アモルファスカーボン製セパレータ

坂口 知三*

1. はじめに

1.1 燃料電池の構成

固体高分子型燃料電池 (PEFC) は低温で動作し、出力密度が高いことから自動車用、家庭用、可搬用の動力源として期待される。PEFC の単位セルの構成は図 1 に示す通りである。この単位セルは通常 0.6~1.0 V 程度なので必要な出力を得るには、この単位セルを積層し両端を SUS のエンドプレートで挟み込みスタックとする。

電解質膜の両面には白金担持カーボンからなる多孔質電極があり、その外側にセパレータが配置される。セパレータの両面には反応ガスである水素および酸素(または空気)を流す溝が形成されており、水素と酸素を分離する必要がある。片面に冷却水を流す溝が形成されたセパレータも使用される。電解質膜、ガス拡散電極の厚みは数十 μm から数百 μm 程度であるのに対し、セパレータの厚みは反応ガスを流す溝が必要なため数 mm 以上必要である。

燃料電池の出力はその用途で異なり、自動車用では 60~90 kW、家庭用では 1 kW 前後である¹⁾。

1.2 セパレータの役割、種類

セパレータはバイポーラプレート、隔離板、インターコネクターなどと呼ばれるように様々な役割を持つ。

まず反応ガスである水素および酸素を混合しないように分離したまま反応面全体に供給するため、ガス不透過性が必要とし、反応ガスの流路は複数本の溝が蛇行したサーペ

インタイン型²⁾の溝とすることが一般的である。さらに反応により発生した電子を集電し、隣り合うセル間の電気的コネクターとして良好な導電性が必要である。また、電解質膜表面は強酸性を示すため耐食性を備えた材料とする必要もある。

反応ガスの流路は反応面全体に均一に反応ガスを流すことだけでなく、反応により生成した水を速やかにセル外に排出させることができるよう工夫されている。最近では数値解析によりセル内の反応モデルを作成することにより、電流密度分布や温度分布の推測が可能となり反応ガス流路形状の最適化も検討されている³⁾。

従来は黒鉛材を薄板に切り出し、その後表裏に反応ガスの流路を切削加工により形成していたためかなりコスト高となっていたが、近年では金属系、コンポジット系のような低コストの材料が開発されている。

現在開発されているセパレータの種類は以下の 3 種類に大別できる。

(a) 黒鉛系

・切削カーボン

従来用いられていた材料で黒鉛材を数 mm~10 mm 程度の薄板に切り出し、切削加工で反応ガスの流路を形成する。黒鉛材のガス不透過性が低いいため熱硬化性樹脂を含浸させる必要がある。また切削加工するため生産コストが高い。しかし金型を必要としないためセパレータの形状変更が容易である。

・膨張黒鉛のプレス

膨張黒鉛のシートをプレス成形することで反応ガスの流路を形成する。他社に先駆けて PEFC の高性能化に成功した、カナダのバラード社が採用する方式である⁴⁾。

(b) 金属系

金属板を金型でプレスして反応ガスの流路を形成する。電気抵抗が低くガス透過の心配もなく高強度高靱性のため薄くできるが、そのままでは耐食性が不十分なので表面に金などのメッキをする必要があり、コーティング材の検討が必要である⁵⁾。ただし、最近ではコーティングなしで耐食性のあるステンレス製セパレータが開発された⁶⁾。

(c) コンポジット系

今最も盛んに開発されている方法であり、熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂に導電性を持たせるために黒鉛粉末を添加した材料を成形し、薄板状とするとともに反応ガスの流路を同時に形成する⁷⁾。材料の流動性が低く圧縮法で

