

固体高分子型燃料電池用炭素成型セパレータ板

Carbon composite separator plate for PEFC

津島栄樹*

Eiki Tsushima*

PEFC (Polymer electrolyte fuel cell) is expected for electric-vehicle, home co-generation system and mobile electric devices. PEFC has three main component of polymer membrane, Pt-electrode and separator plate. The separator plate is now the most expensive part, which consists of over 90 % of PEFC cost. So, the cost-down of separator plate is the most important to be widely used. Now, carbon powder and resin composite material is adopted for PEFC separator plate, because of its electrical conductivity, anticorrosion properties and production cost. In this paper, the properties of carbon composite separator and new technology of cold pressing & after cure process, are discussed.

KEYWORDS : PEFC, Separator plate, Carbon, Cost-down, Cold-press

1. はじめに

固体高分子型燃料電池 (PEFC) は電気自動車の発電装置, 家庭用のコジェネシステム, パソコン等の携帯機器などの電源として有望である。PEFCはユニットセルと呼ばれる単電池を何層にも積層 (スタック) して直列配列により大きな起電力を得るが, そのセルの区切りに使用される板がセパレータ板である。1台の電気自動車には400枚ものセパレータ板が必要とされている。現在, セパレータ板は重量的にもコスト的にも燃料電池の90%以上を占めている部品である。このため, セパレータ板のコスト低減がPEFC普及のためには重要である。ここでは炭素粉末を樹脂で固

めて製作した複合材料によるセパレータ板の製造方法と問題点についてまとめた。

2. セパレータ板の要求特性

燃料電池は主に高分子膜, 白金触媒, セパレータ板の3つの部品により構成されている。そのうち, セパレータ板に求められる特性としては, 通電性, ガス不透過性, 耐食性, 強度, ガス供給性, 低コストなどの特性が求められる。それらの要求目標値をTable 1に示した。また, 弊社で試作したセパレータ板の写真をFig.1に示した。これらをもとに, セパレータ板の各種要求特性に関して述べてみる。

Table.1 Separator plate target of DOE, and candidate materials properties.

	Unit	DOE target	Carbon composite (PR-719N)	Stainless steel (SUS304)	Titanium
Electrical conductivity	mΩcm	<20	5	0.072	0.055
Gas permeability	cm ³ /cm ² /s	<2×10 ⁻⁶	1×10 ⁻⁸	◎	◎
Density	g/cc	—	1.95	7.9	4.5
Anticorrosion			◎	×	×
Material cost	Yen/sheet	<200	60	200	1000

* Corresponding Author, E-mail: info@fj-composite.com

(株)FJコンポジット: 〒416-0946 静岡県富士市五貫島783

FJ Composite Materials Co., LTD.: 783 Gokanjima, Fuji-city, Shizuoka 416-0946, Japan

(平成 17 年 3 月 14 日受理, 平成 17 年 5 月 18 日採択)



Fig.1 Overview of FEFC separator plate.

2.1 電気抵抗

PEFCによる電気自動車としては90kW程度(トヨタFCHV 90kW, ホンダFCX 87kW)の発電能力が求められている。仮に将来400枚のスタックにより, 300V, 300Aの燃料電池が製造されたと仮定すると, 90kWの出力となる。アメリカ・エネルギー省(DOE: Department of Energy)の設定しているセパレータ板の電気抵抗値は $20\Omega\text{cm}$ 以下であるが, この目標値の電気抵抗の材料を使用して, A-4版のサイズで1枚2mmのセパレータ板400枚での貫通抵抗は 0.0026Ω とわずかな値である。ところが300Aの電流が, この電気抵抗の材料中を流れると 0.8V ($=0.0026\Omega \times 300\text{A}$)の電圧を生じ, 240W ($=0.8\text{V} \times 300\text{A}$)の内部損失となる。発電ロスとなるばかりか, 電池内で発熱が起これ, 電池の冷却能力を高くする必要がある。そのため, セパレータ材はできるだけ電気抵抗の少ないことが求められる。実際, 燃料電池メーカーにセパレータ板を売り込むときに, 電気抵抗は最も重要視される物性である。

