

ThreeBond TECHNICAL NEWS

スリーボンド・テクニカルニュース
平成15年1月1日発行

60

燃料電池用シール剤「ThreeBond1152, ThreeBond1153」

はじめに

昨今の自動車産業界を取り巻く課題に、地球温暖化防止を目的とするCO₂排出総量の削減、石油資源の枯渇に対する代替エネルギーの開発、都市の大気環境悪化への対応などがあり、石油代替エネルギーの利用、省エネルギー・高効率化及び低公害化の自動車用原動機が要求されている。

燃料電池はエネルギー効率が高く、また環境に優しいことから、新しいエネルギー源として注目されている。特に固体高分子形燃料電池は、比較的低い温度で運転することができ、また電流密度が高いことから、小型化、高出力化を図ることができ、次世代自動車の新たな動力源と見なされている。

スリーボンドでは、固体高分子形燃料電池の高いポテンシャルが、次世代自動車の新たな動力源を実現するとの判断から、燃料である水素を確実にシールするための材料の研究、開発及びシール工法の確立を行ってきた。

本稿では燃料電池用シール剤「ThreeBond1152」、「ThreeBond1153」の性能と特性を中心に説明を行う(以下 "ThreeBond" を "TB" と略す)。



目		次	
はじめに	1	4, 漏れの機構と各種ガスケット材比較	4
1, 燃料電池の原理とその種類	2	5, TB1152, TB1153の特性	5
2, 燃料電池の構成	2	6, おわりに	8
3, 燃料電池用シール剤の要求性能	2		

1 , 燃料電池(FC:Fuel Cell)の原理とその種類

燃料電池(FC:Fuel Cell)とは、ガソリンや天然ガス等から改質して得られた水素(H₂)を主燃料として、この水素(H₂)が酸素(O₂)と化学反応したときのエネルギーを電力として取り出す新しい発電システムである(図 - 1参照)。発電効率が30~60%で、既存のガソリン・エンジンやディーゼル・エンジンなどの内燃機関と比較して効率が高く、CO₂などの排出物をほとんど排出しないため、環境にやさしい次世代の発電システムとして注目を浴びている。

現在開発が進められている燃料電池は、使用する電解質の種類により、リン酸形、熔融炭酸塩形、固体電解質形、固体高分子形に分類される(表 - 1参照)。この中で「固体高分子形」燃料電池は、小型軽量化が可能で、70~100 という比較的低温で作動できることから、自動車用電源、家庭用電源や可搬用電源として開発競争が激化している。

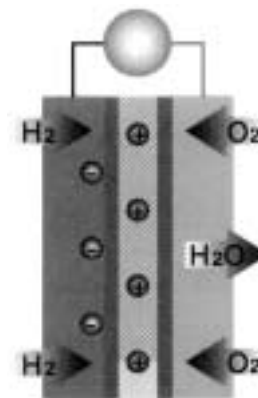
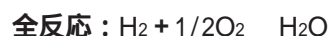
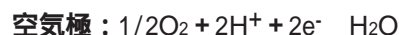
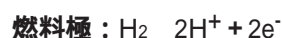


図 - 1, 燃料電池の原理

式で表すと以下ようになる。



一般的に単セル当たりの電圧として0.7V程度の直流電圧を得ることができ、100枚程度貼り合わせることで数kW~200kW級スタックの開発が精力的に行われている。

2 , 燃料電池の構成

「固体高分子形燃料電池」の構成は、両面に白金系触媒を担持してある電解質膜を、燃料電極板と空気電極板でサンドイッチした複合体(MEA:Membrane and Electrode Assembly)と、反応ガスの供給溝を形成したセパレーター、それぞれをシールするシール剤からなる単セルを積み重ねた構造(スタック)をとる(図 - 2参照)。このスタックに外部より水素(H₂)と酸素(O₂)を供給し、水の電気分解反応と逆の反応を起こすことで、外部回路に電流を取り出す。これらの反応を