図 1 単位セルの構成

* Sakaguchi, Tomomi
ユニチカ(株)中央研究所
宇治市宇治小桜 23 (〒611-0021)
2003.12.5 受理

表1 モールド樹脂セパレータの目標値

項目	評価項目		目標値
電気抵抗	貫通方向体積固有抵抗		10 mΩ・cm 以下
機械強度	曲げ強度		50 MPa 以上
	曲げひずみ		1% 以上
安定性	90℃ 温水浸漬 (2000 時間後)	曲げ強度保持率	95% 以上
		重量保持率	±1.0% 以内
成型性	溝加工後の厚み精度		±0.05 mm 以内
コスト	100 万枚製作時		200 円以下/枚

成形することが多い。長期耐久性、耐熱温度、不純物の溶出の問題がある。

1.3 セパレータの要求性能、課題

三菱電機は NEDO の委託を受けて PEFC 用の低コストセパレータの実現に向け、各種セパレータを精力的に評価している。表 1⁸⁾にコンポジット系セパレータの要求特性を示す。スタックメーカーによってセパレータに対する要求性能が同じとは限らないが、表 1 以外のセパレータの要求特性はほとんど開示されていないので、これらの値を参考に材料開発を進めることができる。

燃料電池の耐久時間は自動車用で 5,000 時間、定置用で 4 万時間必要とされ⁹⁾当然セパレータの耐久性も同様に要求される。セパレータの課題を以下に挙げる。

- ・コストダウン
- ・厚みを薄くする (1 mm 程度)
- ・耐久性
- ・固有抵抗、接触抵抗の低減
- ・寸法精度
- ・強度

ユニチカ(株)は上記 3 種類のセパレータの分類とは別の方法、すなわち熱硬化性樹脂を射出成形した後、その樹脂成形品を炭化焼成したアモルファスカーボンからなる材料でセパレータを低コストで製造する方法を開発している。

2. アモルファスカーボン

アモルファスカーボンは炭素材の一種でガラス状カーボンとも言われる。アモルファスカーボンは破断面がガラス状を呈し、非常に硬い、化学的に安定、ガス透過性が低い、熱膨張係数が小さいなどの特徴を有する^{10),11)}。アモルファ

スカーボンは特殊環境下で使用されることが多く、用途として電子・半導体分野ではプラズマエッチャー電極板、ダミーウエハー、燃料電池セパレータなどがあり、耐食性、耐熱性の面から半導体の製造治具に、耐薬品性、高純度、耐熱衝撃性の良さからルツボ、パイプに使用される。

アモルファスカーボンの製造方法は、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、フラン樹脂などの熱硬化性樹脂を射出成形、圧縮成形などの方法で賦型し、その樹脂成形品を不活性ガス雰囲気中において千数百℃で焼成して炭素化する。

焼成により樹脂成形品中の炭素以外の元素、すなわち水素、窒素、酸素等がまわりの炭素と化合して二酸化炭素、メタン、エタン等の分解ガスとなり放出され、最後に炭素の網目骨格だけが残る (図 2)。

3. アモルファスカーボン製セパレータ

3.1 製造方法概略

アモルファスカーボン製セパレータは図 3 のような工程で製造される。まずフェノール樹脂を射出成形により賦型する。このとき射出成形品は焼成収縮を見越した反応ガスの流路、マニホールド等を備えた形状になっており、この樹脂成形品を不活性ガス雰囲気中で焼成することにより炭素化しセパレータとなる。この工程では切削加工のようなコストのかかる加工を必要とせず射出成形でセパレータ前駆体を作製するため非常に生産性が高い製造方法である。

3.2 原料工程

従来の熱硬化性樹脂の成形材料は熱硬化性樹脂と硬化剤とを溶融混練法で混練しているが、硬化剤の分散が十分でなく射出成形時に微細な気泡が発生しやすい。また一般の成形材料は充填材にガラス繊維や木粉、無機フィラー等を添加している材料しかなく、このような材料の成形品を焼成すると、焼成収縮率の違い等から均質なアモルファスカーボンを得ることができない。

