(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5306631号
(P5306631)

(45)発行日　平成25年10月2日(2013.10.2)　(24)登録日　平成25年7月5日(2013.7.5)

| (51)Int.Cl. | | F I | | |
|---|---|---|---|---|
| C22C 38/00 | (2006.01) | C22C | 38/00 | 302Z |
| H01M 8/02 | (2006.01) | H01M | 8/02 | B |
| H01M 8/12 | (2006.01) | H01M | 8/12 | |
| C22C 38/22 | (2006.01) | H01M | 8/02 | K |
| | | C22C | 38/22 | |

請求項の数 10　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願2007-284683 (P2007-284683)
(22)出願日　平成19年11月1日 (2007.11.1)
(65)公開番号　特開2008-121113 (P2008-121113A)
(43)公開日　平成20年5月29日 (2008.5.29)
審査請求日　平成22年10月29日 (2010.10.29)
(31)優先権主張番号　11/593,927
(32)優先日　平成18年11月7日 (2006.11.7)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(73)特許権者　390041542
ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタデイ、リバーロード、１番
(74)代理人　100137545
弁理士　荒川　聡志
(74)代理人　100105588
弁理士　小倉　博
(74)代理人　100129779
弁理士　黒川　俊久
(72)発明者　メルヴィン・ジャクソン
アメリカ合衆国、メイン州、コリア、グランド・マーシュ・ベイ・ロード、４５８番

最終頁に続く

(54)【発明の名称】固体酸化物型燃料電池その他の高温用途向けのフェライト鋼

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

高温用途向けの耐酸化性フェライト鋼合金であって、１８～２５原子％のクロム（Ｃｒ）、０．５～２原子％のタングステン（Ｗ）、０．８原子％未満のマンガン（Ｍｎ）、０．２原子％未満のアルミニウム（Ａｌ）、０．１原子％未満のケイ素（Ｓｉ）、０．００２～０．２原子％のネオジム（Ｎｄ）を含む希土類金属、及び残部の鉄（Ｆｅ）からなる耐酸化性フェライト鋼合金。

【請求項２】

前記希土類金属が、さらに、各々０．００２～０．２原子％の量のセリウム及び／又はランタンを含んでいる、請求項１記載の耐酸化性フェライト鋼合金。

【請求項３】

前記希土類金属が、さらに、各々０．００２～０．２原子％の量のセリウム及びランタンを含んでいる、請求項１記載の耐酸化性フェライト鋼合金。

【請求項４】

当該鋼合金が８５０℃に１５００時間曝露した後に５μｍ未満の酸化物層を有する、請求項１乃至請求項３のいずれか１項記載の耐酸化性フェライト鋼合金。

【請求項５】

当該鋼合金が８５０℃に４００００時間曝露した後に３０μｍ未満の予測酸化物厚さを有する、請求項１乃至請求項４のいずれか１項記載の耐酸化性フェライト鋼合金。

【請求項６】

当該鋼合金が８５０℃に１５００時間曝露した後に７５０℃で１８ｍΩ・ｃｍ$^2$未満の面積抵抗率を有する、請求項１乃至請求項５のいずれか１項記載の耐酸化性フェライト鋼合金。

【請求項７】

当該鋼合金が８５０℃に４００００時間曝露した後に１００ｍΩ・ｃｍ$^2$未満の予測面積抵抗率を有する、請求項１記載の耐酸化性フェライト鋼合金。

【請求項８】

当該耐酸化性フェライト鋼合金が、室温乃至７５０℃の温度域で１０×１０$^{-6}$／℃～１３×１０$^{-6}$／℃の熱膨張率を有する、請求項１乃至請求項７のいずれか１項記載の耐酸化性フェライト鋼合金。

【請求項９】

各々電解質板（１８）をアノード（１４）とカソード（１６）の間に挟んでなる２以上の燃料電池セル（１２）と、２以上の燃料電池セル（１２）の間に配設されかつガス流路（２２、２４）を与えるように構成されたセパレータ（２０）とを備える固体酸化物型燃料電池（１０）であって、セパレータ（２０）が請求項１乃至請求項８のいずれか１項記載の耐酸化性フェライト鋼合金で形成されていることを特徴とする固体酸化物型燃料電池（１０）。

