

Ti/CNF 長繊維金属を用いた燃料電池用セパレータの開発

信州大学 機械システム工学科

准教授 中山 昇

(平成 20 年度一般研究開発助成 AF-2008023)

キーワード： Ti, カーボンナノチューブ, 燃料電池用セパレータ

1. 研究の目的と背景

近年、優れた強度、耐食性を有するチタン(Ti)材料が、自動車産業をはじめ、航空宇宙産業、医療産業などで大きな注目を集めている。特に、現在は地球温暖化が世界各国で大きな問題となっており、CO₂等を排出しないクリーンなエネルギー源である燃料電池のセパレータに Ti 材料が使用されている。しかし、Ti の表面に不動態皮膜が形成されることで高い耐食性を有しているが、この不動態皮膜の存在によって Ti は電気抵抗が高いという欠点がある¹⁾。

電気抵抗を低下させて導電性を向上させる方法の一つとして、Ti とカーボン材料の複合材料を開発することが考えられる。容易に複合材料を製造する方法として粉末冶金法がある。しかし、粉末冶金法では高温で複合材料を開発する方法が多いため、コストや時間を必要とする。そこで複合材料を容易に開発する方法として、常温圧縮せん断法²⁾がある。常温圧縮せん断法は、常温、大気雰囲気中で金属粉末に圧縮およびせん断変形を与え、固化成形する方法である。

本研究では、Ti 粉末にカーボンナノチューブ CNT (VGCF)を添加した混合粉末を対象として常温圧縮せん断法を用いて薄板を成形し、その機械的性質の測定および体積抵抗率測定、接触抵抗測定を行った。

2. 混合粉末および試料作製方法

2・1 混合粉末

本研究では Ti 粉末 TC-450(トーヨーテック株式会社, 純度 99%, 粒径 45 μm 以下)を用いた。Ti 粉末の SEM 写真を図 1 に示す。使用した Ti 粉末は、スポンジチタンや純チタン切粉を水素雰囲気中で加熱を行うことにより水素化処理して脆弱なチタン水素化物とし、これを機械的に粉砕して粉末にした後、真空加熱により脱水素処理を施すことで作製する「水素化脱水素法」で作製された粉末である。気相法炭素繊維(VGCF)(昭和電工株式会社)を 0-5vol.%混合した粉末を使用した。

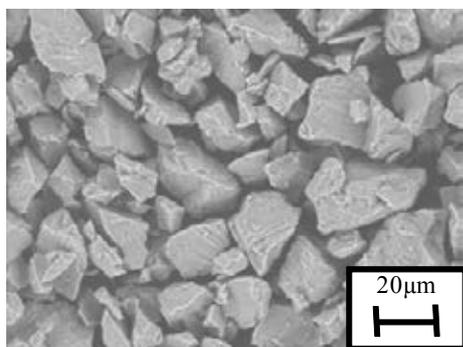


図 1 Ti 粉末の SEM 写真

表 1 Ti 粉末の化学組成

Element	Ti	Cl	Mg	Fe	Mn
%	Balance	0.003	0.001	0.05	0.01
Element	Si	N	C	H	O
%	0.02	0.03	0.02	0.06	0.35

本研究では、導電性材料として繊維径 150nm, 繊維長 10~20 μm の VGCF(昭和電工株式会社)を用いた。図 2 に VGCF の SEM 写真, 表 2 に VGCF の代表特性を示す。

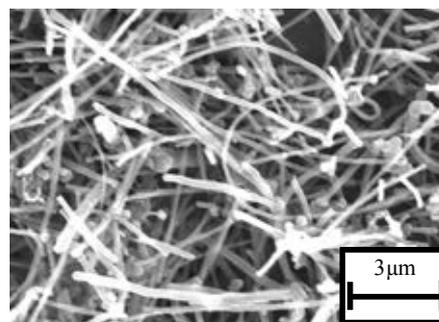


図 2 VGCF の SEM 写真

表 2 VGCF の代表特性

繊維径	150 nm	
繊維長	10~20 μm	
アスペクト比	10~500	
真密度	2.0 g/cm ³	
嵩密度	0.04 g/cm ³	
比表面積	13 m ² /g	
導電性	粉体抵抗率	0.012 Ω · cm
	単繊維比抵抗	1 × 10 ⁻⁴ Ω · cm

