ \mu\text{m}$ 、または最大 $155\ \mu\text{m}$ 、または最大 $150\ \mu\text{m}$ の d_{99} を有する。

【0028】

本発明への使用に適した種々の市販のガラス成分は、たとえば、日本山村硝子株式会社より入手可能な種々のガラス成分；たとえば BaO 、 ZnO 、 B_2O_3 、 CaO 、および Al_2O_3 を含有するガラス成分；およびSchott AG 84028 Lands hut, Germanyより入手可能なSchott GM31107、たとえば BaO 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、および CaO を含有するガラス成分である。

10

【0029】

好ましくは、ガラスによって形成されるアルカリ性溶液は、25において1:1w/wのガラス:水比で、pHが少なくとも8、より好ましくは、少なくとも9、最も好ましくは、少なくとも9.5、たとえば、少なくとも10、たとえば少なくとも11である。

【0030】

典型的には、ガラス成分は、水中、たとえば重量基準で同量の水中で固化および硬化が起こる種類のものである。

典型的には、本発明の刷毛型コーティング組成物は、配合物中に30~90重量%のガラス成分、より典型的には40~80重量%、最も典型的には50~75重量%のガラス成分を有することができる。したがって、この場合、バインダー成分および液体担体成分は、実質的にコーティング配合物中の残分となる。吹き付け型配合物では、ガラス成分は、組成物の10~70重量%、より典型的には、20~60重量%、最も典型的には、30~50重量%となることができ、この場合も残分は実質的にバインダー成分および液体担体成分から構成される。したがって一般に、ガラス成分は、組成物の10~90重量%、より好ましくは20~80重量%、最も好ましくは30~75重量%の範囲内で存在する。

20

【0031】

好ましくは、乾燥組成物中のガラス成分の量は、60~99.45重量%の間の範囲内である。たとえば、ガラス成分の量は、70~98.5重量%の間、たとえば80~98.5重量%の間または90~97.5重量%の間の範囲内であってよい。典型的には、乾燥組成物は、重量基準で少なくとも65重量%、たとえば少なくとも75重量%、たとえば少なくとも85重量%または95重量%の量のガラス成分を含む。

30

【0032】

使用中、有機物が焼失した後、ガラス成分の量は、70~99.95重量%の間の範囲内となりうる。たとえば、ガラス成分の量は、50~99重量%の間、たとえば80~99重量%の間または90~99重量%の間の範囲内となりうる。典型的には、有機物の焼失後、組成物は、重量基準で少なくとも65重量%、たとえば少なくとも75重量%、たとえば少なくとも85重量%または95重量%の量のガラス成分を含む。

【0033】

好ましくは、ガラス成分:抑制剤の比は、40:1~90:1w/wの間、たとえば50:1~80:1w/wの間、たとえば60:1~70:1w/wの間の範囲内である。典型的には、ガラス成分:抑制剤の比は、少なくとも40:1w/w、たとえば少なくとも50:1w/w、たとえば少なくとも60:1w/wである。典型的には、ガラス成分:抑制剤の比は、最大90:1w/w、たとえば最大80:1w/w、たとえば最大70:1w/wである。

40

【0034】

好適には、バインダー成分は、アルカリ性条件、たとえばガラスによって形成される溶液のpH、たとえば少なくともpH8、より典型的には少なくとも9、最も典型的には少なくとも9.5、たとえば少なくともpH10、または少なくともpH11において安定である。

50

【 0 0 3 5 】

一般に、バインダーは、有機および/またはポリマーのバインダーの1種類以上から選択される。用途に適合させるためにバインダー混合物が必要となる場合がある。典型的には、バインダーは水分散性である。

【 0 0 3 6 】

バインダーがポリマーバインダーを含有する場合、そのバインダーは、積層作業の前に実質的に焼失するあらゆるバインダーから選択することができる。最小限の炭素付着物が残留するバインダーが好ましい。例は、セルロースバインダー；アクリレートホモポリマーもしくはコポリマー；酢酸ビニルホモポリマーもしくはコポリマー、エチレンコポリマー；および/またはポリビニルブチラルの1種類以上から選択することができる。好適なアクリルホモポリマーもしくはコポリマーは、たとえば、欧州特許出願公開第1566368A2号明細書の段落[0024]～[0028]において規定されるものなどで当業者に周知となっている。

10

【 0 0 3 7 】

好ましくは、バインダーは、1種類以上のアクリレートホモポリマーもしくはコポリマー、または酢酸ビニルホモポリマーもしくはコポリマーから選択される。典型的にはバインダーは1種類以上のアクリレートホモポリマーまたはコポリマーである。

【 0 0 3 8 】

好ましくは、組成物中のバインダーの量は、1～20重量%、たとえば2～15重量%、たとえば3～10重量%の範囲内である。好ましくは、組成物中のバインダーの量は、少なくとも0.1重量%、たとえば少なくとも0.5重量%、たとえば少なくとも1.5重量%である。好ましくは、組成物中のバインダーの量は、最大25重量%、たとえば最大15重量%、たとえば最大12重量%である。

20

【 0 0 3 9 】

好ましくは、乾燥組成物中のバインダーの量は、0.5～20重量%、たとえば1～15重量%、たとえば2～10重量%の範囲内である。好ましくは、乾燥組成物中のバインダーの量は、少なくとも0.05重量%、たとえば少なくとも0.1重量%、たとえば少なくとも0.5重量%である。好ましくは、乾燥組成物中のバインダーの量は、最大20重量%、たとえば最大18重量%、たとえば最大12重量%である。

【 0 0 4 0 】

本発明における使用に適した種々の市販のバインダーは、たとえば、Syntomerの安定化アクリルコポリマーであるPlextol D498；およびSyntomerの安定化酢酸ビニル/veovaであるEmultex 5717である。

30

【 0 0 4 1 】

前述の詳細のようにコーティング組成物は、一般に主として水、たとえば、少なくとも70体積%が水、より典型的には少なくとも80%、最も典型的には少なくとも90体積%が水、たとえば少なくとも95体積%である液体担体成分を含む。一般に、25において他の液体担体は組成物中に存在しない。

【 0 0 4 2 】

好ましくは、液体担体成分は、組成物の1～55%、より典型的には10～45% w/w、最も典型的には10～25% w/wの範囲内で存在する。好ましくは、組成物は、少なくとも10重量%、たとえば少なくとも20重量%、たとえば少なくとも25重量%の量の液体担体成分を含む。好ましくは、組成物は、最大60重量%、たとえば最大50重量%、たとえば最大40重量%または30重量%の量の液体担体成分を含む。

