

(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2006-56769

(P2006-56769A)

(43) 公開日 平成18年3月2日(2006.3.2)

(51) Int. Cl.			F I	テーマコード (参考)	
CO3C	8/04	(2006.01)	CO3C	8/04	4G062
CO3C	8/02	(2006.01)	CO3C	8/02	5H026
CO3C	8/24	(2006.01)	CO3C	8/24	
HO1M	8/02	(2006.01)	HO1M	8/02	S
HO1M	8/12	(2006.01)	HO1M	8/12	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2005-200597 (P2005-200597)
 (22) 出願日 平成17年7月8日 (2005.7.8)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-215955 (P2004-215955)
 (32) 優先日 平成16年7月23日 (2004.7.23)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000004008
 日本板硝子株式会社
 東京都港区海岸二丁目1番7号
 (74) 代理人 100081880
 弁理士 渡部 敏彦
 (72) 発明者 吉井 哲朗
 東京都港区海岸二丁目1番7号 日本板硝子株式会社内

最終頁に続く

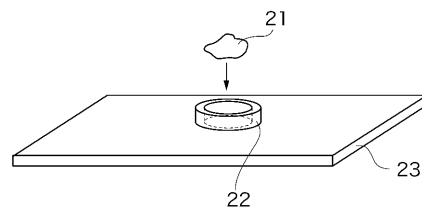
(54) 【発明の名称】 封着用ガラス組成物、封着用ガラスフリット、及び封着用ガラスシート

(57) 【要約】

【課題】 アルカリ金属酸化物の含有量を極力抑え、且つ600~900の温度域で金属部材又はセラミックス部材を安定的に接合することができるガラス組成物を提供する。

【解決手段】 封着用ガラス組成物は、必須成分が、20~50mol%のSiO₂、1~9mol%のAl₂O₃、5~25mol%のB₂O₃、10~40mol%のBaO、5~20mol%のSrOであり、ZnOの含有量が0~10mol%であり、アルカリ金属酸化物の含有量が5mol%以下であり、PbOを実質的に含まず、MgO、CaO、SrO、BaO、及びZnOは、総含有量が30~50mol%である。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属部材とセラミックス部材から成る群から選択される部材同士を接合する封着用ガラス組成物において、

前記封着用ガラス組成物の必須成分は、 SiO_2 : 20 ~ 50 mol %、 Al_2O_3 : 1 ~ 9 mol %、 B_2O_3 : 5 ~ 25 mol %、 BaO : 10 ~ 40 mol %、 SrO : 5 ~ 20 mol % であり、 ZnO の含有量が 0 ~ 10 mol % であり、アルカリ金属酸化物の含有量が 5 mol % 以下であり、 PbO を実質的に含まず、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、及び ZnO は、総含有量が 30 ~ 50 mol % であることを特徴とする封着用ガラス組成物。

10

【請求項 2】

広義の希土類酸化物を 1 ~ 10 mol % 含有することを特徴とする請求項 1 記載の封着用ガラス組成物。

【請求項 3】

Y_2O_3 を 1 ~ 9 mol % 含有することを特徴とする請求項 2 記載の封着用ガラス組成物。

【請求項 4】

アルカリ金属酸化物の含有量が 0.5 mol % 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の封着用ガラス組成物。

【請求項 5】

CoO が 3.5 質量 % 以下添加されたことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の封着用ガラス組成物。

20

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の封着用ガラス組成物からなることを特徴とする封着用ガラスフリット。

【請求項 7】

フィラーとして、アルミナ、コージェライト、シリカ、ジルコン、チタン酸アルミニウム、ホルステライト、ムライト、 β -ユークリプタイト、及び β -スポジューメンの群から選択された少なくとも 1 種類を 0.1 ~ 10 質量 % 添加されたことを特徴とする請求項 6 記載の封着用ガラスフリット。

30

【請求項 8】

請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の封着用ガラス組成物からなることを特徴とする封着用ガラスシート。

【請求項 9】

前記金属部材及び前記セラミックス部材は固体酸化物型燃料電池の構成要素であり、前記封着用ガラス組成物は当該構成要素を接合するのに用いられることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の封着用ガラス組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、封着用ガラス組成物、封着用ガラスフリット、及び封着用ガラスシートに関し、特に、600 ~ 900 の温度域で用いられる固体酸化物型燃料電池 (SOFC) 用の封着用ガラス組成物、封着用ガラスフリット、及び封着用ガラスシートに関する。

