PAFC 用炭素材料の腐食に及ぼす黒鉛化度の影響

前田真理子^{*a}, 萩原 明房, 外内 裕子, 佐藤 穎生^b, 趙 興哲^c, 森川 茂^c, 加藤 攻^d

The Effect of the Graphitization Degree of Carbon Material on Corrosion Rate

Mariko MAEDA,^{*a} Akifusa HAGIWARA, Hiroko SOTOUCHI, Hidetaka SATO,^b
Xing-zhe ZHAO,^c Shigeru MORIKAWA,^c and Osamu KATO^d

東京電力㈱エネルギー・環境研究所 (〒230-8510 横浜市鶴見区江ヶ崎町 4 番 1 号)

Energy and Environment R&D Center, Tokyo Electric Power Company (4-1 Egasaki-cho, Tsurumi-ku, Yokohama 230-8510, Japan)

^a現在: 東京電力㈱開発計画部 (〒100-0011 東京都千代田区内幸町 1 丁目 1 番 3 号)

Present address: Engineering Research & Development Division, Tokyo Electric Power Company (1-3, Uchisaiwai-cho, 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-0011, Japan)

^b現在: (株)火力原子力発電技術協会調査局 (〒105-0001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 23 番 11 号)

Present address: Survey Division, Thermal and Nuclear Power Engineering Society (Terayama Pacific Bldg. 23-11, Toranomon 1-chome, Minato-ku, Tokyo 105-0001, Japan)

^c㈱関西新技術研究所 (〒600-8813 京都市下京区中堂寺南町 17 京都市リサーチパーク)

Kansai Research Institute (Kyoto Research Park 17, Chudoji Minami-machi, Shimogyo-ku, Kyoto 600-8813, Japan)

^d日本石油㈱中央技術研究所 (〒231-0815 横浜市中区千鳥町 8 番)

Central Technical Research Laboratory, Nippon Oil Company LTD. (8 Chidori-cho, Naka-ku, Yokohama 231-0815, Japan)

Received October 19, 1998; Accepted November 6, 1998

In order to improve the durability of phosphoric acid fuel cells (PAFC), it is essential to suppress the corrosion rate of carbon, which is one of the important components. In this study, we examined the influence of the degree of graphitization of carbon materials on their corrosion rate in hot phosphoric acid. We found the higher the level of graphitized carbon the lesser corrosion rate. In the case of using a pitch as a precursor, a graphitization temperature of at least 2000 °C was needed to suppress the corrosion rate. Treatment at higher temperatures did not affect corrosion suppression. Alternatively, a layer dimension parameter— L_c or L_a —of over 200 or 300 was needed.

Key Words: Fuel Cell, Corrosion Rate, Graphitization, Carbon Fibers

1 緒言

リン酸型燃料電池の信頼性・寿命および経済性向上のためには、電池本体の主要構成材料である炭素材料の耐食性向上が一つの大きな課題である。特に高出力化に伴う厳しい運転条件や非常停止などを含む実運転において、電極基板のさらなる耐久性向上が望まれている。炭素材料の腐食因子としては、表面酸素官能基、黒鉛化度、不純物などが影響因子として考えられる。しかしながら、リン酸中の炭素材料の腐食についての報告は少なく¹⁻⁴⁾、これらの因子を系統的に個別試験した報告は見あたらない。また、炭素材料のリン酸溶液中における電気化学的な酸化反応に関する測定データは炭素材料の形状や分子構造が複雑なことから十分な再現性を得ることが難しい。

我々は先に腐食速度の評価法について検討を行い、リン酸

真空含浸を施すことなどによりリン酸と炭素材料の十分な接触と測定の実現性を得ている⁵⁾。

電極基板を構成する炭素繊維における表面酸素官能基の影響については既に報告したように、酸素含有量が高いほど反応初期の段階では腐食反応が促進され、フッ化処理を施すことにより炭素構造に C—F 結合が存在すれば腐食反応が抑制される事が分かっている⁶⁾。

湿式酸化においては気相酸化とは逆に層構造の発達した黒鉛に近い炭素ほどはやく酸化されるとの報告もあるが⁷⁾、触媒担体としての炭素材料のリン酸溶液中での腐食については、熱処理温度の上昇に伴い腐食速度が減少することが分かっている⁸⁾。電極基板においても同様のことが考えられるが、実運用状態で前述の腐食影響因子の何が大きく寄与するかを調べるため、本報では酸素含有量や不純物含有量が同程度で熱処