40

【 0 0 4 3 】

コーティング組成物は、当業者に周知のさらなる添加剤をさらに含むことができ、たとえば、乳化剤；湿潤剤、分散剤、たとえばアクリルポリマー塩；増粘剤および/または懸濁剤、たとえばヒドロキシエチルセルロース；沈降防止剤、たとえばキサンタンガム；顔料、たとえば有機顔料；および/またはチキソトロップ剤の1種類以上を含むことができる。

50

【0044】

好ましくは、組成物中の懸濁剤の量は、0.002～4重量%、たとえば0.01～2重量%、たとえば0.03～1重量%または0.04～0.5重量%または0.04～0.1重量%の範囲内である。好ましくは、組成物中の懸濁剤の量は、少なくとも0.001重量%、たとえば少なくとも0.005重量%または少なくとも0.01重量%、たとえば少なくとも0.03重量%または少なくとも0.04重量%である。好ましくは、組成物中の懸濁剤の量は、最大4重量%、たとえば最大2重量%、たとえば最大1重量%または最大0.5重量%である。

【0045】

好ましくは、乾燥組成物中の懸濁剤の量は、0.005～5重量%、たとえば0.01～3重量%、たとえば0.03～1重量%または0.04～0.5重量%、または0.04～0.1重量%の範囲内である。好ましくは、乾燥組成物中の懸濁剤の量は、少なくとも0.002重量%、たとえば少なくとも0.005重量%、たとえば少なくとも0.01重量%または少なくとも0.03重量%または少なくとも0.04重量%である。好ましくは、乾燥組成物中の懸濁剤の量は、最大5重量%、たとえば最大3重量%、たとえば最大1重量%または最大0.5重量%である。

10

【0046】

好ましくは、組成物中の沈降防止剤の量は、0.002～4重量%、たとえば0.01～2重量%、たとえば0.03～1重量%または0.04～0.5重量%または0.04～0.1重量%の範囲内である。好ましくは、組成物中の沈降防止剤の量は、少なくとも0.001重量%、たとえば少なくとも0.005重量%または少なくとも0.01重量%、たとえば少なくとも0.03重量%または少なくとも0.04重量%である。好ましくは、組成物中の沈降防止剤の量は、最大4重量%、たとえば最大2重量%、たとえば最大1重量%または最大0.5重量%である。

20

【0047】

好ましくは、乾燥組成物中の沈降防止剤の量は、0.005～5重量%、たとえば0.01～3重量%、たとえば0.03～1重量%または0.04～0.5重量%、または0.04～0.1重量%の範囲内である。好ましくは、乾燥組成物中の沈降防止剤の量は、少なくとも0.002重量%、たとえば少なくとも0.005重量%、たとえば少なくとも0.01重量%または少なくとも0.03重量%または少なくとも0.04重量%である。好ましくは、乾燥組成物中の沈降防止剤の量は、最大5重量%、たとえば最大3重量%、たとえば最大1重量%または最大0.5重量%である。

30

【0048】

好ましくは、組成物中の顔料の量は、0.1～20重量%、たとえば0.5～15重量%、たとえば1～10重量%または1～5重量%の範囲内である。好ましくは、組成物中の顔料の量は、少なくとも0.05重量%、たとえば少なくとも0.1重量%または少なくとも0.5重量%、たとえば少なくとも1重量%である。好ましくは、組成物中の顔料の量は、最大25重量%、たとえば最大15重量%、たとえば最大12重量%または最大8重量%である。

【0049】

好ましくは、乾燥組成物中の顔料の量は、0.1～20重量%、たとえば0.5～15重量%、たとえば1～10重量%または1～5重量%の範囲内である。好ましくは、乾燥組成物中の顔料の量は、少なくとも0.05重量%、たとえば少なくとも0.1重量%、たとえば少なくとも0.5重量%または少なくとも1重量%である。好ましくは、乾燥組成物中の顔料の量は、最大20重量%、たとえば最大18重量%、たとえば最大12重量%または最大10重量%である。

40

【0050】

有利には、顔料を使用することで、塗布中にコーティングが色を示すことができる。一般に、着色しなければコーティングは透明であり、コーティングの相対的な厚さのため、コーティングが塗布されたスタックまたはガセットの部分の識別が困難となりうる。し

50

かし顔料を使用することで、コーティングで覆われたスタックまたはガスケットの領域を容易に識別することができる。呈色によって、コーティングされたおよびコーティングされていないガスケットストックの間を使用者が区別することができる。さらに、たとえば異なる燃料電池作動温度で使用するための異なる種類の組成物を異なる色にすることができ、それによって異なる組成物を区別することができる。さらに、有機顔料の使用は、有機物の焼失中に、顔料がコーティングから除去され、それによってコーティングが透明になり、したがってコーティング中に起こりうる劣化の原因が取り除かれることを意味する。

【0051】

好ましくは、本明細書における抑制剤、ガラス成分、バインダー、液体担体、およびその他の添加剤の量に関する範囲、ならびに下限および上限は、本発明の状況においてあらゆる組合せで組み合わせることができることを理解されよう。

10

【0052】

使用中、液体担体成分は、一般に乾燥中に蒸発し、コーティング層中のバインダー成分および残存するあらゆる液体担体成分は、使用前の燃料電池の加熱のために除去される。したがって、製造および初期乾燥の後、ガスケットはバインダー成分を含み、一方、使用中にバインダー成分は実質的に除去される。

【0053】

本発明の第2の態様によると、コア層を含む燃料電池の2つの接合面をシールするためのガスケットが提供され、前記コア層は、本発明の第1の態様の組成物による第1および第2のコーティングの間に介在する。

20

【0054】

さらに、本発明は、コーティング層の液体担体が乾燥によって実質的に除去された第2の態様によるガスケットに拡張される。さらに、本発明は、コーティング層のバインダーが使用中に除去された、または分解した第2の態様によるガスケットに拡張される。

【0055】

好ましくは、コア層は、弾性変形可能なコア層である。典型的には、この弾性層は、剥離パーミキュライトおよび/またはマイカなどの1種類以上のプレートレットフィラーを含有することができ、たとえばコア層は化学的剥離パーミキュライト(CEV)および/または熱的剥離パーミキュライト(TEV)を含有することができる。好ましくは、弾性コア層はCEVを含有する。

