

令和元年8月30日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06789

研究課題名(和文) ステンレス鋼表面へのナノ窒化物層導入と固体高分子形燃料電池用セパレータへの応用

研究課題名(英文) Nano-scale nitridation of stainless steel as bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells

研究代表者

八代 仁 (Hitoshi, Yashiro)

岩手大学・理工学部・教授

研究者番号：60174497

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：固体高分子形燃料電池(PEFC)用セパレーターをステンレス鋼で製造する上で課題となる界面接触抵抗(ICR)の問題を解決するため、ステンレス鋼を硝酸溶液中で電気化学的にカソード処理(ECN処理)した結果、数nm程度の窒化物層が生成し、ICRが目標値程度まで低下した。ECN処理の効果は結晶粒を微細化したステンレス鋼でより顕著であった。ECN処理したステンレス鋼をセパレーターとするPEFC発電試験結果は、グラファイト製セパレーターを用いたセルと同等の性能を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体高分子形燃料電池(PEFC)を構成する材料の中で、セパレーターが質量と価格の大きな割合を占めていることから、これを安価なステンレス鋼でつくることが望まれている。ステンレス鋼表面には不動態皮膜が存在して大きな抵抗となるため、これを解決する方法として、簡便な電気化学的処理を行った結果、非常に薄い窒化物層を形成させることに成功した。この処理を行ったステンレス鋼をセパレーターとするPEFC単セルは、高価なグラファイト製セパレーターを用いたセルと同等の性能を示したことから、PEFCのコスト低下に貢献すると期待される。

研究成果の概要(英文)：In order to put stainless steel bipolar plate into practical use of PEFC, surface modification is necessary to reduce interfacial contact resistance (ICR) between bipolar plate material and carbon gas diffusion layer. In this study, electrochemical nitridation (ECN) was applied to stainless steel to form ultrathin nitride layer which reduced ICR successfully. The ECN treatment was more effective for fine-grained stainless steel with respect of stability against anodic polarization. The ECN treatment was applied to the fine-grained stainless steel for use as bipolar plates. The cell performance was comparable to that with graphite bipolar plates, proving that the ECN treated stainless steel with fine grains is a promising candidate material for PEFC bipolar plates.

研究分野：工学

キーワード：固体高分子形燃料電池 セパレーター ステンレス鋼 電気化学的窒化 腐食

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水素は多様な一次エネルギーをもとに製造でき、貯蔵可能で、燃焼時に二酸化炭素を排出しないことから、これを媒体として電気エネルギーを得る燃料電池が、今後地域のエネルギーシステムや車の動力における中核技術のひとつになると期待されている。特に固体高分子形燃料電池 (PEFC) は低い作動温度などの使い勝手の良さから、本格的な普及が待ち望まれている。PEFC を構成する重要な部材のひとつにセパレータがあり、スタック全体に占める質量割合が最も大きく、コストも少なくとも現段階では触媒層と同等以上の割合を占めていることから、薄肉軽量で大量生産可能な金属製セパレータが注目されるようになった。一方金属セパレータにも課題があり、具体的には 1) 耐食性、2) 不動態皮膜によって生じる表面抵抗、3) 大量生産に向く加工法の確立、などが挙げられる。これを解決する方法のひとつとして、ステンレス鋼の表面窒化が考えられているが、低コストで、耐食性を低下させない方法は確立されていなかった。

2. 研究の目的

電気化学的窒化法に基づいてステンレス鋼表面に窒素を必要最小限導入(ナノ窒化物層形成)することで、耐食性を低下させることなく、接触抵抗を低下させる安価な表面処理法を開発するとともに、固体高分子形燃料電池用セパレータ材料として有用であることを実際の発電試験を通して実証することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 試験片

SUS310S ステンレス鋼、SUS316L ステンレス鋼及び SUS445J1 ステンレス鋼(C 0.011, Si 0.23, Mn 0.20, P 0.030, S 0.001, Ni 0.12, Cr 21.92, Ti 0.19, Nb 0.20, Mo 1.04, N 0.010mass%) について検討したが、ここでは SUS445J1 ステンレス鋼についての結果を報告する。SUS445J1 ステンレス鋼については、通常の結晶粒 (平均粒径 12.6 μm 、以下「通常材」) の材料に加えて、結晶粒を微細化した材料 (平均粒径 2.3 μm 、以下「微細化材」) を使用した。

