

令和 3 年 5 月 27 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K19127

研究課題名(和文)金・白金より錆びないステンレス鋼の開発研究

研究課題名(英文) Investigation of highly corrosion resistant stainless steel

研究代表者

梅田 実 (Umeda, Minoru)

長岡技術科学大学・工学研究科・教授

研究者番号：20323066

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：車載用の固体高分子形燃料電池用セパレータは、耐食性能に加えて機械的強度が要求される。これまで我々は、ステンレス鋼に窒素熱処理を施すことで、高耐食性を有する窒素熱処理ステンレス鋼の作製を行ってきた。本研究では、この耐食性発現のメカニズム解明を目指し、反応性スパッタ法を用いて導電性基板上にCr-N層およびCr-O-N層を作製した。その結果、最も高い耐食性を示したのは、Crスパッタ時のガス圧力を0.16 Pa、Arガス流量6 cm³ min⁻¹、N₂ガス流量30 cm³ min⁻¹であり、その後800℃でポストアニーリングを行った試料であった。その試料のN/Cr比は1.7であった。

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は、1セル(1ユニット)当たりの電圧は1ボルト程度であるため、通常は数十～数百セルを直列接続(スタック)して実装使用する。ここで燃料電池自動車の本格実用化の障壁となっているのがコスト面であり、電池部材の中でセパレータ材料が2番目に高いコスト比率を有している。燃料電池自動車用には薄くて振動に強く、かつ安価な耐食性金属セパレータ開発が望まれており、本研究の成果は今後の車載用の固体高分子形燃料電池開発に貢献できる。

研究成果の概要(英文)：Bipolar plates of polymer electrolyte fuel cells for fuel cell vehicles are required to possess mechanical strength and high corrosion resistance. We have investigated nitrogen-heat-treated stainless steel having a high corrosion resistance by nitrogen heat treatment on stainless steel. In this study, a Cr-N layer and a Cr-O-N layer were prepared on a conductive substrate using a reactive sputtering method to clarify the mechanism of the improvement of corrosion resistance. As a result, the highest corrosion resistance sample was prepared by following conditions; the gas pressure was 0.16 Pa during Cr sputtering, the Ar gas flow rate was 6 cm³ min⁻¹, the N₂ gas flow rate was 30 cm³ min⁻¹, and then post-annealing was performed at 800 °C. The N/Cr ratio of the sample was 1.7.

研究分野：電気化学

キーワード：ステンレススチール 高耐食化 燃料電池 セパレータ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

錆びない材料の代名詞であるステンレス鋼は、さまざまなグレードが存在し腐食を避ける用途に使用されている。これらは多かれ少なかれ腐食するため、使用目的に合わせたグレードの材料が選択されて用いられる。一方、金・白金に代表される貴金属は、極めて錆びにくい材料であるが、固体高分子形燃料電池 (PEFC) の電極触媒に使用される白金は、常識のほか溶解する。この理由に、PEFC の内部が強プロトン酸性電解質膜、酸素および電子の存在により、通常では考えられない程の高い腐食能力を持つことがあげられる。この PEFC 内の高い腐食環境に曝される金属は、白金電極触媒だけでなく、セパレータと呼ばれる電子伝導材料もある。

PEFC は、1セル(1ユニット)当たりの電圧は1ボルト程度であるため、通常は図1に示すように数十～数百セルを直列接続(スタック)して実装使用する。ここで燃料電池自動車(FCV)の本格実用化の障壁となるコスト構造が、米国エネルギー省(US DOE)の試算されている¹⁾。貴金属電極触媒に次ぎコスト比率第2位(23%)がセパレータであり、FCV 一台につき\$300、セパレータ一枚で\$0.75 となる。この研究報告数は非常に少ない。セパレータは、各セルに H₂ と O₂ (空気) を供給する流路の役割と、セル同士を直列接続する電気伝導材の役割を兼ね備えるものである。すでに商用化されている家庭用 PEFC のセパレータには、グラファイトが用いられているが、これは振動に弱く自動車に用いると割れを生じてしまう。そのため、FCV 用には薄くて振動に強く、かつ安価な耐食性金属セパレータの開発が望まれている。



図1. 固体高分子形燃料電池(PEFC)を搭載した燃料電池自動車. 図中に実装 PEFC の概念図も示す.