3 , 燃料電池用シール剤の要求性能

燃料電池は反応ガスである水素(H₂)と酸素(O₂)を外部より供給し、化学反応させることで起電力を得る。特に燃料ガスとして用いられる水素(H₂)は、分子量が小さく、無色、無臭の可燃性のガスであるため、僅かな隙間からでも漏れやすく、また広い混合範囲で、小さな火花でも着火することから、単セル間には高い

表 - 1, 燃料電池の種類

	リン酸形 (PAFC) Phosphonic Acid Fuel Cell	熔融炭酸塩形 (MCFC) Molten Carbonate Fuel Cell	固体電解質形 (SOFC) Solid Oxide Fuel Cell	固体高分子形 (PEFC) Polymer Electrolyte Fuel Cell
電解質膜	リン酸水溶液	Li-Na系炭酸塩	ジルコニア系セラミック	高分子膜
作動温度	200	650~700	900~1000	70~100
燃料	改質水素(天然ガス等)	天然ガス、LPガス	天然ガス、LPガス	純水素、改質水素
発電効率	35~45%	45~60%	45~65%	30~40%
特徴	比較的低温で作動	高発電効率	高発電効率	低温作動、小型化可
主な用途	コージェネレーション、分散型電源	大規模火力発電代替、コージェネレーション	中規模火力発電代替、コージェネレーション	自動車用電源、家庭用コージェネレーション、可搬用電源

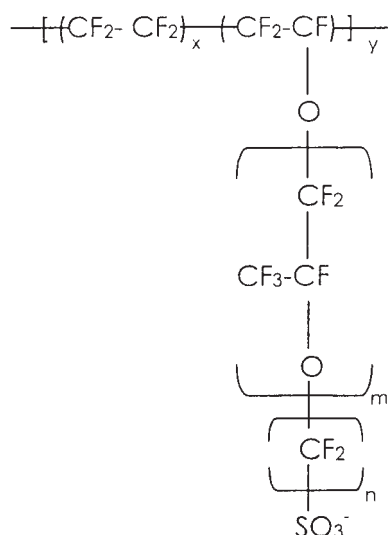
ガスバリア性を持つシール剤が要求される。

固体高分子形燃料電池は電解質にイオン伝導性の固体高分子膜（陽イオン交換膜）が用いられる。この膜はフッ素系の樹脂を主鎖に持ちプロトン（H⁺）を付加することのできるスルホン酸基（SO₃⁻）を側鎖に持つ構造になっている。（図 - 3 参照）。

この固体高分子膜は水分を吸収して初めてスルホン酸基間の連絡がとれてプロトン伝導性を示す性質がある。このため反応ガスを加湿してプロトン伝導性を維持する必要性があり、膜を保湿できる100 前後で作動される。またこの際セル内部は側鎖のスルホン酸基の影響を受け、強酸下（pH=1~2）にさらされることになる。

これによりシール剤には、高分子膜を機能させるのに必要な水蒸気を外部に漏らさない低透湿性、さらにはそれら作動環境に対する、耐酸性、耐湿性および耐熱性を併せ持つことが必要となる。

またシール剤からのイオン溶出（特に重金属系）も、できるだけ少ないものが良いとされる。その理由として、シール剤からの溶出イオンは、前述した高分子膜のスルホン酸基をアタックし、プロトン伝導性に悪影響を及ぼす点、二つ目に溶出イオンは、水素酸化、酸素還元させる高分子膜上の白金系触媒を失活させる点が挙げられる。いずれの場合も、単セルの起電力を低下させ、燃料電池システム全体の機能低下を招く恐れがある。従ってシール剤からの溶出イオンはできるだけ



Nafion[®] m ≥ 1, n = 2, x = 5-13.5, y = 1000

図 - 3, フッ素系イオン交換膜の構造

け少ないものが望まれる。

燃料電池は単セルから直流電圧を得るため、セパレーター間に電気絶縁性が必要である。さらに自動車用、可搬用燃料電池へのシール剤を考慮した場合、振動、衝撃等を吸収するためにゴム弾性体であることが望ましい。