Ti 粉末および VGCF を、直径 5mm の鋼球とともに SKD 製の容器に投入し、Ar 雰囲気中で三軸方向加振型ボールミル(TKMAC-1200L, (株)トボロジックシステムズ)を用いて 300r/min の振動数で 8 時間混合を行った。図 3(a)-(f) に混合粉末の SEM 写真を示す。VGCF が Ti 粉末の表面を覆うように分散していることがわかる。また、VGCF の分散量が多くなるに従い、二次粒子化していることも確認することが確認された。

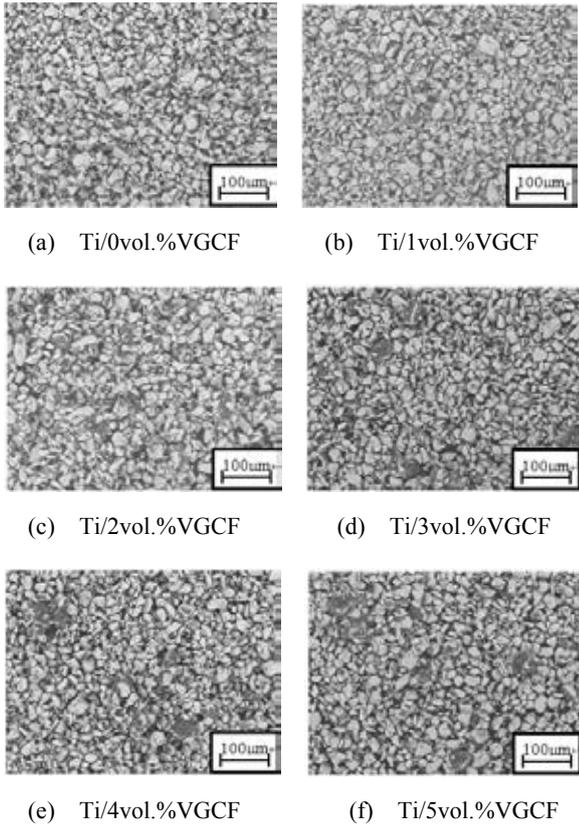


図3 Ti/VGCF 混合粉末の SEM 写真

2・2 試料作製方法

図4に本研究で使用した圧縮せん断装置の概略図を示す。試料の作製方法および成形条件は次の通りである。

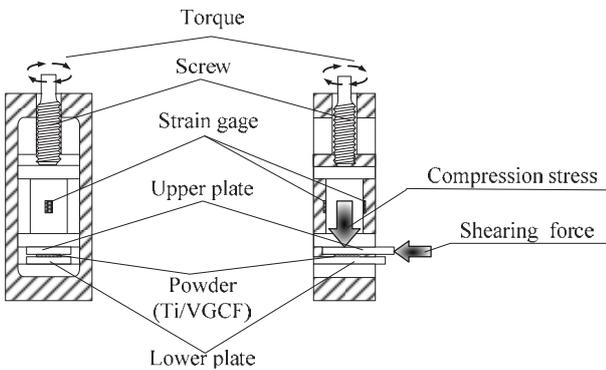


図4 圧縮せん断装置概略図

Lower plate(受圧板)の表面をエタノールで洗浄した後に $40 \times 10 \times 0.55\text{mm}$ の型を設置し、混合粉末を充填する。型を取り除き、Upper plate(加圧板)を混合粉末の上部に乗せ装置に設置する。装置上部のねじを回転させることで圧縮荷重 P を発生させ、Upper plate(加圧板)に圧縮荷重を負荷することで、混合粉末に圧縮応力 σ を与える。圧縮荷重 P の測定には、ねじと Upper plate(加圧板)の間の円筒に1アクティブゲージ法(2枚直列、2線式)になるように貼り付けた2枚のひずみゲージを用いて測定した。本研究では、圧縮応力 σ を $\sigma = 1250\text{MPa}$ ($P = 500\text{kN}$)一定とした。圧縮応力 σ を負荷させたまま、

