

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7014754号

(P7014754)

(45)発行日 令和4年2月1日(2022.2.1)

(24)登録日 令和4年1月24日(2022.1.24)

(51)国際特許分類

F I

C 2 2 C 38/00 (2006.01)

C 2 2 C

38/00

3 0 2 Z

C 2 2 C 38/40 (2006.01)

C 2 2 C

38/40

C 2 2 C 38/60 (2006.01)

C 2 2 C

38/60

H 0 1 M 4/66 (2006.01)

H 0 1 M

4/66

A

請求項の数 4 (全12頁)

(21)出願番号 特願2019-127359(P2019-127359)

(22)出願日 令和1年7月9日(2019.7.9)

(65)公開番号 特開2021-11620(P2021-11620A)

(43)公開日 令和3年2月4日(2021.2.4)

審査請求日 令和3年2月8日(2021.2.8)

(73)特許権者 000001258

J F E スチール株式会社

東京都千代田区内幸町二丁目2番3号

(73)特許権者 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(74)代理人 100152984

弁理士 伊東 秀明

(74)代理人 100168985

弁理士 蜂谷 浩久

(72)発明者 矢野 孝宜

東京都千代田区内幸町二丁目2番3号

J F E スチール株式会社内

(72)発明者 石川 伸

東京都千代田区内幸町二丁目2番3号

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硫化物系固体電池の集電体用のフェライト系ステンレス鋼板

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

質量%で、

C : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 5 0 %、

S i : 0 . 0 1 ~ 2 . 0 0 %、

M n : 0 . 0 1 ~ 1 . 0 0 %、

P : 0 . 0 5 0 % 以下、

S : 0 . 0 1 0 % 以下、

C r : 1 8 . 0 0 ~ 3 2 . 0 0 %、

N i : 0 . 0 1 ~ 4 . 0 0 %、

A l : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 1 5 0 % および

N : 0 . 0 5 0 % 以下

を含有し、残部がF e および不可避免的不純物からなる成分組成を有する、硫化物系固体電池の集電体用のフェライト系ステンレス鋼板。

【請求項2】

前記成分組成が、さらに、質量%で、

M o : 0 . 0 1 ~ 2 . 5 0 %、

C u : 0 . 0 1 ~ 0 . 8 0 %、

C o : 0 . 0 1 ~ 0 . 5 0 % および

W : 0 . 0 1 ~ 3 . 0 0 %

からなる群から選ばれる少なくとも１種を含有する、請求項１に記載の硫化物系固体電池の集電体用のフェライト系ステンレス鋼板。

【請求項３】

前記成分組成が、さらに、質量％で、

Ti：０．０１～０．４５％、

Nb：０．０１～０．６０％、

Zr：０．０１～０．４０％、

V：０．０１～０．３０％、

Ca：０．０００３～０．００３０％、

Mg：０．０００５～０．００５０％、

B：０．０００３～０．００５０％、

REM：０．００１～０．１００％、

Sn：０．００１～０．５００％および

Sb：０．００１～０．５００％

からなる群から選ばれる少なくとも１種を含有する、請求項１に記載の硫化物系固体電池の集電体用のフェライト系ステンレス鋼板。

【請求項４】

質量％で、

C：０．００１～０．０５０％、

Si：０．０１～２．００％、

Mn：０．０１～１．００％、

P：０．０５０％以下、

S：０．０１０％以下、

Cr：１８．００～３２．００％、

Ni：０．０１～４．００％、

Al：０．００１～０．１００％および

N：０．０５０％以下

を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる成分組成を有し、

前記成分組成が、さらに、質量％で、

Mo：０．０１～２．５０％、

Cu：０．０１～０．８０％、

Co：０．０１～０．５０％および

W：０．０１～３．００％

からなる群から選ばれる少なくとも１種を含有し、

前記成分組成が、さらに、質量％で、

Ti：０．０１～０．４５％、

Nb：０．０１～０．６０％、

Zr：０．０１～０．４０％、

V：０．０１～０．３０％、

Ca：０．０００３～０．００３０％、

Mg：０．０００５～０．００５０％、

B：０．０００３～０．００５０％、

REM：０．００１～０．１００％、

Sn：０．００１～０．５００％および

Sb：０．００１～０．５００％

からなる群から選ばれる少なくとも１種を含有する、硫化物系固体電池の集電体用のフェライト系ステンレス鋼板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