以上を総括し燃料電池用シール剤に要求される特性を要約する。

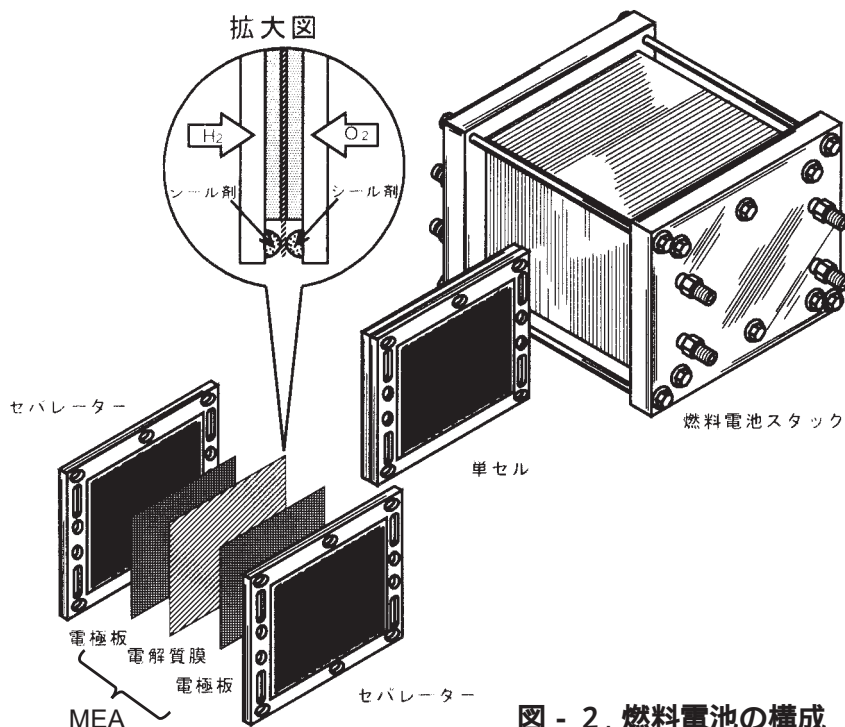


図 - 2, 燃料電池の構成

- ・高いガスバリア性・・・水素 (H₂)、酸素 (O₂) のガスシールのため。
- ・低透湿性・・・高分子膜が水蒸気飽和状態で機能し、セル内の保湿のため。
- ・耐酸性・・・高分子膜が水蒸気飽和状態で機能する際、セル内が強酸性条件になるため。
- ・耐湿性・・・高分子膜が機能する際、水蒸気飽和環境になるため。
- ・耐熱性・・・高分子膜が機能する環境のため。
- ・低イオン溶出性・・・高分子膜のプロトン伝導性を損なわせないためと、高分子膜上の白金系触媒を被毒させないため。
- ・電気絶縁性・・・単セル間の電氣的短絡を防ぐため。
- ・ゴム弾性体・・・振動・衝撃を吸収するため。
- ・その他・・・冷却液に対する耐性、メタノール改質やダイレクトメタノール形燃料電池 (DMFC: Direct Methanol Fuel Cell) を想定した場合の耐メタノール性。

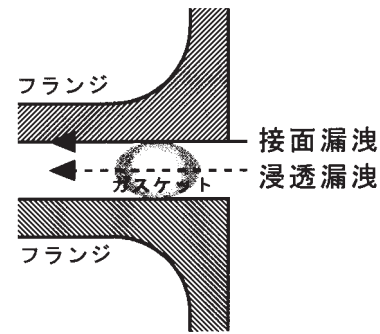


図 - 4, 漏れの種類

一方液状ガスケットは、液状であるため接合面の凹凸を充填する効果、接合面と密着する効果などによりシール性を発揮する。形態としてウェットタイプのFIPG (Formed In Place Gasket) とドライタイプのCIPG (Cured In Place Gasket) の二つがある。

(1) FIPG (Formed In Place Gasket)