30

【0056】

好適には、コーティング層は、コア層の表面の少なくとも一部を覆う。一般に、コーティング層は、コア層の表面全体を実質的に覆うようにコア層と隣接している。しかし、コーティング層は、それぞれの周辺部で結合するようにコア層の端部と重なることができ、それによってコア層をコーティング層中にシールすることができる。好ましくは、コーティング層はガスケットの外層を形成し、それによってコーティング層はそれぞれの接合面と使用中に接触し、より好ましくは、使用中にガスケット層は、コア層が接合面と実質的に接触しないように配列される。しかし、コア層が100%未満のコーティング被覆率を有し、場合により一部のコア層も使用中に接合面に接触することもできる。

【0057】

好ましくは、本発明のガスケットはSOFCまたはSOEC用である。本発明のガスケットは、好ましくはガス漏れを軽減するためのSOFCまたはSOEC用ガスケットである。

40

【0058】

有利には、驚くべきことに本発明の第2の態様によるガスケットは使用中に改善された漏れ速度を示すことが分かった。驚くべきことに、改善された漏れ速度は、熱サイクル後に維持され、さらに、実際には一連の熱サイクル後に改善されうることも分かった。遅い漏れ速度はさらに、広範囲の圧力にわたって、および広範囲の温度にわたって得られた。さらに、有利には、向上したシールはあらゆる圧縮応力において見られるが、本発明の第2の態様によるガスケット、比較的低い圧縮応力において、典型的には0.5MPa未満

50

、たとえば0.1MPaにおいて特に改善されたシール特性が得られることが分かった。低圧縮応力においてS O F CまたはS O E Cを作動させることによって、スタックモジュールにあまり嵩高くない圧縮システムを使用することができ、それによって、より高い設計の自由度および効率の改善が可能となる。さらに、より小さな表面応力のために、エッチングまたは機械加工が行われた板ではなくより薄い相互接続板を使用することができ、より向上した流動形状が可能となる。

【0059】

コア層は、より低い温度、特にコーティングのガラス転移温度未満で、コーティングよりも高い圧縮性となることが意図される。これによって、すべてガラスのシールよりも熱機械的応力を低下させることができる。好ましくは、コア層は、その面する表面に対して垂直方向に圧縮可能である。前述したように、ガスケットのコア層は、剥離パーミキュライトを含むことができる。

10

【0060】

好ましくは、剥離パーミキュライトは化学的剥離パーミキュライト(CEV)である。CEVは、鉱石を処理し、それを水中に膨潤させることによって形成される。可能な製造方法の1つでは、鉱石を飽和塩化ナトリウム溶液で処理して、マグネシウムイオンをナトリウムと交換し、次に塩化n-ブチルアンモニウムで処理して、ナトリウムをn-C₄-H₉NH₃イオンと置換する。水で洗浄すると膨潤が起こる。次に、この膨潤した材料に高剪断を加えることで、非常に微細な(50μm未満の直径)パーミキュライト粒子の水性懸濁液が得られる。

20

【0061】

懸濁液から水を除去して、乾燥CEV粒子を形成することもできる。好ましくは、乾燥CEVは、当業者に周知の技術などの好適な乾燥技術によって形成される。好適な乾燥技術としては、ケーキ乾燥および粉砕；フィルム乾燥および粉砕；回転熱風乾燥；噴霧乾燥；凍結乾燥；空気乾燥；部分的に乾燥した固体の流動床乾燥；ならびに真空棚乾燥などの真空方法が挙げられる。

【0062】

典型的には、使用前の本発明のコア層の密度は1.7~2.0g/cm³、より典型的には約1.9g/cm³である。

好ましくは、CEVは、コア層中の全剥離パーミキュライトの最大100%w/w、典型的には80~100%w/w、より典型的には90~100%となり、一般に約100%CEVw/wがコア層中の全剥離パーミキュライトとなる。コア層は、乾燥由来のCEV、すなわちコアガスケット組成物の形成および乾燥の前に乾燥状態でコア組成物に加えられるCEVも含むことができる。しかし、一般に、CEV源は、パーミキュライト構成から直接製造されるCEVの水性分散体である。

30

【0063】

好ましくは、CEVの比率は、コア層の少なくとも30%w/w、より好ましくはコア層の少なくとも35%w/wである。

典型的には、CEV量は、コア層の30~70%w/w、より典型的には、コア層の35~65%w/w、最も典型的にはコア層の40~55%w/wの範囲内である。

40

【0064】

好ましくは、コア層は、湿潤ドウ組成物のカレンダー加工によって、または湿式ドウ組成物をドクターブレードで塗り広げた後に乾燥させることによって形成された剥離パーミキュライトの箔の形態である。

【0065】

コア層は、剥離パーミキュライトに加えてさらなる成分を含むことができる。たとえば、コア層は、1種類以上の粗い、細かい、非常に細かい、および/または板状のフィラーなどの好適なフィラーをさらにも含むことができる。たとえば、フィラーは、Malvern Sizer 3601によって測定して約20μmのd₅₀を有する粗いフィラーであってよい。フィラーは約125m²/gの表面積を有する非常に細かいフィラーであっ

50

てよいし、および/またはフィラーは、板状フィラーなどの約 $7 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積を有する微粉碎されたフィラーであってよい。「約」は $\pm 10\%$ を意味する。

【0066】

好ましいフィラーはタルクである。粗粒タルクフィラーの一例は、Richard Baker Harrison Limited IG1 4TQ, UKより入手可能な Mag sil Diamond D200である。フィラーの別の一例は、Evonik Degussa GmbH, 60287 Germanyより入手可能な微細合成シリカフィラーVN2である。好適なフィラーのさらに別の一例は、Minelco Ltd DE21 7BEより入手可能な微粉碎板状マイカ材料MKTである。

【0067】

好適な剥離パーミキュライトコア材料の一例は、Thermiculite 866 (Flexitallicより入手可能)である。

本発明の好ましい一実施形態では、剥離パーミキュライトは $80\% \sim 100\% \text{ w/w}$ のCEVであり、CEVの比率はコア層の少なくとも $30\% \text{ w/w}$ である。