10

20

30

40

50

本発明は、硫化物系固体電池の集電体用のフェライト系ステンレス鋼板に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、地球環境保全の観点から、リチウムイオン二次電池（LIB）を搭載した電気自動車（EV）の生産が増加している。この電気自動車をさらに普及させるために、LIBに対し、より一層のエネルギー密度の増加、充電時間の短縮、長寿命化等が求められている。そのため、硫化物系固体電解質の研究開発が行われている。

例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系、LGPS（Li、Ge、P、S）系等の硫化物系固体電解質は、電解液並の高いLiイオン伝導度を有するため、全固体電池用の電解質として期待されている。硫化物系固体電解質を用いた全固体電池を、硫化物系固体電池ともいう。

10

【0003】

しかしながら、上記のような硫化物系固体電解質を用いる場合、硫化物による集電体の腐食が懸念される。耐硫化性が低い材料を集電体に使用すれば、電池の性能や安全性が低下する懸念がある。

【0004】

例えば、特許文献1には、硫化物系固体電池の正極集電体の材料としてステンレス鋼が開示されており、特に、SUS304、SUS304L、SUS316およびSUS316Lが開示されている。

特許文献2には、硫化物系固体電池の負極集電体の材料として、SUS316Lが開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2011-142037号公報

特開2016-35913号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1および2に開示されているSUS304、SUS304L、SUS316およびSUS316Lは、オーステナイト系ステンレス鋼である。

30

【0007】

ところで、集電体としてステンレス鋼を用いる場合、その板厚は5～30 μm とする必要がある。しかしながら、オーステナイト系ステンレス鋼は、圧延時に著しく加工硬化するため、圧延パス数を増やし、さらに、中間焼鈍を追加し、一度軟質化してから再度圧延する必要が生じる。そのため、生産性の低下や、製造コストの増加などが生じる。

【0008】

そこで本発明者らは、加工硬化が少ないフェライト系ステンレス鋼の適用を検討した。

最初に、フェライト系ステンレス鋼の代表的鋼種であるSUS430（16質量%Cr）を検討したが、硫化物系固体電池における集電体の使用を模擬した環境において、耐硫化性が十分ではない場合があった。すなわち、鋼と硫化物とが反応して硫化物系固体電池の電池特性が低下する懸念があった。

40

電池特性が低下する原因は明確ではないが、本発明者らは次のように考えている。鋼と硫化物とが反応することで、鋼表面と硫化物系固体電解質との界面において、鋼と硫化物との反応層が厚く形成されたり、硫化物系固体電解質自体が劣化したりすることによって、電池特性の低下につながると考えている。

【0009】

本発明は、以上の点を鑑みてなされたものであり、耐硫化性に優れる硫化物系固体電池の集電体用のフェライト系ステンレス鋼板を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

50

本発明者らは、上記目的を達成するために、鋭意検討を行った。

【 0 0 1 1 】

まず、本発明者らは、C r 含有量が 1 6 質量 % 程度のフェライト系ステンレス鋼板を、硫化物系固体電池の集電体として使用した場合に、期待していたほどの耐硫化性が得られない理由を検討した。

【 0 0 1 2 】

硫化物系固体電池の集電体が曝される環境は、未解明な点が多いが、水分や酸素が存在しない、または極めて少なく、かつ $0.0 \sim 5.0 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ の範囲で電位が印可されうる特殊な環境（以下、「電池環境」ともいう）である。

【 0 0 1 3 】

上記電池環境において、C r 含有量が 1 6 質量 % 程度のフェライト系ステンレス鋼板は、鋼板表面に形成される酸化皮膜が安定ではないために、上記電池環境における耐硫化性が低下する場合があると、本発明者らは考えるに至った。

【 0 0 1 4 】

そこで本発明者らは、フェライト系ステンレス鋼板の成分組成を、上記電池環境において鋼板表面に安定な酸化皮膜が形成される成分組成とすることができれば、上記電池環境における耐硫化性を確保できると考えた。

【 0 0 1 5 】

具体的には、本発明者らは、フェライト系ステンレス鋼板の硫化を抑制するため、フェライト系ステンレス鋼板の構成元素である F e や C r の硫化物よりも熱力学的に安定である C r 酸化皮膜を、フェライト系ステンレス鋼板の表面に安定的かつ緻密に形成させておけばよいと考えた。そのためには、第一にフェライト系ステンレス鋼板の C r 含有量を向上させ、さらにその他の元素を適した範囲に制御すればよいとの結論に至った。