シール面 (フランジ面) 上へ塗布したガスケット材を未硬化の状態でも両面から挟みつけたのち硬化させ、ガスケットとして用いる。塗布時の形状追従性がよいため、フランジ面精度はそれほど必要としない。接着によりシールするため、シール性能の信頼性は高く、フランジ幅を狭く、厚さも薄くできる。

(2) CIPG (Cured In Place Gasket)

未硬化のガスケット材をシール面に塗布し、加熱硬化させガスケット材として用いる。部品上に直接ガスケット材を塗布、成型するので、通常の成型品で用いる金型等を必要としない点が特徴である。しかしながらシール性能は、固形ガスケットと同様に形状、締め付け圧、圧縮永久歪みなどに依存する。特に塗布された形状でそのまま硬化させるため、塗布ビード形状の精度がポイントになる。表 - 2 に固形ガスケットと液状ガスケット (FIPG、CIPG) の特徴の比較を示した。

ここで注目すべきは、シール性能が発揮されていると仮定した場合、シールする媒体に対し、ガスケット材のバリア性が高ければ高いほど、そのシール幅、シール厚みを狭く、または薄くとすることが可能な点である。特に燃料電池のシール媒体は、水素 (H₂)、酸素 (O₂) の極めて分子量が小さなものおよび湿度であり、シール剤を選定する上で非常に大きな水

4, 漏れの機構と各種ガスケット材比較

JISによれば「ガスケットとは管または機器の接合面にさし挿み、ボルトその他の方法で締め付けることにより、内部流体の漏れを防止する目的に使用する諸物」とされており、漏れには次の3種類がある (図 - 4 参照)。

接面漏洩・・・ガスケットとフランジ面の間から漏れること。

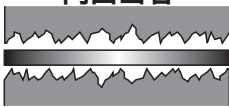

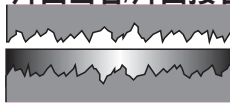
浸透漏洩 (層内漏洩)・・・ガスケットの中を通過して漏れること。

破壊漏洩 (バースト漏洩)・・・ガスケット自身が破壊されて漏れること。

またガスケット材は、固形ガスケットと液状ガスケットの二つに大別することができる。

固形ガスケットのシールは、締め付け力によるガスケット自身の圧縮復元力で主に論じられ、ガスケットのヘタリが大きな問題となる。また接合面との密着も圧縮永久歪みに関与するため接面漏洩が懸念される。利点として、取り外し性が良いこと、またガスケット層を比較的厚めにできることから、防音、防振効果が得られる点が挙げられる。

表 - 2, 各ガスケット材比較

	固形ガスケット	液状ガスケット	
		FIPG (Formed In Place Gasket)	CIPG (Cured In Place Gasket)
シール方法	両面密着 	両面接着 	片面密着/片面接着 
シール剤寸法精度	高	低	高
フランジ面精度	高	低	高
面圧	高	低	高
圧縮永久歪み	必要	不必要	必要
取り外し性		×	
ライン化	×		

イントになる。また、シール構造を小さくできることは、結果として燃料電池の発電効率を上げることにつながり、システム全体の小型化に寄与することができる。

また固形ガスケット（含むCIPG）は接合面の剛性と面圧への依存度が非常に大きいため、組み付け直後からクリープが発生、シール面圧が低下する。特に熱のかかる部位や内圧が繰り返し変化するような部位ではそれが顕著に見られ、トルクダウン現象として漏れの最大因子となる。特に燃料電池においては、シールすべき単セルが、数十～数百とスタック構造となっているため、シール部位の設計には十分な留意が必要である。

5, TB1152、TB1153の特性

スリーボンドでは、前述の2種の工法に対する燃料電池用シール剤に要求される特性を満たす材料を調査および研究し、TB1152、TB1153を開発した。

TB1152、TB1153は両末端にアリル基を有するポリイソブチレン主鎖のテレケリックポリマーを主成分とし、触媒存在下、加熱によりSiH基含有硬化剤と付加重合・架橋してシール剤を形成する（図 - 5参照）。それぞれの性状および一般特性を表 - 3に示す。