2. 研究の目的

高い腐食環境下においても金・白金よりも錆びないステンレス鋼を研究開発することである。人類が関わる最大の腐食環境下で(金・白金より)安価で錆びない金属の実現は、エネルギーだけでなく腐食性薬剤の製造およびプラントなどに利用ができるため、その挑戦的研究としての価値は極めて高いと言える。

コストを無視すれば、セパレータには電極触媒と同じ Pt(Au)ないしそれで表面処理した部材を用いるなら、同程度の寿命が保証できる。しかし、米国エネルギー省(US DOE)は、燃料電池車(FCV)一台当たりのセパレータ(400～450枚)価格を\$300と位置付けている¹⁾。この達成のためには、安価かつ高耐食を示す金属材料の開発が重要となる。

これまで申請者らは、窒素熱処理したステンレス鋼の耐食性が20倍に増すことを見出して報告した²⁾。ただし、Au,Pt より高い耐食性には至っていない。そこで本研究の目的は、安価で機械強度が強く Au,Pt より耐食性に優れた電気伝導性金属板を簡便な方法で作製する(未処理材の100倍)ことにある。

3. 研究の方法

図2に示す反応性スパッタを用いて機能性膜を形成する。作製する耐食機能層に関しては、不動態機能と導電耐食機能の混在を狙いとするが、前者の代表としてCr-O、Fe-Oを、後者の代表としてCr-N、Fe-Nを用いる。基板として30×30×t0.5 mmのSUS430ステンレス鋼を用いた。株式会社アルバック製CS-200のスパッタ装置のチャンバ内圧力を 5.0×10^{-4} Pa以下まで減圧し、次にチャンバ内にArガスを導入し、Cr層をAr 3.0 Paで10分間堆積させた。続いてN₂ガ

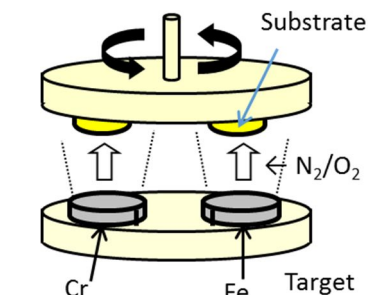


図2. 反応性スパッタの概要.

スを導入後，Cr ターゲットの DC 出力 300 W で，反応性スパッタ法による Cr-N 層を全圧力 0.16 Pa の条件下で 60 分間堆積させた。その後，温度 600，700，800，900 で 1 時間のポストアニーリングを行った。

4. 研究成果

作製した層の組成は，得られた XPS スペクトルをピーク分離することによって算出した。その結果を図 3 に示す。ポストアニーリングなしの As-depo. 試料の表面には，多量の金属 Cr と少量の Cr₂O₃ と CrN が存在している。多量の金属 Cr が存在すると耐食性が低下する可能性がある。金属 Cr が多量に存在する理由としては，スパッタ過程で Cr と N₂ の反応が不完全であることが考えられる。ポストアニールを施した試料では，金属 Cr 量が大きく減少し，Cr₂O₃ と CrN の割合が増加している。

次に，これらの試料の耐食性を評価するためにリニアスイープボルタメトリーを行った結果を図 4 に示す。比較のために測定した未処理 SUS430 と各温度でポストアニーリングを行った試料のリニアスイープボルタモグラムである。ポストアニーリングなしの As-depo. 試料は未処理 SUS430 より小さい電流密度を示し，ポストアニーリングなしでも反応性スパッタで作製された層によって，耐食性が向上していることがわかる。600 でポストアニーリングを行った試料は，As-depo. 試料と同等の電流密度を有している。次に，700 と 800 の試料は，As-depo. 試料よりも電流密度が低下している。ポストアニーリングをより高い温度で行うことで，耐食性が向上している。ただし，900 になると As-depo. 試料と同等の耐食性まで低下している。800 試料の腐食電流密度は SUS430 の約 1/150 (@0.8 V vs. SHE) であった。XPS の結果から考察すると，Cr-N および Cr₂O₃ がより高い含有量の試料の耐食性が高くなっている。

さらに，グロー放電発光分光法 (GD-OES) を測定したところ，As-depo. 試料の最表面 (0 ~ 0.1 μm) の窒素含有量は最も多かった。ポストアニーリング後では，600，700，900，800 の順に減少していた。今回，作製した試料の中で最も耐食性が高かった 800 でポストアニーリングした試料の N/Cr 比は 1.7 であることがわかった。

さらに，グロー放電発光分光法 (GD-OES) を測定したところ，As-depo. 試料の最表面 (0 ~ 0.1 μm) の窒素含有量は最も多かった。ポストアニーリング後では，600，700，900，800 の順に減少していた。今回，作製した試料の中で最も耐食性が高かった 800 でポストアニーリングした試料の N/Cr 比は 1.7 であることがわかった。

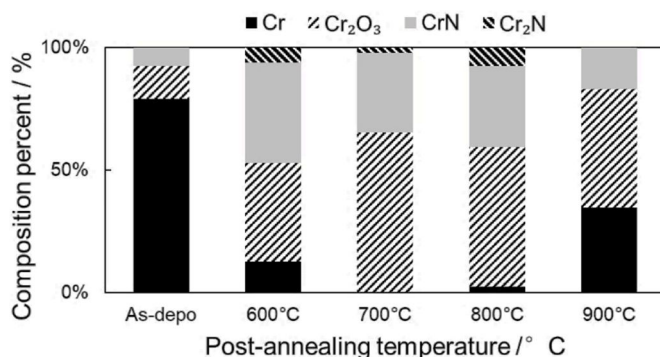


図 3. 反応性スパッタ後に，ポストアニーリングなし (As-depo.) と各温度でポストアニーリングを行った試料の XPS スペクトルのピーク分離から算出した組成比。