【0068】

本発明の別の好ましい実施形態では、剥離パーミキュライトは $80 \sim 100\% \text{ w/w}$ のCEVであり；CEVの比率はコア層の少なくとも $30\% \text{ w/w}$ であり；フィラーの比率はコア層の少なくとも $40\% \text{ w/w}$ であり；コーティング層は好ましくはコア層と接触し；コーティング層は場合により $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ の間の厚さを有し；場合によりガスケットは $10 \sim 2100 \mu\text{m}$ の範囲内の非圧縮厚さを有する。

【0069】

好ましくは、フィラーの比率は、コア層の少なくとも $40\% \text{ w/w}$ であり、最も好ましくはコア層の少なくとも $45\% \text{ w/w}$ である。典型的には、フィラー量はコア層の $70 \sim 30\% \text{ w/w}$ の範囲内、より典型的にはコア層の $65 \sim 35\% \text{ w/w}$ 、最も典型的にはコア層の $60 \sim 48\% \text{ w/w}$ の範囲内である。

【0070】

典型的には、コア層は、 $10 \sim 2000 \mu\text{m}$ の範囲内の厚さであり、より典型的には $100 \sim 1500 \mu\text{m}$ 、最も典型的には $100 \sim 1200 \mu\text{m}$ 、たとえば $300 \sim 1000 \mu\text{m}$ の範囲内の厚さである。

【0071】

前述したように、ガスケットは、本発明の第1の態様の組成物のコーティング層をさらに含む。本発明のコーティング層は、SOFCまたはSOECの接合面を気密シールするように設計され、ガスケットのコア層のトポグラフィーに適合する。コーティング層は、接合面の表面の欠陥部分に適応するようにさらに使用可能であり、したがって直接漏れ通路を実質的にシールする機能を果たす。さらに、1つ以上のコーティング層がコア層に直接隣接して配置される場合、コーティング層は、コア層材料中の表面の欠陥部分に適応する機能を果たすことができ、コア層中の直接漏れ通路を実質的にシールすることもできる。したがって、コーティング層は好ましくは、コア層のトポグラフィーに適合する。したがって、好ましくは、コア層を直接コーティングして、コア層の互いに反対側の表面上に隣接する第1および第2のコートを形成することによって、好ましくはコーティング層が、コア層と接触するようにガスケット中に配置される。表面の欠陥および条痕が通常は本発明のコア層の表面上に存在するため、本発明のコーティング層は特に有利である。

【0072】

有機物が焼失した後の燃料電池中に使用されるガラスコーティングの典型的な密度は $2.5 \sim 7.5 \text{ g/cm}^3$ の範囲内、たとえば $3 \sim 6.5 \text{ g/cm}^3$ の範囲内である。

コーティングの単位面積当たりの重量 (mg/cm^2) は、ガスケットに塗布されるコーティングの厚さによって決まるが、典型的には有機物焼失後に $0.2 \sim 10 \text{ mg/cm}^2$ の範囲内、たとえば $3 \sim 8 \text{ mg/cm}^3$ の範囲内である。

【0073】

好適には、スタック中の温度が作動温度である場合に、コーティング層は初期で $1 \sim 1$

10

20

30

40

50

$0.4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の粘度を有することができる。しかし、時間がたつと、非晶質層が次第に結晶化して、操作温度における粘度が増加することがある。

【0074】

本発明のコーティングは、コーティングがコア層表面の欠陥を満たし、それによって漏れ通路をシールするような方法で、コア層に適合できるようになる。一般にこれは作動温度において起こる。

【0075】

ガラス成分中のガラスの種類は、スタックの所望の作動温度により変更することができる。たとえば、燃料スタックが特定の作動温度を有する場合、コーティングがそれらの温度で隣接表面に適合するように、材料の粘度がスタック作動温度に調整されるように、コーティング組成物を選択することができる。ガラス成分が、シールの使用される燃料電池の作動温度の範囲内またはそれより高温のぬれ流動(wetting-flowing)温度を有することが好ましい。たとえば、燃料電池スタックが700の作動温度を有する場合、約700~800のぬれ流動温度範囲を有するガラス成分を使用することができる。したがって、ガラス成分の好ましい必要シール温度は、軟化温度より高く、より典型的には、コーティングの軟化温度と半球温度との間であり、半球温度は一般にぬれ段階の開始を示す。燃料電池作動温度は、スタックの性質によって変動し、500~1000の間となりうるが、一般に550~900の間であり、一般にコーティング組成物は最低作動温度でも依然として有効なシールが得られるべきである。したがって、種々の燃料電池の要求に適合させるために、ガラス成分の好ましい軟化温度範囲は450~950の間であり、より好ましくは500~900である。半球温度範囲は軟化温度の範囲よりも10~500、より好ましくは10~200高くなりうる。特定の燃料電池の燃料電池作動温度は、使用中に変化することがあるので、ガラス成分は好ましくはこれらの温度にわたって機能できるべきである。しかし、好ましい本発明のある実施形態では、初期サイクル中にぬれ段階またはさらには流動段階に到達できるように半球温度が燃料電池の作動温度の上限未満となることが好ましいが、その理由はこれによってコア層とコーティング層との間のシールが促進されるからである。ガラス成分の流動温度は、半球温度範囲よりも5~100高くなりうる。典型的な流動温度範囲は800~1500であるが、ガラスセラミック複合材料の場合は、750~1100、より好ましくは800~1050となる。スタックに対する圧力もシール温度、半球温度、および流動温度に影響することは理解されるであろう。しかし、上記温度範囲は、大気圧において高温顕微鏡によって求めることができる。

【0076】

好ましくは、各コーティング層は、有機物の焼失後に、0.1~50 μm の間、より典型的には0.5~25 μm の間、または1~20 μm の厚さを有する。

コーティング組成物の複数のコートを塗布することができるが、好ましくはコーティング組成物のただ1つのコートが、ガスケット中の各コーティング層のために塗布される。

【0077】

有利には、ガラスコーティング層が低粘度であることで、隣接する表面のぬれが良好になり、剥離パーミキュライトの細孔に浸透することができる。

本発明の第3の態様によると、燃料電池の2つの接合面をシールするためのガスケットを含む燃料電池が提供され、このガスケットは本発明の第2の態様によるものである。

【0078】

好ましくは、燃料電池は固体酸化物形燃料電池/電解槽(SOFCおよびSOEC)である。

本発明の別の一態様によると、燃料電池ガスケット中での本発明の第1の態様によるガラスコーティング組成物の使用が提供される。

【0079】

本発明の別の一態様によると、本発明のいずれかの態様による1つ以上のガスケットを含む固体酸化物形セルまたは固体酸化物形セルの構成要素が提供される。

好ましくは、固体酸化物形セルは、本発明の第2の態様による少なくとも1つのガスケットを含む。場合により、固体酸化物形セルは、セルの電解質とカソードとの間、電解質とアノードとの間、カソードとアノードとの間、セルと相互接続部との間、相互接続部と相互接続部との間、相互接続部と端板との間、セルと端板との間、および/またはセルとセルとの間の1つ以上にガスケットを含むことができる。