万能試験機を用いて Upper plate(加圧板)を移動させることにより、混合粉末にせん断荷重を与え固化する。本研究では、せん断速度 v を $v = 10\text{mm/min}$ 一定、せん断距離 L を $L = 11.5\text{mm}$ 一定とした。このとき、せん断距離 L を成形後の試料厚さ t (約 0.25mm) で割った値を公称せん断ひずみ γ と定義し、このときの γ は $\gamma = 46$ である。

3. 実験結果

3・1 成形体の概観

図4(a)-(f)にそれぞれ0~5vol.%VGCFを分散させたTi基複合材料の外観写真を示す。同写真は成形した試料をせん断により形状を加工した試料である。図4(a)-(f)から粉末に圧縮応力とせん断荷重が負荷されたことにより、粉末同士が結合し、表面に金属光沢を有したTi基薄板を作製することができるがわかる。しかし、VGCFの添加量が増加するにつれて、粉末同士の結合範囲が狭くなることで粉末が固化する面積が減少した。これはTi粉末の表面にVGCFが付着したことにより金属粉末同士の結合力が低下したためであると考えられる³⁾。

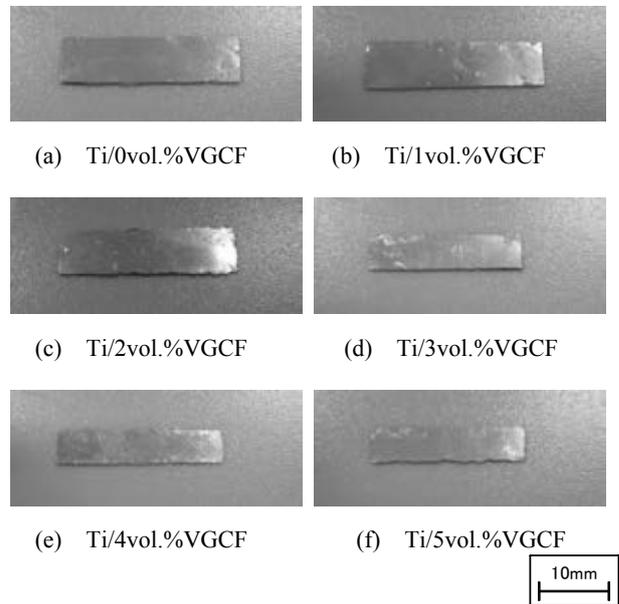


図4 Ti/VGCF の外観写真

3・2 ビッカース硬さ試験

成形体の機械的性質を調べるため、ビッカース硬さ試験を行った。試験条件は負荷荷重 1000mN 、荷重保持時間 30sec の条件で行った。

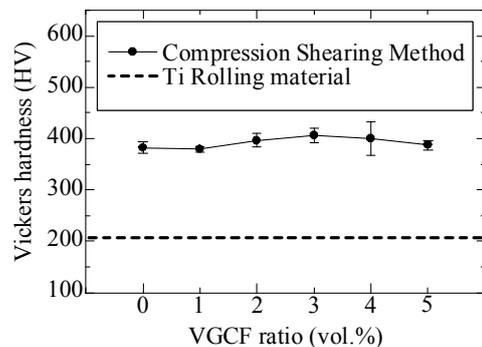


図5 VGCF 添加量とビッカース硬さの関係

図5にVGCF添加量とビッカース硬さHVの関係を示す。同図中にはTi圧延材のビッカース硬さを破線で併記している。各条件で作製した試料のビッカース硬さは、VGCF添加量による影響は少なく、HV390程度ではほぼ一定であった。また比較材であるTi圧延材のビッカース硬さHV206.2と比較し、約2倍の硬さが得られた。これは、金属粉末同士が強固に結合し、かつ加熱を行っていないため微細な結晶粒を有することから高強度な材料になったと考えられる。