【請求項１０】

電解質板（１８）がイットリア安定化ジルコニアで形成されている、請求項９記載の固体酸化物型燃料電池。

【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（ＳＯＦＣ）用セパレータその他高温安定性及び耐酸化性が必要とされる用途に使用できる耐酸化性フェライト鋼組成物に関する。

【背景技術】

【０００２】

従来技術の図１に示すように、典型的なプレーナ形固体酸化物型燃料電池スタック１０は、電解質板１８を燃料極（アノード）１４と空気極（カソード）１６の間に挟んでなるセル１２を１以上含む。電解質板１８は、通例、安定化ジルコニア（例えば、イットリア安定化ジルコニア）から形成される。複数のセル１２を分離して有用な供給電力を得るため、セパレータ２０（インターコネクトともいう。）が層状構造に通常使用されている。セパレータ２０と燃料極（アノード）１４の間に形成された流路空間２２に$H_2$及び$CO_2$が燃料源として供給される。セパレータ２０と空気極（カソード）１６の間に形成された別の流路空間２４に空気が供給される。電解質板は酸素イオン伝導性を与えて、水素と酸素イオンの反応を促進して電子を発生させる。

【０００３】

内部抵抗を低下させるとともに単位体積当たりの有効電極面積を増大させるため、固体酸化物型燃料電池は板の層状構造体として形成される。セパレータ２０に用いられる材料の熱膨張率は、燃料極１４、空気極１６又は固体電解質１８の熱膨張率に近いのが好ましい。セパレータ２０用の材料には、良好な耐食性及び高い導電性も要求される。典型的なセパレータは、（Ｌａ，アルカリ土類金属）$CrO_3$系材料のような導電性セラミック材料から形成される。

【０００４】

電解質板１８の表面積が燃料極１４又は燃料極１６の表面積よりも大きくなるように形成すれば、セパレータ２０を用いて層形成を容易に達成することができ、電解質板１８は所定の位置に容易に保持される。しかし、セパレータ２０は上述の$LaCrO_3$系材料のような脆いセラミック材料から作られることが多いので、不十分な強度、層剥離、成形性に乏しいことなどの問題が残っている。

【０００５】
したがって、セパレータは明らかにＳＯＦＣの重要な構成部品である。その主な機能は、電解質、アノード及びカソードの支持体となり、セルを分離し、燃料源としての水素ガス（$H_2$）及び空気を封止すると同時に電流が流れるようにすることである。そのため、セパレータは高温（例えば、６００℃超の温度）で導電性を有する材料で形成され、ＳＯＦＣ動作環境中で耐酸化性を有し、電解質（例えば、イットリア安定化ジルコニア）と同等の熱膨張率を有していなければならない。しかし、セラミック材料は比較的高価であるだけでなく、本質的に脆い材料であるため、加工が（特に現在製造されている大形ＳＯＦＣでは）難しい。

【０００６】
近年、セラミック材料に代えて金属又は鋼系合金を用いるための取り組みがなされている。金属又は鋼系合金材料には、燃料電池部品用としての幾つかの重要なパラメーター、特に高い耐酸化性、望ましい導電性、及び高温環境中での酸化及び燃料領域で作動したときの熱サイクリング安定性を満足することが要求される。かかる金属材料を最高１０００℃の温度で使用すると、金属材料が酸化して表面に酸化膜が形成される。理想的には、燃料電池用セパレータとして用いられる金属材料は、望ましい厚さの酸化膜を形成するが、それ以降はその厚さで安定した状態を保ってそれ以上の酸化物形成を止め、同時に望しい導電性を与える。現在のフェライト系鋼組成物は、通例、高温暴露時に生成する表面酸化物の成長速度及び抵抗率が高い。実際、これらの組成物の面積抵抗率（ＡＳＲ）は８５０℃で４００００時間後に１５０$m\Omega \cdot cm^2$を超えると推定される。かかる暴露後の酸化物の厚さは３０μｍを超えると予想される。酸化物厚さが３０μｍを超えると、ＳＯＦＣ作動時に層剥離を起こし、熱サイクリング時に亀裂を生じかねない。