理温度の異なる電極サンプルを調製し、熱処理温度ならびに黒鉛化度の腐食への影響について調査した。

2 実験

2.1 黒鉛化度の異なるサンプルの調製及び分析

2.1.1 出発炭素材料並びに製作方法の選定 黒鉛化度の影響を評価するためには、黒鉛化度のみ異なり、他の因子例えば酸素含有量、不純物含有量などが同程度でしかもその量が少ないサンプルを作成する必要がある。

同じ原料からなる炭素材料を作るには二つの方法が考えられる。一つは一般に PAFC の電極基材の製作に用いられている CFRC (炭素繊維強化炭素複合材料) を製作する方法であるが、バインダーとしてフェノール樹脂の代わりに CF (炭素繊維) の原料ピッチを直接バインダーにすることによりバインダーの影響を排除することができると考えられる。もう一つは C/C 法であるが同じ原料ピッチから C/C 成型体を作れば、それに用いる骨材とバインダーの組成が同じであるため、炭化後の組成及び組織上の一致が得られやすいと考えられる。前者は骨材として CF を使うのでバインダーを混ぜて炭化した後、原料組成はおなじであるものの、繊維部分とバインダー焼結部分の組成特に配向性に違いが出てきて黒鉛化だけの影響を的確に判断するのは困難と考えられる。このため、本試験では後者の C/C 法を用いて黒鉛化度の異なるサンプルを製作することとした。

原料ピッチとしては、黒鉛化度のコントロールが容易で不純物含有量が非常に少なく、加工性が良好でなくてはならない。グラッシーカーボンや PAN 系 CF などの原料は黒鉛化しにくい。また、メソフェーズピッチは炭化率が非常に高く骨材の製造には適しているが、ピッチの軟化温度が高くバインダーとしては不適切である。このため、不純物の非常に少ない炭化率約 54 %、軟化温度 80 °C のバインダーピッチ (日本石油㈱提供) を出発原料に用いた。Table 1 に試験に用いたバインダーピッチの灰分分析結果を示す。

2.1.2 サンプルの調製

(1) 炭素材料サンプルの製作

Fig. 1 に原料ピッチから炭素材料製作フローシートを示す。原料ピッチ 150~160 g は、純水 600 ml を分散剤とし 19,000 rpm で 3 分間×3 回湿式粉碎後真空乾燥した。但し、粉碎機の温度の上昇を防ぐため粉碎の都度サンプルを冷却し、次の粉碎を行った。得られた乾燥粉は N₂ ガス雰囲気 (1 l/min)、室温から 300 °C まで 1 °C/min、300 °C から 650 °C まで 0.08 °C/min で昇温し、650 °C で 4 時間保持し炭化した。その後再び同条件で湿式粉碎、真空乾燥し、C/C 成型材の骨材とした。

一方バインダーとして、同様に作製した原料ピッチの乾燥粉を骨材の量に対し 20 wt % 計り取り、クロロホルムに溶解後、骨材の炭素粉末と混合し、十分に攪拌後、エバポレータによる溶媒 (クロロホルム) 除去、先述と同条件による湿式粉碎、真空乾燥後成型用調整粉とした。

この調整粉の所定量 23.27 g を成型用金型に入れ成型体の厚みが均一になるよう調整粉をよく整えた後、恒温箱に入れ加熱し 180 °C で 20 min 保持後、プレス成型器に移し、成型

Table 1 Impurity content in binder pitch used in this study.

Ash	ppm	<1
Al	wt %	73.19
Si	wt %	3.71
Ca	wt %	3.61
Ti	wt %	6.04
V	wt %	0.34
Mn	wt %	1.37
Fe	wt %	11.74
Total	wt %	100.00

Fig. 1 The flow chart of graphitized carbon making process.

圧力 1 段目 300 kg/cm², 5 min, 2 段目 100 kg/cm², 30 min, 3 段目 10 kg/cm², 50 °C 以下になるまで加圧しながらシート状成型体を製作した。成型体は、ピッチの炭化条件と同条件 (650 °C) で焼成し黒鉛化処理に供した。

(2) 黒鉛化処理

(1)の方法により 650 °C で焼成した炭素材はさらにタンマン式電気炉を用いて、N₂ ガス雰囲気です室温から 600 °C まで 25 °C/min、600 °C から所定温度 (1500, 1750, 2000, 2250, 2500, 2800, 3200) まで 5 °C/min で昇温し各温度で 30 分保持し 10 °C/min で降温した。

Fig. 2 Electrode used in this study; (a) Scale and figure, (b) Photograph.