【0080】

本発明の別の態様によると、固体酸化物形セル、特にSOFCまたはSOECの中でのシール特性を改善するための、本発明のいずれかの態様によるガスケットの使用が提供される。

【0081】

本発明の別の態様によると、本発明のいずれかの態様による少なくとも1つのガスケットを固体酸化物形セル中に組み込むステップを含む、固体酸化物形セルの製造方法、または固体酸化物形セルのシール方法が提供される。

【0082】

燃料電池の接合面は、同じまたは異なる材料から形成することができる。好ましくは、接合面は金属またはセラミックから形成される。最も好ましくは、接合面は高温フェライト鋼などの鋼から形成される。好適なステンレス鋼は、最高900℃まで非常に安定なクロム-マンガン物層を形成するCrofer 22 APUである。

【0083】

有利には、本発明の第2の態様によるガスケットの優れた性能によって、より小さい表面応力を使用しながら、依然としてガスシールを実現することができる。したがって、本発明を使用することで、より低い応力限界を有する燃料電池の部品を使用することもできる。このような部品としては、たとえば、エッチングや機械加工ではなくプレス加工によって好都合に製造できる薄い相互接続板が挙げられる。これによって、燃料電池の設計の自由度がより高くなり、より向上した流動形状が可能となる。典型的には、本発明の燃料電池の薄い金属板は、0.1~1.5mmの範囲内の厚さ、より好ましくは0.1~1mmの範囲内の厚さ、最も好ましくは0.1~0.5mmの範囲内の厚さである。

【0084】

本発明の別の態様によると、本発明の第2の態様によるガスケットの製造方法であって、

a. 第1の態様のガラス組成物を、ガスケットコア層の互いに反対側の表面のそれぞれの上にコーティングして、それらの上にコーティング層を形成するステップと、

b. シールされる接合面との間の燃料電池中にコーティングされたガスケットを配置するステップと、

c. 場合により、ガスケットを加熱して、残留する揮発性有機成分を除去するステップと、

d. 場合により、ガスケットを加熱して、コーティング層を焼結させるステップと、

e. 場合により、さらに加熱して、コーティング層をぬれ性にするステップと

を含む方法が提供される。

【0085】

ガスケットコア層は、本明細書に規定されるガスケットコア層から選択することができる。好ましくは、コア層は、剥離パーミキュライト、より好ましくは化学的剥離パーミキュライトを含む。

【0086】

この方法は、コーティングステップaの前または後に、コア層を必要なガスケット形状に、成形、好ましくは切断するステップを含むことができる。場合により、成形、より好ましくは切断のステップは、ステップaの前に行われる。これによって、コーティング層からの分離が回避されるので、コア層の任意の未使用部分の再利用がより容易に行われる。

【0087】

コーティング層は、当業者に周知のあらゆる方法でコア層に塗布することができる。好ましくは、コーティングは、液体懸濁液またはペースト状配合物の形態で塗布される。たとえば、コーティング層は、吹き付け、刷毛塗り、スパチュラ、ローラー、ドローパー、テープ、またはスクリーン印刷によって塗布することができる。塗布方法によって、コーティング配合物の含有量がある程度まで決定される。

【0088】

コーティング組成物の含有量および比率が、厚さ、付着性などの配合物の所望の性質により変更できることは、当業者には明らかであろう。

コーティング組成物は、当業者に周知のあらゆる方法によって形成することができる。通常、コーティング組成物は、バインダー成分、液体担体、抑制剤およびガラス成分を混合することによって形成することができる。好適には、ガラス成分および抑制剤は異なる成分であり、別々に加えられるか、または別々の成分からあらかじめ混合されるかである。

10

【0089】

コーティングされたコア層は、周囲温度で乾燥させることができる。乾燥ステップの長さおよび温度は、たとえばコーティング組成物の含有量、およびコーティング層の厚さによって決定される。一実施形態では、乾燥後に、ある比率の液体担体成分がコーティング中に残存する。有利には、この形態のコーティング層は、低温接着剤として機能することができ、したがって最初に使用する前に組合せされた構成要素の取り扱いの容易さを改善する機能を果たすことができる。

20

【0090】

有利には、本発明による組成物は、従来技術の組成物よりも混合が容易であることが分かった。たとえば、テルピネオールなどの有機担体を用いた従来技術の組成物は、最大12時間の混合を必要としうる。本発明による組成物は、IKAオーバーヘッドスターラー、たとえばRWベーシックエッグミキサー、またはRW 20 Digitalミキサーを用いた通常の運転条件での混合などの数分の混合後、たとえば30分の混合、たとえば20分、10分、5または2分の混合後に適切な形態となることが分かった。さらに、本発明による組成物は、従来技術の組成物よりも乾燥しやすいことが分かった。たとえば、テルピネオールを使用する従来技術の組成物は、オープン中最大20分の加熱による乾燥が必要となりうる。対照的に、本発明による組成物は、オープン加熱を必要とせず適切な時間尺度で乾燥することが分かった。たとえば、本発明のコーティングは、18~25の間などの周囲温度で、20分、たとえば10または5分の乾燥後に適切に乾燥することができる。

30

【0091】

本発明のガセットは、コーティング前に必要な形状に切断することができるが、典型的には、当業者に周知のあらゆる好適な方法によって、コーティングおよび初期乾燥の後に必要な形状に切断される。

【0092】

好ましくは、スタック組立および加熱の前に、コーティング層をコア層に適合させる。

本発明のこのさらなる態様の熱処理ステップ(c)~(e)の条件は、好ましくは、コーティング層がコア層の表面のあらゆる欠陥に適応するように最適化される。

40

【0093】

熱処理プロセスは、段階的、連続的、または混合段階的で、連続温度勾配を用いて行うことができる。たとえば、温度は20~100 K/hの間、より好ましくは50~70 K/hの間、最も好ましくは55~65 K/hの間の比較的一定の速度で上昇させることができる。好ましくは、熱処理は、空気雰囲気中で行われる。

