

第2節 カーボン・樹脂モールドセパレータの製法・樹脂割合による特性

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。政府の発表している2010年および2020年時のPEFCの導入目標を表1に示した。その時のトータルの市場規模は100兆円と想定している。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大部分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の製造方法と問題点についてまとめた。

表1 燃料電池の政府導入目標

政府導入目標	2010年	2020年（セパレータ枚数）	
自動車	5万台	500万台	20億枚
定置用	210万kw	1000万kw	4億枚

1. 金属製セパレータの問題点

電気自動車が普及するためのコストとして、セパレータ板は100円～200円/枚が必要であると言われている。サイズのには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。2001年のデータとして自動車技術研究所が発表している価格と目標値を表2に示したが、セパレータ板のコストが全体の94%と圧倒的に高く、また削減率も998/1000と大きなことが理解できる。

表2 燃料電池の材料コスト比較（日本自動車研究所）

部品/部材	2001年単価（¥/kw）	目標値（¥/kw）
セパレータ	375,000	750
水素イオン交換膜	14,289	714
Pt系触媒	8,000	2,000

現在検討されているセパレータの材質は、大別して金属系とカーボン系がある。表3に金属系とカーボン系のセパレータの製造コストの比較を行った結果を示した。カーボン系の材料費は安価であり、製造加工費が安くできれば、将来の自動車の目標値を達成することか可能である。一方金属系は汎用のステンレスであるSUS304を使用した場合でも、単純なコスト比較ではカーボン系の2倍以上となる。チタンを用いた場合では、桁違いの金額となることからコストの面か

ら、セパレータの検討材料となることはない。成型面から考えると、金属系は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

表3 カーボン系と金属系のセパレータの価格比較
(サイズ= 300 × 200 × 1mm での比較)

	カーボン系	ステンレス	チタン
密度 (g/cc)	2	8	4.5
400枚重量 (kg)	48	192	108
原料単価 (¥/kg)	500	500	20,000
原料費 (¥/枚)	60	240	5,400
加工費 (¥/枚)	40	10	10
価格 (¥/枚)	100	250	5,410

量産化が可能である。しかしながら、1mm厚さのセパレータを考えた場合、重量は480g/枚(192kg/車)となり、自動車で使用する場合を考えると重量的にも重すぎで車載は難しい。実際の金属製のセパレータの厚さは0.2mm程度以下にまで薄くする必要がある。0.2mmの厚さではガス流路をカーボン系の現状のように両面から溝を彫り込むことは困難であり、両面で非対象の溝形状となると予想される。また耐食性は大丈夫か、などの問題が残される。燃料電池では電荷した水素原子が存在するため、極めて高い酸性の雰囲気である。この雰囲気中では、多くの金属は耐食性の面から無垢材での使用は困難である。そのために耐食性のコーティング必要となるが、適当なコーティング材は見あたらない。なぜなら、セパレータには通電性が要求されるが、電気を通す材料は一般には腐食することによる。アルミやステンレス、チタンなどの耐食性金属は、表面に金属の酸化した皮膜が存在するために腐食から守られているが、その皮膜は絶縁材で電気を通さない。そのため、金属をセパレータに使用するには耐食性コーティング施工が必要であるが、そのコストアップを考えると、将来の自動車のコスト目標を達成することは困難であると考えられる。すなわち、金額面からも耐食性の面からも金属材料を将来の量産セパレータ板に使用することは難しいと考えられている。

2. カーボン系セパレータの製造方法

一方、カーボン系材料は耐食性が高く、電気を通す数少ない材料で、セパレータの使用雰囲気でも問題はない。そのため、PEFCの初期段階から、セパレータにはカーボン材が使用されてきた。最初にセパレータ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ヶ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浸透させた材料である。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。

第三世代として、多くの企業や研究所が開発を現在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。

製造の方法としては一般に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、熱可塑性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、熱可塑性タイプでは1分程度で可能である。このため、多くの企業が熱可塑性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。図1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 ） $< 90^\circ$ 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めない。一方、炭素と樹脂の濡れ性が良い場合（ $\theta_2 > 90^\circ$ ）は右図に示したが、樹脂が隙間に入り込むことが可能である。すなわち濡れ性の善し悪しで、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を製造することはできない。

