

金属繊維を用いた固体酸化物形燃料電池用集電材の開発

窪寺 健吾^{*1)} 峯 英一^{*1)} 樋口 明久^{*2)} 山本 悦子^{*1)} 岡村 秀基^{*3)}

Development of a metal current collector for SOFC using metal fibers

Kengo Kubotera^{*1)}, Eiichi Mine^{*1)}, Akihisa Higuchi^{*2)}, Etsuko Yamamoto^{*1)}, Hideki Okamura^{*3)}

Metal current collectors such as porous metal, metallic felt and metallic knit etc. are proposed for solid oxide fuel cells (SOFC) because of their high operating temperature (ca. 800 °C). Current collectors for SOFC are required to have a cushioning property towards adjacent parts in the cell stack. In this study, we produced a multi-layered woven fabric (MLWF) made of stainless steel as a high cushioning current collector. The structure of the twisted yarn, tension control when warped, and the supply method of weft yarn during weaving had a great impact on the ease of producing the MLWF. The cushioning property of the MLWF was higher than that of porous metal and metallic knit. Moreover, the area surface resistance of MLWF was lower than that of metallic felt and knit at 800 °C. These results indicate the possibility of MLWF being used as a good substitute material for the current collector of a SOFC.

キーワード：多層織物，集電材

Keywords：Multi-layered woven fabric, Current collector

1. はじめに

固体酸化物型燃料電池 (SOFC) のセパレータで使用される部材は、作動時と停止時に熱膨張と収縮を繰り返すため、熱による寸法変化が生じる状況下でも各部材を密着させるクッション性が要求される。しかし既存の集電材は、不織布状のフェルト構造か、発泡構造のポーラスメタルであるため十分な圧縮性や圧縮回復性などのクッション性を得ることができなかった。そこで、本研究では金属繊維を活用したクッション性を有する多重織物構造の集電材の開発を試みた。また連続生産が困難である汎用織機における金属繊維織物の生産性の向上を目的とした。開発において、金属繊維と水溶性繊維の撚糸方式や製造条件が製織性に及ぼす影響を調べ、多重織物状 SOFC 集電材の製織条件と圧縮特性の関係を検討した。さらに多重織物状 SOFC 集電材のクッション性と電気特性について既存の金属フェルトやポーラスメタルと比較評価を行った。

2. 試験方法

2.1 金属繊維材料 金属繊維は線径φ100 μm、組成は、Feが76.09wt%、Crが22.8wt%、Mnが0.45wt%、Alが0.13wt%、Siが0.1wt%、Tiが0.08wt%、Laが0.07wt%、Cuが0.05wt%、

Pが0.016wt%、Cが0.005wt%、Sが0.002wt%で構成された特殊ステンレス線（以下、Crofer22線）（Crofer22APU ティンセンクルップ・VDM社製）を使用した。

2.2 撚糸試験と特性評価

(1) 撚糸試験 金属繊維は伸度や柔軟性などの特性上、単線での多重組織の製織は困難であった。また糸密度が高いため、製織中に糸同士の接触が多く生じ、糸切れなどの製織不良が発生した。そこで、製織可能な糸の試作を目指して、金属繊維と水溶性繊維の撚糸加工技術を検討した。水溶性繊維には、繊度が110 dtex、フィラメント数が25本、水中溶解温度が55°C以上のタイプ (SFタイプ 株式会社ニチビ製) の2本片撚糸 (S105回/m) および4本片撚糸 (S105回/m) を用いて試織を実施した。撚糸形状としては金属繊維と水溶性繊維を片撚りしたものを合撚した諸撚り形状と、金属繊維の片撚り糸を芯糸、水溶性繊維をカバー糸として使用したカバーリング撚糸形状の試作を実施した。諸撚り形状は合撚糸機 (KF-32 須賀機械社製) を使用し、下撚りは、金属繊維1本、水溶性繊維1本を片撚りし、上撚りとしてこの合撚糸を3本または4本撚り合わせた。撚り数 Z224 T/m S294 T/m にて実施した。またカバーリング形状はダブルカバーリング撚糸機 (KE-4 カキノキ社製) を使用した。芯糸は金属繊維3本または4本を S105 T/m にて撚り合わせた合撚糸を使用し、カバーリング糸には水溶性繊維2本または4本を 105 T/m にて撚り合わせた、合撚糸を用いた。カバーリング撚り数は 500 T/m, 750 T/m, 1000 T/m

