

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4554129号  
(P4554129)

(45) 発行日 平成22年9月29日 (2010.9.29)

(24) 登録日 平成22年7月23日 (2010.7.23)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 2 C 38/00 (2006.01)

C 2 2 C 38/00 3 0 2 Z

C 2 2 C 38/42 (2006.01)

C 2 2 C 38/42

H O 1 M 8/02 (2006.01)

H O 1 M 8/02 B

H O 1 M 8/12 (2006.01)

H O 1 M 8/02 Y

H O 1 M 8/12

請求項の数 12 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-501666 (P2001-501666)  
 (86) (22) 出願日 平成12年6月2日 (2000.6.2)  
 (65) 公表番号 特表2003-501553 (P2003-501553A)  
 (43) 公表日 平成15年1月14日 (2003.1.14)  
 (86) 国際出願番号 PCT/AU2000/000630  
 (87) 国際公開番号 W02000/075389  
 (87) 国際公開日 平成12年12月14日 (2000.12.14)  
 審査請求日 平成19年5月9日 (2007.5.9)  
 (31) 優先権主張番号 PQ 0789  
 (32) 優先日 平成11年6月4日 (1999.6.4)  
 (33) 優先権主張国 オーストラリア (AU)

(73) 特許権者 500101988  
 セラミック・フューエル・セルズ・リミテ  
 ッド  
 オーストラリア 3 1 7 4 ビクトリア州ノー  
 ブル・パーク、ブラウンズ・ロード 1 7 0  
 番  
 (74) 代理人 100062144  
 弁理士 青山 稔  
 (74) 代理人 100091465  
 弁理士 石井 久夫  
 (72) 発明者 ドナルド・ジャフリー  
 オーストラリア 3 7 6 7 ビクトリア州マウ  
 ント・ダンデノング、ボニービュー・ロー  
 ド 2 番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池用空気側部材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

燃料電池システムの 7 5 0 を超える温度と酸化雰囲気に暴露可能に取付けられた部材を含む固体電解質型燃料電池システムであって、その部材が耐熱性合金から形成され、その合金の組成が、

A l 5 . 0 ~ 1 0 . 0 重量 %、  
 S i 0 . 1 ~ 3 . 8 重量 %、  
 M n 0 . 5 重量 %、  
 C u 0 . 2 3 重量 %、  
 N i 0 . 6 1 重量 %、  
 C 0 . 0 2 重量 %、  
 P 0 . 0 4 重量 %、  
 S 0 . 0 4 重量 %、  
 C r < 5 . 0 重量 %、

そして、残部が付随的不純物を除いて F e である固体電解質型燃料電池システム。

【請求項 2】

上記合金中の A l の含有量が 8 . 5 重量 % より小さい請求項 1 記載の固体電解質型燃料電池システム。

【請求項 3】

上記合金中の M n の含有量が 0 . 0 5 重量 % より小さい請求項 1 又は 2 に記載の固体電

解質型燃料電池システム。

【請求項 4】

上記合金の組成が、

A l                6 . 0 ± 1 . 0 重量 %、  
S i                1 . 0 ± 0 . 5 重量 %、  
C                 0 . 0 0 5 ~ 0 . 0 2 重量 %、  
P                 0 . 0 4 重量 %、  
S                 0 . 0 4 重量 %、  
C r                0 . 1 0 重量 %、

( A l + S i ) = 6 . 5 ~ 7 . 5 重量 %、

10

そして残部が付随的不純物を除いて F e である請求項 1 から 3 のいずれか一つに記載の固体電解質型燃料電池システム。

【請求項 5】

上記合金は C r を含有しない請求項 1 から 4 のいずれか一つに記載の固体電解質型燃料電池システム。

【請求項 6】

上記部材は A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> から成る表面層を有する請求項 1 から 5 のいずれか一つに記載の固体電解質型燃料電池システム。

【請求項 7】

上記 A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> から成る表面層は、上記部材を高温で酸化雰囲気に曝すことにより形成してなる請求項 6 記載の固体電解質型燃料電池システム。

20

【請求項 8】

上記 A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> から成る表面層は、膜厚が 1 ~ 1 0 ミクロンである請求項 6 又は 7 に記載の固体電解質型燃料電池システム。

【請求項 9】

上記 A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> から成る表面層は、膜厚が 1 ~ 3 ミクロンである請求項 6 又は 7 に記載の固体電解質型燃料電池システム。