【 0 0 1 6 】

本発明は上記の知見に基づき、本発明者らが、さらに検討を重ねた末に完成されたものである。すなわち、本発明の構成は次のとおりである。

【 0 0 1 7 】

[1] 質量 % で、

C : $0.001 \sim 0.050 \%$ 、

S i : $0.01 \sim 2.00 \%$ 、

M n : $0.01 \sim 1.00 \%$ 、

P : 0.050% 以下、

S : 0.010% 以下、

C r : $18.00 \sim 32.00 \%$ 、

N i : $0.01 \sim 4.00 \%$ 、

A l : $0.001 \sim 0.150 \%$ および

N : 0.050% 以下

を含有し、残部が F e および不可避的不純物からなる成分組成を有する、硫化物系固体電池の集電体用のフェライト系ステンレス鋼板。

[2] 上記成分組成が、さらに、質量 % で、

M o : $0.01 \sim 2.50 \%$ 、

C u : $0.01 \sim 0.80 \%$ 、

C o : $0.01 \sim 0.50 \%$ および

W : $0.01 \sim 3.00 \%$

からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含有する、上記 [1] に記載の硫化物系固体電池の集電体用のフェライト系ステンレス鋼板。

[3] 上記成分組成が、さらに、質量 % で、

T i : $0.01 \sim 0.45 \%$ 、

N b : $0.01 \sim 0.60 \%$ 、

Z r : $0.01 \sim 0.40 \%$ 、

V : 0 . 0 1 ~ 0 . 3 0 %、
C a : 0 . 0 0 0 3 ~ 0 . 0 0 3 0 %、
M g : 0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 0 0 5 0 %、
B : 0 . 0 0 0 3 ~ 0 . 0 0 5 0 %、
R E M (希土類金属) : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 1 0 0 %、
S n : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 5 0 0 % および
S b : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 5 0 0 %

からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する、上記 [1] または [2] に記載の硫化物系固体電池の集電体用のフェライト系ステンレス鋼板。

【発明の効果】

10

【 0 0 1 8 】

本発明によれば、耐硫化性に優れる硫化物系固体電池の集電体用のフェライト系ステンレス鋼板を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 9 】

本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

本明細書において、「硫化物系固体電池の集電体用のフェライト系ステンレス鋼板」を、単に、「フェライト系ステンレス鋼板」ともいう。

【 0 0 2 0 】

20

(1) 硫化物系固体電池の集電体用のフェライト系ステンレス鋼板

本発明の一実施形態(以下、便宜的に、単に「本発明」ともいう)のフェライト系ステンレス鋼板では、C r 含有量を向上させ、さらにその他の元素を適正な範囲に制御する。

【 0 0 2 1 】

[フェライト系ステンレス鋼板の成分組成]

本発明のフェライト系ステンレス鋼板が有する成分組成(以下、便宜的に、「本発明の成分組成」ともいう)の限定理由を説明する。成分組成における元素の含有量の単位はいずれも「質量%」であるが、以下、特に断らない限り単に「%」で示す。

【 0 0 2 2 】

基本成分

30

本発明の成分組成は、質量%で、C : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 5 0 %、S i : 0 . 0 1 ~ 2 . 0 0 %、M n : 0 . 0 1 ~ 1 . 0 0 %、P : 0 . 0 5 0 % 以下、S : 0 . 0 1 0 % 以下、C r : 1 8 . 0 0 ~ 3 2 . 0 0 %、N i : 0 . 0 1 ~ 4 . 0 0 %、A l : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 1 5 0 % および N : 0 . 0 5 0 % 以下を含有する。

【 0 0 2 3 】

C : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 5 0 %

C は、ステンレス鋼中のC r と反応し、粒界にC r 炭化物として析出して、C r 欠乏層を形成するため、耐食性の低下をもたらす。従って、耐食性の観点からは、C 含有量は少ないほど好ましく、C 含有量は0 . 0 5 0 % 以下とする。C 含有量は好ましくは0 . 0 3 0 % 以下であり、より好ましくは0 . 0 2 0 % 以下である。