ユニチカ(株)で用いるフェノール樹脂成形材料はマトリックス樹脂としてユニベックス N タイプを、充填材として完全硬化させたユニベックス C タイプを用いており、いずれも焼成により炭化するフェノール樹脂であるため均質なアモルファスカーボンを得ることができる。

ユニベックス N タイプ樹脂はノボラック樹脂とヘキサミンを水系で懸濁重合するため、水に溶解したヘキサミン

図2 昇温に伴う分子構造の変化

図3 アモルファスカーボン製セパレータの製造方法

表2 ユニベックス樹脂特性

樹脂の種類	樹脂タイプ	密度 (g/cm ³)	硬化度	融点 (℃)	ゲルタイム (s)
Nタイプ樹脂	ノボラック型	1.27	未硬化	90~100	40~60
Cタイプ樹脂	レゾール型	1.27	完全硬化	—	—

図4 Nタイプ樹脂 (×400)

がノボラック粒子に均等に水素結合により結合していることでヘキサミンの分散は均一となり、成形時の硬化が速いのが特徴である。表2にユニベックス樹脂の特性を図4にその顕微鏡写真を示す。

3.3 成形工程

熱硬化性樹脂の成形法には圧縮成形、トランスファー成形、押出成形、射出成形等様々な方法があるが、セパレータの生産性および複雑な形状を賦型する面から射出成形法

が最も適している¹²⁾。このため成形材料は射出成形に適した熱流動性と硬化速度が必要である。樹脂と黒鉛のコンボジット系では、セパレータに必要な導電性を確保するにはかなりの割合で黒鉛粉末を添加させねばならない。そのため成形材料の熱流動性が低くなり射出成形可能な樹脂を作製することが難しく、圧縮成形するメーカーがほとんどである。

射出成形は図5に示すような工程で行われる。

- ①型締工程：キャビティには樹脂が充填されておらず、シリンダーには溶融された樹脂が必要量だけ計量されている。
- ②充填工程：溶融樹脂を高速・高圧でキャビティに充填する。
- ③硬化・計量工程：充填された樹脂を硬化させるとともに次のショットの樹脂を計量する。
- ④型開工程：硬化および計量が終了すれば金型が開く。
- ⑤取出工程：成形品を取り出す。計量された樹脂はシリンダー内で待機している。
- ⑥型締工程にもどる。

セパレータの成形ではこの1サイクルが1~2分程度である。

3.4 焼成工程

ユニチカ㈱の製造法では樹脂成形品を焼成することにより導電性、耐食性、強度、耐熱性等のセパレータに必要な特性を発現させている。昇温に伴い図2に示すような構造変化をしながら樹脂がアモルファスカーボン化する。その際には樹脂成形品中から図6のようなガスが発生し樹脂成形品から放出される。

図5 射出成形のフロー図

図6 焼成時の発生ガス

図7 焼成温度と固有抵抗

図7に示すように1,000℃以上で焼成することにより樹脂中の炭素以外の元素が放出され導電性のあるアモルファスカーボンとなるが、2,000℃で焼成しても固有抵抗はほとんど変わらず、黒鉛材より少し大きい値となる。

図8に示すように樹脂成形品を焼成すると寸法で約20%、体積で約50%収縮し、重量で約30%減少する。樹脂成形品で設けられた反応ガスの流路、マニホールド等は均等に収縮しセパレータとなる。この収縮率、寸法精度はセパレータのデザインなどの因子によって変化するため、焼成時の温度制御および金型設計が非常に重要である。図8の焼成品は80×120×2mmのセパレータで表裏に溝が形成されている。

生産コストの観点から、焼成に要する期間を短縮するこ

図8 セパレータの焼成前後

表3 アモルファスカーボンと黒鉛の物性比較

物 性	単 位	アモルファスカーボン	黒 鉛
密度	g/cm ³	1.44~1.55	1.77~1.91
曲げ強度	MPa	100~200	40~90
固有抵抗率	10 ⁻³ Ω・cm	4~7	1.1~1.4
熱膨張係数	10 ⁻⁶ /K	2.0~3.4	4.6~6.5
ガス透過率	cc・cm/cm ² ・s・cmHg	10 ⁻⁹ ~10 ⁻¹²	10~10 ⁻¹