ゴムにおいて、分子回転のしにくい、また分子間相互作用が大きいほど分子運動が拘束されるためガス透過性が低くなるとされている。

TB1152、TB1153の主成分であるポリイソブチレンは、主骨格にC-C鎖を持ち、シリコンのシロキサン鎖と比較すると、分子間の距離が短く、自由体積が小さいため、柔軟でありながら、高いガスバリア性、低透湿性を有することができる（写真1）。

一般的な付加型シリコン系シール剤とTB1152、TB1153のシート状（厚さ = 1mm）硬化物を用いた、水素（H₂）ガス透過試験（JIS K 7126）と透湿度実験（JIS Z 0208）結果の相対比較を図 - 6に示す。

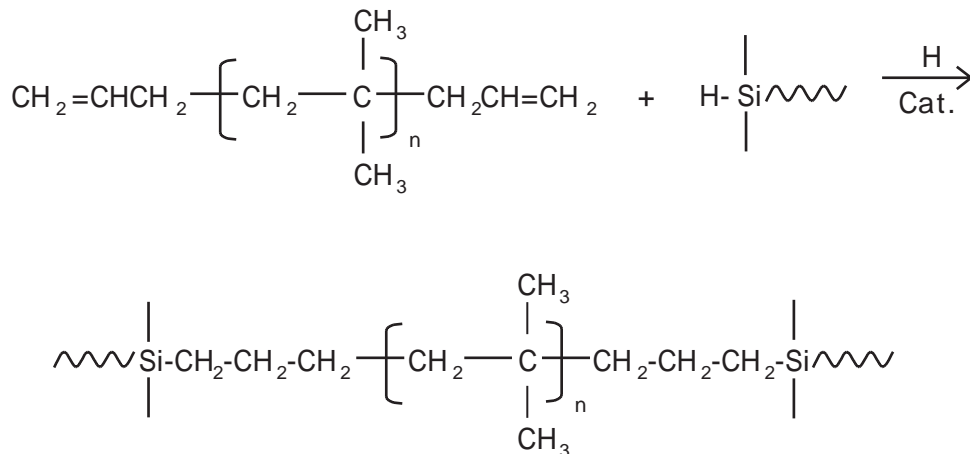


図 - 5, TB1152、TB1153 硬化機構

TB1152、TB1153は従来のシール剤として一般的なシリコン系シール剤と比較して、水素(H₂)ガス透過度は20分の1、湿度透過度は100分の1程度で、非常に優れたガスバリア性を有している。

また各環境下における耐性をみると、ダンベル物性による引張り強度は、耐酸性(図-7参照)、耐湿性(図-8参照)、耐熱性(図-9参照)、耐冷熱性(図-10参照)のいずれにおいても、強度の低下は認められず、長期に渡り安定したゴム物性を保つことができる。同様に水素(H₂)ガス透過性(図-11、12、13、14参照)も大きな変化がなく、ガスバリア性も高い信頼性を持っている。

最後にシール剤からの溶出イオンの測定結果を表-4に示す。結果としてイオン溶出(特に重金属系)は確認されないことから、固体高分子形燃料電池の心臓部である電解質膜の機能に対し、大きなダメージを与えることはないと判断される。

各燃料電池メーカーのスタック開発状況や製造工程に対応できるように、TB1152はFIPG用、TB1153はCIPG用の設計を行った。両者の違いは、TB1153(CIPG用)はTB1152(FIPG)よりもシール剤の物理特性を上げ、圧縮永久歪み特性を向上させることで、圧縮シール特性の改良を図った。それぞれの塗布イメージを示す(写真2、3参照)。