40

一方、過度にC 含有量を低減することは製造コストの増加を招くので、C 含有量の下限は0 . 0 0 1 % とする。

【 0 0 2 4 】

S i : 0 . 0 1 ~ 2 . 0 0 %

S i は、脱酸に有効であり、ステンレス鋼の溶製段階で添加される。この効果は、0 . 0 1 % 以上の含有で得られる。

しかし、S i を過剰に含有させると、ステンレス鋼が硬質化し、延性が低下する。従って、S i 含有量は2 . 0 0 % 以下とする。S i 含有量は、好ましくは1 . 0 0 % 以下であり、より好ましくは0 . 6 0 % 以下である。

【 0 0 2 5 】

50

Mn : 0 . 0 1 ~ 1 . 0 0 %

Mn は、脱酸に有効であり、ステンレス鋼の溶製段階で添加される。この効果は、0 . 0 1 % 以上の含有で得られる。

しかし、Mn 含有量が 1 . 0 0 % を超えると、耐食性が低下し易くなる。従って、Mn 含有量は 1 . 0 0 % 以下とする。Mn 含有量は、好ましくは 0 . 6 0 % 以下である。

【 0 0 2 6 】

P : 0 . 0 5 0 % 以下

P は、延性の低下をもたらすため、その含有量は少ない方が好ましい。ただし、P 含有量が 0 . 0 5 0 % 以下であれば、延性の著しい低下は生じない。従って、P 含有量は 0 . 0 5 0 % 以下とする。P 含有量は、好ましくは 0 . 0 4 0 % 以下である。

10

下限は特に限定されないが、過度の脱 P は製造コストの増加を招くので、P 含有量の下限は 0 . 0 1 0 % 程度が好適である。

【 0 0 2 7 】

S : 0 . 0 1 0 % 以下

S は、Mn と結合して Mn S を形成し、これが腐食の起点となることで、耐食性を低下させる。ただし、S 含有量が 0 . 0 1 0 % 以下であれば、耐食性の著しい低下は生じない。従って、S 含有量は 0 . 0 1 0 % 以下とする。

下限は特に限定されないが、過度の脱 S は製造コストの増加を招くので、S 含有量の下限は 0 . 0 0 1 % 程度が好適である。

【 0 0 2 8 】

20

Cr : 1 8 . 0 0 ~ 3 2 . 0 0 %

1 8 . 0 0 % 以上の Cr を含有することで、フェライト系ステンレス鋼板の表面に耐硫化性を持つ Cr 酸化皮膜が形成され、硫化物系固体電池の集電体として用いた場合であっても、耐硫化性の低下を抑制できる。従って、Cr 含有量は 1 8 . 0 0 % 以上とする。Cr 含有量は、好ましくは 1 9 . 0 0 % 以上である。一方、Cr 含有量が 3 2 . 0 0 % を超えると、σ 相の析出によって靱性が低下する場合がある。従って、Cr 含有量は 3 2 . 0 0 % 以下とする。Cr 含有量は、好ましくは 2 5 . 0 0 % 以下である。

【 0 0 2 9 】

Ni : 0 . 0 1 ~ 4 . 0 0 %

Ni は、耐食性の向上に有効に寄与する。この効果は、Ni 含有量が 0 . 0 1 % 以上で得られる。しかし、Ni 含有量が 4 . 0 0 % を超えると、応力腐食割れ感受性が高くなる。さらに、Ni は高価なので、コストの増大を招く。そのため、Ni 含有量は 0 . 0 1 ~ 4 . 0 0 % の範囲とする。Ni 含有量は、好ましくは 0 . 1 0 % 以上である。Ni 含有量は、好ましくは 2 . 0 0 % 以下であり、より好ましくは 0 . 5 0 % 以下である。

30

【 0 0 3 0 】

Al : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 1 5 0 %

Al は、脱酸に用いられる。この効果は、0 . 0 0 1 % 以上の含有で得られる。しかし、Al 含有量が 0 . 1 5 0 % を超えると、延性が低下する。従って、Al 含有量は 0 . 1 5 0 % 以下とする。Al 含有量は、好ましくは 0 . 1 0 0 % 以下である。

【 0 0 3 1 】

40

N : 0 . 0 5 0 % 以下

N 含有量が 0 . 0 5 0 % を超えると、延性が低下する。従って、N 含有量は 0 . 0 5 0 % 以下とする。N 含有量は、好ましくは 0 . 0 3 0 % 以下である。下限は特に限定されないが、過度の脱 N はコストの増加を招くので、N 含有量の下限は 0 . 0 0 2 % 程度が好適である。