40

【背景技術】

【0002】

セラミックス部材や金属部材を構成要素とする複合体の製造に際し、セラミックス部材や金属部材を接合して複合体とするための接合用材料として封着用ガラス組成物が広く用いられている。この封着用ガラス組成物は、ガラス粉末に加工された封着用ガラスフリットとして用いられる場合と、シート状に加工された封着用ガラスシートとして用いられる場合とがある。平面同士を封着用する場合には封着用ガラスフリット及び封着用ガラスシ

50

トの両方が好適に用いられ、3次元的な空隙を封着する場合には封着用ガラスフリットがより好適に用いられる。

【0003】

封着用ガラスフリットの製造方法としては、まず、用途に応じた組成となるように複数種の無機材料を混合し、これらを高温下で溶融して組成比を均一とした後、冷却してガラス組成物を得、この得られたガラス組成物を粉碎してガラス粉末とし、必要に応じてフィラー（無機質結晶を含む充填剤）等の添加物を混合させる方法が知られている。

【0004】

封着用ガラスシートの製造方法としては、上記封着用ガラスフリットの製造方法と同様に所定の組成のガラス組成物を得、これを加熱加工又は切断により所定の厚みで所定の形状を有するシートに加工する方法や、一旦フリットとしたのち、バインダー等と混合してシート状に加工する方法が知られている。このとき、フィラーを加えることもできる。

10

【0005】

また、複合体の製造方法は、封着用ガラスフリットを用いた場合は、上述のようにして得られた封着用ガラスフリットを、例えばペースト状にした後に、セラミックス部材に塗布し、高温下で封着用ガラスフリットを軟化させることによってセラミックス部材に融着させ、融着した封着用ガラスフリットを介してセラミックス部材に金属部材を接合させて、これらを冷却することにより複合体を得る方法も知られている。

【0006】

従来一般的な封着用ガラスフリットとしては、600未満の低温域で用いられる B_2O_3 や P_2O_5 をベースにした封着用ガラスフリットと、1000以上の高温域で用いられる結晶化ガラスを利用した封着用ガラスフリットとが知られている。

20

【0007】

さらに近年、作動温度が700~900近傍となる固体酸化物型燃料電池等の高温設備に用いることを要求される封着用ガラス組成物が増えてきている。特に、固体酸化物型燃料電池に用いる場合は、封着用ガラス組成物は、上記作動温度で気密性や機械的・化学的安定性が保持されるだけでなく、常温から作動温度における膨張率が、被融着部材の膨張率とほぼ一致している必要があり、この要求を満たす封着用ガラス組成物が知られている（例えば、特許文献1~3参照）。この膨張率の目安は常温から作動温度付近（一般には600以上の）の平均値が $100 \times 10^{-7} /$ 以上であり、上記封着用ガラス組成物は、膨張率を高めるためにアルカリ金属酸化物を含む。

30

【特許文献1】特開2000-63146号公報

【特許文献2】特願2002-294052号公報

【特許文献3】国際公開第04/31088号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、固体酸化物型燃料電池は700以上の温度で作動させるので、封着用ガラス組成物に熱拡散しやすい1価のイオンから成るアルカリ金属酸化物が含まれていると、熱拡散によって被融着部材であるセラミックス部材や金属部材中に1価のイオンが拡散し、固体酸化物型燃料電池の特性を著しく劣化させてしまう。

40

【0009】

本発明の目的は、アルカリ金属酸化物の含有量を極力抑え、且つ600~900の温度域で金属部材又はセラミックス部材を安定的に接合することができる封着用ガラス組成物、封着用ガラスフリット、及び封着用ガラスシートを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上述の目的を達成するために、請求項1記載の封着用ガラス組成物は、金属部材とセラミックス部材から成る群から選択される部材同士を接合する封着用ガラス組成物において、前記封着用ガラス組成物の必須成分は、 SiO_2 : 20~50mol%、 Al_2O_3 :

50

1 ~ 9 mol %、 B_2O_3 : 5 ~ 25 mol %、 BaO : 10 ~ 40 mol %、 SrO : 5 ~ 20 mol % であり、 ZnO の含有量が 0 ~ 10 mol % であり、アルカリ金属酸化物の含有量が 5 mol % 以下であり、 PbO を実質的に含まず、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、及び ZnO は、総含有量が 30 ~ 50 mol % であることを特徴とする。

