

メカノケミカル合成によるカーボン樹脂シートの開発とその発電特性評価

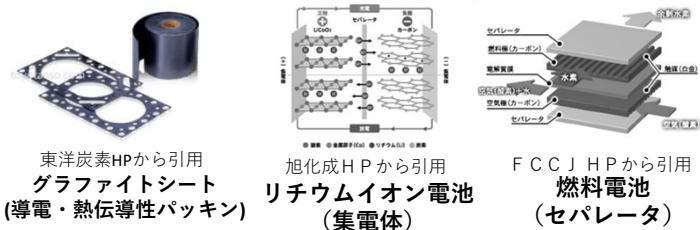
Development of carbon resin sheet by mechanochemical synthesis and the evaluation of power generation characteristics

2022.11.17 FC-Cubic
オープンシポジウム
第9回ポスターセッション
発表資料

(株) 高木化学研究所・(大) 豊橋技術科学大学・あいち産業科学技術総合センター・(大) 名古屋大学・(一財) 金属系材料研究開発センター

背景 次世代自動車に係る新規材料の創出

自動車業界ではSDGs, ESG投資といった世界的な環境意識の高まりの中、燃料電池車(FCV)や電気自動車(EV)の普及拡大に向けた取組が進められている。高い**導電性および熱伝導性**を有し軽量化・意匠性・成形性・量産性・リサイクル性に優れた**新規有機材料**が切望されている。



開発経緯および目的 高い機能性と生産性の両立

項目	これまでの検討技術	
成形方法	プレス成形	二軸押出成形
電気および熱特性 (熱伝導率)	○ (33 W/mK)	× (4 W/mK)
生産性	× (バッチ式)	○ (連続式)
厚み	1 ~ 10 (mm)	0.5 ~ 10 (mm)

- メカノケミカル合成法を用いた**モルフォロジー制御**によって、高い熱伝導率および優れた電気特性を有する**黒鉛-熱可塑性樹脂複合材料(コンパウンド)**を開発した。
- 量産化技術の確立を目指し、熱可塑性樹脂複合材料を用いた**シートの新規連続製造法**の研究開発を行った。
- 成形品における**加圧溶融-冷却固化方法**により厚さ1mm以下の**シート成形品**の微細構造に僅かに差異が見られた。
- プレス成形品とシート成形品の電気及び熱伝導特性/微細構造を明確にすると共に、燃料電池用部材への応用を検討した。

実験 原料の種類、成形品の作製方法および評価

① 原料とその特長

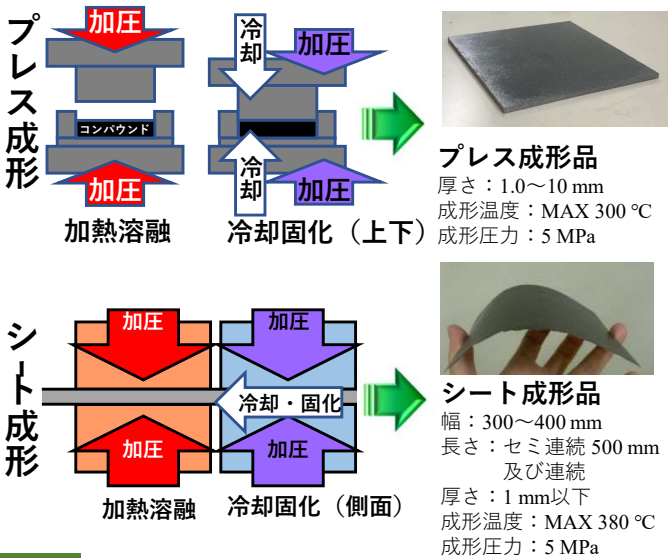
成分	名前	特長	構造
扁平状フィラー	FG: 鱗状黒鉛 (扁平) GG: 黒鉛屑 (粒状)	粒径約40µm 面方向200~600W/mK 厚み方向5~12W/mK	
ポリマー (熱可塑性樹脂)	ポリフェニレンスルファイド (PPS)	融点: 280°C	
改質材 (撥水)	フッ素樹脂 (PFA)	融点: 307°C ガラス転移点: 75~95°C	