事業名 平成25年度 共同研究

*1) 複合素材開発セクター

*2) 開発第2部

*3) 岡村織物

にて試験を実施した。

(2) 撚糸の特性評価 試作した諸撚り糸およびカバーリング糸について、糸の曲げかたさ、動摩擦係数を測定し、製織性を評価した。曲げ試験は、20℃、65%の標準湿度状態で純曲げ試験機（KES-FB2-AUTO-A カトーテック社製）を用い、初荷重 30.0 g、最大曲率±2.5 cm⁻¹、曲げ変形速度 0.5 cm⁻¹/s の条件で、曲げかたさは曲率 0.5 cm⁻¹～1.5 cm⁻¹ の範囲の値を 10 回測定してその平均値を算出した。

2.3 織物構造と製織試験

(1) 織物構造 撚糸形状の特性評価結果から、製織に優れた金属繊維と水溶性繊維のカバーリング糸をたて糸、よこ糸ともに用いて試織を実施した。また織物組織は図 1 に示すたてよこ三重組織を用いた。この三重組織は一般的に三丁ひで交互に織ることで、表、中、裏の 3 枚の離れた織物組織ができる。これを密着接合させ厚地織物にする場合、接結技法を用いる。本研究では変形の接結技法を用いて、接結糸により表面と裏面が直接接続する組織を作成し、各層間に発生する接触抵抗を抑制した織物構造を検討した。

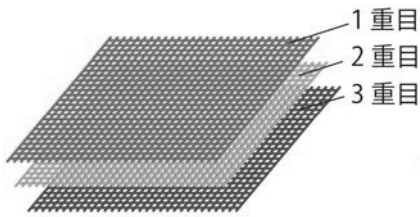


図 1. 多重織物（三重組織）

(2) 製織試験 カバーリング糸の製織は、ドビー織機（K型津田駒社製）を使用した。カバーリング糸のビレやキンク発生を抑制するため、よこ糸給糸装置を改良した。試織は表 1 に示す 3 種の織物組織を用いて実施した。なお、織物の水溶性繊維の溶解除去には、小判ダライを用いて浴槽中に浸漬し沸騰水処理を施した。

表 1. 試織品の織物組織

サンプル名	各層の織物組織	接結点間のよこ糸本数
A	平織	8 本
B	平織	16 本
C	朱子織	16 本

2.4 金属多重織物の評価

(1) 圧縮特性 圧縮率・圧縮回復率 試作した金属多重織物について、金属繊維、水溶性繊維の織度や織物組織が圧縮特性に及ぼす影響を検討した。圧縮試験は、20℃、65%の標準湿度状態で圧縮試験機（KES-G5 カトーテック社製）を用い、最大圧縮荷重 49.0 kN/m²、圧縮速度 0.1 mm/s、加圧板が円形 2.0 cm² の条件で、試験片の 10 カ所について

圧縮率と圧縮回復率を測定してその平均値を求めた。

比較する既存の集電材として、細孔を有する Ni 材料からなり、厚みが 1.82 mm、目付が 0.44 kg/m² の発泡金属（以下、ポラスメタル）と線径φ100 μm の Crofer22 線からなり、厚みが 1.18 mm、目付が 1.03 kg/m² の不織布（以下、金属フェルト）、線径φ100 μm の Crofer22 線からなり編成組織 1×1 両面編成組織で厚み 1.90 mm の金属ニットの 3 種類を用いた。

(2) 接触抵抗（ASR：Area Surface Resistance）試験

図 2 に示す装置により各集電材について、加圧時の ASR の変化を評価した。本装置は、ステンレスプレートを持する圧力の微調整が可能なプレス機を備えた電気炉と、ガス供給可能な装置で構成されている。

試験は各集電材をφ500 mm に裁断し、厚さ約 2 μm の Ni-Co めっきを施し試料とした。

試料は、集電材を直径φ50 mm 厚さ 1 mm の白金めっきしたプレートの上に挟み込んだ状態で、φ50 mm 厚さ 5 mm のガス供給プレートで挟み込み、その中心を加圧して、ASR を評価した。