【特許文献１】米国特許第５８００１５２号明細書
【特許文献２】米国特許第６７７６９５６号明細書
【非特許文献１】S.C. KUNG et al. "Performance of Metallic Interconnect in Solid-Oxide Fuel Cells", presented October 30-November 2, 2000, pages 1-3
【非特許文献２】P.E. GANNON et al. "High-temperature oxidation resistance and surface electrical conductivity of stainless steels with filtered arc Cr-Al-N multilayer and/or superlattice coatings", Surface & Coatings Technology 188-189 (2004),pages 55-61
【非特許文献３】F.S. PETTIT et al. "Science and Technology of Advanced Metallic Systems for Applications in Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells", National Energy Technology Laboratory, dated September 22-23, 2005, 66 pages

【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
そこで、耐酸化性が向上し、抵抗率が低く、電解質の熱膨張率とよく一致した熱膨張率を示すとともに、ＳＯＦＣの標準動作寿命が通例４００００時間以上と評価されていることから熱サイクリング安定性を有する改良鋼組成物に対するニーズが存在し続けている。

【課題を解決するための手段】
【０００８】
本願では、固体酸化物型燃料電池のセパレータとしての使用に適した耐酸化性フェライト鋼組成物について開示する。一実施形態では、高温用途向けの耐酸化性フェライト鋼合金は、約１８～約２５原子％のクロム（Ｃｒ）、約０．５～約２原子％のタングステン（Ｗ）、約０．８原子％未満のマンガン（Ｍｎ）、約０．２原子％未満のアルミニウム（Ａｌ）、約０．１原子％未満のケイ素（Ｓｉ）、約０．００２～約０．２原子％のネオジム（Ｎｄ）を含む希土類金属、及び残部の鉄（Ｆｅ）から本質的になる。

【０００９】
別の実施形態では、高温用途向けの耐酸化性フェライト鋼合金は、約１８～約２５原子％のクロム（Ｃｒ）、約０．５～約２原子％のタングステン（Ｗ）、約０．８原子％未満

のマンガン（Ｍｎ）、約０．２原子％未満のアルミニウム（Ａｌ）、約０．１原子％未満のケイ素（Ｓｉ）、各々約０．００２～約０．２原子％のＣｅとＬａとＮｄとを含む希土類金属、及び残部の鉄（Ｆｅ）から本質的になる。

【００１０】

また、各々電解質板をアノードとカソードの間に挟んでなる２以上の燃料電池セルと、２以上の燃料電池セルの間に配設されかつガス流路を与えるように構成されたセパレータとを備える固体酸化物型燃料電池であって、上記セパレータが約１８～約２５原子％のクロム（Ｃｒ）、約０．５～約２原子％のタングステン（Ｗ）、約０．８原子％未満のマンガン（Ｍｎ）、約０．２原子％未満のアルミニウム（Ａｌ）、約０．１原子％未満のケイ素（Ｓｉ）、約０．００２～約０．２原子％のネオジム（Ｎｄ）を含む希土類金属、及び残部の鉄（Ｆｅ）から本質的になるフェライト鋼合金で形成されている固体酸化物型燃料電池についても開示する。

【００１１】

本発明の様々な特徴に関する以下の詳しい説明及び実施例を参照することで本発明の理解を深めることができよう。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１２】

今回、元素としてのネオジム（Ｎｄ）を含むある種のクロム系フェライト鋼が、ＳＯＦＣのセパレータその他の高温用途での使用に適していることが判明した。金属とその成長酸化物との界面の応力は酸化物の厚さに比例するが、Ｎｄ含有合金は酸化物成長が最小限に抑制されるので酸化物層剥離及び亀裂に高い耐性をもつことが判明した。かかる酸化物損傷は一般に酸化物層を通して導電経路を増大させて、ＡＳＲを増加させるという悪影響を与える。そこで、酸化物成長を最小限に抑えることによって、ＡＳＲを最低限にすることができる。Ｎｄ含有クロム系フェライト鋼の酸化物厚さ及びＡＳＲはいずれも、初期試験後の速度論的モデリングに基づいて）無Ｎｄ合金よりも格段に優れていると予想され、この効果は高温暴露時間が長くなるほど顕著になると予想される。これは、Ｎｄ含有合金では$Cr_2O_3$スケール内での$Cr^{3+}$拡散率が低下するためと考えられる。

