炭素繊維の熱リン酸中における耐食性評価

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†

Evaluation of Corrosion Resistance of Carbon Fibers in Hot Phosphoric Acid

Mitsuo ENOMOTO, Toshitaka OHASHI*, Tomio HATA, Yoshio SUZUKI,
Mariko MAEDA† and Hidetaka SATO†

Received March 8, 1996; Accepted January 22, 1997

In order to improve the durability of Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC) substrates, relations between corrosion resistance and physical properties of several carbon fiber samples were examined. It was confirmed that the physical properties and the texture of each sample influenced to the corrosion behavior. PAN based carbon fiber showed surface of onion-skin structure, which was inert in hot phosphoric acid. In addition, high modulus carbon fibers that was high degree of graphitization brought about only a little weight loss at 1.1V/RHE in phosphoric acid at 210 °C. The corrosion behavior of GC (glass like carbon) fiber was unique. The corrosion current for the GC fiber changed only slightly with the rise of potential(0.9-1.1V/RHE) compared with those for other samples.

1 緒 言

リン酸型燃料電池(Phosphoric Acid Fuel Cell;以下 P A F C と略記)発電プラントの実用機を開発するため、電池本体の性能や寿命、信頼性を確保し、プラント全体のコンパクト化と低コスト化を図ることが最重要課題である。そこで高出力化とともに一層の長寿命化・信頼性向上を図るためには、電池本体を構成するカーボン材料の耐食性向上が望まれている。しかし電池の構成要素としてカーボン材料に必要な機能は明らかなものの、カーボン材料の特性が電池の性能に与える影響については一部の報告^{1~4)}がなされているだけで、その基本的特性と耐食性、熱伝導性など、さらに P A F C の実用上の特性との関係を示した報告は少ない。

ところで、電池反応が起きる電極触媒層に使用されるカーボンブラック(触媒担体)については、黒鉛化度を高

めると腐食電流が小さくなり、耐食性が向上すること¹⁾が知られている。しかし、電極基板やセパレータ用カーボン材料に関する実用上の信頼性向上に関する報文は見当たらない。

P A F C の電極基板は骨格となる炭素繊維とバインダー樹脂の炭化物からなる複合組織を有しているので、電極基板として評価するには様々な要因が考えられる。これらのことから我々は、電極基板の骨格を形成している炭素繊維についてその基本的特性を明らかにし、熱リン酸中での耐食性との関係を調べた結果を報告する。

2 実 験

2.1 試料

炭素繊維には基本的特性、構造の異なる様々な品種があり、その物性、組織の違いは原料、製法によるところが大きい。P A F C 電極基板の炭素繊維は通常安価な汎用グレードが使用されているが、本研究では炭素繊維の物性とその耐食性の関係を明らかにするため、Table 1 に示した高性能グレード、汎用グレードから広範囲の品種の代表的な 6 種の市販の炭素繊維を選定した。高性能グレードの炭素繊維からは P A N 系、石油ピッチ系のそれぞれ 2 品種を選定し、弾性率の異なる繊維 A ~ D を試料とした。また、汎用グレードからは等方性構造の石炭ピッチ系(E)と、フェノール樹脂繊維(炭素繊維前駆体)を 2000 °C で焼成したガラス状カーボン質の炭素繊維(F)を試料とした。

東海カーボン(株)富士研究所(〒410-14 静岡県駿東郡小山町須走394-1) Fuji Research Laboratory, Tokai Carbon Co., Ltd. (394-1, Subashiri Oyama-cho, Sunto-gun, Shizuoka-ken, 410-14 Japan)

†東京電力(株)エネルギー・環境研究所(〒230 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 Japan)

Key Words; PAFC substrate, Carbon Fiber, Corrosion, Degree of graphitization

Table1 Carbon fiber samples used in the study.