接触抵抗の測定は、図 2 に示す装置に混合ガスを流量 2 l/min で流しながら 300 時間行った。測定条件は印加電流 5 A(0.25 A/cm²)、槽内温度 800℃とした。接触抵抗 ASR(mΩ・cm²)は測定電圧 V(V)と接触面積 S(cm²)から(1)式により算出した。

$$ASR(m\Omega \cdot cm^2) = V \cdot S / 2 \cdot I \quad (1)$$

比較した既存の集電材は、金属ニット、金属フェルトの 2 種類を用いた。

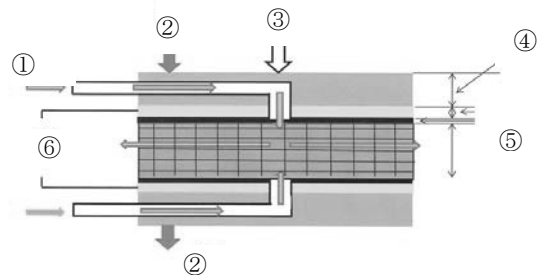


図 2. ASR 測定装置構造

- ① ガス
- ② 電流 (A)
- ③ 荷重 (100 N)
- ④ ガス供給プレート
- ⑤ 白金めっきしたプレートおよび集電材
- ⑥ 電圧測定 (V)

3. 結果と考察

3.1 金属繊維の撚糸条件と曲げ特性 金属繊維の撚糸形状、撚り数を変化させ、撚糸条件と曲げかたさ ($\mu\text{N}\cdot\text{m}^2$) の関係を調べた結果を図3に示す。一般的に曲げかたさが低いほど製織性が高いことを表している。

いずれの撚糸形状においても金属繊維の本数が増すことで曲げかたさが増加する傾向を示した。またカバーリング撚糸形状と諸撚り形状を比較すると、金属繊維、水溶性繊維の織度、本数が同一の状態でも、諸撚り形状の方が、曲げ剛性が低くなる傾向を示した。

カバーリング撚糸形状は諸撚りと比較し撚り数の変化により、水溶性繊維量を容易に変化させられるため、撚り数を変え、水溶性繊維の曲げかたさへの影響を確認した。その結果、撚り数が増加することで、曲げかたさは減少する傾向を示した。すなわち水溶性繊維の割合に大きく依存することがわかった。

これらの結果、曲げ剛性は撚糸形状や金属繊維の本数に依存するが、カバーリング撚糸であれば、同一線径においても水溶性繊維の織度、撚り数の設定により、曲げかたさを一定範囲内に制御することが可能であることがわかった。またカバーリング撚糸も設定により、諸撚りと同程度の曲げかたさまで低下することが明らかになった。

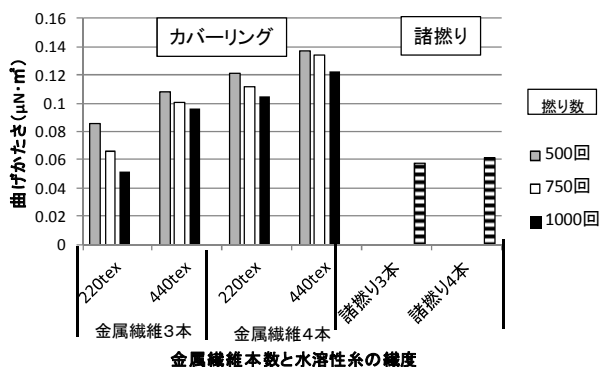


図3. 撚糸条件と曲げかたさの関係

3.2 金属繊維の撚糸条件と動摩擦係数 金属繊維の撚糸形状や撚り数を変化させ、撚糸条件と動摩擦係数の関係を調べた結果を図4に示す。一般的に動摩擦係数が低いほど、製織性が高いことを表している。

いずれの撚糸形状においても金属繊維の本数が増すことで動摩擦係数は増加する傾向を示した。カバーリング撚糸形状と諸撚り形状を比較すると、金属繊維、水溶性繊維の織度、本数が同一の状態でも、カバーリング撚糸形状の方が、動摩擦係数が低くなる傾向を示した。

またカバーリング撚糸形状において、撚り数が増加することで、動摩擦係数は減少する数値を示した。これはカバーリング数の変化により、水溶性繊維での被覆率が上昇し、剛性の高い金属繊維の表面露出量が減少したため、動摩擦抵抗が低下したと考える。