2. 1. 3 サンプルのキャラクタリゼーションの方法

炭素繊維の結晶構造については、サンプルを $10\ \mu\text{m}$ 以下に粉碎後、粉末 XRD (X 線回折) により、格子定数 (c_0 と a_0)、結晶子の厚さ Lc 、結晶子の長さ La を求め評価した⁹⁾。

全酸素含有量は乳鉢でサンプルを粉碎し、室温で一昼夜真空乾燥処理を行った上で、酸素窒素分析計により測定した。

最表面 O / C ならびに化学状態分析は、2.1.2 で調製したサンプルを上記と同様に真空乾燥処理後、シートのままの状態、ESCA により測定した。ここで、O / C の値は、 O_{1s} スペクトルと C_{1s} スペクトルの面積比及び感度因子より求めた。

不純物含有量は灰分測定を行い、重量法により求めた。

2. 2 腐食試験

2. 2. 1 試験電極の調製

2.1.2 の黒鉛化処理品から、Fig. 2(a) に示す形状および寸法の電極シートを作製し、白金線ならびにテフロン熱収縮チューブを用いて Fig. 2(b) に示す様な電極を作製した。電極の表面積は、多点 BET 法(定容式、 N_2 ガス吸着)により求めた比表面積値に電極がリン酸と接触する部分の重量を乗ずることにより算出した。

2. 2. 2 腐食試験

製作した炭素電極は高純度アセトン、エタノール及び純水でそれぞれ 3 分×3 回づつ超音波洗浄を行い、真空乾燥及びリン酸真空含浸処理を施した上で前報と同様の電解セルにセットした。対極には白金電極を用い、参照電極には可逆水素電極 RHE を用いた。以後、電位は全て RHE 基準で示すことにする。試験温度は $200\ ^\circ\text{C}$ 、リン酸濃度は 99.5~100 % に制御し、電圧を 0.5 V に設定して腐食電流を 2 時間連続測定した。リン酸型燃料電池の通常の運転電圧 (0.6~0.75 V) を考慮し、電位を 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 V

Table 2 Crystallite parameter.

Treatment temperature ($^\circ\text{C}$)	Specific surface area (m^2g^{-1})	Lattice constant		Layer dimension	
		c_0 ($\text{\AA}$)	a_0 ($\text{\AA}$)	$Lc^{1)}$ ($\text{\AA}$)	$La^{2)}$ ($\text{\AA}$)
1500	0.38	6.930	2.462	47	20
1750	0.37	6.888	2.458	115	65
2000	0.40	6.882	2.458	176	346
2250	0.40	6.776	2.464	334	291
2500	0.39	6.768	2.464	366	351
2800	0.40	6.762	2.466	392	394
3200	0.40	6.736	2.464	448	377

1) Layer dimension perpendicular to the basal plane of graphite.

2) Layer dimension in the plane of the layers.

に順次上げながら同様に 2 時間づつ測定を実施した。なお、0.9 V を上限としたのは、腐食反応で発生する気体(気泡)によって電極表面細孔内でのリン酸の接触が阻害されるのを防ぐためである。

3 結果および考察

3. 1 黒鉛化処理による炭素の性状の変化

Table 2 に黒鉛化処理した炭素材料の結晶構造分析結果を示す。黒鉛化処理温度の上昇に伴い黒鉛結晶子の面間隔を示す格子定数 c_0 (格子定数の 2 分の 1 が面間隔に相当) は減少し、層面積層高さを表す Lc ならびに基底面内の広がりを表す La が増加しており黒鉛化度が上昇していることが分かる。格子定数 a_0 については測定誤差によるばらつきはあるものの殆ど変化していない。格子定数 c_0 、黒鉛結晶子の大きさの指標である Lc ならびに La の値は $2000\ ^\circ\text{C}$ ないしは $2250\ ^\circ\text{C}$ を境に大きく増大しており、この温度領域で黒鉛化が急速に進行しているといえる。また、格子定数 c_0 と層面積層高さ Lc は負の相関が見られ本試験で用いたピッチの黒鉛化においては、面間隔の減少と層面積層高さの増大が同時に進行しているといえる。

