

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-115554

(P2016-115554A)

(43) 公開日 平成28年6月23日(2016.6.23)

| (51) Int.Cl. | | | F I | | | テーマコード (参考) | | |
|--------------|--------|-----------|--------|------|---|-------------|--|--|
| HO 1 M | 8/0271 | (2016.01) | HO 1 M | 8/02 | S | 4 G 0 6 2 | | |
| CO 3 C | 8/16 | (2006.01) | CO 3 C | 8/16 | | 5 H 0 2 6 | | |
| HO 1 M | 8/12 | (2016.01) | HO 1 M | 8/12 | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2014-253573 (P2014-253573)
 (22) 出願日 平成26年12月16日 (2014.12.16)

(71) 出願人 000232243
 日本電気硝子株式会社
 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号
 (72) 発明者 高山 佳久
 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電
 気硝子株式会社内

最終頁に続く

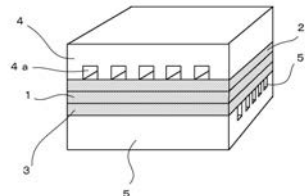
(54) 【発明の名称】 固体酸化物型燃料電池用シールガラス

(57) 【要約】

【課題】 焼成時の発泡に起因する、封着部分における気泡の残存を抑制することが可能な固体酸化物型燃料電池用シールガラスを提供する。

【解決手段】 含水量が1質量%以下であることを特徴とする固体酸化物型燃料電池用シールガラス。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

含水量が 1 質量 % 以下であることを特徴とする固体酸化物型燃料電池用シールガラス。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の固体酸化物型燃料電池用シールガラスを製造するための方法であって

、

原料粉末を溶融、成形及び粉碎することによりガラス粉末を得る工程、及び、前記ガラス粉末を乾燥する工程、を含むことを特徴とする固体酸化物型燃料電池用シールガラスの製造方法。

【請求項 3】

前記ガラス粉末の乾燥温度が 100 以上であることを特徴とする請求項 2 に記載の固体酸化物型燃料電池用シールガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体酸化物型燃料電池用シールガラスに関する。具体的には、固体酸化物型燃料電池を作製する際に使用される支持体基板、電解質、電極等を気密封止する目的で用いられる固体酸化物型燃料電池用シールガラスに関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、燃料電池 (Fuel Cell) はエネルギー効率がよく、CO₂ の排出を大きく削減できる有力な技術として注目されてきている。燃料電池のタイプは、使用する電解質によって異なり、工業用途で用いられるものとしては、リン酸型 (PAFC)、熔融炭酸塩型 (MCFC)、固体酸化物型 (SOFC)、固体高分子型 (PEFC) の 4 種類がある。中でも SOFC は内部抵抗が小さいため、燃料電池の中では最も発電効率が高く、また、触媒に貴金属を使用する必要がないため、製造コストも抑えられるといった特徴を有している。そのため、SOFC は、家庭用等の小規模用途から、発電所等の大規模用途まで幅広く適用可能なシステムであり、その将来性に期待が高まってきている。

【0003】

一般的な平板型 SOFC の構造を図 1 に示す。一般的な平板型 SOFC は、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) 等のセラミック材料からなる電解質 1、Ni / YSZ 等からなるアノード 2、及び、(La、Ca)CrO₃ 等からなるカソード 3 が積層一体化されたセルを有している。さらに、燃料ガスの通り道 (燃料チャンネル 4a) が形成された、アノード 2 と接する第一の支持体基板 4 と、空気の通り道 (空気チャンネル 5a) が形成された、カソード 3 と接する第二の支持体基板 5 とがセルの上下に固着されている。ここで、第一の支持体基板 4 及び第二の支持体基板 5 は、ガスの通り道が互いに直交するようにセルに固着される。なお、第一の支持体基板 4 及び第二の支持体基板 5 は SUS 等の金属で構成されている。