(2) 電気化学的窒化(ECN)処理

試験片を室温の 0.1 M HNO_3 + 0.5 M KNO_3 溶液中に浸漬し、-10 mA cm^{-2} を 1 時間印加し、水洗した (ECN 処理)。従来の電気化学的窒化法では定電位法が用いられてきたが、本研究では参照電極を用いなくてよい定電流法を適用した。

(3) 電気化学的評価

80 の 0.05M SO_4^{2-} + 2ppm F^- (H_2SO_4 により pH3.3 に調整) 中で試験片のアノード分極曲線を測定した。また -0.1 V(vs.SCE at r.t.) および +0.6V において定電位分極試験を行った。

(4) 発電試験

厚さ 0.07 mm の SUS445J1 ステンレス鋼 (微細化材) をワイヤーカット放電加工により日本自動車研究所 (JARI) 標準セルに準じたサーペンタイン形に切り抜き、(2) の ECN 処理を施し、グラファイト製セパレータ上に積層した。グラファイト製セパレータの溝幅、リブ幅は 1 mm、溝深さは 0.5 mm である。発電は JARI の推奨する標準操作に従って行った。発電条件は、セル温度: 348 K、燃料ガス: 水素 (流量: 0.125 NLPM)、酸化剤ガス: 空気 (流量: 0.520 NLPM)、電流密度: 0.5 A cm^{-2} とした。MEA は市販品を使用した。発電試験前に 1.0 A cm^{-2} の負荷をかけ、24 時間電極を活性化させた後、測定を開始した。

(5) 表面分析

発電試験、および定電位分極試験後のステンレス鋼表面の不動態皮膜を XPS により分析した。

4. 研究成果

(1) 電気化学的窒化 (ECN) 処理による接触抵抗の改善

ECN 処理がステンレス鋼のカーボンペーパーに対する ICR に及ぼす影響を評価した。PEFC の標準的な締め付け圧とされる 1.5 MPa において、通常材の場合は 161 m cm^2 であり、模擬 PEFC 環境中で +0.6 V (vs.SCE) に 1 h 保持するとさらに 803 m cm^2 まで上昇した。この試験片に ECN 処理を施すと ICR は 6.6 m cm^2 に低減でき、模擬 PEFC 環境中における分極後も 47.1 m cm^2 と未処理の場合と比較して ICR の上昇は小さかった。一方で微細化材の場合は 228 m cm^2 、模擬 PEFC 環境下で +0.6 V (vs.SCE) に分極後には 1495 m cm^2 を示した。この試験片に

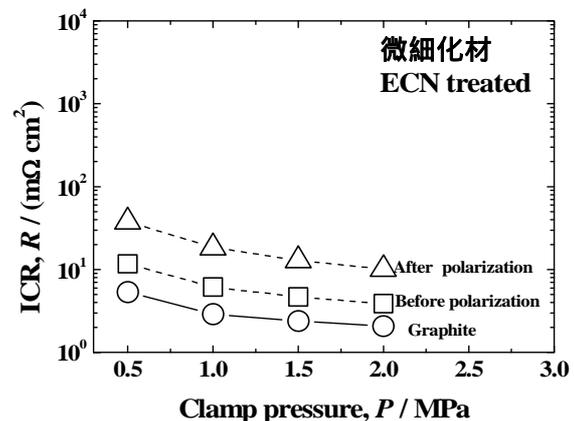


図 1 ECN 処理した SUS445J1 ステンレス鋼 (微細化材) とカーボンペーパー間の ICR およびそれを模擬 PRFC カソード環境下で 1h 分極した後の ICR の変化

ECN 処理を施すと ICR は $4.7 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-2}$ を示し、模擬 PEFC 環境下で 0.6 V に分極後も $12.9 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-2}$ と、通常材と比較して ICR の上昇が大幅に抑制された(図 1)。一般にステンレス鋼を模擬 PEFC 環境でアノード分極すると不動態被膜が成長するため ICR は著しく上昇する。本実験においては、ECN 処理により試験片表面に導電性の良い窒化物層が形成されて ICR が低減され、アノード分極後も ICR の上昇が抑制されたと考えられる。微細化材においては結晶粒界が増加することで窒化がより効率的に進行したものと推定される。