比表面積は熱処理によりわずかに増加してはいるが殆ど変化ない。

Table 3 に脱酸素処理前後の酸素含有量ならびに ESCA による化学状態分析結果を示す。黒鉛化処理直後のサンプルでは酸素含有量が比較的高かったが、Ar 雰囲気中 $1100\ ^\circ\text{C}$ で真空脱気処理を行うことによりトータル酸素含有量は大幅に減少しいずれのサンプルにおいても 0.1 wt % 以下となった。

Table 3 Total oxygen content, O / C and analysis of ESCA C_1 spectra.

Treatment temperature ($^\circ\text{C}$)	Total oxygen content (wt %)		O / C (atomic ratio)	Result of ESCA C_1 analysis (composition %)			
	Untreated	Deoxygenated ¹⁾		C-C	C-O	C=O	COO
1500	0.15	0.10	0.043	84.7	4.5	2.9	2.8
1750	0.14	0.06	0.029	85.9	4.6	2.5	2.8
2000	0.13	0.05	0.028	83.7	5.3	3.0	2.7
2250	0.09	0.05	0.019	87.7	3.6	2.3	1.8
2500	0.09	0.07	0.023	87.6	3.8	2.1	1.9
2800	0.09	0.05	0.019	87.0	4.2	2.4	2.7
3200	0.09	0.04	0.022	85.8	4.1	2.7	2.1

1) After $1100\ ^\circ\text{C}$ treatment at reduced pressure in Ar atmosphere.

Fig. 3 Corrosion current density of the carbon electrodes with different graphitization degree as a function of time at 0.9 V.

最表面の O/C も 0.01~0.04 と非常に少ない。しかしながら、2000 °C 以下の黒鉛化処理品の酸素含有量ならびに O/C は他のサンプルに比べ高く、1100 °C の脱気処理により減少はするものの依然として他のサンプルより高い。これは 2000 °C 以下では黒鉛化の過程で脱酸素反応が十分に行われず、内部に取り込まれている酸素及び表面に酸素官能基をつくる活性な部位が多く存在するためと考えられる。

また、C_{1s} スペクトルのピーク分離の結果からいずれの試料においても酸素官能基の C-O, C=O, COO の構成比は同程度に調製されている。

黒鉛化温度の異なる 7 種すべてのサンプルについて SEM ならびに AFM による表面微細形状の観察を行ったが各サンプル間にほとんど差は認められなかった。

前記 2.1.1 で既に述べたように、炭素材料の腐食に及ぼす黒鉛化度の影響を精確に評価するためには、黒鉛化度のみ変化させ、酸素含有量、不純物含有量などは同程度でできる限り少ないことが望ましい。原料ピッチに用いたバインダーピッチは不純物含有量が 1 ppm 以下と極めて少なく、また黒鉛化処理品の EDX 分析結果からも黒鉛化処理工程によるその後の不純物混入も認められなかった。以上の結果から、上述の黒鉛化処理条件で得られたサンプルは本研究の当初の要求を満たしていることが確認された。

3. 2 腐食試験結果

3. 2. 1 腐食電流におよぼす黒鉛化度の影響

各サンプルとも電位の上昇に伴い腐食電流は増加したが、一番差違が大きく見られる 0.9 V における腐食電流の経時変化を Fig. 3 に示す。いずれのサンプルも反応初期の腐食電流は大きく経時的に減少する。これは前報⁹⁾で報告したような酸素官能基などエネルギーの高い反応活性な部分が初期に消費されるためで、反応時間の進行とともに、より安定な部分が逐次的に酸化されていくと考えられる。

また本試験時間中、熱処理温度の低い 1500 °C は他のサンプルに比べ顕著に腐食電流が大きく、特に反応初期においてその差は大きい。このことは、1500 °C 熱処理品の酸素含有量ならびに O/C が他のサンプルに比べ高いこととも一致し

Fig. 4 Corrosion current density of the carbon electrode as a function of heat treatment temperature (after 120 min. corrosion test).