【請求項 1 0】

上記合金の原材料は、少なくともスクラップ金属を含む請求項 1 から 9 のいずれか一つに記載の固体電解質型燃料電池システム。

30

【請求項 1 1】

上記部材が、システム内の隣接するセルの間に配置されてあるいは配置可能に取付けられたガスセパレータである請求項 1 から 1 0 のいずれか一つに記載の固体電解質型燃料電池システム。

【請求項 1 2】

部材が、マニホールド、基板、集電体用ストラップ、ダクト、熱交換器、そして熱交換器用プレートから成る群から選択されたものである請求項 1 から 1 0 のいずれか一つに記載の固体電解質型燃料電池システム。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

40

( 技術分野 )

本発明は固体電解質型燃料電池に関し、さらに詳しくは、取付けられて 7 5 0 を越える温度と酸化雰囲気中に曝される固体電解質型燃料電池用部材に関する。その部材には、隣接するセル間に配置されるセパレータと熱交換器が含まれる。

【0 0 0 2】

( 背景技術 )

平板型燃料電池アセンブリに用いるガスセパレータの目的は、1 個の燃料電池のカソード側に供給される酸素含有ガスを隣接する燃料電池のアノード側に供給される燃料ガスから隔離するとともに、燃料電池から発生する熱を放熱することにある。また、ガスセパレータは、燃料電池で発生する電気を燃料電池から伝導する役割も有しているが、この役割は

50

、各燃料電池とガスセパレータとの間に配置された独立した部材が代わりに行うこともできる。

【 0 0 0 3 】

燃料電池用ガスセパレータに使用される導電性の高度なセラミックスがいくつか開発されている。しかしながら、これらのセラミックスは、非常に脆い、熱伝導率が低い、そして高コストであるという問題を有している。特別の金属合金もいくつか開発されている。しかしながら、燃料電池の運転中に、燃料電池アセンブリの種々の材料及びそれら材料間の界面が劣化あるいは変化するという問題、特に導電性に関する問題を回避することは困難であった。なぜなら、燃料電池の効率的な運転に必要な高温においては、異種の材料が化学的に反応し易くなるという問題があるからである。例えば、多くの金属性のガスセパレータは、他の特性のみならず耐酸化性を付与するためクロムを多く含有している。

10

【 0 0 0 4 】

微量以上のクロムが存在すると、固体電解質型燃料電池の一般的な運転条件下において、クロムは酸素あるいは酸素及び水分と結合して高揮発性の酸化物あるいはオキシ水酸化物を生成することが知られている。揮発性ガスはカソード - 電解質の界面に引き寄せられ、そこで、燃料電池の効率に有害な化合物を形成する。このクロムの反応を抑制あるいは実質的に禁止することができなければ、燃料電池の性能は時間とともに低下し、最終的に使用不能となる。

【 0 0 0 5 】

これら金属合金のいくつか及びこの問題を低減するための提案が、われわれの特許出願 W O 9 6 / 2 8 8 5 5 号公報に開示されている。それには、酸化物表面層を有するクロム含有ガスセパレータが記載されている。その酸化物表面層は、クロムと反応して基板と酸化物表面層との間にスピネル層を形成し、クロムと結合する。しかしながら、現在、燃料電池アセンブリに実際に用いるには、これらの特別の合金は高価であり、別の低コストの材料が望ましい。

20

【 0 0 0 6 】

燃料電池雰囲気の高温においても安定な特別の耐熱性鋼がいくつか開発されている。これら耐熱性鋼の大きな特徴は、酸化物層、特にその酸化物層の種類と特性にあり、その酸化物層は、高温において鋼が穏やかなあるいは激しい酸化条件に曝された時に生成する。耐熱性鋼は密で、密着性に優れ、高密度の酸化物層を形成し、下地の金属がさらに酸化されるのを防止する。これらの酸化物層は、クロム、アルミニウム、あるいは酸化シリコンあるいはそれらの組合せから成っている。これら酸化物は、高温酸化による劣化に対する非常に有効な固有の抵抗成分として機能している。