【0011】

請求項 2 記載の封着用ガラス組成物は、請求項 1 記載の封着用ガラス組成物において、広義の希土類酸化物を 1 ~ 10 mol % 含有することを特徴とする。

【0012】

請求項 3 記載の封着用ガラス組成物は、請求項 2 記載の封着用ガラス組成物において、 Y_2O_3 を 1 ~ 9 mol % 含有することを特徴とする。

10

【0013】

請求項 4 記載の封着用ガラス組成物は、請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の封着用ガラス組成物において、アルカリ金属酸化物の含有量が 0.5 mol % 以下であることを特徴とする。

【0014】

請求項 5 記載の封着用ガラス組成物は、請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の封着用ガラス組成物において、 CoO が 3.5 質量% 以下添加されたことを特徴とする。

【0015】

請求項 6 記載の封着用ガラスフリットは、請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の封着用ガラス組成物からなることを特徴とする。

20

【0016】

請求項 7 記載の封着用ガラスフリットは、請求項 6 記載の封着用ガラスフリットにおいて、フィラーとして、アルミナ、コージェライト、シリカ、ジルコン、チタン酸アルミニウム、ホルステライト、ムライト、 γ -ユークリプタイト、及び β -スポジューメンの群から選択された少なくとも 1 種類を 0.1 ~ 10 質量% 添加されたことを特徴とする。

【0017】

請求項 8 記載の封着用ガラスシートは、請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の封着用ガラス組成物からなることを特徴とする。

【0018】

請求項 9 記載の封着用ガラス組成物は、請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の封着用ガラス組成物において、前記金属部材及び前記セラミックス部材は固体酸化物型燃料電池の構成要素であり、前記封着用ガラス組成物は当該構成要素を接合するのに用いられることを特徴とする。

30

【発明の効果】

【0019】

請求項 1 記載の封着用ガラス組成物によれば、封着用ガラス組成物の必須成分は、 SiO_2 : 20 ~ 50 mol %、 Al_2O_3 : 1 ~ 9 mol %、 B_2O_3 : 5 ~ 25 mol %、 BaO : 10 ~ 40 mol %、 SrO : 5 ~ 20 mol % であり、 ZnO の含有量が 0 ~ 10 mol % であり、アルカリ金属酸化物の含有量が 5 mol % 以下であり、 PbO を実質的に含まず、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、及び ZnO は、総含有量が 30 ~ 50 mol % であるので、アルカリ金属酸化物の含有量を極力抑え、且つ 600 ~ 900 の温度域で金属部材又はセラミックス部材を安定的に接合することができる。

40

【0020】

請求項 2 記載の封着用ガラス組成物によれば、広義の希土類酸化物を 1 ~ 10 mol % 含有するので、融着時の失透を抑え、作動温度 (700 ~ 900) での十分なシール性を満たす粘度を得ることができる。

【0021】

請求項 3 記載の封着用ガラス組成物によれば、 Y_2O_3 を 1 ~ 9 mol % 含有するので、失透を抑制しながら、680 以上の降伏点を得ることができる。

【0022】

50

請求項4記載の封着用ガラス組成物によれば、アルカリ金属酸化物の含有量が0.5mol%以下であるので、セラミックや金属の特性の劣化を防止することができる。

【0023】

請求項5記載の封着用ガラス組成物によれば、 CaO が3.5質量%以下添加されるので、セラミックス部材との接合性及び金属部材との接合性を向上させることができる。

【0024】

請求項6記載の封着用ガラスフリットによれば、請求項1乃至5のいずれか1項に記載の封着用ガラス組成物からなるので、アルカリ金属酸化物の含有量を極力抑え、且つ600~900の温度域で金属部材又はセラミックス部材を安定的に接合することができる。

10

【0025】

請求項7記載の封着用ガラスフリットによれば、フィラーとして、アルミナ、コーゼライト、シリカ、ジルコン、チタン酸アルミニウム、ホルステライト、ムライト、 Y_2O_3 -ユークリプタイト、及び Y_2O_3 -スボジューメンの群から選択された少なくとも1種類を0.1~10質量%添加されるので、封着用ガラスフリットの膨張率を適切に調整することができる。

【0026】

請求項8記載の封着用ガラスシートによれば、請求項1乃至5のいずれか1項に記載の封着用ガラス組成物からなるので、アルカリ金属酸化物の含有量を極力抑え、且つ600~900の温度域で金属部材又はセラミックス部材を安定的に接合することができる。