【0094】

好ましくは、熱処理は、段階的方法で行われ、これは、加熱が完了するまで、温度を上昇させ、ある時間、特定の上昇レベルで実質的に維持し、次にさらに上昇、実質的に維持などを行うことを意味する。したがって、一実施形態では加熱は、あらゆる有機材料の制

50

御された焼失を可能にする温度での維持を含むことができる。制御された焼失は、炭素形成の防を促進するために好都合である。次に温度は、コーティングのぬれおよび焼結が起こるさらなる高温まで上昇させることができる。

【0095】

ステップ(c)に関して、このステップは、スタックの加熱中の滞留時間を含むことができる。この滞留時間は、残留有機成分を実質的に焼失させるために、350~500の間、少なくとも350よりも高温、たとえば500の温度で、たとえば1時間であってよい。

【0096】

典型的には、ステップ(d)で使用される温度は、ステップ(e)の温度よりも高く、スタックの作動温度よりも高い。たとえば、ステップ(d)の温度は、スタックの作動温度よりも40~70高くなりうる。したがって、焼結ステップを使用することで、スタック作動温度に温度を調節可能となる前にガスケットの別の加熱計画が必要となりうる。有利には、本発明によるガスケットは、ステップ(d)の焼結が不要となりうる。たとえば、本発明によるガスケットは、スタックが約700以上の作動温度を有する場合など、焼結ステップが不要となる場合があり、またはスタックの作動温度より高温への加熱が不要となる場合がある。したがって、典型的には、スタックの温度は、スタックの要求のみに従って上昇させることができる。本発明によるガスケットは、スタックの温度要求から独立した特殊な加熱計画が不要となりうる。

10

【0097】

有利には、熱処理によって、コーティング層がコア表面の欠陥を満たすことができる。さらに、コーティングは、直接漏れ通路を実質的にシールする。一実施形態では、コーティング層は、熱サイクル中に形成されるコアの亀裂をシールするように機能することができる。

20

【0098】

本発明の別の態様によると、本発明の第2の態様によるガスケットの製造方法であって、

a. 本発明の第1の態様のガラス組成物を、シールされる接合面のそれぞれの上にコーティングするステップと、

b. シールされるコーティングされた接合面の間にガスケットコア層を配置するステップと、

c. コーティングされた表面および介在するガスケットコア層をともに接合するステップと、

d. 場合により、ガスケットを加熱して、残留する揮発性有機成分を除去するステップと、

e. 場合により、ガスケットを加熱して、コーティング層を焼結させるステップと、

f. 場合により、さらに加熱して、コーティング層をぬれ性にするステップと

を含む方法が提供される。

30

【0099】

本発明のこの態様によるコーティング層は、本発明のいずれかの態様のコーティング層に関連して記載したコーティング組成物および方法のいずれかによって、製造および接合面への塗布を行うことができる。好ましくはコーティング層は、ペーストの形態で接合面に塗布することができる。好ましくは、ガラス組成物の接合面への塗布方法は、押出成形によるビーディングなどの押出成形による。

40

【0100】

ステップ(d)~(f)は、本発明の前の態様のステップ(c)~(e)および前述のそれらの任意選択の特徴に記載のように行うことができる。

この方法は、シールされるコーティングされた接合面の間に配置する前に、必要なガスケットの形状にガスケットコア層を成形、好ましくは切断するステップを含むことができる。

50

【0101】

有利には、この態様による方法によって、本発明によるガスケットの製造の材料効率をさらに高めることができる。ガスケットの形状は、一般に接合面の形状によって決定されるが、コア層材料は一般に大型シートで製造される。したがって、ガラスコーティングされたコア層シートの成形によって、廃棄することができる切断片が生じうる。したがって、最初にガラス組成物を接合面に塗布することによって、コーティング組成物の廃棄が回避される。さらに、この方法では、コア層の未使用部分の再利用をより容易に行うことができる。

【0102】

本発明の態様によるガスケットは、コーティング層の間に介在するコア層を含む。好ましくは、ガスケットのコーティング層は、コア層に実質的に隣接して配置され、典型的にはそれらの間で結合接触して配置される。したがって、コーティング層は、好ましくはコア層と連続的に接触し、そのためさらなる層はそれらの間には介在しない。コア層材料は、本明細書に規定される材料から選択することができる。好ましくは、コア層は、剥離パーミキュライト、より好ましくは化学的剥離パーミキュライトを含む。

10

【0103】

典型的には、本発明のコーティングされたガスケットは、 $10 \sim 2100 \mu\text{m}$ 、より典型的には $50 \sim 1500 \mu\text{m}$ 、最も典型的には $300 \sim 1000 \mu\text{m}$ の範囲の非圧縮厚さを有する。

【0104】

通常、コーティング層は、スタックの作動温度で適度に流体であり適合性である。しかし、たとえば熱サイクル中、より低い温度では、コーティング層が固化することがある。したがって、コーティング層、コア層、および接合面の熱膨張係数(CTE)は実質的に同じであってよい。典型的には、セルの接合面は、作動温度中に、 $10 \sim 13 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ の範囲内のCTEを有する。熱サイクル中のシールの損傷を回避するために、これらの温度、さらに特に作動温度未満、したがってコーティング材料のTg未満においてコーティング材料と接合面とのCTEが一致すると特に有利である。好適には、コーティング材料は接合面に対して $600 \sim 1000$ の間で $\pm 2 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 、より好ましくは $\pm 1.5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ のCTEを有する。

20

【0105】

一般に、本発明の組成物は、刷毛型コーティングまたは吹き付け型コーティングの配合物として塗布される。組成物が吹き付けによって塗布される場合、組成物は典型的には多量の液体担体を含む。送理由で、吹き付け型コーティング組成物は刷毛型コーティング組成物よりも多量の液体担体が必要となる。したがって、組成物が刷毛型組成物で塗布される場合、組成物は一般に少ない量の液体担体を含む。刷毛型コーティング組成物は一般に、すべての非吹き付け塗布方法に好適である。

30

【0106】

本発明の別の態様によると、ガラス組成物の硬化を防止するための抑制剤の使用が提供される。この目的に好適な抑制剤およびガラス組成物は本明細書、特に第1の態様に規定されている。

40

【0107】

本発明の別の態様によると、ガラス組成物の硬化を抑制するための抑制剤の使用が提供される。この目的に好適な抑制剤およびガラス組成物は本明細書、特に第1の態様に規定されている。