【0004】

上記構造を有する平板型 SOFC において、燃料チャンネル 4a には水素 (H₂) や、都市ガス、天然ガス、バイオガス、液体燃料といった燃料ガスが流され、同時に、空気チャンネル 5a には空気または酸素 (O₂) が流される。このときカソードでは、 $1/2 O_2 + 2 e^- \rightarrow O^{2-}$ の反応が起こり、アノードでは、 $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2 e^-$ の反応が起こる。当該反応によって、化学エネルギーが直接電気エネルギーに変換されて発電することができる。なお、高出力を得るために、実際の平板型 SOFC は図 1 のセル構造単位が複数積層されている。

【0005】

上記構造を有する平板型 SOFC を作製するに当たっては、ガスリークが生じないように、各部材同士 (特に、支持体基板とセル) の気密シールが必要となる。その目的で、マイカやパーミキュライト、アルミナといった無機質からなるシート形状のガスケットを各

10

20

30

40

50

部材間に挟み込んで気密シールする方法が提案されている。しかしながら、当該方法では部材同士の接着は行われていないため、微量のガスリークが発生し、燃料使用効率に劣る。そこで、ガラスからなる接着材料を用いて各部材同士を接着する方法が検討されている（例えば特許文献1～3参照）。ガラスからなる接着材料を用いた接着は、各部材間に接着材料を挟持した状態で接着材料の軟化点付近まで昇温して焼成することにより行われる。それにより、接着材料が軟化流動して各部材に固着する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】国際公開第2009-017173号

10

【特許文献2】特開2004-43297号公報

【特許文献3】特開2006-56769号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ガラスからなる接着焼成する際、発泡が生じて封着部分に気泡が残存する場合がある。封着部分に残存した気泡はガスリークの原因となる。

【0008】

以上に鑑み、本発明は、焼成時の発泡に起因する、封着部分における気泡の残存を抑制することが可能な固体酸化物型燃料電池用シールガラスを提供することを技術課題とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の固体酸化物型燃料電池用シールガラスは、含水量が1質量%以下であることを特徴とする。

【0010】

本発明者の調査の結果、固体酸化物型燃料電池用シールガラスにおいて含水量が多いと、ガラスに含まれる水分中にCO₂が溶け込みやすく、溶け込んだCO₂ガスが焼成時に外部に放出されてガラスが発泡することを見出した。そこで、シールガラス中の含水量を上記の通り規制することにより、ガラス中に含まれるCO₂量を低減でき、結果として焼成時におけるガラスの発泡を抑制できることがわかった。

30

【0011】

本発明の固体酸化物型燃料電池用シールガラスの製造方法は、上記のシールガラスを製造するための方法であって、原料粉末を溶融、成形及び粉砕することによりガラス粉末を得る工程、及び、ガラス粉末を乾燥する工程、を含むことを特徴とする。

【0012】

原料粉末の溶融、成形及び粉砕により得られたガラス粉末を乾燥することにより、ガラス中の含水量を上記の範囲に容易に低減することができる。

【0013】

本発明の固体酸化物型燃料電池用シールガラスの製造方法において、ガラス粉末の乾燥温度が100以上であることが好ましい。

40

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、焼成時の発泡に起因する、封着部分における気泡の残存を抑制することが可能な固体酸化物型燃料電池用シールガラスを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】S O F Cの基本構造を示す説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

50

本発明の固体酸化物型燃料電池用シールガラスは、含水量が1質量%以下であり、0.9質量%以下、0.7質量%以下、特に0.5質量%以下であることが好ましい。含水量が多すぎると、CO₂の溶解量が増大して、焼成した際にガラス中の水分に溶解したCO₂ガスが放出されて発泡しやすくなる。

【0017】

本発明の固体酸化物型燃料電池用シールガラスの粒径(d₅₀)は2~20μm、特に5~15μmであることが好ましい。シールガラスの粒径が小さすぎると、比表面積が大きくなって含水量が大きくなりやすい。一方、シールガラスの粒径が大きすぎると、焼成により緻密な焼結体が得られにくくなり、ガスリークが発生しやすくなる。

【0018】

本発明の固体酸化物型燃料電池用シールガラスの種類は特に限定されず、SiO₂-MgO-BaO系、SiO₂-B₂O₃-MgO系、SiO₂-ZnO-BaO系、SiO₂-B₂O₃-CaO系、SiO₂-MgO-CaO系等が使用可能である。