2.2 ガス不透過性

次に重要な要求特性としては, ガス不透過性である。セパレータ板から見れば, その表裏には水素ガスと空気が流れており, これが混じり合うことは爆発の危険が発生すると同時に, 燃料ロスでもある。燃料電池のガスの供給は, 自動車の場合, 燃料である水素は水素ボンベから減圧弁で圧力を調整して燃料電池内に供給される。一方, 酸素はコンプレッサーにより空気を圧縮して燃料電池内に供給される。この両者の供給圧力は基本的には同じ値に調整されている。この調整が十分でなければ強度をもたない高分子膜が変形してしまうことによる。このため, セパレータ板にも水素と酸素の混じり合う圧力差は基本的には作用しない。しかしながら, ガスの透過性は基本的にはないほうが良い。DOEの目標値は $2 \times 10^{-6}\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{s}$ となっている。これはガスの透過体積($2 \times 10^{-6}\text{cm}^3$)量を単位面積(cm^2)と時間(s)で割った値である。実際の測定は, $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ で板厚1mmのサンプルに水素を差圧1atmで作用させ, その透過体積を測定して行われる。この目標値は1分(60秒)で $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ の面積において $12\text{mm}^3/\text{min}$ の値となる。すなわち, 5秒に1個(1mm^3)の泡が通過する程度の値である。簡便な検査方法としては, 水中で泡の発

生を観察する方法でも, ガス不透過性はチェックすることができる。ユーザーにおいて, このガス不透過性に対する考えも違っているのが現状のようで, 各社の要求にも差があるようだ。

2.3 耐食性

燃料電池はプロトン(H^+)の移動により反応が行われており, すなわち強い酸化雰囲気での発電である。電気を通す材料(主に金属)は腐食電位の関係で, この雰囲気で使用できる材料は, 金属では金・白金などに限られる。このため, 金属系のセパレータ板は一般には金メッキなどの防食処理を施して使用されるが, コストアップとなることから, 新規な防食方法が検討されている。FEFCの雰囲気に金属イオンが溶出すると, その溶出イオンにより高分子膜の発電能力を低下させるために, 腐食する金属材料は使用できないのであり, セパレータ板に穴が開く理由だけではない。

一方, 炭素は通電材料でありながら, 耐食性の高い材料である。このため, 各種の電池の電極などの材料として使用されている。PEFCにおいても, 開発当初はガラス状炭素と呼ばれる, 非晶質の炭素材料が使用された。この材料は緻密でガス透過性がなく, 硬い炭素材料であった。現在, 主流となっている材料は炭素粉末と樹脂の複合材料である。炭素粉末で通電性を, 樹脂でガス不透過性を保っている。炭素も樹脂も耐腐食性のある材料であり, 今までの使用実績として問題はない。

2.4 強度

セパレータ板は, スタックされるときにガスケットを通して面外方向から締め付けられるが, 基本的にはそれ以外には力が作用することはない。そのため, 家庭用コジェネシステムなどの定置型では, 要求強度は低い値である。一方, 自動車では, 事故による衝突時の衝撃などを考慮する必要があり, 場合によっては高い強度(フレキシビリティ)が要求される。現在セパレータ板の主流である炭素粉末と樹脂の複合材料は, 強度的には高くない。なぜなら, 炭素粉末自身も, 樹脂も, その界面も, それらの強度はたかだか数十MPaであり, その複合材料に強度を期待することはできない。強度を上げる方法としては, 炭素繊維などの高強度材を用いることも考えられるが, それではコストアップとなってしまう。むしろ, 必要な物性は強度ではなく, 変形能(フレキシビリティ)であることから, 柔らかい樹脂を用いたり, 板厚を薄くするなどのほうが大切である。

2.5 ガス供給性

PEFCのセパレータ板には, 水素と酸素(空気)の供給を高分子膜に行うことが要求されている。現在主流となっているバイポーラプレートと呼ばれるセパレータ板は, その両面に水素と酸素を供給するミゾが加工されている。開発当初のものには, モノポーラタイプの方式もあった。これは, 水素と酸素を供給する板がそれぞれ独立しているものであった。このガス供給のミゾの形状は各社各様の機密事項であり, 一般にはほとんど開示されていない。公開特許の実施例などを見る限りでは, ガスのミゾが1本のミゾでセパレータ板面全面を回っているタイプと, 何本かのミゾにより形成されているタイプなどがある。また, ミゾをつくることなく, 点(ドット)を多数設けて空間(ガス流路)を作るものなども

出願されている。また、発生する廃棄物である水分を排出することも、このセパレータ板のミゾの大きな役割である。そのために、疎水性処理や逆に親水性処理などを行っている例もある。ガス供給のミゾ形状は、PEFC 組み立てメーカーサイドの検討事項であることから、一般に知ることは難しい。