すなわち、曲げ剛性と同様に、金属繊維の本数、水溶性繊維の織度や撚り数の変化に伴う水溶性繊維の割合に、動摩擦係数は大きく依存することが明らかになった。

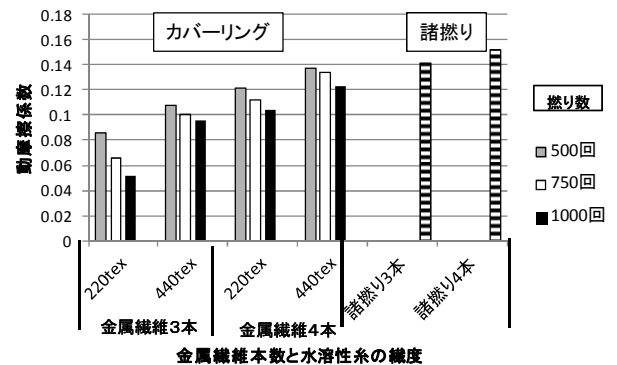


図4. 撚糸条件と動摩擦係数の関係

3.3 製織試験 製織試験にて、諸撚り形状は、自動織機での連続製織に必要な、たて糸開口量が得られず、よこ糸挿入装置がたて糸に接触し、糸切などの製織不良を起こした。カバーリング撚糸は動摩擦係数の高い金属繊維4本、水溶性繊維織度が440texのものを除き、問題なく自動織機での連続製織が可能であった。このことから、連続製織を実施するためには、たて糸の動摩擦係数を一定以下に制御する必要があることがわかった。

またよこ糸として供給する際、糸の解じょ法を引き出し法にて実施すると、ビレヤキックが発生し、安定したよこ糸供給は困難であった。そこで、次の改良をよこ糸給糸装置に施し、転がし法による解じょを実施した。改造点は、①バッファ駒の設置、②転がし解じょ法での積極送り出し機構の設置、③巻取りモーターの設置である(図5)。以上の改良を施したことで、安定した転がし解じょが可能となり、金属繊維の撚糸条件に関わらず安定したよこ糸運動を行い、キックを防止した多重織物が製織可能となった(図6)。

織物組織は各織物層をつなげる接結点間に挿入される。よこ糸本数と各層の織物組織を変化させ、表1に示す3種にて試織した。接結点間数が少ないサンプルAに、たて糸張カムラが生じたが、著しい製織性への影響は確認されなかった。サンプルB、Cに問題は見られなかった。

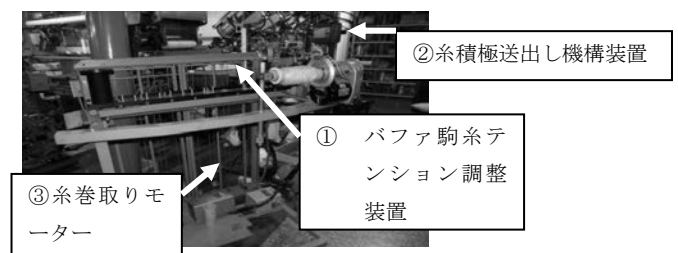


図5. よこ糸供給装置の改良ポイント

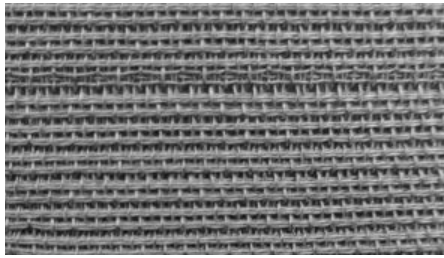


図 6. 金属多重織物の試織品

3. 4 金属多重織物の織物組織と圧縮特性の関係

前項で製織したサンプルについて、金属繊維の本数、織物組織を変化させて、撚糸条件と圧縮率 (%), 圧縮回復率 (%) の関係を調べ、既存の集電材であるポーラスメタル、金属フェルト、金属ニットと比較した結果を図 7 と図 8 に示す。

いずれの金属多重織物においても金属繊維の本数が増えることで圧縮しにくくなる傾向を示したが、圧縮回復率に顕著な差は見られなかった。織物組織と圧縮特性の関係は、接結点間隔が狭いものほど、圧縮しにくく、圧縮回復率が高くなる傾向を示した。