(2) 耐食性評価

模擬 PEFC 環境中 ($0.05 \text{ M SO}_4^{2-} + 2 \text{ ppm F}^-$, pH 3.3, 353 K) における SUS445J1 鋼の動電位分極挙動に及ぼす ECN 処理の影響を調べた結果、通常材、微細化材(図 2) どちらにおいても不動態保持電流密度は十分小さく安定しており、模擬 PEFC 環境中における耐食性は十分に保持されていると結論した。動電位分極試験のほかに、PEFC 発電環境におけるカソードを想定した電位 (0.6 V) で 8 時間の定電位試験を行った結果、いずれの試験片の場合も試験開始直後から電流値は単調に減少し、やがて安定した。定電位分極試験においても ECN 処理による電流密度の増加はみられず、DOE2020 ターゲットである $1 \mu\text{A cm}^{-2}$ 以下となった。

(3) 表面分析

ECN 処理した SUS445J1 鋼通常材と微細化材の N1s スペクトルを評価した結果、通常材、微細化材(図 3) のどちらにおいても ECN 処理により 397 eV 付近に窒化物由来のピークが明確に出現し、pH 3.3 の硫酸塩 - フッ化物混合溶液中 0.6 V で 1 時間分極した後も維持された。またデプスプロファイル調べた結果、窒化物は Ar+スパッタにより通常材では約 2.8 min、微細化材では約 3.5 min で消失した。したがって通常材と微細化材に導入された窒化物層の厚さはそれぞれ $5 \sim 6 \text{ nm}$ 、 $6 \sim 7 \text{ nm}$ であると考えられる。また、通常材と比較し、微細化材では約 1.4 倍の窒化物が導入されていた。さらに、模擬 PEFC カソード環境に晒した際には、通常材では窒化物の割合が 42% 減少したのに対し、微細化材では 29% の減少にとどまっていた。以上より、ECN 処理により導入される窒化物層は微細化材でより安定していると結論した。

(4) 発電性能

SUS445J1 ステンレス鋼(微細化材)薄板を、グラファイト製セパレータと MEA の間にはさみ、単セルの発電試験を行った。セル電圧の経時変化を図 4 に示す。ステンレス鋼を ECN 処理した場合、平均セル電圧は未処理の場合に比べて平均約 21 mV 向上し、グラファイト製セパレータのみの場合とほぼ同程度となった。以上より、ECN 処理によってステンレス鋼表面にナノメートルオーダーの窒化物を導入できること、その効果は微細化材でより顕著であること、ECN 処理を施した微細化ステンレス鋼は PEFC 用セパレータとして有用であることが明らかとなった。

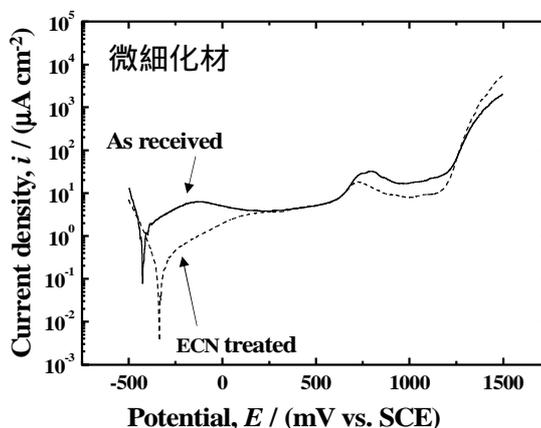


図 2 SUS445J1 ステンレス鋼(微細化材)の模擬 PRFC 環境中 (80°C , $0.05\text{M SO}_4^{2-} + 2\text{ppm F}^-$, pH3.3) におけるアノード分極挙動