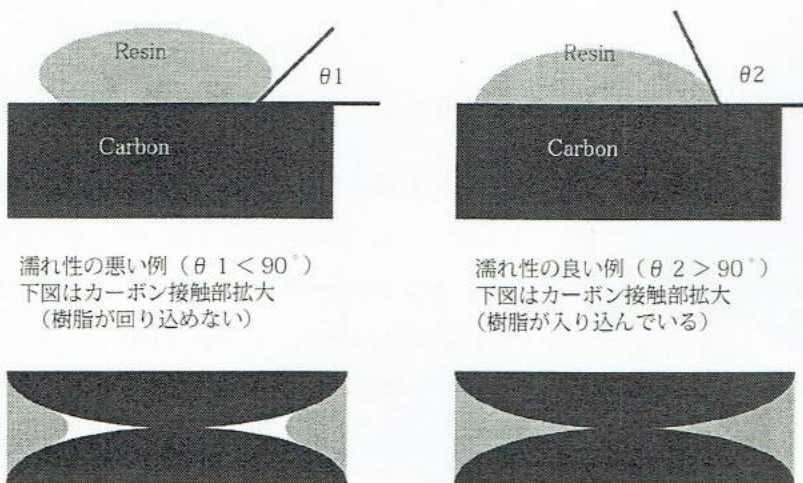


図1 濡れ性の違いによる樹脂の回り込み背の違い

3. 熱硬化性樹脂によるセパレータ製造方法

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。その物性値を表4に付記した。この他に必要な物性としては、使用に耐えられる十分な強度、長時間の運転に耐える寿命、不純物（特に金属、アンモニアなど）の溶出がないこと、スタック時にガス漏れや有害な変形が起こらないための寸法精度などが挙げられる。

表4 米・エネルギー省の目標値と開発品特性

	単位	DOE目標値	FJコンポジット社製品
電気抵抗	m Ω cm	20以下	5
気密性	cm ³ /cm ² /s	2 × 10 ⁻¹¹ 以下	1 × 10 ⁻⁸
密度	g/cc	-	1.95

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99%～1%まで変化させても成型することが出来た。

カーボン材料の特徴として、金属材料に比べると電気抵抗が大きいことが挙げられる。図2に、電気抵抗と熱伝導率の関係を金属と比較して示した。各種の金属が一本の線で示されるのに対して、カーボン（繊維）の関係は、同じ熱伝導率に対して1桁以上大きな値のラインで示されている。セパレータの要求特性としては、電気抵抗は小さいことが望まれる。それは、セパレータ自体を電気が流れることから、内部損失を小さくするためにもセパレータの電気抵抗は小さい必要がある。そのため、セパレータに使用する炭素粉末は出来るだけ小さな電気抵抗の材料を使用することが望まれる。それらに適した材料としては天然黒鉛、ニードルコークス、メソフェーズピッチからの黒鉛などの、グラファイト構造の発達した材料が考えられる。

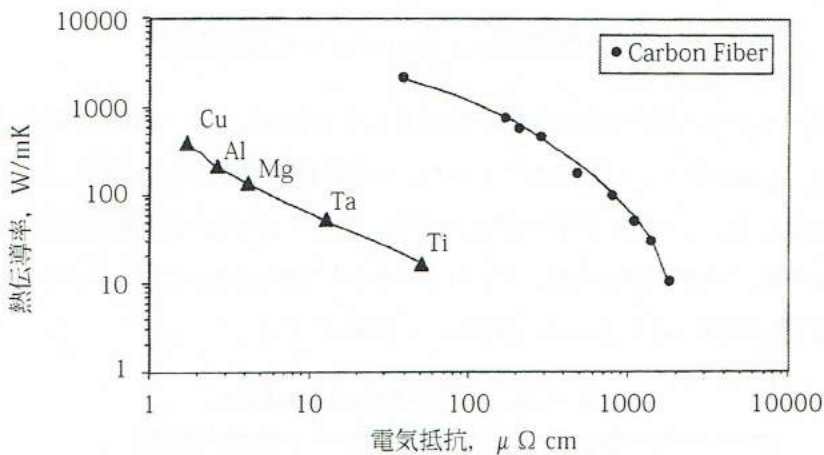


図2 カーボン繊維と金属の電気抵抗の違い

電気抵抗の小さなセパレータを製造するための理想的な炭素と樹脂の割合は、炭素粉末が最も多く詰め込まれ、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時の容器の容積にしめるパチンコ球の割合であり、簡単な計算で算出が出来る。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。