3・3 体積抵抗率測定

成形体の電気抵抗特性を調べるため、体積抵抗率の測定を行った。測定装置に低抵抗計(MCP-T610, 株式会社三菱化学アナリテック)を用いた。図6にVGCF添加量と体積抵抗率の関係を示す。TiにVGCFを添加したことにより体積抵抗率が増加した。特にVGCF添加量が0vol.%の場合に対し、VGCF添加量が4vol.%の場合、体積抵抗率が約44%増加した。これは、添加したVGCFの単繊維比抵抗は $10.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、Tiの体積抵抗率 $4.8 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ と比較して高いためであると考えられる。しかし、この値は現在セパレータ材料として実用化されているカーボン樹脂複合材料の体積抵抗率(約 $5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度)と比較して、非常に小さい値である。

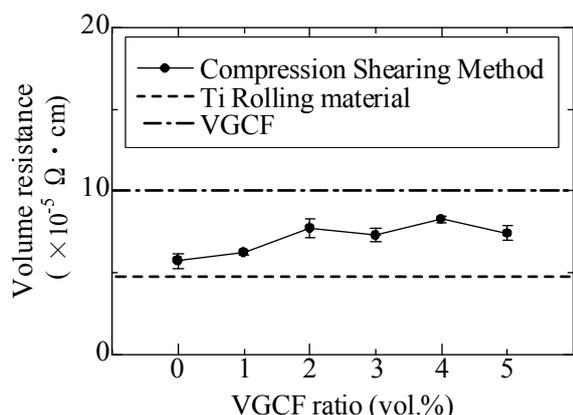


図6 VGCF添加量と体積抵抗率の関係

3・4 接触抵抗測定

本研究では、燃料電池のセパレータ用材料としての応用を検討しており、セパレータ用材料として求められる特性の一つとして、低い接触抵抗が求められる。セパレータを燃料電池のセルに組み込んだ際、燃料電池の電極基材(ガス拡散層)であるカーボンペーパーとの間で接触抵抗が生じる。この接触抵抗を低く抑えることにより、燃料電池の発電効率が向上する。

接触抵抗の測定には、燃料電池のセルが積層された後に締め付けが行われるなどといった電池環境を模擬して行われる。図7に接触抵抗の測定方法を示す。試験片は試料を長さ17~20mm、幅3~5mm、厚さ約0.25mmに加工し使用した。試料をカーボンペーパー(TGP-H-120, 東レ株式会社)で挟み、さらに銅電極で挟み込んだ状態で、万能試験機(EZ-L, 株式会社島津製作所)を用いて圧縮応力1MPaを荷負した状態での接触抵抗を測定する。測定装置には、低抵抗計(Model 3569, 鶴賀電機株式会社)を用い、4端子法を用いて測定した。

図8にVGCF添加量と接触抵抗の関係を示す。VGCF

を添加したことにより、VGCFを添加しない場合と比較して接触抵抗が減少した。特にVGCF添加量が0vol.%の場合($20.53 \text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)に対し、VGCF添加量が5vol.%の場合($5.17 \text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)、接触抵抗が75%減少した。また、比較材であるTi圧延材($42.1 \text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)と比較して、5vol.%の場合88%接触抵抗が低下した。VGCFを添加したことにより、現在セパレータ材料として実用化されている、導電性に優れたカーボン樹脂複合材料の接触抵抗(約 $5 \sim 7 \text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 程度)とほぼ同等の値を得ることができた。

Tiの表面に存在する不導体被膜により接触抵抗は大きい。VGCF添加量が增大するに従い接触抵抗が低下した原因の一つとして、導電性に優れたVGCFを添加したことにより、試料内部に電気が流れやすくなると考えられる。