20

【0027】

請求項9記載の封着用ガラス組成物によれば、上記金属部材及びセラミックス部材は固体酸化物型燃料電池の構成要素であり、上記封着用ガラスフリットは当該構成要素を接合するのに用いられるので、固体酸化物型燃料電池の長寿命化を図ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、金属部材とセラミックス部材から成る群から選択される部材同士を接合する封着用ガラス組成物において、前記封着用ガラス組成物の必須成分は、 SiO_2 :20~50mol%、 Al_2O_3 :1~9mol%、 B_2O_3 :5~25mol%、 BaO :10~40mol%、 SrO :5~20mol%であり、 ZnO の含有量が0~10mol%であり、アルカリ金属酸化物の含有量が5mol%以下であり、 PbO を実質的に含まず、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、及び ZnO は、総含有量が30~50mol%であると、アルカリ金属酸化物の含有量を極力抑え、且つ600~900の温度域で金属部材又はセラミックス部材を安定的に接合することができるガラス組成物を提供することができることを見出した。

30

【0029】

以下、封着用ガラス組成物の各必須成分の働きを説明する。

【0030】

SiO_2 は、封着用ガラス組成物の主成分であり、20mol%未満ではガラス化せず、50mol%を超え、アルカリ金属酸化物の含有量が5mol%以下であると、5mol%以下1100でも十分に融着できない。

40

【0031】

Al_2O_3 は、作動温度(700~900)付近での失透を抑制するための必須成分であり、1mol%未満ではその効果が見られず、9mol%より多いと融着時に失透し易くなる。

【0032】

B_2O_3 は、作動温度(700~900)付近での失透を抑制するための必須成分であり、5mol%未満ではその効果が見られず、25mol%より多いと融着温度付近での粘度が著しく低下してしまう。

【0033】

50

BaOは、所定の膨張率を得るための必須成分であり、20mol%未満では所定の膨張率を得ることができず、40mol%より多いと800 付近で失透し易くなる。

【0034】

SrOは、所定の膨張率を得るための必須成分であり、SrOが5~20mol%添加されると、膨張率を高めることができる。

【0035】

上記必須成分を含むガラスに、ZnOが10mol%以下添加されると、熔融時の失透を防ぐことができ、MgOやCaOが、SrO、BaO及びZnOとの総含有量が50mol%以下になるように添加されると、粘度や膨張率を適切に調整することができる。

【0036】

本発明者は、また、上記必須成分を含むガラスが、広義の希土類酸化物を1~10mol%含有すると、融着時の失透を抑えると共に、作動温度(700~900)での十分なシール性を満たす粘度が得られること、好ましくは、Y₂O₃を1~9mol%含有すると、失透を抑制しながら、680 以上の降伏点が見出された。但し、広義の希土類酸化物を10mol%を超えて含有すると、失透が起こりやすくなる。広義の希土類酸化物とは、ランタノイド酸化物、Sc₂O₃、及びY₂O₃を云う。

【0037】

本発明者は、上記必須成分を含むガラスに、CoOが3.5質量%以下添加されると、セラミックス部材との接合性及び金属部材との接合性を向上させることができることを見出した。但し、添加量が3.5質量%より多いと融着時に失透し易くなる。また、接合性を改善するための遷移金属酸化物としては、CoOが効果的ではあるが、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Nb、Mo、Ta、Biの酸化物、及びランタノイド系の遷移金属酸化物も融着するセラミックス部材や金属部材の種類によっては効果的に接合性を向上させることを見出した。

【0038】

アルカリ金属酸化物は、膨張率を調整する成分として用いられるが、熱拡散しやすい1価のイオンから成るアルカリ金属酸化物が封着用ガラス組成物に含まれていると、熱拡散によって被融着部材であるセラミックス部材や金属部材中に1価のイオンが拡散し、セラミックや金属の特性を著しく劣化させてしまう。そのため、アルカリ金属酸化物は、極力含有しない方がよく、Li₂O、Na₂O、及びK₂Oの総含有量は、用途に応じて5mol%以下、好ましくは0.5mol%以下に抑制されるべきである。これにより、セラミックや金属の特性の劣化を防止することができる。