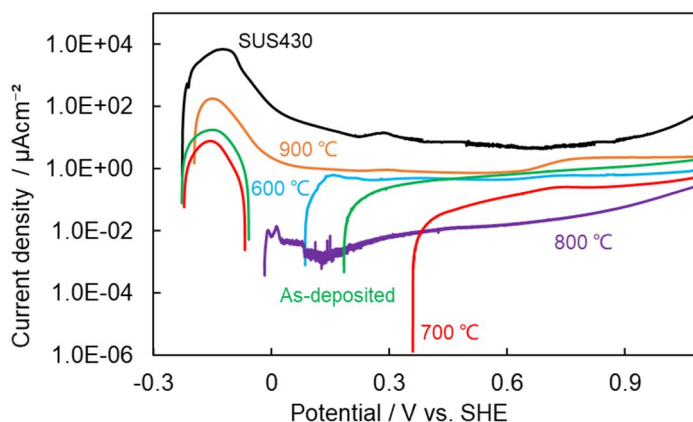


図 4. 未処理 SUS430 および反応性スパッタと各温度においてポストアニーリング処理を行うことで作製した試料のリニアスイープボルタモグラム。

<引用文献>

- 1) B. D. James, J. Kalinoski, K. Baum, U. S. Department of Energy: Arlington, VA, USA, 2011.
- 2) Y. Yu, S. Shironita, T. Mizukami, K. Nakatsuyama, K. Souma, M. Umeda, *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 6303-6309, 2017.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 李鳴, 星野太一, 山田さくらこ, 白仁田沙代子, 相馬憲一, 梅田実
2. 発表標題 スパッタリング法による燃料電池セパレータ用Crベース膜の作製および特性評価
3. 学会等名 第27回燃料電池シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 白仁田 沙代子, 星野太一, 李鳴, 相馬憲一, 梅田実
2. 発表標題 PEFCセパレータ応用へ向けた反応性スパッタリング法により作製したCr-O-N膜の耐食性評価
3. 学会等名 第61回電池討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 李鳴, 星野太一, 山田さくらこ, 白仁田沙代子, 梅田実
2. 発表標題 反応性スパッタリング法によるセパレータ用Cr-N膜のポストアニーリング条件検討
3. 学会等名 第28回燃料電池シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 星野 太一, 李 鳴, 松井 達也, 白仁田 沙代子, 梅田 実
2. 発表標題 PEFCセパレータ応用へ向けた反応性スパッタリング法によるCr(O,N)膜の作製と評価
3. 学会等名 第28回燃料電池シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名	MING LI, Sakurako Yamada, Taichi Hoshino, Sayoko Shironita, Kenichi Souma, Minoru Umeda
2. 発表標題	Evaluation of corrosion resistance at Cr-N prepared by reactive sputtering
3. 学会等名	2019年電気化学秋季大会
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	白仁田沙代子, 山田さくらこ, 李鳴, 星野太一, 相馬憲一, 梅田実
2. 発表標題	反応性スパッタリング法により作製したCr-N膜の耐食性評価
3. 学会等名	第60回電池討論会
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	星野 太一, 山田 さくらこ, 李 鳴, 白仁田 沙代子, 相馬 憲一, 梅田 実
2. 発表標題	反応性スパッタリング法で作製したCr-N膜のキャラクタリゼーション
3. 学会等名	令和元年度 金属学会・鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	星野 太一, 山田さくらこ, 李鳴, 白仁田沙代子, 相馬憲一, 梅田 実
2. 発表標題	Crベース膜の腐食特性に及ぼす反応性スパッタリング条件の検討
3. 学会等名	電気化学会第87回大会
4. 発表年	2020年

1. 発表者名 山田さくらこ, 李 鳴, 白仁田沙代子, 田中正治, 相馬憲一, 梅田 実
2. 発表標題 Niフリーステンレス鋼の低圧窒素熱処理による高耐食化
3. 学会等名 電気化学会第86回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 白仁田沙代子, 山田さくらこ, 田中正治, 相馬憲一, 梅田 実
2. 発表標題 Cr-N表面処理したNiフリーステンレス鋼の電気化学測定による耐食性評価
3. 学会等名 電気化学会第86回大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 高耐食性導電材料、固体高分子形燃料電池用セパレータ材料及びその製造	発明者 梅田実, 相馬憲一, 稲川沙代子, 山田さくらこ, 李鳴, 星野	権利者 国立大学法人長岡技術科学大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-024562	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	白仁田 沙代子 (Shironita Sayoko) (90580994)	長岡技術科学大学・工学研究科・准教授 (13102)	
研究分担者	松田 翔風 (Matsuda Shofu) (90800649)	長岡技術科学大学・工学研究科・助教 (13102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------