図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。

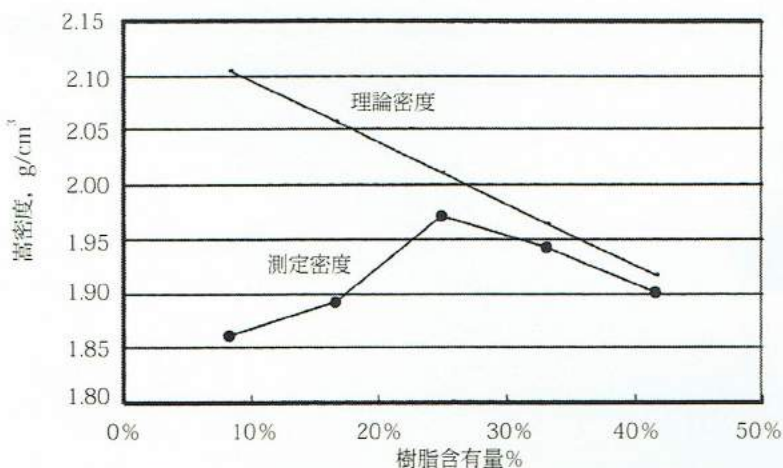


図3 セパレータ材の炭素粉末 / 樹脂の混合割合と嵩密度の関係

図4の横軸は図2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。

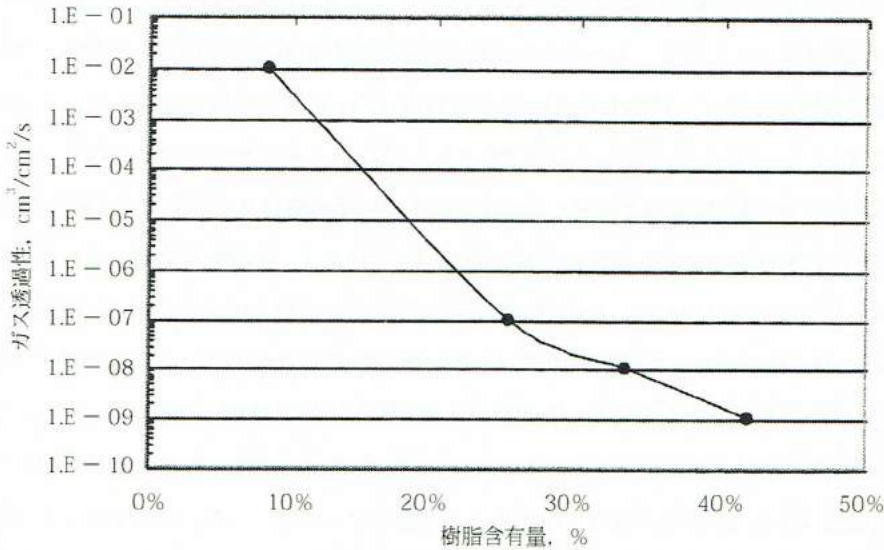


図4 樹脂混合割合とガス透過性の関係

図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。測定した全ての範囲でDOEの目標値を満足していた。

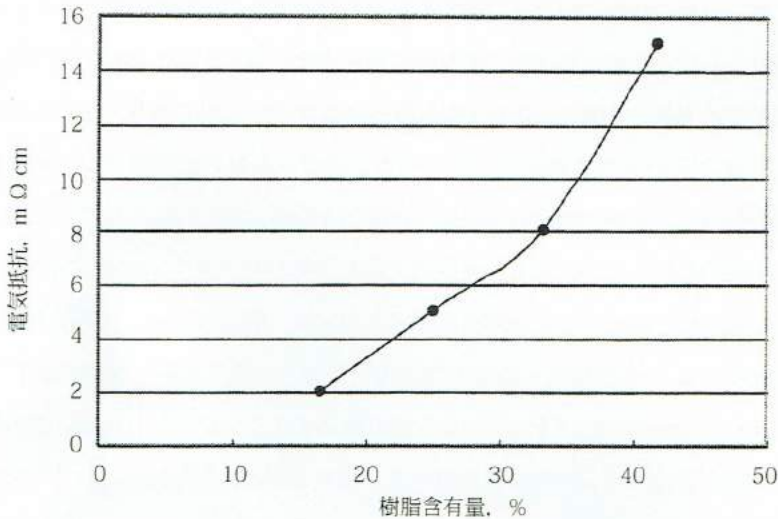


図5 樹脂含有量と電気抵抗の関係

4. カーボン系セパレータの製造コスト

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。その内、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 ¥/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 1 枚当たりの材料費は 60 ¥/枚 (A-4 版 1mm 厚さ) となる。この材料を用いて、成形費用が 40 ¥/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、熱がセパレータに伝わり、その熱で樹脂が硬化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 1 台の装置で 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 1 枚当たりの原価償却費は 500 ¥/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 1 枚のコストを 1000 ¥/枚以下にすることは出来なくなる。一方、射出成形でも 1 分/枚程度の生産速度が限度であり、同様に計算すれば 160 ¥/枚となる。これに製造管理費、開発費、営業費、利益、光熱費などを加えると目標金額を満足できないことになる。

まとめ

以上を総括すれば、金属系もカーボン系も将来の目標価格を現状の技術でクリアすることは困難であった。そこで、現状の技術の限界を打開する新規な製造方法の出現が必要となる。カーボン系の場合、製造コストを小さくすること、すなわち製造速度を早くすることが必要となる。目標コストのために許される製造速度は 10 秒/枚程度の高速成形が必要であり、そのための検討が各社で行われている。その一つの方法として、FJ コンポジット社では冷間プレスを提案している。熱硬化性樹脂を用いた従来の製造方法が加熱と加圧を同時に行うのに対して、この方法では加熱と加圧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装置も用いた工程を冷間で素早く行い、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出来、数秒で 1 枚のセパレータ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大幅に抑えて、100 ¥/枚以下でセパレータを製造することが可能となる。この技術が完成すれば、燃料電池の製造コストが大幅に低減でき、燃料電池の普及が加速されるものと期待される。