【0039】

尚、上記封着用ガラス組成物は、封着用ガラスフリットに加工されてもよく、封着用ガラスシートに加工されてもよい。また、フィラーとして、アルミナ、コーゼライト、シリカ、ジルコン、チタン酸アルミニウム、ホルステライト、ムライト、 β -ユークリプタイト、及び β -スポジューメンの群から選択された少なくとも1種類を0.1~10質量%添加されてもよい。これにより、封着用ガラスフリットの膨張率を適切に調整することができる。

【0040】

また、本発明者は、例えば、後述する図1の固体酸化物型燃料電池の構成要素を接合するのに上記封着用ガラス組成物を用いると、固体酸化物型燃料電池の長寿命化を図ることができることを見出した。

【0041】

図1は、本発明の実施の形態に係る封着用ガラス組成物によって接合された固体酸化物型燃料電池の構成要素の概略図である。

【0042】

図1において、固体酸化物型燃料電池10は、Ni-Cr合金から成るセパレータ11、11'、(La,Sr)MnO₃から成るカソード12、YSZ(イットリア安定化ジルコニア)から成る電解質13、YSZ/Niサーメットから成るアノード14から成る

10

20

30

40

50

。

【0043】

セパレータ11(11')は、カソード12に O_2 を供給する空気流通層11a(11'a)と、アノード14に H_2 , CO , CH_4 等を供給する燃料流通層11b(11'b)とを有する。

【0044】

セパレータ11とカソード12、そしてアノード14とセパレータ11'は、夫々、上述の封着用ガラス組成物により接合される。電解質13は、例えば700以上の作動温度に加熱されたときにイオン導電性を発揮して電解質としての機能を果たす。また、カソード12とアノード14とは、不図示の電線で互いに接続されている。

10

【0045】

上記固体酸化物型燃料電池10では、燃料流通層11b(11'b)内を通る H_2 , CO , CH_4 等と電解質13中を通してアノード14側に供給される O^{2-} がアノード14表面で酸化反応を起こして、 H_2O , CO_2 を生成する。このとき同時に電子が遊離してアノード14に移動する。アノード14に移動した電子は、アノード14と接続する電線を介してカソード12に送電される。

【0046】

一方、空気流通層11a(11'a)内を通る O_2 はカソード12表面で還元反応を起こして、 O^{2-} を生成する。この O^{2-} が電解質13中を通してアノード14側に供給される。

20

【0047】

固体酸化物型燃料電池10は、上述のように、作動時は電解質13にイオン導電性を発揮させるために、通常700以上の作動温度に昇温すべく加熱される。その結果、封着用ガラス組成物に熱拡散しやすい1価のイオンから成るアルカリ金属酸化物が含まれていると、熱拡散によって被融着部材であるセラミックス部材や金属部材中に1価のイオンが拡散し、固体酸化物型燃料電池10の特性を著しく劣化させてしまう。これが、アルカリ金属酸化物の含有量を極力抑え、且つ600~900の温度域で金属部材又はセラミックス部材を安定的に接合するために、金属部材やセラミックス部材の接合に上記封着用ガラス組成物を用いる所以である。

【0048】

本発明の実施の形態によれば、上記組成のガラスから成る封着用ガラス組成物が固体酸化物型燃料電池10において、セパレータ11及びカソード12、アノード14及びセパレータ11'の夫々の間を接合するのに用いられるので、固体酸化物型燃料電池10の長寿命化を図ることができる。

30

【0049】

尚、本発明の封着用ガラス組成物は、固体酸化物型燃料電池10に用いられる場合に限定されるわけではなく、1000以下で金属部材やセラミックス部材と安定的に接合することができ、750以下で金属部材やセラミックス部材との封着状態を安定的に保つことを要するものに用いられればよいことはいうまでもない。

【実施例】

40

【0050】

以下、本発明の実施例を説明する。

【0051】

熔融後のガラスの総重量が300gとなる分量の原料を表1に示す組成で調合し、白金ルツボを用いて1400で4時間熔融した。この融体をステンレス製の金型枠にキャストし、650で2時間保持した後、5/分で常温まで冷却した。