【0019】

次に、本発明の固体酸化物型燃料電池用シールガラスの製造方法の一例と、それを用いた接着方法について説明する。

【0020】

本発明の固体酸化物型燃料電池用シールガラスは、所望の組成となるように調合した原料粉末を溶融、成形及び粉砕することによりガラス粉末を得た後、ガラス粉末を乾燥することにより作製することができる。

溶融温度及び溶融時間は特に限定されず、均質な溶融ガラスが得られるように適宜選択すればよい。例えば、1400~1500で0.5~2時間溶融ことが好ましい。

【0021】

ガラス粉末の乾燥温度は、100以上、150以上、特に200以上で乾燥して得られたものであることが好ましい。乾燥温度が低すぎると、所望の含水量を達成しにくくなる。

ガラス粉末の乾燥時間は、1時間以上、特に2時間以上であることが好ましい。乾燥時間が短すぎると、含水量を十分に低減しにくい。一方、上限については特に限定されないが、長すぎてもさらなる効果が期待できず、エネルギーロスにつながるため、48時間以下、特に24時間以下であることが好ましい。

【0022】

本発明の固体酸化物型燃料電池用シールガラスは、取扱いやすさや部材への塗布の容易性の観点から、ペースト状にして用いることが好ましい。シールガラスをペースト状にする場合、シールガラスに対して、有機溶剤、樹脂、可塑剤、分散剤等を添加して混練する。

【0023】

有機溶剤はガラス粉末をペースト化するための材料であり、その含有量はペースト中に10~40質量%程度であることが好ましい。有機溶剤としては、例えばターピネオール(Ter)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル(BC)、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート(BCA)、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールモノイソブチレート、ジヒドロターピネオール等を単独または混合して使用することができる。

【0024】

樹脂は乾燥後の膜強度を高め、また柔軟性を付与する成分であり、その含有量はペースト中に0.1~20質量%程度が一般的である。樹脂としては、熱可塑性樹脂、具体的にはポリブチルメタアクリレート、ポリビニルブチラール、ポリメチルメタアクリレート、ポリエチルメタアクリレート、エチルセルロース等が使用可能であり、これらを単独あるいは混合して使用する。

【0025】

可塑剤は膜乾燥速度をコントロールするとともに、乾燥膜に柔軟性を与える成分であり、その含有量はペースト中に0~10質量%程度が一般的である。可塑剤としては、ブチ

10

20

30

40

50

ルベンジルフタレート、ジオクチルフタレート、ジイソオクチルフタレート、ジカプリルフタレート、ジブチルフタレート等が使用可能であり、これらを単独あるいは混合して使用する。

【0026】

分散剤としては、イオン系またはノニオン系の分散剤が使用可能であり、その含有量はペースト中には0～5質量%程度が一般的である。イオン系分散剤としてはカルボン酸、ジカルボン酸系等のポリカルボン酸系、アミン系等、ノニオン系分散剤としてはポリエステル縮合型や多価アルコールエーテル型が使用可能である。

【0027】

なお、必要に応じて、流動性の調整のために上記ガラス粉末に各種フィラー粉末を添加しても良い。フィラー粉末としては、マグネシア(MgO)、亜鉛華(ZnO)、ジルコニア(ZrO_2)、チタニア(TiO_2)、アルミナ(Al_2O_3)等の粉末が挙げられる。フィラー粉末の添加量は、シールガラス100質量部に対して、0.1～10質量部、特に1～8質量部であることが好ましい。フィラー粉末の添加量が少なすぎると、上記効果が得られにくい。一方、フィラー粉末の添加量が多すぎると、流動性の低下が大きくなりすぎる傾向がある。なお、フィラー粉末の粒径(d_{50})は0.2～20 μm 程度であることが好ましい。