とも重要なポイントである。従来では焼成時少なくとも1~2週間の焼成期間が必要であった。これよりも短期間で焼成を行うと、割れ、クラックなどにより製品の歩留まりが著しく低下していた。現在では焼成条件を制御することにより数日で焼成することが可能となった。また、板厚が薄いほど焼成期間短縮が可能となるため、さらにセパレータの薄型化が進めばより生産性が向上する。

4. ま と め

表3に從來からセパレータに用いられている黒鉛との物性比較を示すが、アモルファスカーボンは低密度・高強度、ガス不透過性に優れていることからセパレータを軽量、コンパクト化することが可能と考える。

図9にアモルファスカーボンの耐久性を示す。燃料電池は90℃程度の温水にさらされるため、そのときに劣化し

図9 温水処理時間と曲げ強度

図10 温水処理時間と処理水の電気伝導度の変化

強度が低下してしまうと使用できない. $2 \times 4 \times 40$ mm の曲げ試験片を 90°C の温水に浸漬させ曲げ強度の変化を評価した. アモルファスカーボンは10%ほど強度の低下が見られるが, 黒鉛や樹脂含浸黒鉛(黒鉛にガス不透過性を付与するためにフェノール樹脂を含浸させた材料)に比べかなり高強度である.

燃料電池ではセパレータからイオン性の物質や不純物が

溶出すると, 短絡したり電解質膜や触媒の性能が低下したりして性能が十分発揮できなくなる. 図10に温水処理時間による処理水の電気伝導度の変化を示す. アモルファスカーボンは非常に耐食性が高い材料であるためほとんど溶出物がなく電気伝導度の変化がない. しかし黒鉛では素材の純度にもよるとは思うが少し溶出する. 樹脂含浸黒鉛では含浸させたフェノール樹脂が溶出していると思われる.

5. 今後の展望

燃料電池はようやく実験室から飛び出しいろんな所で耐久テストやフィールドでテストが行われるようになった. さらに燃料電池自動車は2002年秋にリース販売され, 家庭用の燃料電池も2005年から販売されることになるだろう. 実験室では分からなかった問題が実際に使用すると数多く出てくる. そのような問題をクリアして燃料電池が広く普及することを期待する.

参考文献

- 1) 駒橋 徐: 工業材料, **51** (4), 26 (2003)
- 2) 日本国特許第 2711018 号
- 3) 井上 元, 新山寛治, 松隈洋介, 峯元雅樹: 第10回燃料電池シンポジウム (2003)
- 4) 世界特許 WO 95-16287 号
- 5) アイシン精機: 平成12年度固体高分子形燃料電池研究開発成果報告会要旨集 (2001), NEDO
- 6) 住友金属工業: 固体高分子形燃料電池システム技術開発事業 平成14年度成果報告書 (2003), NEDO
- 7) 小関和雄: 燃料電池, 7 PEFC—基礎から実用まで—, 14 (1999), FCDIC
- 8) 林 龍也, 宮本文行, 吉村晃久, 福本久敏, 前田秀雄, 光田憲朗: 第42回電池討論会講演要旨集, 526 (2001)
- 9) 固体高分子型燃料電池/水素エネルギー利用技術開発戦略 燃料電池実用化戦略研究会, 3 (2001)
- 10) 稲垣道夫, 菱山幸宥: ニューカーボン材料, 5章 (1994), 技報堂出版
- 11) 大谷朝男: 改訂・炭素材料入門, 13章 (1984), 炭素材料学会
- 12) 小山洋典: プラスチックス, **46** (8), 68 (1995)