【００１３】

一実施形態では、クロム系フェライト鋼組成物は、約１８～約２５原子％のクロム（Ｃｒ）、約０．５～約２原子％のタングステン（Ｗ）、約０．８原子％未満のマンガン（Ｍｎ）、約０．２原子％未満のアルミニウム（Ａｌ）、約０．１原子％未満のケイ素（Ｓｉ）、約０．００２～約０．２原子％のネオジム（Ｎｄ）を含む希土類金属、及び残部の鉄（Ｆｅ）から本質的になる。

【００１４】

別の実施形態では、フェライト鋼合金は、約１８～約２５原子％のクロム（Ｃｒ）、約０．５～約２原子％のタングステン（Ｗ）、約０．８原子％未満のマンガン（Ｍｎ）、約０．２原子％未満のアルミニウム（Ａｌ）、約０．１原子％未満のケイ素（Ｓｉ）、各々約０．００２～約０．２原子％のＣｅとＬａとＮｄとを含む希土類金属、及び残部の鉄（Ｆｅ）から本質的になる。上述の希土類金属に加えて、少量の他の希土類金属を添加してもよい。Ｎｄはミッシュメタルの形態で供給できる。好ましいミッシュメタルは、約５０原子％のセリウム（Ｃｅ）と約２５原子％のランタン（Ｌａ）と約２５原子％のネオジム（Ｎｄ）からなる混合物である。

【００１５】

本明細書に詳しく説明する通り、フェライト鋼組成物は長期暴露及び使用した場合も良好な耐酸化性、層剥離耐性、及び亀裂とその後の剥落に対する耐性を示すという利点をもつ。さらに、フェライト鋼組成物は安定化ジルコニアの熱膨張率と同等の熱膨張率を示し、しかも高温環境中での酸化物成長が長時間（４００００時間以上）ゆっくりと進行するので十分に高い耐酸化性を示す。さらに、フェライト鋼組成物は、固体酸化物型燃料電池用のセパレータ材料として有用な好適な性質をもつように容易かつ安価に加工できる。

【００１６】

本明細書では、「原子％」という用語は、合金のすべての元素の総モル数又は総原子数に対して特定の元素のモル数又は原子数に基づく特定の元素の濃度と定義される。

【００１７】

現在、ＭｇＯ、$Ｙ_2Ｏ_3$、ＣａＯなどの各種安定化成分で安定化されたジルコニアがＳＯＦＣ用の主な電解質材料として用いられている。これらの材料は、高い強度、高い靱性、高い融点及び断熱性並びにその電気的性質の点で好ましい。このタイプの電解質材料の室温乃至７５０℃での熱膨張率は約$１１\times１０^{-6}$／℃である。上述のクロム系フェライト鋼組成物は、安定化ジルコニアの熱膨張率に近い同等の熱膨張率を有する。「同等」という用語は、フェライト鋼組成物が同じ温度域で$１０\times１０^{-6}$／℃～$１３\times１０^{-6}$／℃の熱膨張率を有することを意味する。熱膨張率が近似していることから、熱サイクリング安定性が向上することが判明した。さらに、剥落に対する良好な耐性も認められる。

【００１８】

セパレータ用の材料としては、他の燃料電池部品と同じく、上述の幾つかの重要なパラメーターも満足しなければならない。かかるパラメーターとしては、酸化及び還元の双方に対する強い耐性並びに良好な導電性が挙げられるが、これはセパレータが高温酸化環境中で動作する空気極と高温還元雰囲気中で動作する燃料極とをつなぐためである。特に、上述のフェライト鋼組成物は８５０℃で１５００時間後に５μｍ未満の酸化物成長及び６０ｍΩ・$ｃｍ^2$未満の面積抵抗率（ＡＳＲ）を示す。