【 0 0 3 2 】

以上、基本成分について説明したが、本発明の成分組成は、必要に応じて、以下に述べる元素を適宜含有できる。

【 0 0 3 3 】

任意成分 (その 1)

50

本発明の成分組成は、さらに、質量％で、Mo：0.01～2.50％、Cu：0.01～0.80％、Co：0.01～0.50％およびW：0.01～3.00％からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有できる。

【0034】

Mo：0.01～2.50％

Moは、フェライト系ステンレス鋼板の表面に形成された酸化皮膜を安定化するのに有効である。この効果は、好適には0.01％以上の含有で得られる。しかし、Mo含有量が2.50％を超えると、フェライト系ステンレス鋼板の脆化を招く。従って、Moを含有させる場合、Mo含有量は0.01～2.50％とする。

【0035】

Cu：0.01～0.80％

Cuは、フェライト系ステンレス鋼板の耐食性を改善するのに有効である。この効果は、好適には0.01％以上の含有で得られる。しかし、Cu含有量が0.80％を超えると、熱間加工性が低下し、生産性の低下を招く。従って、Cuを含有させる場合、Cu含有量は0.01～0.80％とする。

【0036】

Co：0.01～0.50％

Coは、耐食性を高める。この効果は、Co含有量が0.01％以上で得られる。しかし、Co含有量が0.50％を超えると、加工性が低下する。そのため、Coを含有する場合は、Co含有量は0.01～0.50％の範囲とする。Co含有量は好ましくは0.05％以上である。Co含有量は好ましくは0.30％以下である。

【0037】

W：0.01～3.00％

Wは、耐食性を高める。この効果は、W含有量が0.01％以上で得られる。しかし、W含有量が3.00％を超えると、加工性が低下する。そのため、Wを含有する場合は、W含有量は0.01～3.00％の範囲とする。W含有量は、好ましくは0.80％以下であり、より好ましくは0.60％以下である。W含有量は好ましくは0.05％以上である。

【0038】

任意成分（その2）

本発明の成分組成は、さらに、質量％で、Ti：0.01～0.45％、Nb：0.01～0.60％、Zr：0.01～0.40％、V：0.01～0.30％、Ca：0.0003～0.0030％、Mg：0.0005～0.0050％、B：0.0003～0.0050％、REM（希土類金属）：0.001～0.100％、Sn：0.001～0.500％およびSb：0.001～0.500％からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有できる。

【0039】

Ti：0.01～0.45％

Tiは、CおよびNと結合することにより、Cr炭窒化物の鋼中での過度の析出を防止して、耐食性の低下（鋭敏化）を抑制する。この効果は、Ti含有量が0.01％以上で得られる。一方、Ti含有量が0.45％を超えると、加工性が低下する。そのため、Tiを含有する場合は、Ti含有量は0.01～0.45％の範囲とする。Ti含有量は好ましくは0.10％以上である。Ti含有量は好ましくは0.40％以下である。

【0040】

Nb：0.01～0.60％

Nbは、Tiと同様にCおよびNと結合することにより、鋭敏化を抑制する。この効果は、Nb含有量が0.01％以上で得られる。一方、Nb含有量が0.60％を超えると、加工性が低下する。そのため、Nbを含有する場合は、Nb含有量は0.01～0.60％の範囲とする。Nb含有量は好ましくは0.10％以上である。Nb含有量は好ましくは0.40％以下である。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 1 】

Z r : 0 . 0 1 ~ 0 . 4 0 %

Z r は、T i や N b と同様に、鋼中に含まれる C および N と結合し、鋭敏化を抑制する。この効果は、Z r 含有量が 0 . 0 1 % 以上で得られる。一方、Z r 含有量が 0 . 4 0 % を超えると、加工性が低下する。そのため、Z r を含有する場合は、Z r 含有量は 0 . 0 1 ~ 0 . 4 0 % の範囲とする。Z r 含有量は好ましくは 0 . 0 3 % 以上である。Z r 含有量は好ましくは 0 . 3 0 % 以下である。