定義

「貯蔵安定性」は、通常許容される温度および時間の貯蔵条件、すなわち $5 \sim 30$ の間および $1 \sim 7$ 日、より典型的には $15 \sim 25$ および $1 \sim 5$ 日において、組成物が実質的に硬化しないことを意味する。

【0108】

本明細書において用語「液体」は、当業者により十分理解されているので定義は不要で

50

ある。典型的には、液体という用語は、少なくとも 5 ~ 35 の間、より典型的には 5 ~ 30 の間の材料または組成物に適用可能である。

【0109】

本明細書において用語「固体酸化物形セル」は、固体酸化物形燃料電池または固体酸化物形電解槽を含む。

半球温度は、試料の高さがその直径の半分となる温度であり、ぬれ性に近づく指標となる。

【0110】

試料の高さが底面の幅の半分のなるときに、半球（すなわち球の半分の）温度に到達する。

本発明のよりよい理解のため、および本発明の実施形態を実施できる方法を示すため、これより例として以下の実施例を参照する。

実施例

以下のガラス粉末の試験を行った：

- 1 V I O X V 1 4 6 7 (1 : 1 水分散体の p H 6 ~ 7)
- 2 V I O X V 2 2 8 9 (1 : 1 水分散体の p H 6)
- 3 F L X 1 0 2 (1 : 1 水分散体の p H 1 0)
- 4 F L X 1 0 1 (1 : 1 水分散体の p H 1 0)
- 5 S c h o t t G M 3 1 1 0 7 (1 : 1 水分散体の p H 1 0 . 5) 。

比較試験

比較試験のために、蒸気ガラス粉末を以下の組成物中に混入した：

ガラス粉末	100
D i s p e x N 4 0	1
水	42
1 % N a t r o s o l	1
1 % K e l z a n	1

D i s p e x N 4 0 : 水中のメタクリル酸のナトリウム塩の溶液を含む湿潤剤および分散剤。

N a t r o s o l : 1 % ヒドロキシエチルセルロース溶液を含む増粘剤および懸濁剤。

K e l z a n : 1 % キサンタンガム溶液を含む沈降防止剤。

比較試験の結果

比較例 1 (V I O X V 1 4 6 7 を含有) : 2 時間後、ぎっしり詰まった沈殿物の上で水層が分離した。かろうじて再混合できた。24 時間に変化はなく、固化反応は起こらなかった。

【0111】

比較例 2 (V I O X V 2 2 8 9 を含有) : 2 時間後、やわらかい沈殿物の上で水層が分離した。再混合は容易である。24 時間に変化はなく、固化反応は起こらなかった。

比較例 3 (F L X 1 0 2 を含有) : 組成物は、ほぼすぐに増粘を開始した。2 時間後にペースト状のコンシステンシー。24 時間後、組成物は、濃厚で凝固したペーストとなり回収できなかった。

【0112】

比較例 4 (F L X 1 0 1 を含有) : 1 時間後、組成物はペースト状になった。24 時間後、組成物は非常に硬いペーストとなり、コーティングとして使用できなかった。

比較例 5 (S c h o t t G M 3 1 1 0 7 を含有) : 数分以内に組成物は固体になった。

【0113】

上記例に示されるように、アルカリ性ガラスは水性分散体中で迅速に固化し、したがって貯蔵安定性が低いことが分かった。

本発明の試験

本発明による組成物の試験のため、F L X 1 0 2 および F L X 1 0 1 ガラス粉末を

10

20

30

40

50

実施例 1 および 2 の以下の組成物中に混入した：

ガラス粉末 100

Dispex N40 1

水 42

1% Natrosol 1

1% Kelzan 1

ホウ砂 1.5

ホウ砂 - 四ホウ酸二ナトリウムを含む抑制剤。

本発明の試験の結果

実施例 1 (FLX 102 を含有)：2 時間後、組成物は、再混合可能なぎっしり詰まった沈殿物を形成した。24 時間後、組成物は同じ形態であり、固化しなかった。48 時間後、依然として固化しなかった。

【0114】

実施例 2 (FLX 101 を含有)：2 時間後、組成物の形態に変化はなかった。48 時間、一部沈殿が生じたが、組成物は容易に再混合可能であり、固化は見られなかった。

さらなる本発明の実施例 3 では、Schott GM31107 ガラス粉末を以下の組成物中に混入した：

ガラス粉末 100

Dispex N40 1

水 42.5

1% Natrosol 10

1% Kelzan 10

ホウ砂 1.5

Plextol d498 10

10% 黄色 2.2

10% 赤色 0.4

10% 黒色 0.55

Plextol D498：高アルカリ性系での用途のために安定化されたアクリル分散体を含むバインダー。

黄色顔料：有機顔料 Yellow 83 の Gemsperser EP83 水性分散体。

赤色顔料：有機赤色顔料の Gemsperser EX166 水性分散体。

黒色顔料：カーボンブラックの Gemsperser EP7 水性分散体。

【0115】

ホウ砂が溶解するまで、水、Dispex、およびホウ砂を予備混合することによって上記組成物を形成した。次に攪拌しながらガラス粉末を加えた。ゆっくり攪拌しながら、あらかじめ作製した Natrosol および Kelzan の溶液を次に加え、続いてゆっくり攪拌しながら Plectol を加え、最後にゆっくり攪拌しながら顔料を加えた。

本発明の試験の結果

実施例 3 (Schott を含有)：2 日にわたって組成物の増粘は無視できる程度であった。沈殿も無視できる程度であり、沈殿物は容易に再混合可能であった。周囲温度で保管した場合は 4 日後、および冷蔵庫中に保管した場合は 7 日間、組成物は塗布に好適であることがさらに分かった。

【0116】

50 μ KBar (RK Print Coat Instruments Ltd, Litlington, Royston, SG8 0QZ, UK より入手可能) を用いて実施例 3 の組成物をパーミキュライトガasket コア層に塗布して均一なフィルムを得て、これを風乾した。乾燥させたフィルムは凝集性であり、無視できるチョーキングが生じる耐摩擦性であった。このシートを 370 $^{\circ}$ C まで加熱して有機物を焼失させた。シートを 700 $^{\circ}$ C に加熱すると、透明の熔融ガラスコーティングが形成された。