【実施例】

【００１９】

本例では、４種類の鋼組成物を鋳造し、次いでシート成形した。表１に、化学組成を原子％で示すが、残部はＦｅである。ランタンストロンチウムマンガナイトペーストをカソードとして使用して、これらの合金組成物を８５０℃の空気に１５００時間暴露した。この暴露後の実際の酸化物厚さを表２に示す。また、放物線状の成長と仮定した８５０℃で４００００時間後の理論的な酸化物成長についても記載したが、これはＳＯＦＣの標準的運転寿命規格を表す。合金Ｄの８５０℃／１５００時間暴露ではＡＳＲも測定した。８５０℃に１５００時間曝露した後に測定したＡＳＲは７５０℃で１８ｍΩ・$ｃｍ^2$であった。

【００２０】

【表１】

表１

| | Cr | W | Mn | Al | Si | La | Ce | Zr | Nd |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A | 23 | 1.2 | 0-0.8 | 0-0.2 | <0.1 | 0.02 | | | |
| B | 23 | 1.2 | 0-0.8 | 0-0.2 | <0.1 | | 0.02 | | |
| C | 23 | 1.2 | 0-0.8 | 0-0.2 | <0.1 | | | 0.02 | |
| D | 23 | 1.2 | 0-0.8 | 0-0.2 | <0.1 | | | | 0.02 |

測定温度を７５０℃から８５０℃に高めると、フェライト鋼での同様の酸化物の抵抗率は約４０％減少するので、ネオジム（Ｎｄ）含有合金の８５０℃でのＡＳＲは１８ｍΩ・$ｃｍ^2$でなく約１１ｍΩ・$ｃｍ^2$でと予測される。具体的には、ネオジム（Ｎｄ）を使用すると、面積抵抗率の予測値は１１ｍΩ・$ｃｍ^2$となるが、放物線状の速度論を仮定すれ

ば、これから予測される８５０℃で４００００時間後の値は約６０ｍΩ・ｃｍ$^2$となる。現在公知の大半のフェライト型ステンレス鋼で典型的な３０μｍを超える酸化物層の厚さでのＡＳＲが１５０ｍΩ・ｃｍ$^2$を超えることに比べれと、格段に優れており、予想外の結果といえる。このように、Ｎｄ含有合金組成物で認められる厚さの酸化物は、燃料電池部品が受ける繰返し熱サイクリング時に層剥離又は亀裂を起こす可能性が格段に低い。実験結果を以下の表２にまとめて示す。

【００２１】

【表２】

表 2.

| | A (La) | B (Ce) | C (Zr) | D (Nd) |
|---|---|---|---|---|
| 実際の酸化物成長 (μm) | 7.7 | 12 | 7.0 | 2.2 |
| 理論的酸化物成長 (μm) | >35 | >35 | >35 | 11-12 |

背景技術の項で説明した通り、３０μｍを超える厚さでは、金属とその成長酸化物との界面での応力は酸化物の厚さに比例すると予想できる。試料Ａ、Ｂ及びＣでの予測酸化物厚さは３０μｍを超えるので、ある程度の疲労が認められる可能性が高く、これは層剥離又は剥落の形で現れる。対照的に、Ｎｄを含む試料Ｄの合金は３０μｍよりも大幅に小さい予測酸化物厚さを有し、酸化物層剥離及び亀裂に対する耐性が格段に高いと予想できる。

【００２２】

応力で誘起される酸化物損傷は酸化物層を通して導電経路を効率的に増加させるので、試料Ａ～Ｃの面積抵抗率（ＡＳＲ）は比較的高いと予想される。上述の通り、合金Ｄで８５０℃に１５００時間曝露した後に測定したＡＳＲは７５０℃で１８ｍΩ・ｃｍ$^2$であり、これを抵抗率に換算すると８０～９０Ω・ｃｍ（１８ｍΩ・ｃｍ$^2$／２．２μｍ）となる。測定温度を７５０℃から８５０℃に高めると、同様の酸化物の抵抗率は通例約４０％減少するので、８５０℃でのＡＳＲは約１１ｍΩ・ｃｍ$^2$でと予測される。放物線状の速度論を仮定すれば、これから予測される８５０℃で４００００時間後の値は約６０ｍΩ・ｃｍ$^2$となる。現在公知の大半のフェライト型ステンレス鋼で典型的な３０μｍを超える酸化物層の厚さでのＡＳＲが１５０ｍΩ・ｃｍ$^2$を超えることに比べれと、格段に優れており、予想外の結果といえる。