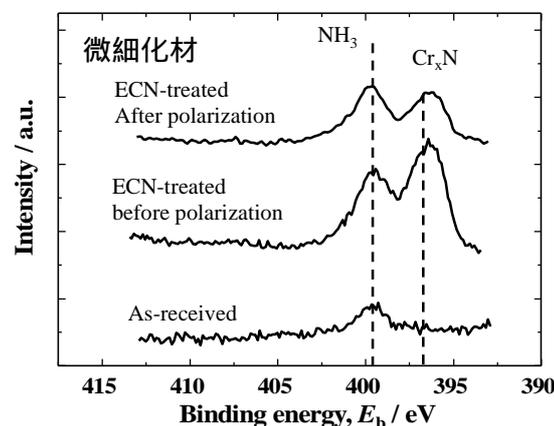


図 3 ECN 処理前、ECN 処理後、および引き続き模擬 PEFC 環境中で $+0.6 \text{ V(SCE)}$ に 1 h アノード分極した SUS445J1 ステンレス鋼(微細化材)の N1s スペクトル

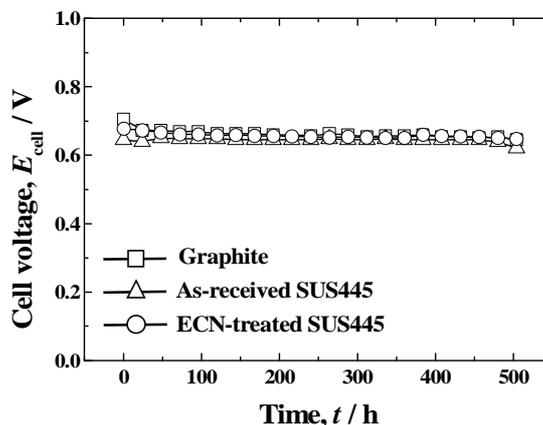


図 4 SUS445J1 ステンレス鋼(微細化材)をセパレータ材料とする PEFC 単セルの発電性能に対する ECN 処理の効果

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

結晶粒微細化ステンレス鋼へのナノ窒化物層導入と PEFC 用セパレータへの適用
遊佐 碩典, 八代 仁, 熊谷昌信, 材料と環境, 査読有, 68(6), pp.143-147 (2019).
<https://www.jcorr.or.jp/shuppan/gakkaishi/>
Stability of type 310S stainless steel bipolar plates tested at various current densities in proton exchange membrane fuel cells, Masanobu Kumagai, Seung-Taek Myung, Yasuyuki Katada, Hitoshi Yashiro, Electrochimica Acta, 査読有, 211 (2016) 754-760.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.06.106>

〔学会発表〕(計 7 件)

ステンレス鋼表面への窒化物層導入と PEFC 用セパレータへの応用, 遊佐 碩典, 八代 仁, 熊谷昌信, 第 65 回材料と環境討論会, C308, 2018/10/29-31 (富山)
Surface modification of stainless steel bipolar plate for PEFC by TiN-SBR, A. Minoura, S. Arai, M. Kumagai, E. Suzuki, H. Yashiro, 化学系学協会東北大会 1P129, 2018/09/15-16 (秋田)
介在物低減化処理を施した SUS316L ステンレス鋼表面への ナノ窒化物層導入と PEFC 用セパレータへの適用, 遊佐 碩典, 鈴木 映一, 呉 松竹, 八代 仁, 熊谷 昌信, 腐食防食学会 東北支部講演会, 2018/03/16 (仙台)
Electrochemically nitrated stainless steel as bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells, H. Yusa, M. Kumagai, E. Suzuki, Kure-Chu, H. Yashiro, 化学系学協会東北大会 2P131, 2017/09/16-17 (盛岡)
ステンレス鋼表面へのナノ窒化物層導入と PEFC 用セパレータへの適用, 遊佐 碩典, 鈴木 映一, 呉松竹, 八代 仁, 熊谷昌信, 表面技術協会・腐食防食学会 東北支部講演会, 3/21(2017) 仙都会館 (仙台)
Takuya Ozawa, Hitoshi Yashiro, Masahiko Hatakeyama, Satoshi Sunada, Masanobu Kumagai, Ichiro Yoshino, Single cell performance of PEFC using the surface-treated stainless steel bipolar plate, Prime2016 Z01-4052, Oct. 4, 2016 Hawaii, USA.
八代 仁, PEFC 用ステンレス鋼製セパレータの開発, 表面技術協会第 134 回講演大会, 依頼講演, 9/2(2016) 東北大学 (仙台)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

なし

6 . 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 明 承澤

ローマ字氏名: (MYUNG, Seung-Taek)

研究協力者氏名: 熊谷 昌信

ローマ字氏名: (KUMAGAI, Masanobu)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。