【0117】

10

20

30

40

50

さらなる抑制剤について、ガラス組成物の抑制/安定化の有効性の試験を行った。使用した配合物は、ホウ砂の代わりに以下のものを使用したことを除けば実施例3と同じであった。

実施例4．オルトホウ酸 (H_3BO_3)

ホウ酸は、pH 6.7の溶液の非常に弱い酸であり、水に対して十分な溶解性である。DispeXおよびガラスを加える前に、上記配合物中に1.4部の量でホウ酸を水成分中に溶解させた。

【0118】

粘度を監視すると以下の通りであった：

初期 - 低粘度のなめらかな液体

6時間 - 低粘度のなめらかな液体

24時間 - 低粘度のなめらかな液体。

実施例5．糖 (スクロース)

ガラスを加える前に、水に溶解させることによって上記配合物に1.4部で加えた。

【0119】

粘度を監視すると以下の通りであった：

初期 - 低粘度液体

1時間 - 水っぽいペースト

6時間 - 濃厚ペースト - 粗粒なし

24時間 - 濃厚ペースト - 粗粒なし

48時間 - 硬いペーストであるが依然として使用可能。

実施例6．酒石酸

ガラスを加える前に、水に溶解させることによって上記配合物に1.4部で加えた。

【0120】

粘度を監視すると以下の通りであった：

初期 - 低粘度液体

7時間 - クリーム状コンシステンシー

24時間 - クリーム状コンシステンシー

72時間 - クリーム状コンシステンシー、粗粒および凝集なし。

実施例7．サリチル酸

前述のように1.4部で加えた。

【0121】

粘度を監視すると以下の通りであった：

初期 - 低粘度液体

45分 - 低粘度液体

24時間 - 水っぽいペースト、粗粒なし、依然として使用可能。

【0122】

上記例から分かるように、アルカリ性ガラスと抑制剤とを含有する本発明による水性組成物は、水性分散体中の固化に対して改善された抵抗性を示し、これらの高温ガラスの貯蔵安定性が実質的に改善される。

【0123】

本明細書に関連して本明細書と同時またはそれ以前に出願され、本明細書によって公開されるすべての論文および文献に注目され、すべてのこのような論文および文献の内容は参照により本明細書に援用される。

【0124】

本明細書(あらゆる添付の請求項、要約書、および図面を含む)中に開示されるすべての特徴、および/またはそのように開示される任意の方法またはプロセスのすべてのステップは、そのような特徴および/またはステップの少なくとも一部が相互に排他的となる場合の組合せを除いたあらゆる組合せで組み合わせることができる。

【0125】

10

20

30

40

50

本明細書（あらゆる添付の請求項、要約書、および図面を含む）中に開示されるそれぞれの特徴は、他に明記されなければ、同じ、同等、または類似の目的を果たす別の特徴で置き換えることができる。したがって、他に明記されなければ、開示されるそれぞれの特徴は、包括的な一連の同等または類似の特徴の単なる一例である。

【 0 1 2 6 】

本発明は上記実施形態の詳細に限定されるものではない。本発明は、本明細書（あらゆる添付の請求項、要約書、および図面を含む）中に開示される特徴の任意の新しい1つもしくは任意の新しい組合せまで、またはそのように開示される任意の方法もしくはプロセスのステップの任意の新しい1つもしくは任意の新しい組合せまで拡張される。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/GB2015/051983

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C03C8/16 C03C8/24 H01M8/02 ADD.		
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) C03C 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 070 507 A1 (DENTSPLY DETREY GMBH [DE]) 17 June 2009 (2009-06-17) paragraph [0110]; claim 14; table 8 -----	1-8, 12, 14, 23, 28
X	WO 2006/121032 A1 (KNIGHT ALCON KABUSHIKI KAISHA [JP]; NAITOU MINORU [JP]) 16 November 2006 (2006-11-16) example 2 -----	1-11, 13, 14, 28
X	RAUTANEN M ET AL: "Glass coated compressible solid oxide fuel cell seals", JOURNAL OF POWER SOURCES, vol. 247, 31 August 2013 (2013-08-31), pages 243-248, XP028760243, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2013.08.085 abstract paragraph [02.1] -----	15-22, 24-27, 29-31
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 application or patent 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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
16 September 2015		25/09/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Pollio, Marco

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2015/051983

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2014/111735 A1 (FLEXITALLIC INVESTMENTS INC [US]) 24 July 2014 (2014-07-24) claims; examples -----	1-31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2015/051983

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2070507	A1	17-06-2009	
		AU 2008337890 A1	25-06-2009
		BR P10821249 A2	16-06-2015
		CA 2708429 A1	25-06-2009
		CN 101938971 A	05-01-2011
		EP 2070507 A1	17-06-2009
		ES 2429902 T3	18-11-2013
		JP 5765939 B2	19-08-2015
		JP 2011506367 A	03-03-2011
		US 2011071233 A1	24-03-2011
		WO 2009077113 A2	25-06-2009

WO 2006121032	A1	16-11-2006	
		JP 4840362 B2	21-12-2011
		WO 2006121032 A1	16-11-2006

WO 2014111735	A1	24-07-2014	
		CA 2897879 A1	24-07-2014
		WO 2014111735 A1	24-07-2014

フロントページの続き

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

(74)代理人 100152489

弁理士 中村 美樹

(72)発明者 アシュワース、ジョン

イギリス国 O L 1 3 0 B W ランカシャー バカップ パーク ロード ビジネス センター
ユニット 2

Fターム(参考) 4G062 AA10 BB01 BB07 CC08 DA01 DA02 DB01 DB02 DC01 DC02
DD01 DE01 DE02 DF01 DF02 EA01 EA02 EA10 EB01 EB02
EC01 EC02 ED01 ED02 EE01 EE02 EF01 EF02 EG01 EG02
FA10 FB01 FB02 FC01 FD01 FE01 FE02 FF01 FG01 FH01
FJ01 FJ02 FK01 FK02 FL01 GA01 GA02 GA10 GB01 GC01
GD01 GE01 HH01 HH02 HH03 HH05 HH07 HH09 HH11 HH13
HH15 HH18 HH20 JJ01 JJ03 JJ04 JJ05 JJ08 JJ10 KK01
KK03 KK05 KK07 KK10 MM23 NN40 PP14
4K021 CA13 DB40 DB46
5H126 AA13 BB06 FF07 GG11 GG12 GG17 GG18 HH01 HH03 HH04
HH08 JJ05