10

【0028】

次いで、ペーストを金属やセラミックからなる第一の部材の接着箇所に塗布し、乾燥させる。さらに金属やセラミックからなる第二の部材をペースト乾燥膜に接触させた状態で固定して800～1000で焼成する。この焼成により、ガラス粉末が一旦軟化流動して第一及び第二の部材を固着させることにより、接着接合体を得ることができる。ここで、焼成前にペーストを一旦乾燥する工程が含まれるが、ペースト化した後ではシールガラス中に含まれる CO_2 は外部に放出されにくい。よって、焼成中の発泡を効果的に抑制するためには、ペースト化する前にシールガラスを乾燥させて予め含水量を低減することが重要である。

20

【0029】

本発明の固体酸化物型燃料電池用シールガラスは、接着以外にも被覆、充填等の目的で使用できる。またペースト以外の形態、具体的には粉末、グリーンシート、タブレット等の形態で使用することもできる。例えば、金属やセラミックスからなる円筒内にリード線とともにシールガラスを充填して熱処理し、気密封止を行う形態が挙げられる。またグリーンシート成形されたプリフォームや、粉末プレス成型により作製されたタブレット等を金属やセラミックからなる部材上に載置し、熱処理して被覆することもできる。

30

【実施例】

【0030】

以下、本発明の固体酸化物型燃料電池用シールガラスを実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0031】

表1～5は、本発明の実施例(試料No. 1-1～1-6、2-1～2-6、3-1～3-6、4-1～4-6、5-1～5-6)及び比較例(試料No. 1-7、2-7、2-8、3-7、4-7、5-7)を示している。

40

【0032】

【表 1】

| | 1-1 | 1-2 | 1-3 | 1-4 | 1-5 | 1-6 | 1-7 |
|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| (モル%) | | | | | | | |
| SiO ₂ | 5 5 | | | | | | |
| B ₂ O ₃ | — | | | | | | |
| MgO | 2 0 | | | | | | |
| ZnO | 1 0 | | | | | | |
| BaO | 1 5 | | | | | | |
| SrO | — | | | | | | |
| CaO | — | | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | — | | | | | | |
| P ₂ O ₅ | — | | | | | | |
| 乾燥温度 (°C) | 100 | 120 | 200 | 250 | 180 | 300 | 80 |
| 水分量 (質量%) | 0.6 | 0.6 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.2 | 1.3 |
| 気泡 | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | × |

10

20

【 0 0 3 3 】

【表 2】

| | 2-1 | 2-2 | 2-3 | 2-4 | 2-5 | 2-6 | 2-7 | 2-8 |
|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| (モル%) | | | | | | | | |
| SiO ₂ | 1 0 | | | | | | | |
| B ₂ O ₃ | 2 0 | | | | | | | |
| MgO | 5 0 | | | | | | | |
| ZnO | — | | | | | | | |
| BaO | — | | | | | | | |
| SrO | 5 | | | | | | | |
| CaO | 7 | | | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | — | | | | | | | |
| P ₂ O ₅ | 8 | | | | | | | |
| 乾燥温度 (°C) | 100 | 120 | 200 | 250 | 180 | 300 | 85 | 90 |
| 水分量 (質量%) | 0.9 | 0.9 | 0.4 | 0.4 | 0.8 | 0.4 | 1.6 | 1.4 |
| 気泡 | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | × | × |

30

40

【 0 0 3 4 】

【表 3】

| | 3-1 | 3-2 | 3-3 | 3-4 | 3-5 | 3-6 | 3-7 |
|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| (モル%) | | | | | | | |
| SiO ₂ | 40 | | | | | | |
| B ₂ O ₃ | — | | | | | | |
| MgO | — | | | | | | |
| ZnO | 20 | | | | | | |
| BaO | 20 | | | | | | |
| SrO | — | | | | | | |
| CaO | 10 | | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | 10 | | | | | | |
| P ₂ O ₅ | — | | | | | | |
| 乾燥温度 (°C) | 100 | 120 | 200 | 250 | 180 | 300 | 80 |
| 水分量 (質量%) | 0.7 | 0.6 | 0.6 | 0.5 | 0.6 | 0.2 | 1.9 |
| 気泡 | ○ | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | × |

10

20

【0035】

【表 4】

| | 4-1 | 4-2 | 4-3 | 4-4 | 4-5 | 4-6 | 4-7 |
|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| (モル%) | | | | | | | |
| SiO ₂ | 30 | | | | | | |
| B ₂ O ₃ | 30 | | | | | | |
| MgO | 10 | | | | | | |
| ZnO | — | | | | | | |
| BaO | — | | | | | | |
| SrO | — | | | | | | |
| CaO | 20 | | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | 10 | | | | | | |
| P ₂ O ₅ | — | | | | | | |
| 乾燥温度 (°C) | 100 | 120 | 200 | 250 | 180 | 300 | 90 |
| 水分量 (質量%) | 0.7 | 0.6 | 0.4 | 0.3 | 0.6 | 0.3 | 1.7 |
| 気泡 | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | × |

30

40

【0036】

【表 5】

| | 5-1 | 5-2 | 5-3 | 5-4 | 5-5 | 5-6 | 5-7 |
|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| (モル%) | | | | | | | |
| SiO ₂ | | | | 50 | | | |
| B ₂ O ₃ | | | | 10 | | | |
| MgO | | | | 8 | | | |
| ZnO | | | | — | | | |
| BaO | | | | — | | | |
| SrO | | | | — | | | |
| CaO | | | | 30 | | | |
| Al ₂ O ₃ | | | | 2 | | | |
| P ₂ O ₅ | | | | — | | | |
| 乾燥温度 (°C) | 100 | 120 | 200 | 250 | 180 | 300 | 70 |
| 水分量 (質量%) | 0.7 | 0.7 | 0.3 | 0.4 | 0.4 | 0.2 | 1.4 |
| 気泡 | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | × |

10

20

【0037】

各試料は、次のようにして作製した。表中の組成になるように調合した原料粉末を1400～1500で約1時間溶融して均質化した後、溶融ガラスを一对の冷却ローラー間に通してフィルム状に成形した。得られたフィルム状成形物をボールミルを用いて粉碎し、分級することにより粒度(d50)が約10μmのガラス粉末を得た。得られたガラス粉末に対し、各表に記載の温度で3時間乾燥することによりシールガラスを得た。

【0038】

シールガラスをプレスして直径20mm、厚み5mmの円盤状の成型体を作製した後、850で2時間焼成した。焼成後の焼結体を観察し、気泡発生の有無について確認した。

30

【0039】

水分量はカールフィッシャー法により測定した。

【0040】

気泡の有無は次のようにして評価した。焼結体の断面を顕微鏡にて観察し、気泡が確認されなかったものを「○」、気泡は確認されたが焼結体表面から裏面に貫通した気泡が確認されなかったものを「◎」、貫通した気泡が確認されたものを「×」で表示した。

【0041】

表1～5から明らかのように、実施例であるNo.1-1～1-6、2-1～2-6、3-1～3-6、4-1～4-6、5-1～5-6の試料は、貫通した気泡が確認されなかった。一方、比較例であるNo.1-7、2-7、2-8、3-7、4-7、5-7の試料は水分量が多かったため貫通した気泡が確認された。

40

【符号の説明】

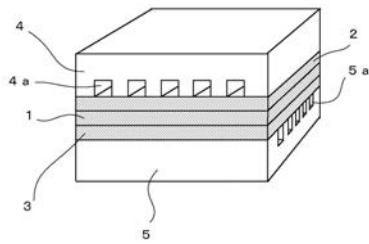
【0042】

- 1 電解質
- 2 アノード
- 3 カソード
- 4 第一の支持体基板
- 4 a 燃料チャネル4 a
- 5 第二の支持体基板

50

5 a 空気チャネル 5 a

【図 1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G062 AA08 BB01 DA02 DB01 DB02 DC01 DC02 DD01 DD02 DE01
DE02 DF01 EA01 EA10 EB01 EC01 ED01 ED02 EE01 EE02
EF01 EF02 EG01 EG02 FA01 FA10 FB01 FC01 FD01 FE01
FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01 GA10 GB01 GC01
GD01 GE01 HH01 HH03 HH05 HH07 HH09 HH11 HH13 HH15
HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05
KK07 KK10 MM08 PP13
5H026 AA06 BB01 BB03 BB06 CX07 EE12 HH08