30

【 0 0 0 7 】

しかしながら、この特徴は多くの応用分野において利点となる一方、この酸化物層は固体電解質型燃料電池の主要部材にこれら鋼を使用する際の障害となる、と最近まで考えられていた。酸化物、特にシリコンとアルミニウムの酸化物はすべての温度で絶縁性であり、それが燃料電池の集電体として使用する場合の大きな問題となっていた。すべての入手可能な耐熱性鋼の中で、鉄 - クロムの 2 成分系の鋼はこの点において最も優れている。しかし、その鋼にも厳しい限界がある。特に、その鋼は望ましい酸化耐性を付与するためにクロムを通常 1 2 重量 % 以上含有しており、そのため上述の問題を引起す。クロムが 1 2 重量 % より少ないと、鉄 - クロム合金の上に密で、密着性に優れ、高密度の酸化クロム層が形成されないため、高温で酸化雰囲気での使用に合金が適さないという問題がある。クロムの含有量が 1 2 重量 % 以上だと、その合金で形成されたガスセパレータからクロム起源のガスが飛散するのを防ぐ特別のコーティングあるいは処理が必要となる。

40

【 0 0 0 8 】

耐熱性合金から成るガスセパレータの不利な点を低減する一つのアプローチが我々の特許出願 W O 9 9 / 2 5 8 9 0 号公報に開示されている。しかし、これ及び多くの他の耐熱性鋼は、他の成分コントロールに加えかなりの量のクロムを含む特別の材料であり、依然コストが高い。

50

## 【 0 0 0 9 】

クロム含有量の少ない鋼が、米国特許第 3 6 5 7 0 2 4 号公報と第 3 7 6 1 2 5 3 号公報で提案されているが、アルミニウム含有量が 4 . 0 9 重量%である合金の例はいずれの明細書にも記載されていない。いずれの明細書も磁性を有する電気シート用鋼に関するものであり、鋼に酸化耐性を付与する目的で、密で密着性に優れたアルミナ系の表面スケールを形成可能な低クロム含量の耐熱性鋼については、何ら触れられていない。さらに、いずれの明細書にも、固体電解質型燃料電池システムの空気側の部材に使用可能な合金について、何らの示唆もない。

## 【 0 0 1 0 】

( 発明の開示 )

( 発明が解決しようとする技術的課題 )

本発明の目的は、耐熱性鋼で形成され、750 を越える温度と酸化雰囲気に暴露可能に取付けられた固体電解質型燃料電池システム用部材を提供することであって、これにより高クロム含量に起因する上述の不利益が低減される。

## 【 0 0 1 1 】

( その解決方法 )

本発明によれば、燃料電池システムにおける酸化雰囲気に暴露可能に取付けられ、かつ、以下の組成(重量%)を有する耐熱性合金で形成された固体電解質型燃料電池システム用部材が提供される。

A l                    5 . 0 ~ 1 0 . 0 重量%、  
S i                    0 . 1 ~ 3 . 8 重量%、  
M n                    0 . 5 重量%、  
C u                    0 . 2 3 重量%、  
N i                    0 . 6 1 重量%、  
C                      0 . 0 2 重量%、  
P                      0 . 0 4 重量%、  
S                      0 . 0 4 重量%、  
C r                    < 5 . 0 重量%、

そして残部が付随的不純物を除いて F e である。

## 【 0 0 1 2 】

また、本発明によれば、750 を越える温度と酸化雰囲気に暴露可能に取付けられた1以上の部材が、前段落で規定された組成を有する耐熱性合金で形成されて成る固体電解質型燃料電池システムが提供される。

## 【 0 0 1 3 】

部材は、固体電解質型燃料電池に使用される、マニホールド、ベースプレート、集電体用ストラップ、ダクト、あるいは、例えば、熱交換器あるいは熱交換器用プレート等の形状で使うことができる。好ましくは、部材は、隣接する燃料電池の間に配置された、あるいは配置可能に取り付けられたガスセパレータである。

## 【 0 0 1 4 】

本発明に係る固体電解質型燃料電池システム用部材の一つの利点は、高温で酸化雰囲気に曝された時、その部材が部材自身の表面に安定な  $Al_2O_3$  層を形成することができる点にある。部材はクロムを含有しないことが好ましい。しかし、約5重量%までであれば、クロムに富む蒸気の飛散を防止するアルミナ層の生成を阻害しないことを確認している。アルミナ層は、酸化雰囲気、少なくとも950、好ましくは1200以下、より好ましくは1000~1100の温度範囲で加熱することにより形成することができる。加熱処理の時間は、高温の温度による。例えば、温度1200では、1時間以下で部材表面に十分な厚みのアルミナ層を形成することができる。最も低い温度950では、十分な厚みを得るには10~20時間を要する。アルミナ層の厚みは、好ましくは、下限が1~3  $\mu m$ 、上限が5あるいは10  $\mu m$ である。