2.6 コスト

電気自動車が普及するための最も重要な要素はコストであると言われている。そのコストの目標値として、2001 年の自動車技術研究所の発表しているデータを Table 2 に示した。そこには、現状のセパレータ板コストは 375,000 円/kW で、実に全体の 94% のコストを占めていることが示されている。また、目標価格は 750 円/kW であり、その削減率は 99.8% で実に 2/1000 にコストダウンすることが求められている。さらに具体的な金額で言えば、セパレータ板は 100 ~ 200 円/枚が必要であると言われている。サイズ的には A-4 版の面積 (300 × 200mm) 厚さは 1mm 程度で、両面に燃料ガスである水素と空気が供給される溝 (深さ 0.4mm, 幅 5mm 程度) がある。

現在検討されているセパレータ板の材質には大別して金属系とカーボン系がある。

金属系はステンレスなどの板材を冷間プレスしてガス流路を成形するもので、通常は耐食性のためにコーティングが施される。コーティングがなくても耐食性の良い材料が開発されれば、金属

材料はプレス成形による量産化が可能である。しかしながら、1mm 厚さのセパレータ板を考えた場合、重量は 480g/枚と重くなり、ステンレスの材料費だけでも 200 円/枚程度となる。自動車で使用する場合を考えると重量的にも価格的にも使用は無理であり、厚さを 0.2mm 程度にまで薄くする必要がある。0.2mm の厚さで、どのようにガス流路を確保するのか、また耐食性は大丈夫などの問題が残される。すなわち、金額面からも耐食性の面からも金属をセパレータ板に使用することは困難であると考えられる。

一方、カーボン系ではそのコストは可能であるか、以下にその検討結果を製造方法を中心にまとめた。

3. カーボン系セパレータ板の製造方法

一般にカーボン系材料は耐食性の面で問題がないと言われている。そのため、PEFC の初期段階でのセパレータ板にはカーボン材が使用されてきた。最初にセパレータ板に使用された材用は、ガラス状カーボンと言われている。このカーボンは特殊な高分子を不活性ガス中で加熱して炭化させた材料で、リン酸型燃料電池に使用されていたものを、固体高分子型にも使用したものである。特徴としては高いガスシール性があるが、電気抵抗が大きく、また製造に 1 カ月以上の時間を要するために高コストで、機械加工性も悪かった。この材料をここでは第一世代のセパレータ板と呼ぶ。

第二世代として登場したものが、カーボンブロックに樹脂を含浸させた材料である。等方性カーボン (CIP 材) などを板状に切り出し、カーボン材の空孔にフェノール樹脂などの樹脂を含浸させて気密性を付与した材料である。電気伝導性をカーボンで、気密性を樹脂でもたせた構造で、今日現在でも世の中に流通している。この材料は、第一世代に対してコストダウンをしているが、溝を機械加工で行う必要があり、また原料のカーボン材自身もセパレータ板としては高価であり、将来の価格低減の可能性はなく、過渡的な材料である。

Table.2 Target cost of PEFC part (data from Japan Automobile Research Institute '01).

Part name	@2001 (Yen/kW)	Target (Yen/kW)	Reduction rate
Separator plate	375,000 (94%)	750 (22%)	99.8%
Polymer membrane	14,289 (4%)	714 (21%)	95%
Pt-electrode	8,000 (2%)	2,000 (58%)	75%

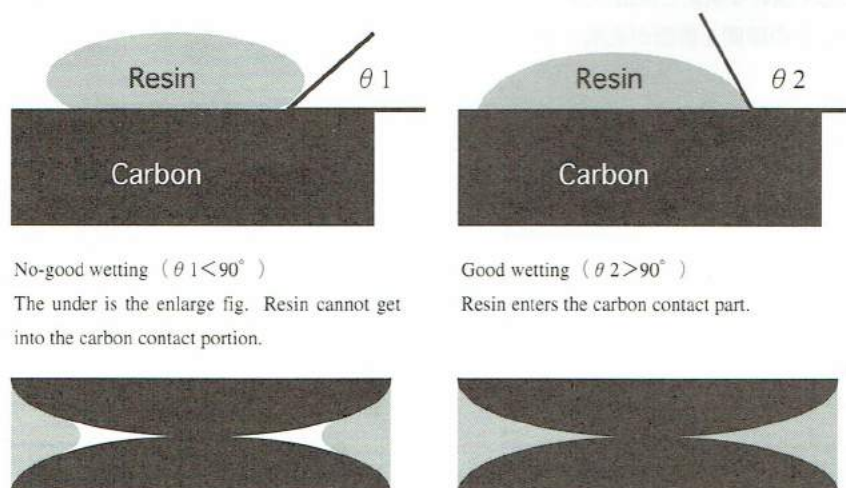


Fig.2 The difference of wetting ability with carbon and resin.