図9(a), (b)にはTi/5vol.%VGCFの表面のSEM像を示す。同図からTi/VGCFの表面にVGCFの存在が確認できた。

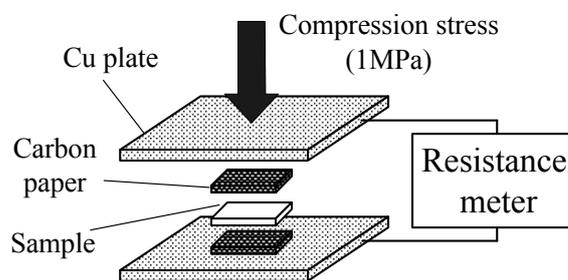


図7 接触抵抗の測定方法

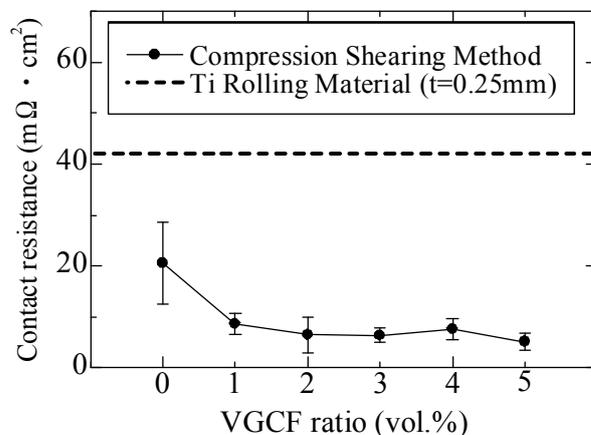
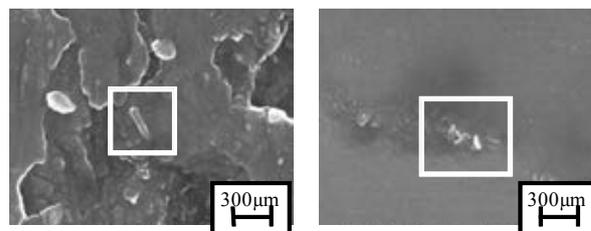


図8 VGCF添加量と接触抵抗の関係



(a) 試料表面のVGCF (b) 研磨後の試料表面
図9 試料表面のVGCF(Ti/5vol.%VGCF)