【0052】

【表 1】

	実施例												比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2
SiO ₂ (mol%)	30	28	29.5	30	28.3	34	29.7	29.5	50	45	45	45	66.2	64
Al ₂ O ₃ (mol%)	5	4	4.9	5	4.7	3	4.9	4.9	3.4	3.5	3.5	3.5	1.4	8
B ₂ O ₃ (mol%)	15	20	14.7	15	14.2	12	14.9	10.7	9	8	6	6		
Na ₂ O(mol%)													8.3	4
K ₂ O(mol%)		2											8.3	4
MgO(mol%)			0.2							1				5
CaO(mol%)										1				
SrO(mol%)	15	14	14.7	15	14.2	14	14.9	14.8	10.1	12	13.4	13.3		5
BaO(mol%)	30	28	29.5	30	28.4	28	29.8	29.5	20.1	24.1	26.7	26.5		
ZnO(mol%)	5	4	4.9		4.7	4		4.9	3.4	3.4	3.4	1.7	15.8	10
La ₂ O ₃ (mol%)			1.6											
Y ₂ O ₃ (mol%)				5	5.5	5	5.8	5.7	4	2	2	4		
CoO(質量%)				1										
RO(mol%)*	50	46	49.3	45	47.3	46	44.7	49.2	33.6	41.5	43.5	41.5	15.8	20
50-350°Cでの平均膨張率 (×10 ⁻⁷ /°C)	109	112	107.6	106	106	101	106	104	82	94	103	97	105.2	65.3
50-600°Cでの平均膨張率 (×10 ⁻⁷ /°C)			118	114	112	106	115	110	87	99	109	102	-	76
降伏点(°C)	628	605	641	691	700	701	702	737	744	717	727	756	614	734
ガラス転移点(°C)	579	550	589	630	635	648	654	672	689	660	671	700	562	685
金属に対する融着性(950°C)	△	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
セラミックスに対する融着性(950°C)	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
800°Cにおける熱安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×

*:RO=MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO

【0053】

このようにして作製した実施例1～実施例12、比較例1～2までのガラスブロックを用いて、膨張率、ガラス転移点、降伏点、金属部材及びセラミックス部材に対する融着性、800°Cにおける熱安定性を評価した。

10

20

30

40

50

【0054】

膨張率、ガラス転移点、降伏点は以下のように測定した。

【0055】

作製した各ガラスブロックの一部を直径5mm、長さ15mmの円柱状に加工し、膨張率、ガラス転移点、降伏点測定用のサンプルとした。測定にはリガク製熱分析装置TAS-100(TMA)を用いた。測定温度域は室温から降伏点付近までで、昇温速度は5/分とした。

【0056】

金属に対する融着性の評価は以下のように行った。

【0057】

前述の各ガラスブロックの別の部分を乳鉢で粉碎し、粒径を10~20 μ mに揃えた粉体を封着用ガラスフリット21とし、これを5g程度時計皿に取り、メタノールを加えてペースト状にし、厚み1mm、縦・横が30mmのステンレス基板23上に置かれた直径10mmのリング22の中に高さが1~2mmとなるように適量詰めて乾燥させ、充分乾燥した後にリング22を外して、融着試験用のサンプルとした(図2)。そのままの状態、昇温速度100/時間で950まで温度を上げ、950で1時間保持した後、100/時間で常温まで冷却した。その後、サンプルがステンレス基板23に融着しているか確認した。具体的には、上記評価は、常温まで冷却した後のサンプルがステンレス基板23から全く剥離していない場合を「優」、一部剥離している場合を「良」、完全に剥離した場合を「不良」として行った。

10

20

【0058】

また、セラミックス部材に対する融着性の評価は、ステンレス基板23をジルコニア(共立エレクトリック社製KZ-8)から成るセラミックス基板に変更する点を除き上記方法と同様の方法で行った。

【0059】

800における熱安定性の評価は以下のように行った。

【0060】

前述の各ガラスブロックから約5mm角の立方体ブロックを切り出し、熱安定性評価サンプルとした。各サンプルをステンレス基板上に置き、電気炉に入れ、昇温速度100/時間で常温から800程度まで温度を上げ、800で48時間保持した後、100/時間で常温まで冷却した。具体的には、上記評価は、常温まで冷却した後のサンプルに全く変形及び失透が無かった場合を「優」、一部に変形又は失透が見られた場合を「良」、サンプル全体が変形又は失透した場合を「不良」として行った。

30

【0061】

上記膨張率、ガラス転移点、降伏点、金属部材及びセラミックス部材に対する融着性、800における熱安定性の各評価を表1に示す。

【0062】

比較例1及び比較例2において、800における熱安定性が低いのは、 B_2O_3 を含有していないと、作動温度(700~900)付近で失透し易くなるからである。

【0063】

比較例2において、金属部材及びセラミックス部材に対する融着性が低いのは、 SiO_2 が64mol%もあり、アルカリ金属酸化物の含有量が5mol%以下であるからである。