ている。Fig. 4 に腐食試験 120 分後の熱処理温度と腐食電流の関係を示す。1500 °C から 2000 °C までは熱処理温度の上昇に伴い腐食電流が増加するが、それ以上温度を上げて腐食電流はあまり小さくならない。このことは前述の格子定数 c_0 、黒鉛結晶子の大きさ L_c ならびに L_a が 2000 °C ないしは 2250 °C を境に大きく値が変化し黒鉛化が急速に進行していることと一致している。そこで Fig. 5 に黒鉛化度の各パラメータと腐食電流の関係を示す。Fig. 5(a), (b) より腐食電流は L_c ならびに L_a が 200 ないしは 300 Å までは結晶子の増大に伴い腐食電流は減少するが、それ以上大きくなってもあまり変化しない。このことはコークスの熱処理において、ある値までは L_c の増加が急激な反応性の低下を引き起こすがそれ以上になるとその影響が極度に減少するというコークスの反応性⁹⁾と類似している。Fig. 5(c) の格子定数 c_0 と腐食電流の関係においても面間隔の減少に伴い腐食電流は減少するが、ある範囲からは面間隔が減少しても腐食電流はあまり変化しない。以上の結果より、黒鉛化の初期においては熱処理温度の上昇に伴い黒鉛結晶の積み重なりや面内の広がりが増大、炭素表面に露出しているエッジ面の割合の減少に伴い、反応活性点が少なくなり炭素の腐食が抑制される。黒鉛結晶子の大きさがある一定以上になると黒鉛化の進行に伴う反応に寄与する活性点の減少が少なくなり腐食電流が一定になると考えられる。

4 まとめ

黒鉛化度の異なるサンプルを調製し、腐食試験を行い、以下の結論が得られた。

- (1) 易黒鉛化性石油ピッチを原料とした場合 1500 °C から 2000 °C までは黒鉛化処理温度の上昇に伴い腐食電流は大幅に減少するが、2000 °C 以上の熱処理ではその耐食性に大きな差異は見られない。このため耐食性だけを考えた場合本試験サンプルでは必要な熱処理温度は 2000 から 2500 °C である。
- (2) 腐食反応と黒鉛結晶子の大きさは密接な関係があり、X 線回折による結晶格子の大きさ L_c ならびに L_a の

Fig. 5 Corrosion current density of the carbon electrode as a function of : a) L_c , b) L_a and c) c_0 (after 120 min. corrosion test).

増大に伴い腐食電流は減少するが、その効果には飽和値が存在する。本試験サンプルでは L_c ならびに L_a は 200 ないし 300 Å 以上では腐食電流はあまり変化せず、異なる出発原料を用いた場合もこれらの指標を用いればよいと考えられる。

本試験結果よりリン酸中における炭素材料の腐食への黒鉛化度の影響、前報より酸素含有量の与える影響が分かったので、今後は不純物の影響など他の因子を調べ最終的にはリン酸型燃料電池の炭素材料に与える影響因子について総括的に評価していきたい。

謝 辞

本研究の遂行にあたりご指導を賜りました鈴鹿高等専門学校の城上教授、小倉教授に感謝の意を表します。

文 献

- 1) J. Appleby, *Energy*, **11**, No. 1 / 2, 13 (1986).
- 2) 渡辺政廣, 炭素, **165**, 307 (1994).
- 3) 榎本三男, 大橋敏孝, 畑都美雄, 鈴木義雄, 前田真理子, 佐藤 穎生, 電気化学(presently *Electrochemistry*), **65**, 320 (1997).
- 4) J. P. Macdonald and P. Stonehart, *Corrosion* **86**, paper no. 81, (1987).
- 5) 外内裕子, 村井正治, 趙 興哲, 森川 茂, 第1回燃料電池シンポジウム講演予稿集, A3-3 (1994).
- 6) 前田真理子, 萩原明房, 佐藤穎生, 趙 興哲, 森川 茂, 電気化学(presently *Electrochemistry*), **66**, 1026 (1998).
- 7) 大谷杉郎, 奥田護介, 松田 滋, 炭素繊維, 増補改訂, 近代編集者, p. 88 (1986).
- 8) 山下弘巳, 富田 彰, 日本エネルギー学会誌, **71**, 1199 (1992).
- 9) 神下 譲, 塚島佳子, 嵯峨三男, 宮川亜夫, 谷原秀太郎, 燃料協会誌, **59**, 757 (1980).