② 混合方法とその特徴

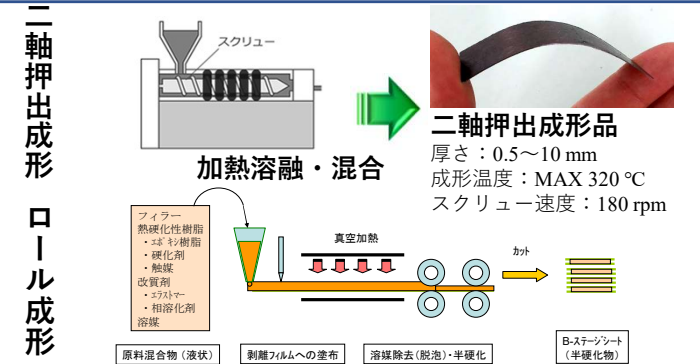
メカノケミカル法によるマイクロ複合コンパウンド化

- 高熱伝導性板状フィラー(導電/絶縁)
- 熱可塑性樹脂・改質剤
- メカノケミカル合成法
- 連続製造シート成形
- メカノケミカル法によるフィラー樹脂および改質材の均一分散マイクロ複合化
- i) フィラーの層間剥離による剥離面の活性化と導電・熱伝導性パスの形成
- ii) 樹脂/改質材の微粉化によるフィラーと樹脂/改質材の均一混合

③ コンパウンドから成形品の作製



参考 一般的なシートの連続製造方法



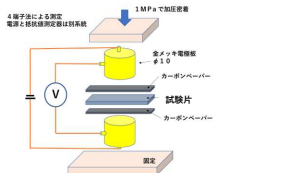
④ 成形品の特性評価方法

■電気特性評価

- 表面方向電気伝導度および厚み方向伝導度
- 四端子法(JIS K 7194準拠)
- 測定範囲: $10^{-3} \sim 10^7 \Omega$
- 印加電流: 100 mA ~ 0.1 µA
- 装置: 日東精工アナリテック(株)製低抵抗率計ロレスター-GP

・接触抵抗値

接触面での電気特性を評価
加重: 1 MPa 印加電流: 1 A
装置: (株)井元製作所製抵抗測定装置A0240



■熱特性評価

- 表面方向熱伝導率
- ホットディスク法[非定常法](ISO/CD 22007-2)
- 試料厚 10 mm 必要

・断面方向熱伝導率

温度傾斜法[定常法]
試料厚 1~10 mm (数点測定)
装置: 自社製

■成形品内部の微細構造観察

- X線CT分析
- 成形品内部の密度差を可視化した構造の観察
- 装置: (株)リガク高分解能3D

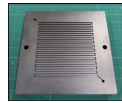
・SEM・EDX分析

成形品の破断/研磨表面の構造と元素分布の観察
装置: JEOL製 JSM-6300

■燃料電池発電特性の評価

・NEDOセル評価解析プロトコルに準拠

- セパレータ: ブロック状成形加工品から切削加工
- 電解質膜: Nafion NR211
- 触媒: TEC 10E50E
- アイオノマ: DE2020
- ガス拡散層: 22BB
- ガスケット: PTFEシート
- 触媒目付量: 0.2mg/cm² · Pt および0.25mg/cm² · Pt

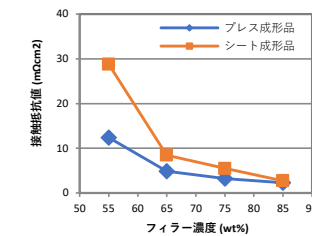
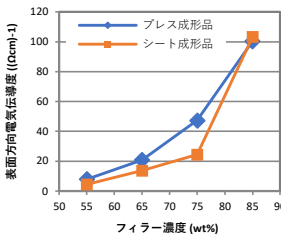


結果と考察

① シート成形品およびプレス成形品の特性評価とその比較

■電気伝導度および接触抵抗の評価

- 表面方向電気伝導度
- 接触抵抗値
- プレス厚み: 10 mm シート厚み(融着): 10 mm プレス厚み(切削): 0.3 mm シート厚み: 0.3 mm (プレス品は厚さ1mm以下困難、シート品厚さは0.3~0.5mm→切削と融着で調整)