【 0 0 4 2 】

V : 0 . 0 1 ~ 0 . 3 0 %

V は、N b や Z r と同様に、鋼中に含まれる C および N と結合し、耐食性の低下（鋭敏化）を抑制する。この効果は、V 含有量が 0 . 0 1 % 以上で得られる。一方、V 含有量が 0 . 3 0 % を超えると、加工性が低下する。そのため、V を含有する場合は、V 含有量は 0 . 0 1 ~ 0 . 3 0 % の範囲とする。V 含有量は、好ましくは 0 . 2 0 % 以下であり、より好ましくは 0 . 1 5 % 以下であり、さらに好ましくは 0 . 1 0 % 以下である。

10

【 0 0 4 3 】

C a : 0 . 0 0 0 3 ~ 0 . 0 0 3 0 %

C a は、鑄造性を改善して製造性を向上させる。この効果は、C a 含有量が 0 . 0 0 0 3 % 以上で得られる。しかし、C a 含有量が 0 . 0 0 3 0 % を超えると、S と結合して C a S を生成し、耐食性を低下させる。そのため、C a を含有する場合は、C a 含有量は 0 . 0 0 0 3 ~ 0 . 0 0 3 0 % の範囲とする。C a 含有量は好ましくは 0 . 0 0 2 0 % 以下である。

20

【 0 0 4 4 】

M g : 0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 0 0 5 0 %

M g は、脱酸剤として作用する。この効果は M g 含有量が 0 . 0 0 0 5 % 以上で得られる。しかし、M g 含有量が 0 . 0 0 5 0 % を超えると、鋼の靱性が低下して製造性が低下するおそれがある。そのため、M g を含有する場合は、M g 含有量は 0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 0 0 5 0 % の範囲とする。M g 含有量は好ましくは 0 . 0 0 2 0 % 以下である。

【 0 0 4 5 】

B : 0 . 0 0 0 3 ~ 0 . 0 0 5 0 %

B は、二次加工脆性を改善する。この効果は、B 含有量が 0 . 0 0 0 3 % 以上で得られる。しかし、B 含有量が 0 . 0 0 5 0 % を超えると、B を含有する析出物が生成して加工性が低下する。そのため、B を含有する場合は、B 含有量は 0 . 0 0 0 3 ~ 0 . 0 0 5 0 % の範囲とする。B 含有量は、好ましくは 0 . 0 0 0 5 % 以上である。B 含有量は、好ましくは 0 . 0 0 3 0 % 以下である。

30

【 0 0 4 6 】

R E M（希土類金属）： 0 . 0 0 1 ~ 0 . 1 0 0 %

R E M（希土類金属：L a、C e、N dなどの原子番号 5 7 ~ 7 1 の元素）は、脱酸に有効である。この効果は、R E M 含有量が 0 . 0 0 1 % 以上で得られる。しかし、R E M 含有量が 0 . 1 0 0 % を超えると、熱間加工性が低下する。そのため、R E M を含有する場合は、R E M 含有量は 0 . 0 0 1 ~ 0 . 1 0 0 % の範囲とする。R E M 含有量は、好ましくは 0 . 0 1 0 % 以下である。

40

【 0 0 4 7 】

S n : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 5 0 0 %

S n は、加工肌荒れ抑制に有効である。この効果は、S n 含有量が 0 . 0 0 1 % 以上で得られる。しかし、S n 含有量が 0 . 5 0 0 % を超えると、熱間加工性が低下する。そのため、S n を含有する場合は、S n 含有量は 0 . 0 0 1 ~ 0 . 5 0 0 % の範囲とする。S n 含有量は、好ましくは 0 . 0 1 0 % 以上である。S n 含有量は、好ましくは 0 . 2 0 0 % 以下である。

【 0 0 4 8 】

S b : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 5 0 0 %

50

S b は、S n と同様に、加工肌荒れ抑制に有効である。この効果は、S b 含有量が 0 . 0 0 1 % 以上で得られる。しかし、S b 含有量が 0 . 5 0 0 % を超えると、加工性が低下する。そのため、S b を含有する場合は、S b 含有量は 0 . 0 0 1 ~ 0 . 5 0 0 % の範囲とする。S b 含有量は、好ましくは 0 . 0 1 0 % 以上である。S b 含有量は、好ましくは 0 . 2 0 0 % 以下である。

【 0 0 4 9 】

残部

本発明の成分組成における上記以外の成分は F e および不可避的不純物である。

【 0 0 5 0 】

[フェライト系ステンレス鋼板の板厚]