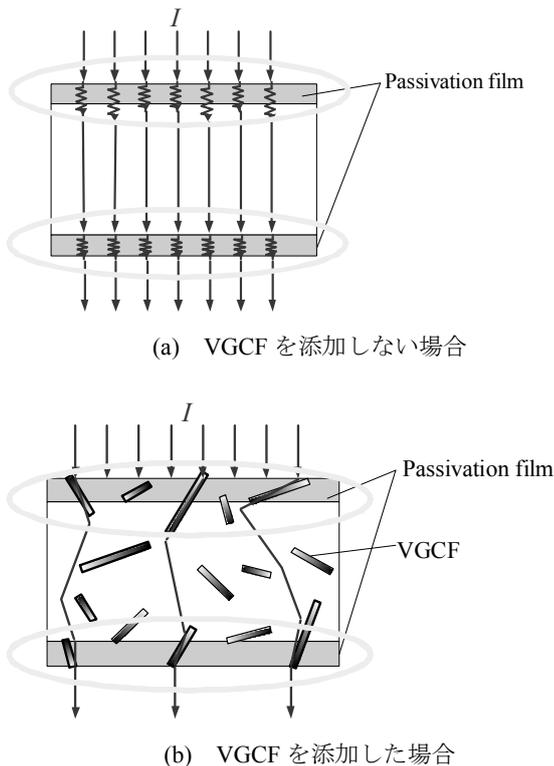


図 10 試料中を流れる電気の模式図

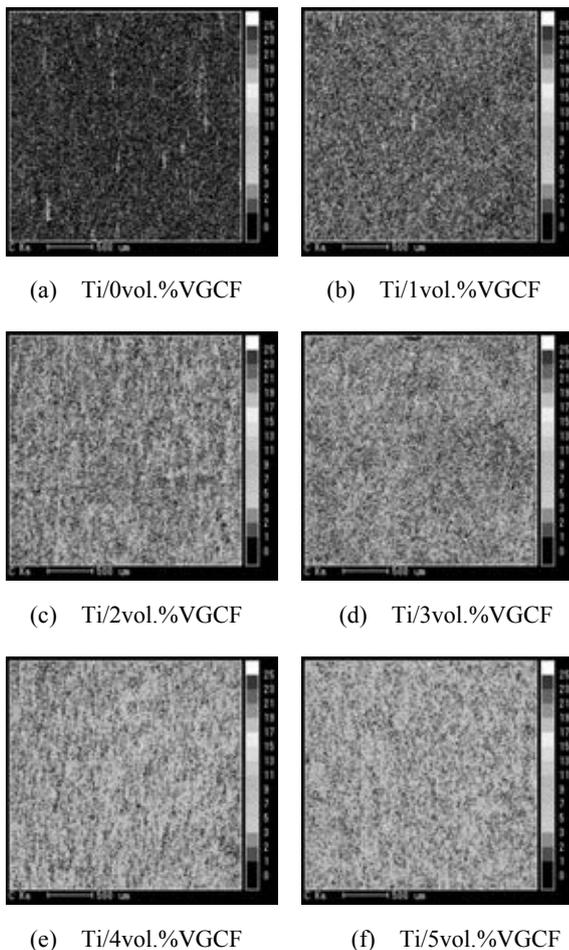


図 11 各試料表面における C の分布

従って、図 10(a)に示すように不導体被膜の存在により電気が流れにくくなっているが、図 10(b)のように VGCF が不導体被膜を破り内部と連結していることで接触抵抗が低下したと考えられる。

また、VGCF の添加量が増加するにつれて接触抵抗の値が低下していくことから、試料表面において露出した VGCF の量が増加することによって、接触抵抗の低下につながると思われるため、電子線マイクロアナライザ (EPMA ; Electron Probe Micro Analyzer, EPMA-1610, 株式会社島津製作所) を用いて、作製した試料の表面および比較材である Ti 圧延材の表面における元素の分析を行った。測定結果を図 11(a)-(f)に示す。ここでは、接触抵抗を低下させた原因である VGCF の主成分である C の測定結果を示す。図 11(a)-(f)の測定結果から、VGCF の添加量が増加するに従い、C の分布が増加していることがわかる。また、VGCF の添加量が増加するに従い、C が集中して存在している部分が多く確認された。このような部分に VGCF が集中して存在していると考えられ、VGCF の存在により、接触抵抗が低下したと考えられる。

4. 結言

本研究では、導電性に優れた Ti 系セパレータ材料の開発を目的とし、Ti 粉末に VGCF を添加した混合粉末を対象として常温圧縮せん断法を用いて薄板を成形し、その機械的性質の測定および体積抵抗率測定、接触抵抗測定を行った。その結果、以下のことがわかった。

- (1) 常温圧縮せん断法を用いることで、厚さ約 0.25mm の Ti/VGCF 薄板を固化成形することができた。
- (2) VGCF の添加量によるピッカース硬さへの影響は少なく、HV390 程度でほぼ一定となった。比較材である Ti 圧延材と比較して、約 2 倍の硬さを得ることができた。
- (3) Ti に VGCF を添加したことにより体積抵抗率が増加することがわかった。VGCF 添加量が 0vol.% の場合と比較して、4vol.% のとき 44%増加した。
- (4) 各試料の体積抵抗率の値は、現在セパレータ材料として実用化されているカーボン樹脂複合材料の体積抵抗率(約 $5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度)と比較して、非常に小さい値であることがわかった。
- (5) Ti に VGCF を添加したことにより、接触抵抗は減少した。VGCF 添加量が 0vol.% の場合と比較して、5vol.% のとき接触抵抗の値は 75%減少した。
- (6) Ti に VGCF を添加したことにより、現在セパレータ材料として実用化されている、導電性に優れたカーボン樹脂複合材料の接触抵抗(約 $5 \sim 7 \text{m} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 程度)とほぼ同等の値を得ることができた。
- (7) VGCF 添加量が最も少ない 1vol.% の場合においても、十分に接触抵抗の減少が認められる。

以上の結果から、接触抵抗の測定結果や、成形性を考慮した場合、Ti/1vol.%VGCF が最もセパレータ材料として有望な条件であると考えられる。

今後の展望として、製品の大型化や、ガス流路の成型を可能とすることで、燃料電池のセパレータ材料としての実用化が見込まれる。

参考文献

- 1) 和島峰生ほか：日立電線, 24, (2005), 39-42.
- 2) 武石洋征ほか：材料, 54-3, (2005), 233-238.
- 3) 中山昇ほか：塑性と加工, 41-474, (2000), 80-84.