## 【 0 0 1 5 】

熱処理を行いアルミナ層を形成するには、部材中の Al 含有量は少なくとも 5 重量%が必要である。好ましくは、合金中の Al 含有量は 5 . 2 重量%以上である。部材合金を Fe - Si - Al 合金の冷間加工性限界内に維持するために、Al 含有量の上限値は約 10 重量%である。その上限値は、高温の酸化雰囲気中に暴露可能な燃料電池用部材に使用できる他の合金可能な元素により変化する。しかし、好ましい上限値は約 8 . 5 重量%である。なぜなら、それ以上増やしても効果がないからである。

【0016】

合金中のシリコンの含有量も、冷間加工性の問題と他の鋼製造上の問題により制限される。アルミニウムの含有量を増やすと、合金を冷間加工性限界内に維持するためにシリコンの含有量を減らす必要があり、シリコンの含有量は約 1 . 5 重量%より少ないことが好ましい。シリコン含有量が約 1 重量%以上の高含有量となると、大体積の合金を製造する際、高温で鉄かんらん石 (fayalite) が生成するため、製造が困難になるという問題が発生する。Fe - Al 合金中にシリコンが存在すると、熔融時において、アルミニウム高含量の鋼の流動性が向上する。もしアルミナ表面層がダメージを受けるとしても、少なくとも 0 . 1 重量%のシリコンもまた酸化鉄ノジュールの生成を抑制する。好ましくは、合金は、Al と Si とを含み、その全含有量が 6 . 5 ~ 7 . 5 重量%である。

【0017】

マンガンの含有量は 0 . 05 重量%以下であることが好ましい。合金がそれ以上のマンガンを含むと圧延するのが困難になるからである。

【0018】

マンガンと他の非 Fe - Al - Si 元素が混入元素として存在しても良い。好適には、合金組成物は選択されたスクラップ金属から製造することができる。そのスクラップ金属には、限定されるものではないが、鑄造及び他の形状のアルミニウム、アルミニウム - シリコン合金、他のすべてのアルミニウム合金スクラップ、リサイクルされた鋼及びアルミニウム缶、Fe - Si のトランスコアのスクラップ、そして平板鋼、特に低合金平板炭素鋼、が含まれる。さらに、製造時に鋼組成物を変性させるのに使用するフェロ - シリコンとフェロ - アルミニウム合金を Fe - Al - Si 合金用の原材料として好適に用いることができる。

【0019】

好ましい合金の組成は、

Al                    6 . 0 ± 1 . 0 重量%、  
Si                    1 . 0 ± 0 . 5 重量%、  
C                    0 . 005 ~ 0 . 02 重量%、  
P                    0 . 04 重量%、  
S                    0 . 04 重量%、  
Cr                    0 . 10 重量%、

( Al + Si ) = 6 . 5 ~ 7 . 5 重量%、そして残部が付随的不純物を除いて Fe である。

この合金は、例えば、アルゴンアーク溶融、あるいは平炉や BOF 等の他の標準的な製造プロセスにより製造することができる。

【0020】

クロムを含有しない最も好ましい合金組成物は、固体電解質型燃料電池アセンブリ用のガスセパレータとセルへの空気流入口で空気流と接触する他の部材に大きな利点をもたらす。すなわち、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層の分解、損傷あるいは損失によって、それがいかなる理由によるものであれ、すべてのクロムを含有する鋼及び他の耐熱性鋼及び合金において見られるように、クロムが外に溶出 (egress) するようなことはない。

【0021】

本発明に係るガスセパレータ形状の部材は、対向面に形成されたガス溝を有している。これについては、例えば、我々の前述の特許出願 WO 96 / 28855 号公報に記載されている。しかしながら、我々の特許出願 WO 98 / 57384 号公報に記載されているよう

10

20

30

40

50

に、ガス流路は、一体成形により構成しても良く、又は、メッシュによりあるいはガスセパレータの各面と隣接する電極との間に設けた別の構造体により構成することができる。

#### 【0022】

本発明に係るガスセパレータは、最も好ましくは、ガスセパレータと各電極との間の独立した導電体とともに用いることができる。ガスセパレータの各面の上に配置した独立した導電体についての1つの提案が我々の特許出願W O 9 9 / 1 3 5 2 2 号に記載されている。

#### 【0023】

非集電のガスセパレータとしての特別な応用に適したアルミナ成形合金を見出すことを目的として、Fe-Al-Si合金系について検討した。最初に12種の合金組成物を検討した。これには、クロム含有の4成分合金1種が含まれている。合金はアルゴンアーク溶融により製造し、合金の酸化挙動と機械特性を評価した。合金の組成を以下の表1に示す。