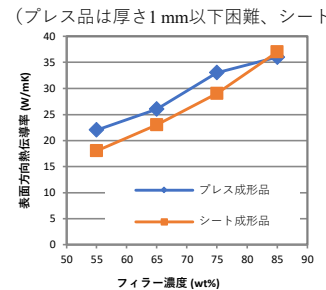


- 電気特性はフィラー濃度の増加と共に向上→導電性パスの増大
- 導電性のパーコレーション閾値が存在→フィラー同士が重なる最小のフィラー濃度(導電性パス形成)→約 50 wt%
- シート成形品の厚さは薄いですがプレス成形品と同程度の電気特性を持つ。

■熱伝導性評価

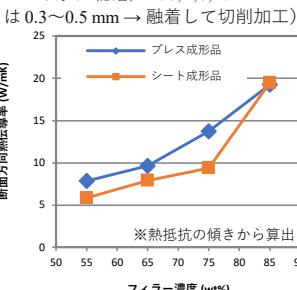
・表面方向熱伝導率

プレス厚み: 10 mm; シート厚み(融着): 10 mm



・断面方向熱伝導率

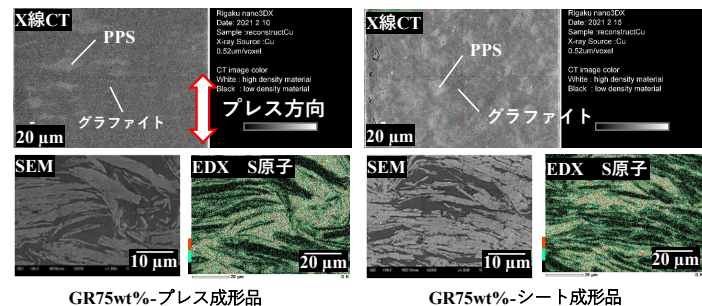
プレス厚み(切削): 0.5, 2.5, 10 mm
シート厚み(融着): 0.5, 2.5, 10 mm



- フィラー濃度増大で向上→フィラー連結で熱伝導性パスの増大
- 薄いシート成形品はプレス成形品と同程度の熱伝導性を持つ。

■成形品内部の微細構造観察

・X線CT分析およびSEM/EDX分析



X線CT分析結果

- プレス成形品ではプレス方向に対して垂直方向にPPS樹脂(X線反射により白化)は配向→加圧下でのPPS樹脂結晶の成長方向
- シート成形品ではPPS樹脂の塊がランダムに均一分散→冷却がシートの側面方向から起こり、シート面に沿ったPPS樹脂の結晶化が阻害される(ランダム化)。

SEM/EDX分析結果(シート破断面を研磨)

- 黒鉛(SEMでの白部分)とPPS樹脂(S原子マッピング)が絡み合いネットワーク構造を形成。
- シート成形品とプレス成形品では明確な差異は認められなかった。

② 開発品セパレータを用いた燃料電池の発電特性評価

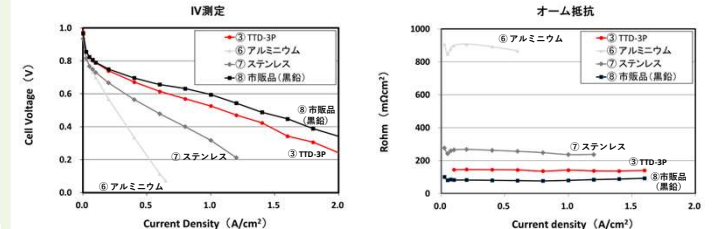
■セパレータの組成/材質,厚み,電気的特性(接触抵抗,貫通抵抗,電気伝導度)

番号	組成/材質	品番 P:プレス S:シート	フィラー含有率 (wt%)	厚み (mm)	接触抵抗 (mΩcm ²)	貫通抵抗 (mΩcm ²)	電気伝導度厚み方向 (Ωcm) ⁻¹
①	FG/PPS	TTD-1P	55	10	60	157	2
②	FG/PPS	TTD-2P	65	10	27	72	6
③	FG/PPS	TTD-3P	75	10	9	26	18
④	GG/FG/PPS	TTD-5P	75	10	7	22	35
⑤	GG/PPS/PFA	TTD-D2S	75	5	7	23	22
⑥	アルミニウム	A5052	-	10	280	717	10,000
⑦	ステンレス	SUS304	-	10	32	85	5,000
⑧	黒鉛	市販品*	-	10	2	10	560
⑨	黒鉛	市販品*	-	5	1.5	8	1,045