本発明のフェライト系ステンレス鋼板の板厚は、5 μ m 以上 3 0 μ m 以下が好ましい。板厚が 5 μ m 未満であると、生産効率が大幅に低下し、製造コストも顕著に増加する。板厚が 3 0 μ m を超えると、電池の重量増加を招く。

【 0 0 5 1 】

[フェライト系ステンレス鋼板の用途]

本発明のフェライト系ステンレス鋼板を硫化物系固体電池の集電体に用いることで、硫化物系固体電池に含まれる硫化物系固体電解質と集電体との反応を抑制できる。本発明のフェライト系ステンレス鋼板は、硫化物系固体電池の集電体に好適である。

【 0 0 5 2 】

(2) 硫化物系固体電池の集電体用のフェライト系ステンレス鋼板の製造方法

次に、本発明のフェライト系ステンレス鋼板を製造する方法を説明する。

【 0 0 5 3 】

[フェライト系ステンレス鋼板の製造]

上記の成分組成を有する鋼スラブを、熱間圧延して熱延板を得る。得られた熱延板に必要なに応じて熱延板焼鈍、酸洗を施す。その後、熱延板に冷間圧延を施して所望板厚の冷延板（フェライト系ステンレス鋼板）を得る。例えば、最終板厚を 1 0 μ m にする場合は、必要なに応じて冷延板焼鈍を施し、さらに最終板厚まで冷間圧延を実施する。

熱間圧延、冷間圧延、熱延板焼鈍、冷延板焼鈍などの条件は特に限定されず、常法に従えばよい。冷延板焼鈍の後に酸洗してもよい。冷延板焼鈍を、光輝焼鈍とすることもできる。

【 実施例 】

【 0 0 5 4 】

下記表 1 に記載の成分組成（残部は F e および不可避的不純物）を有する板厚が 1 0 μ m のフェライト系ステンレス鋼板を準備した。準備したフェライト系ステンレス鋼板を用いて、以下の要領で、硫化物系固体電池の電池環境を模擬した耐硫化性の評価を行った。

【 0 0 5 5 】

[耐硫化性の評価]

まず、露点 - 7 0 以下のアルゴン雰囲気中で、L i ₂ S と P ₂ S ₅ とを、L i ₂ S : P ₂ S ₅ = 7 0 : 3 0 のモル比にて乳鉢で混合し、混合物を得た。得られた混合物に対して、ボールミルを用いて 2 5 、 5 0 0 r p m の条件で、2 0 時間メカニカルミリング処理を実施し、その後、2 0 0 で 1 . 5 時間熱処理を行った。熱処理後の混合物を、1 0 0 M P a で加圧成形することにより、厚さ 5 0 0 μ m 、直径 1 1 . 3 m m の円形状の硫化物系固体電解質のペレットを作製した。

【 0 0 5 6 】

次に、準備したフェライト系ステンレス鋼板を直径 1 1 . 3 m m の円形状に切り出し、その上に、作製した硫化物系固体電解質を配置した。さらにその上に、厚さ 1 0 0 μ m 、直径 1 1 . 3 m m の円形状の、L i 金属箔を C u 箔に貼り合わせた対極を、L i 金属箔が硫化物系固体電解質に接するように配置した。これを加圧することで、測定用セルを、各フェライト系ステンレス鋼板から 2 個ずつ作製した。

上記 L i 金属箔は、対極と参照極とを兼ねる。以下の電気化学測定における電位は全て、上記参照極に対する電位 V (v s . L i / L i ⁺) とした。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 7 】

上記で作製した測定用セルを用い、下記の条件で電位走査する電気化学測定を実施した。より詳細には、正極側を想定した電位範囲における試験（正極想定試験とも称する）および負極側を想定した電位範囲における試験（負極想定試験とも称する）を行った。それぞれの試験において、電位走査時におけるフェライト系ステンレス鋼板の電流密度をみることで、硫化物系固体電池の電池環境における耐硫化性を評価した。初期浸漬電位（試験開始時の浸漬電位）は、いずれも $2.0 \sim 2.5$ V 程度であった。