40

【0064】

表1に示す実施例1~12及び比較例1,2の結果から以下のことがわかった。

【0065】

ガラスの必須成分が、 SiO_2 :20~50mol%、 Al_2O_3 :1~9mol%、 B_2O_3 :5~25mol%、 BaO :10~40mol%、 SrO :5~20mol%であり、 ZnO の含有量が0~10mol%であり、アルカリ金属酸化物の含有量が5mol%以下であり、 PbO を実質的に含まず、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、及びZ

50

n Oは、総含有量が30～50mol%であると、降伏点の温度を600以上にする
ことができ、もって、アルカリ金属酸化物の含有量を極力抑え、且つ600～900の温
度域で金属部材又はセラミックス部材を安定的に接合することができる。

【0066】

また、上記必須成分を含むガラスに、広義の希土類酸化物を1～10mol%含有する
と、降伏点の温度を640以上にする事ができ、もって、融着時の失透を抑えると共
に、固体酸化物型燃料電池等の作動温度(700～900)での十分なシール性を満た
す粘度が得られる。好ましくは、 Y_2O_3 を1～9mol%含有すると、降伏点を680
以上に、ガラス転移点を600以上にする事ができ、もって、失透を抑制しながら
、680以上の降伏点を得られる。

10

【産業上の利用可能性】

【0067】

本発明に係る封着用ガラス組成物は、アルカリ金属酸化物をほとんど含まないので、1
価のイオンの拡散による金属部材及びセラミックス部材の特性の劣化が起こらず、固体酸
化物型燃料電池の金属部材とセラミックス部材を接合することができるため、固体酸化物
型燃料電池のシール材に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0068】

【図1】本発明の実施の形態に係る封着用ガラス組成物によって接合された固体酸化物型
燃料電池の構成要素の概略図である。

20

【図2】封着用ガラスフリットの融着性の評価に用いられるステンレス基板及びリングの
斜視図である。

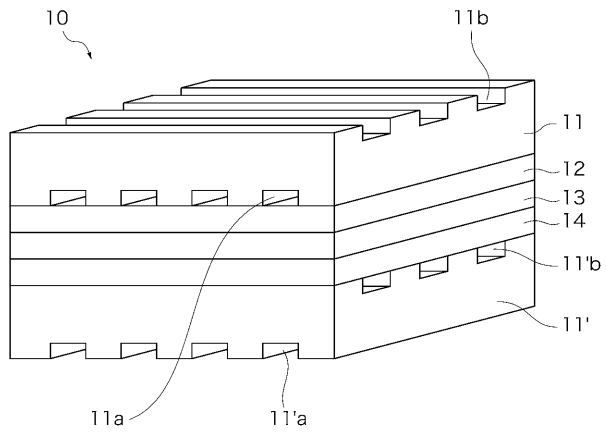
【符号の説明】

【0069】

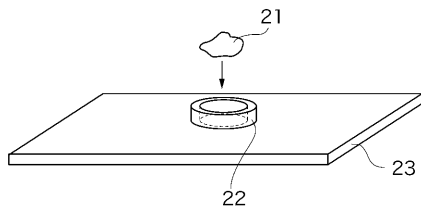
- 10 固体酸化物型燃料電池
- 11 セパレータ
- 11' セパレータ
- 12 カソード
- 13 電解質
- 14 アノード

30

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G062 AA08 AA09 AA15 BB01 BB05 CC04 CC10 DA04 DA05 DB03
DC03 DC04 DD01 DE01 DE02 DE03 DF01 EA01 EA02 EA03
EB01 EB02 EB03 EC01 EC02 EC03 ED01 ED02 ED03 ED04
ED05 EE01 EE02 EE03 EE04 EE05 EF03 EF04 EG04 EG05
FA01 FB01 FC01 FD01 FE01 FF01 FF02 FG01 FG02 FH01
FH02 FJ01 FJ02 FJ03 FK01 FK02 FK03 FL01 FL02 FL03
GA01 GA02 GA10 GB01 GC01 GD01 GE01 HH01 HH03 HH04
HH05 HH07 HH08 HH09 HH10 HH11 HH12 HH13 HH15 HH17
JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK02 KK03 KK04 KK05
KK06 KK07 KK08 MM08 MM40 NN40 PP02 PP03 PP05 PP06
PP09
5H026 AA06 CC01 CC03 CX07 EE13 HH05