*市販品:JARI燃料電池に用いられる黒鉛製セパレータ

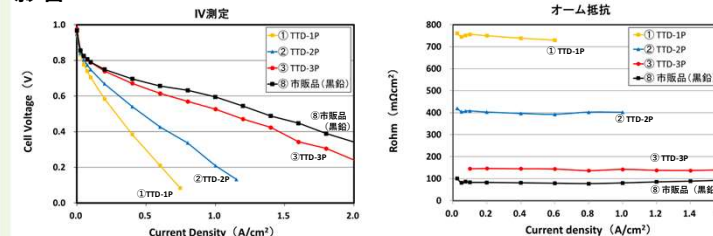
■開発品セパレータのセル電圧およびオーム抵抗に及ぼす電流密度の影響

・アルミニウム,ステンレス,市販品(黒鉛)との比較



- 市販品(黒鉛) > ③ 75wt%品 > ステンレス > アルミニウム
- 開発品セパレータは表面処理なしで市販品(黒鉛)同等レベル。

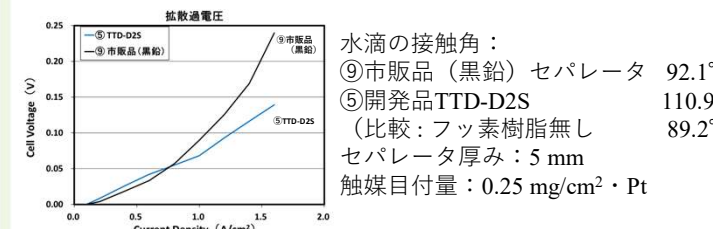
■開発品セパレータのフィラー種類およびフィラー濃度の影響



- 市販品(黒鉛) > ③ 75wt%品 > ② 65wt%品 > ① 55wt%品
- フィラー濃度の増加に伴いオーム抵抗値が低下し、IV値は向上した。

■開発品セパレータの表面改質(撥水撥油化)による拡散過電圧に及ぼす電流密度の影響

・フッ素樹脂添加品との比較



- 拡散過電圧 市販品(黒鉛) > D2S
- 表面改質した開発品セパレータは市販品(黒鉛)よりもガス拡散性および生成水滞留防止性が優位。

まとめ

- シート成形品の特性評価
 - シート成形品は、プレス成形品と同様に黒鉛とPPS樹脂の絡み合いネットワーク構造を形成、優れた熱および電気的特性を発現する。
 - シート成形品ではプレス成形品に比べ、融着の影響により熱および電気特性はわずかに低下した。
 - シート成形品のX線CT分析では、PPS樹脂の塊がランダムに均一分散しており、プレス成形品とは異なるモルフォロジーを示すことが分かった。
- 開発品セパレータの発電特性
 - 試作開発した樹脂セパレータは市販の黒鉛製セパレータに匹敵する発電性能を示した。
 - メカノケミカル合成法によってフッ素樹脂を添加し、シート成形することで撥水撥油効果をもつ樹脂セパレータを容易に作製することができた。
 - 撥水性を示す樹脂セパレータは、市販の黒鉛製セパレータよりも拡散過電圧が低く、発電時の生成水滞留の防止によるガス拡散性の向上を示唆した。

本技術の特徴

- プレス成形では、コンパウンドの金型への平滑仕込みや、1mm以下のシート作製が難しく、加熱・冷却に長時間を要し生産性が低い。
- シート成形では、離型フィルム間にコンパウンドを装填でき、1mm厚以下の薄物樹脂シートの連続生産製造(500 mm/min)が可能。加熱・冷却固化時間は約2~3分程度であり、成形時間が短く生産性が高い。その生産性は従来の押出成形に匹敵。
- 燃料電池セパレータのコストダウンに期待できる技術である。

謝辞:本研究は経済産業省戦略的基盤技術高度化支援事業により実施されました。