【００２３】

本発明のフェライト鋼組成物は、Ｎｄを単独又は他の希土類元素添加物との組合せで使用すると、向上した耐酸化性を示した。また、予想外の格段の効果として、かかるフェライト鋼組成物は、高温での経時的な酸化膜成長が遅いために低い面積抵抗率（ＡＳＲ）を安定して示す。かくして、かかるフェライト鋼は、中間温度ＳＯＦＣ（６００℃）及び中程度の温度で低い抵抗率を要求される他の用途に適している。

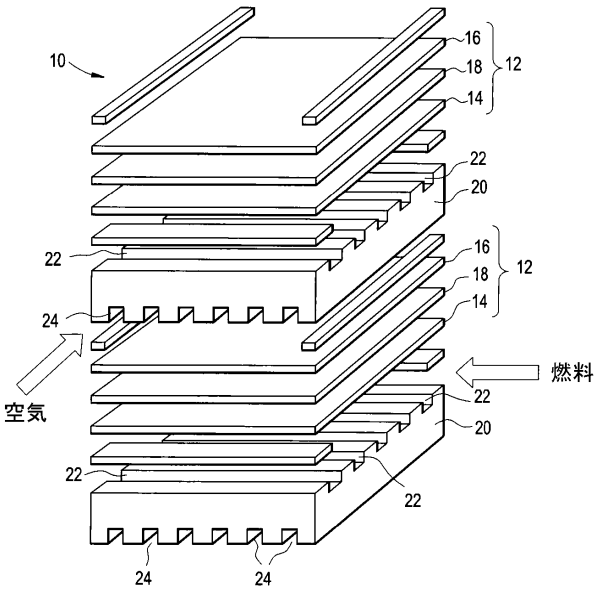
【００２４】

本明細書では、当業者が本発明を実施し利用できるように、実施例を用いて、最良の実施形態を始めとして本発明を開示してきた。本発明の特許性を有する範囲は特許請求の範囲によって規定され、当業者が想到し得る他の実施形態も包含する。他の実施形態が、特許請求の範囲の文言表現と差異のない構成要素を有する場合、或いは特許請求の範囲の文言表現と実質的な差異のなき均等な構成要素を有する場合にも、特許請求の範囲に属する。

【図面の簡単な説明】
【００２５】
【図１】従来技術の固体酸化物型燃料電池の斜視図である。
【符号の説明】
【００２６】
１０　固体酸化物型燃料電池
１２　セル
１４　アノード
１６　カソード
１８　電解質板
２０　セパレータ
２２　流路空間
２４　流路空間

【図１】

Figure
従来技術



フロントページの続き

(72)発明者　カナン・ウスル・ハードウィック
アメリカ合衆国、サウスカロライナ州、シンプソンヴィル、ウィンター・ブルック・レーン、２０４番
(72)発明者　ハリ・ナダスール・セシャドゥリ
インド、バンガロール、ムルゲシュパルヤ、ゴルフ・クラブ・ロード、マンジュナサ・レイアウト、マンジュナサ・アパートメンツ、ジー－０４番
(72)発明者　アミタブ・ヴェルマ
インド、グレーター・ノイダ、セクター－ピーアイ、エルデコ・レジデンシー・グリーンズ、セカンド・フロア、ティ－１９番
(72)発明者　シーラ・ラマシェシャ
インド、カルナタカ、バンガロール、サンジャヤ・ナガール、エヌジーイーエフ・レイアウト、１５１番
(72)発明者　アラヴィンド・ダッタトラヤラオ・チンチュレ
インド、バンガロール、バナーガッタ・ロード、オムカール・ナガール、ファースト・クロス、ナンバー１５、アカッシュ・ジョシ・アパートメンツ、フラット・ナンバー・エフ－２番
(72)発明者　カウシック・ヴァイディア
インド、カルナタカ、バンガロール、ヴィブシピュラ、バサヴァナガール・メイン・ロード、アダーシュ・ヴィスタ、２３番

審査官　岸　智之

(56)参考文献　特開２００５－２６４２９９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ２２Ｃ　３８／００
Ｃ２２Ｃ　３８／２２
Ｈ０１Ｍ　８／０２
Ｈ０１Ｍ　８／１２