第三世代として、多くの企業や研究所が開発を行っているタイプが、炭素粉末と樹脂からなる複合材料である。炭素粉末はカーボンブロックの原料であり安価である。この炭素粉と樹脂を混合して成型した材料は、成型時に溝形状の付いた金型で成型できれば大幅なコストダウンが可能であり、最も期待されている製造方法である。

製造方法としては2種類あり、樹脂に熱硬化型樹脂を用いて圧縮成型するタイプと、熱可塑樹脂を用いて射出成型するタイプである。成型時間的には、熱硬化タイプが1枚を成型するのに10分程度必要であるが、熱可塑タイプでは1分程度で可能である。このため、多くの企業が熱可塑樹脂の射出成型を検討してきたが、この方法では電気抵抗を低くすることが困難であった。この理由は炭素と熱可塑性樹脂の濡れ性の悪さに原因がある。Fig.2に濡れ性の違いを示した。左は濡れ性の悪いケースで濡れ角(θ_1) < 90°で示されるが、この場合は左下図に示したとおり炭素同士の接触部において樹脂が回り込むことがない。一方、炭素と樹脂の濡れ性が良い場合($\theta_2 > 90^\circ$)は図右に示したが、樹脂が隙間に入り込むことが可能である。すなわち濡れ性の良し悪しで、残留気孔の存在が決定することになる。一般に熱可塑性樹脂はカーボンとの濡れ性が悪く、濡れ性改善の処理をしなければ、ガス透過性が大きくなってしまい良好なセパレータ板を製造することはできない。

4. 熱硬化性樹脂によるセパレータ板製造方法

以上の結果、多くの企業が熱硬化性樹脂による圧縮成型を検討している状況である。FJコンポジットでも、この方法により良好な物性のセパレータ板を製造することに成功した。その物性値をTable 1に付記した。

熱硬化性樹脂を用いた圧縮成型とは、原料の炭素粉末と樹脂を所定の割合で混合して金型に詰め込み、加熱と加圧を行って樹脂を硬化させる方法である。その利点は、炭素粉末と樹脂の濡れ性が良好で、比較的自由的な割合で混合しても成型が可能なことである。実際に樹脂の割合を100～1%まで変化させても成型することができた。セパレータ板として良好な炭素と樹脂の割合は、炭素粉末が最も多く詰め込められ、その隙間を樹脂が充填された状態

であると考えられる。仮に炭素粉末が均一の粒径で真球であると仮定すると、その最大充填割合は76%である。これはパチンコの玉を箱に詰めたときの容器の容積に占めるパチンコ球の割合であり、簡単な計算で算出ができる。実際に使用する炭素粉は球体ではなく、また大きさもばらつきがあるため、多少のズレは生じるが、粒子を用いた複合材料の場合、76%の粒子と残りの空間を樹脂が満たす状態が、最も密度の高い状態の目安と考えられる。逆に樹脂量を24%以下にすると、複合材料の内部に空孔が残された状態となり、気密性も低下して、密度も低くなることが予測される。

Fig.3は樹脂量の割合と複合材料の密度の関係を示した。樹脂量25%以上の範囲では計算から求めた密度と実際の密度はほぼ一致しているが、25%以下では理論値よりも大幅に密度が低下している。これはサンプル中に空孔が残されていることを示している。

Fig.4の横軸はFig.3と同様に樹脂の混合割合を、縦軸は気密性の値を対数表示で示した。樹脂量が25%以上の範囲でDOEの目標値である $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{s}$ を満足している。

Fig.5は同様に樹脂の混合割合と電気抵抗の関係を示した。炭素は通電性があるが、樹脂は絶縁材である。このため、炭素同士

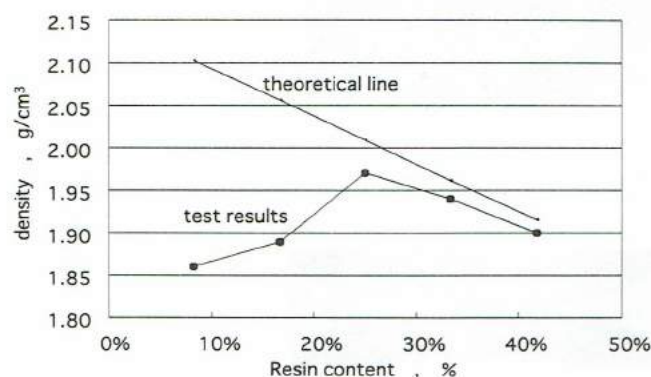


Fig.3 Relation between density and resin content.