この評価で電流密度が低ければ、フェライト系ステンレス鋼板と硫化物系固体電解質との硫化反応が生じておらず、耐硫化性を確保できると判断できる。

測定は露点 - 70 以下のアルゴン雰囲気中、25 で実施した。

10

正極想定試験および負極想定試験には、別々の測定用セルを用いた。

【 0 0 5 8 】

電位走査方法

(1) 正極想定試験：試験開始時の浸漬電位 $\rightarrow 5.0$ V $\rightarrow$ 試験開始時の浸漬電位

(2) 負極想定試験：試験開始時の浸漬電位 $\rightarrow 0.0$ V $\rightarrow$ 試験開始時の浸漬電位

電位：対極の Li 金属箔に対する電位 V (v s . L i / L i +)

走査速度：5 mV / s

【 0 0 5 9 】

耐硫化性の評価基準は、以下のとおりとした。評価結果を下記表 1 に示す。

○ (合格) : 正極想定試験および負極想定試験の両方とも最大電流密度の絶対値が 30μ A / c m ² 以下

20

× (不合格) : 正極想定試験および負極想定試験のどちらか一方または両方の最大電流密度の絶対値が 30μ A / c m ² 超

【 0 0 6 0 】

30

40

50

【表 1】

鋼		成分組成 (質量%)												耐硫化性 評価結果		備考	
No.		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	N	Mo	Nb	Ti	Zr	その他の成分		
A	0.036	0.25	0.53	0.026	0.007	16.08	0.13	0.003	0.043	—	—	—	—	—	—	×	比較鋼
B	0.013	0.33	0.25	0.025	0.004	19.05	0.11	0.003	0.012	—	—	—	—	—	—	○	適合鋼
C	0.008	0.21	0.42	0.034	0.003	18.13	0.12	0.002	0.011	0.41	—	—	—	—	—	○	適合鋼
D	0.007	0.07	0.16	0.033	0.005	18.34	0.11	0.021	0.008	—	—	0.26	—	—	—	○	適合鋼
E	0.004	0.35	0.14	0.027	0.003	19.22	0.23	0.009	0.009	1.81	0.34	—	—	—	—	○	適合鋼
F	0.009	0.16	0.19	0.026	0.003	20.64	0.15	0.035	0.009	—	—	—	0.27	—	Cu: 0.43	○	適合鋼
G	0.012	0.12	0.17	0.021	0.003	21.05	0.13	0.033	0.011	0.53	—	—	0.33	—	Co: 0.07, V: 0.04, Ca: 0.0004, B: 0.0005	○	適合鋼
H	0.005	0.11	0.13	0.024	0.001	23.41	0.29	0.092	0.011	0.26	0.22	0.11	0.03	—	W: 0.08, Mg: 0.0009, REM: 0.003, Sn: 0.012, Sb: 0.015	○	適合鋼
I	0.004	0.18	0.16	0.026	0.007	30.04	0.23	0.073	0.011	1.82	0.14	—	—	—	—	○	適合鋼

註：下線付は本発明の範囲外であることを示す。

註: 下線付は本発明の範囲外であることを示す。

【 0 0 6 1 】

上記表 1 より、次の事項が明らかである。
(a) 鋼 No . B ~ I を用いた発明例ではいずれも、所望の耐硫化性が得られた。
(b) 一方、鋼 No . A を用いた比較例では、所望の耐硫化性が得られなかった。

10

20

30

40

フロントページの続き

J F E スチール株式会社内

(72)発明者 三井 昭男

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

審査官 浅野 裕之

(56)参考文献 特開 2 0 0 9 - 1 6 7 4 8 6 (J P , A)

特開昭 5 9 - 0 9 0 3 6 2 (J P , A)

国際公開第 2 0 2 0 / 0 0 4 5 9 5 (W O , A 1)

特開 2 0 0 0 - 3 4 0 2 5 7 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 4 / 1 5 6 6 3 8 (W O , A 1)

特開 2 0 1 6 - 2 1 9 2 6 7 (J P , A)

国際公開第 2 0 0 7 / 0 8 6 2 8 9 (W O , A 1)

特開 2 0 0 1 - 0 8 5 0 5 4 (J P , A)

特開 2 0 1 0 - 0 3 3 7 8 2 (J P , A)

菊池 正夫, ステンレス鋼の高温特性, 山陽特殊製鋼技報第 2 1 巻, 2014年06月, pp.11-27, https://www.sanyo-steel.co.jp/technology/images/pdf/21/21_03_r.pdf

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 2 2 C 3 8 / 0 0 ~ 3 8 / 6 0

H 0 1 M 4 / 6 6