#### 【0024】

表1．合金組成（原子％）

合金 番号	公称組成（原子％）	合金 番号	公称組成（原子％）
1	Fe-10.5Al-2Si	7	Fe-11.5Al-2Si
2	Fe-4Al-5Si	8	Fe-1Al-7Si
3	Fe-20Al-1Si-5Cr	9	Fe-12Al-1.25Si
4	Fe-5Al-4.5Si	10	Fe-13Al-1Si
5	Fe-20Al-1Si	11	Fe-14Al-0.75Si
6	Fe-15Al-0.5Si	12	Fe-11Al-1.85Si

Fe-Al-Siの3成分系においては、原子％は概ね2×重量％に等しい。

#### 【0025】

表1のほとんどの合金（合金番号1、2、4、そして6～12）は、Fe-Al-Siの3成分の鉄相分野（冷間加工範囲に対応する）の中にある。合金5と合金3は、延性Fe-20Al（原子％）に基くものであり、この範囲の少し外側にあるが加工可能である。

#### 【0026】

合金15から19から成る第2のシリーズは、ステンレス鋼スクラップ中に一般的に存在する微量元素の圧延及び酸化挙動に対する影響を検討するためのものであり、その微量元素を選択的に添加して調製した。合金の組成を表2に示す。

#### 【0027】

表2．合金組成（原子％）

合金番号	組成 (原子%)
15	Fe-11.5Al-2Si-1Mn
16	Fe-11.5Al-2Si-0.2Cu
17	Fe-11.5Al-2Si-0.55Ni
18	Fe-11.5Al-2Si-0.2Cu-0.5Ni
19	Fe-11.5Al-2Si-1Mn-0.2Cu-0.5Ni

10

## 【0028】

1～12及び15～19のすべての合金を、900 で問題なく圧延することができた。小さなインゴットのサンプルは、～30%圧下率 (roll-reduction) で約1mmの厚さに圧延した。すべての圧延した合金は、900 で1時間焼き鈍しを行い、番号3以外のすべての合金を～35%圧下率により問題なく冷間圧延した。

## 【0029】

酸化挙動

酸化試験は、合金1～12及び15～19を、静止空气中、900 で100時間処理することにより行い、酸化された試料をXRD及びSEMにより分析した。合金2～4及び8を除いて、すべての製造した合金には、薄く、密着したアルミナの表面スケールが認められた。合金2、3、4及び8の場合、団塊状の酸化鉄あるいは多層のスケールが認められ、いくつかの剥離 (spalling) も認められた。これら酸化鉄が暴露時間とともに成長すると、スケールは突発的に破壊される。合金5の場合、団塊が別々に発生するという兆候が認められ、おそらく、これは、安定な酸化物層を形成する組成物とこの特性を有しない組成物との間に境界があることを示唆するものと考えられる。合金8の場合、SiO<sub>2</sub>ベースのスケールが生成し、アルミナの表面スケールは生成しなかった。そして、その合金の場合、鉄かんらん石の生成により大体積のものを製造する際には製造上の問題点が発生した。試料8を除いては、XRDによる分析では酸化シリコンは検出されなかった。しかし、EDAXによる分析ではアルミナスケールの中にシリコンが検出された。

20

30

## 【0030】

以上のことより、本発明の組成範囲を有するFe-Al-Si合金は、薄く、密着性の高いアルミナから成る耐酸化性の表面層を形成できることを示している。これにより、燃料電池アセンブリの酸素含有ガス側の非導電性で耐熱性の部材として、特にガスセパレータとして合金を使用することができる。本発明の合金は、隣接する燃料電池あるいは燃料電池群からの熱を速やかに放熱可能な熱伝導性を有している。

## 【0031】

本発明において、特別に記載したものを除き、変更例や変形例が可能であることは当業者には容易に理解される。本発明の精神及び範囲に含まれる変更例や変形例は、本発明に含まれる。本発明には、本明細書において個別的又は集合的に言及あるいは示されているすべての工程、特徴、組成物及び化合物と、さらに、その工程、特徴、組成物及び化合物のいずれか2以上の組合せのいくつか及びすべてが含まれる。

40

---

フロントページの続き

審査官 井上 猛

(56)参考文献 特開昭 6 2 - 2 3 4 8 6 8 ( J P , A )  
特開昭 6 3 - 2 3 6 2 6 7 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C22C 38/00-38/60  
H01M 8/02