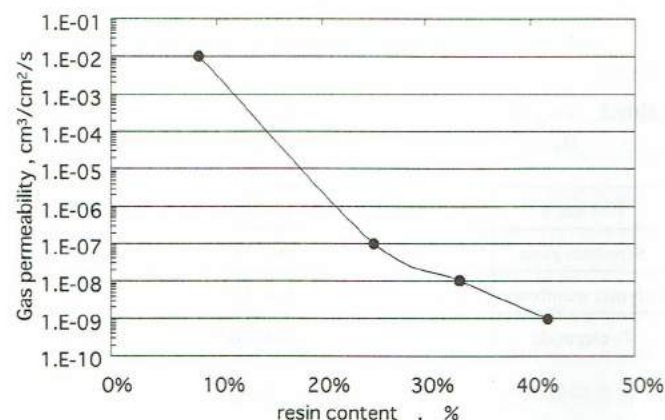


Fig.4 Gas permeability of separator plate with resin content.

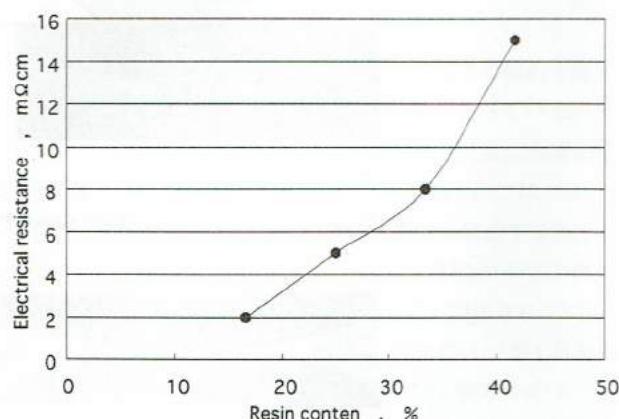


Fig.5 Electrical resistance change with resin content.

のコンタクトが多いほど電気抵抗は小さくなる。測定したすべての範囲でDOEの目標値を満足していた。

5. カーボン系セパレータ板の製造コスト

カーボン粉末と熱硬化性樹脂を用いて良好な物性のセパレータ材を製造することは可能であった。残された問題はコストとなる。カーボン粉末は多くの種類が市販されている。そのうち、カーボン自身の電気抵抗が小さく、粒径も小さい粒子は500円/kg程度で市販されている。この材料を使用すればセパレータ板1枚当たりの材料費は60円/枚(A-4版 1mm厚さ)となる。この材料を用いて、成形費用が40円/枚程度であれば、将来の目標価格をクリアすることができる。しかしながら、成形費用を低く抑えるのは非常に難しいことである。熱硬化性樹脂を用いて成形する場合、熱がセパレータ板に伝わり、その熱で樹脂が効果反応して取り出すまでには、最低でも10分程度の時間が必要となる。この製造速度で1年間休みなく製造すると5万枚/年の製造枚数となる。仮に製造ラインの装置費が1億円で、4年で償却した場合、セパレータ板1枚当たりの原価償却費は500円/枚となる。さらに同程度の製造人件費が必要と考えれば、セパレータ板1枚のコストを1000円/枚以下にすることはできなくなる。すなわち、製造コストをダウンさせるには設備償却費と製造人件費などの固定費を抑える必要がある。そのためには、製造速度を早くして製造枚数を増やし、1枚当たりの相対的な固定費を削減する必要がある。

そこで、FJコンボジットでは新規な製造方法として、冷間プレスを開発した。熱硬化性樹脂を用いた従来の製造方法が圧縮と加圧を同時に行うのに対して、この方法では圧縮と加熱の工程を分離することにある。装置的に最も金額の高いプレスを冷間加工で素早く処理し、その後、大型炉でゆっくりと加熱硬化させる方法は、製品スループットを大幅に早くでき、数秒(6秒程度)で1枚のセパレータ板を製造することが可能となる。これにより、原価償却費と製造人件費を従来比で1/100に抑えることが可能である。この方法により製造したセパレータ板をFig.1に示した。まだ開発中の技術ではあるが、基本的な物性を満足し、コスト目標も十分に達成可能なプロセスでの製造方法により試作したものである。

6. まとめ

以上を総括すれば、金属系セパレータ板は金額的にも性能(耐腐食性)の面でもセパレータ板として使用されることは現状では困難であることが示された。一方、カーボン系はコストダウンが行われれば十分に将来性のある材料であることが示された。カーボン系での残された問題としては、使用する樹脂の耐久性が挙げられる。80~90℃の高温雰囲気で、どこまで樹脂に耐久性があるのか、現在各種の検討がなされている。また、不純物の許されない雰囲気においては、カーボン粉末や樹脂からの不純物溶出などの問題も考えられる。それらの問題点がクリアされれば、燃料電池の普及する日も意外と早く来ることも期待できるのではなかろうか。