これは、接結点の密度が増加することで、荷重が分散し、圧縮しにくくなり、また回復性も向上したと考える。

また、既存の集電材との比較において金属多重織物は、金属ニットと同様に、圧縮しやすく、圧縮回復率が高くなる傾向を示した。

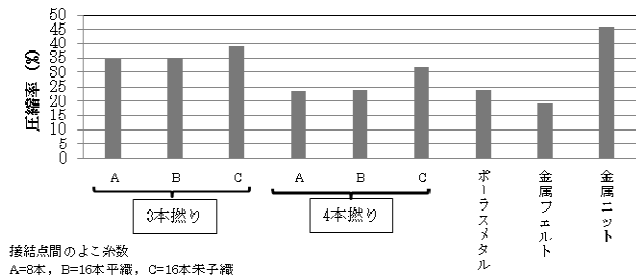


図 7. 集電材構造と圧縮率の関係

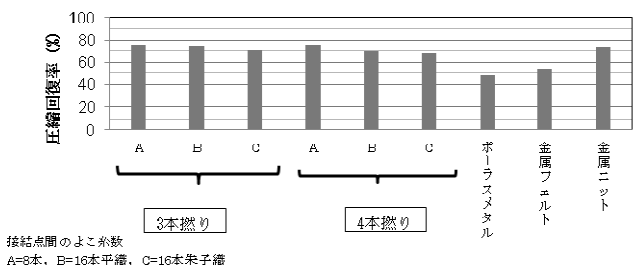


図 8. 集電材構造と圧縮回復率の関係

3. 5 金属多重織物の接触抵抗 (ASR) 集電材としての

電気特性の評価として、高温雰囲気下にて加圧した際の接触抵抗について、市販の集電材との比較を行った。その結果を図 9 に示す。

金属多重織物の接触抵抗は、金属フェルトや金属ニットなどの市販品と比較し、サンプル C のものを除き、低い数値を示した。

これは、糸密度の高い金属多重織物構造は金属ニットやフェルトと比較し、白金めっきした導電プレートとの接触面積が大きく、接触抵抗の低下が生じたと考える。しかしサンプル C は各織物層の組織点が多く、たて糸とよこ糸の結合が弱いため、荷重を受けることで織物構造が変化し、高い抵抗値を示し、また抵抗値の経時変化が大きかったと推測できた。

以上の結果より、金属多重織物は織物組織を制御することで、圧縮特性を変化させることができ、集電材の接触抵抗を低下させる設計も可能であると考える。

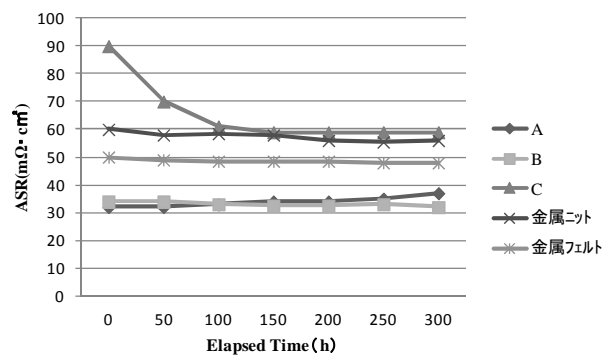


図 9. 集電材の ASR

4. まとめ

本研究では多重金属織物の燃料電池用集電材への検討を図るとともに、連続生産が困難であった汎用織機における金属繊維織物の生産性の向上が目的であった。撚糸技術の活用や製織技術を検討することで多重織物構造の製織性の向上が図れ、連続的な自動生産が実現した。

また開発した金属多重織物の構造と圧縮特性、電気特性の関係を明らかにし、金属繊維の本数や織物組織、水溶性繊維の織度を変化させることで、製織性、圧縮特性を制御することがわかった。

燃料電池用集電材としての適合性を評価した結果、電気特性も製造条件により制御することが可能であり、集電材として必要な要素をバランスよく持ち合わせた部材であることが明らかになった。

(平成 28 年 7 月 4 日受付, 平成 28 年 8 月 5 日再受付)

文 献

- (1) 蟹井松正:「繊維工学Ⅱ織物」, pp. 53-58(1974)
- (2) 高橋秀也:「e-テキスタイル実用化への課題」, 繊維機械学会誌 JOURNAL OF THE TEXTILE MACHINERY SOCIETY OF JAPAN 月刊せんい, Vol. 63, No. 11, pp. 23-26(2010)
- (3) マグネクス株式会社 ホームページ <http://www.magnex.co.jp/> 2016.6.22 閲覧