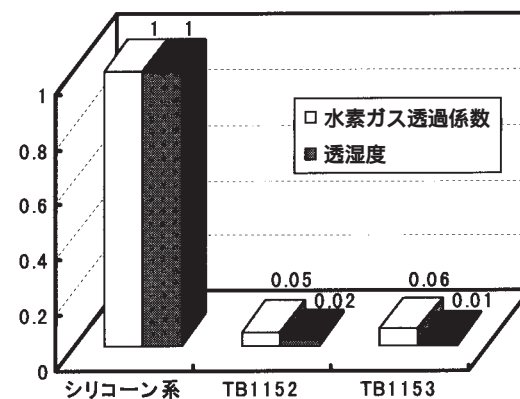
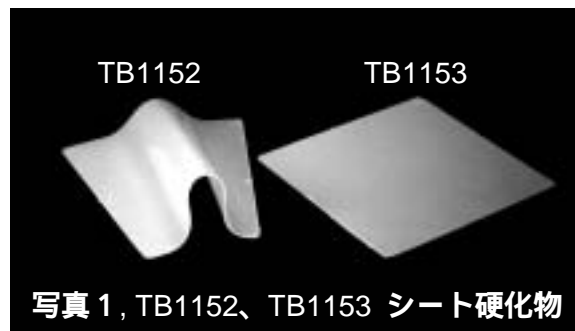


図-6, 水素ガス透過係数、透湿度相対比較

表-4, 溶出イオン測定結果

抽出条件: pH=1, H₂SO₄水溶液, 100 × 100h

イオン種	判定確度	イオン種	判定確度
Mg	ND	Cu	ND
Al	ND	Zn	ND
Si	ND	Ag	ND
Cr	ND	Cd	ND
Mn	ND	Sn	ND
Fe	ND	Hg	ND
Ni	ND	Pb	ND

*ND: Not Detected

表-3, TB1152、TB1153 一般特性

	単位	TB1152 (FIPG用)	TB1153 (CIPG用)	試験方法
外観	-	乳白色	グレー	3TS-201-01
粘度	Pa·s	828	1110	3TS-210-03
比重	-	0.93	1.00	3TS-213-02
ガラス転移点	-	-67.2	-67.4	3TS-501-04
硬さ	A	35	54	3TS-215-01
引張り強さ	MPa	3.0	4.1	3TS-320-01
伸び率	%	315	140	3TS-320-01
体積固有抵抗	・m	2.6 × 10 ¹⁴	3.7 × 10 ¹⁴	3TS-401-01
H ₂ ガス透過係数	mol・m/m ² ・s・Pa	7.2 × 10 ⁻¹⁵	9.6 × 10 ⁻¹⁵	JIS K 7126
透湿度 (40 × 95%RH)	g/m ² /24h	3.5	0.21	JIS Z 0208
25% 圧縮永久歪み (120 × 100h)	%	35	19	JIS K 6262

試料:TB1152 試験条件: 100 pH=1,H₂SO₄水溶液

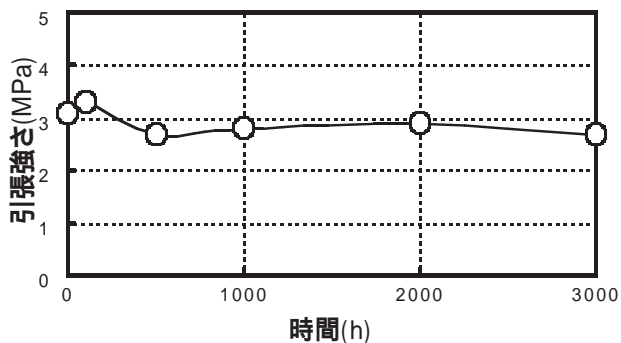


図 - 7, 耐酸性 (引張り強さ)

試料:TB1152 試験条件: 100 pH=1,H₂SO₄水溶液

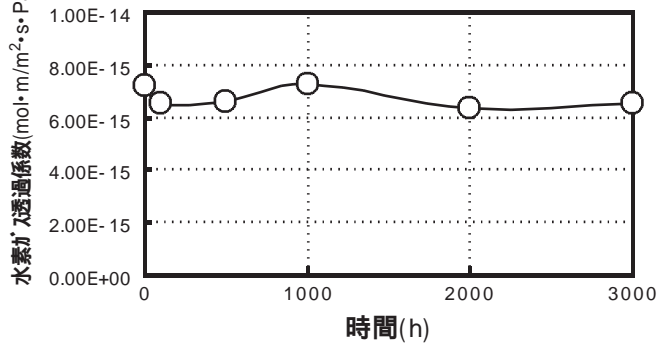


図 - 11, 耐酸性 (水素ガス透過係数)

試料:TB1152 試験条件: 110 ×100%RH

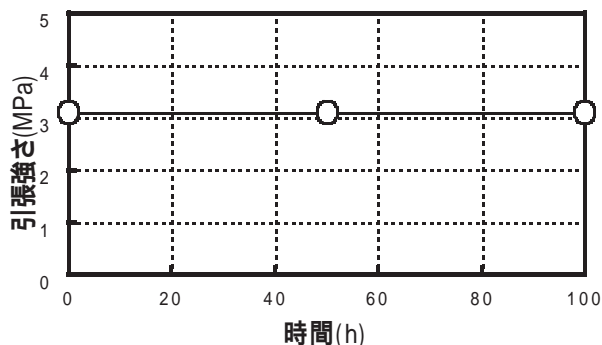


図 - 8, 耐湿性 (引張り強さ)

試料:TB1152 試験条件: 110 ×100%RH

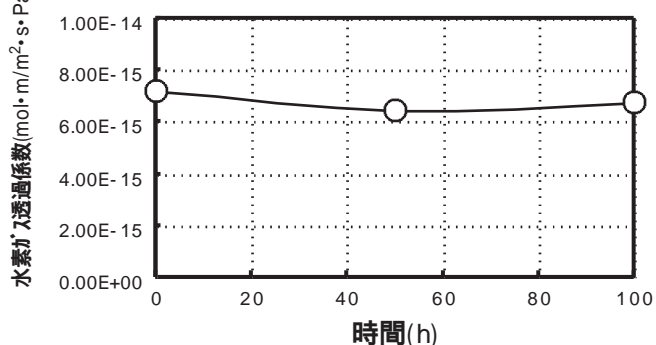


図 - 12, 耐湿性 (水素ガス透過係数)

試料:TB1152 試験条件: 100

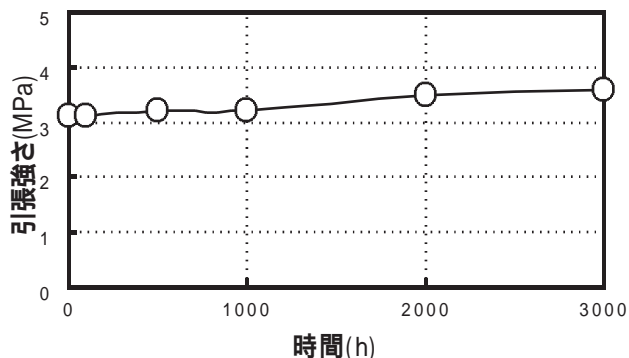


図 - 9, 耐熱性 (引張り強さ)

試料:TB1152 試験条件: 110 ×100%RH

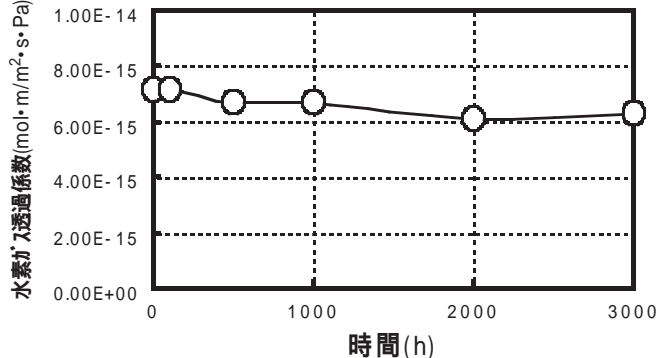


図 - 13, 耐熱性 (水素ガス透過係数)

試料:TB1152 試験条件: -30 ×2h 100 ×2h

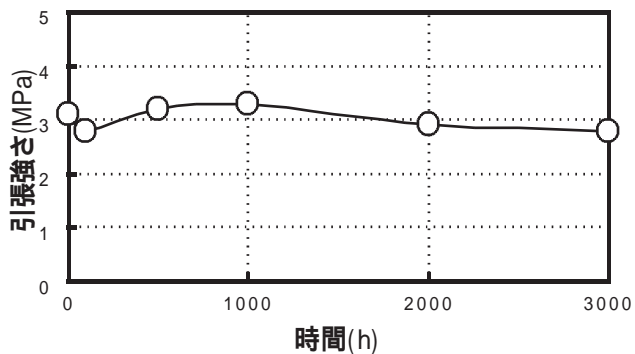


図 - 10, 耐冷熱性 (引張り強さ)

試料:TB1152 試験条件: -30 ×2h 100 ×2h

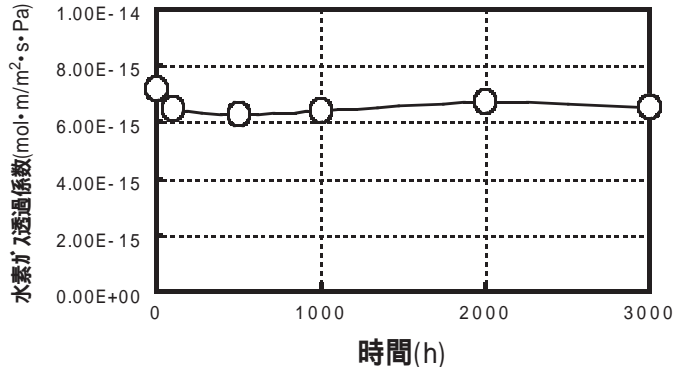


図 - 14, 耐冷熱性 (水素ガス透過係数)



写真2, TB1152のFIPG塗布例

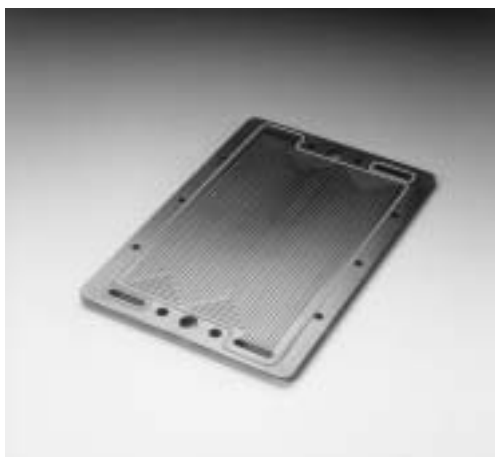


写真3, セパレーター(疑似)上へのTB1153のCIPG加工例

6, おわりに

最近のマスコミ報道をみると、「固体高分子形燃料電池」を搭載した自動車は2003年にも限定的ではあるが販売されようとしている。またそのポテンシャルの高さから、ノート・パソコン、携帯電話、PDAなどの携帯機器への搭載も検討され始め、テクノロジーのブレイクスルーや開発競争が激化することが予想される。

スリーボンドは長年培ってきたシール技術と新素材であるTB1152、TB1153を駆使し、難易度の高い水素のガスシール技術を確立し、燃料電池の普及に寄与していきたいと考える。

<参考資料>

新エネルギー技術入門 足立 芳寛
 日経エレクトロニクス No.807号
 シリコンハンドブック 伊藤 邦雄
 ゴム工業便覧(新版) 日本ゴム協会

株式会社スリーボンド 研究所
 開発部(岡山分室) 素材開発課 足立 守
 金子 宏一

ThreeBond
TECHNICAL NEWS

企画 株式会社 URC 編集室
 編集 東京都渋谷区恵比寿1-18-15
 スリーボンドビル2F
 電話 03(5447)5333

発行 株式会社 スリーボンド
 東京都八王子市狭間町1456
 電話 0426(61)1333代