Name	Type	Precursor	Texture	Density (g/cm ³)	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (GPa)
A	HP Type	PAN	Onion skin-random core	1.76	2800	200
B	HP Type	PAN	Onion skin-random core	1.93	3000	510
C	HP Type	Pitch	Radially folded	2.14	5700	540
D	HP Type	Pitch	Radially folded	2.18	3400	680
E	GP Type	Pitch	Random(Isotropic)	1.66	630	30
F	GP Type	Phenolic resin	Amorphous(Glass like carbon)	1.34	400	27

市販の炭素繊維はサイジング剤(エポキシ樹脂系)が付着しているので、炭素繊維をアセトンでソックスレー抽出器を用い除去した(一昼夜)後、完全にサイジング剤の影響をなくするためにアルゴンガス雰囲気中、1050℃で1時間熱処理を行った。

2.2 物理特性評価

物理特性として密度、機械的特性はTable 1 に示した通りであるが、耐食性と関連性の強いと思われる特性として、表面および断面のSEM観察から炭素繊維の構造的特徴、組織を調べ、さらに黒鉛化度、表面酸素量、不純物量を評価し耐食性の結果と関連づけた⁵⁾。

黒鉛化度は、繊維を粉碎し、学振法に準じて格子面間隔 d_{002} 、結晶子の大きさ $L_c(002)$ を測定し、黒鉛化の進行度合いを評価した。また、表面酸素量はXPSによる O_{1s}/C_{1s} 比を測定、不純物は灰分、硫黄分、磷分、窒素分、金属不純物11元素を測定した。

2.3 耐食性評価

Fig. 1 に示したように200~210℃に保持された熱リン酸中で、以下の2つの腐食条件にて腐食試験を行って評価した。

(1) 定電位腐食試験

温度200℃のリン酸中で、ポテンシオスタットで0.9V/RHE, 1.0V/RHE, 1.1V/RHEの3水準の一定電位に制御、720分後の電流を測定して、その電流値を炭素繊維の腐食反応電流とみて耐食性の良否を相对比较した。腐食電流密度は、電解液に浸漬していた試料部分を切り取って重量を測定し、その重量に相当する表面積(Kr吸着表面積)で電流値を割った値で表した。

(2) 定電位長時間腐食試験

上記定電位腐食試験の最も高い電位で、温度を10℃上げた条件下で長時間腐食試験を行い、腐食による重量変化および形状の変化を捉え、電流密度の比較と合わせて耐食性を評価した。その腐食条件は、温度210℃、電位1.1V/RHE、時間10,000分である。

参照電極は銀・塩化銀電極(0.197V/SHE)を用いた。

温度200、210℃に保持されている電解液槽から液絡を通して室温の100%リン酸電解質と繋ぎ、更に塩橋によって塩化カリウム飽和溶液と繋いだ。塩橋と室温100%リン酸の液間電位差は約0.004Vであり、実際の陽極電位は前記表示より0.004V低くなっているが、ここでは便宜上前に示した電位値を表記した。

電解液として使用したリン酸は不純物の影響をなくするため高純度のリン酸(関東化学EL-UM85%リン酸)を200℃で窒素ガスをバブリングしながら4時間以上保持、脱水して100%にしたものを使用した。炭素繊維の腐食反応で水が消費されることが予想されたが、長時間腐食試験においても腐食量は極微量で、かつ試料量に比べリン酸は多量にあり腐食試験前後のリン酸濃度に変化がなかったことから、リン酸の水分調整は行わなかった。また、電解液の濃度に変化がなかったこと、電解液中での窒素ガス導入は試料が流動状態になり不安定なことから、電解液槽内の雰囲気は空気常圧下で行った。

Fig.1 Schematic diagram of corrosion test apparatus.

炭素繊維E以外の腐食試験の試料は以下の方法で作製した。長さ約150mmに切断したトウを90,000フィラメント(Fは40,000フィラメント)になるように束ね、その端部にフェノール樹脂を塗布して、硬化後、サイジング剤を除去した。これをアルゴンガス雰囲気中で1050℃に熱処理して、塗布したフェノール樹脂を炭化処理したものを試料とした。ただし炭素繊維Eはトウ状の繊維が入手できなかったため、100mmチョップのものを入手し約0.3g束ねて同様に樹脂を塗布して試料を作製した。試料上端部に塗布して炭化したバインダー部分は電解液に浸らずに炭素繊維部分のみがリン酸電解液と接触している状態にした。炭素繊維試料のリン酸電解液に浸漬している長さは、E以外の試料は65mmとし、Eは35mmとした。この時に炭素繊維の毛管現象による電解液の上昇はほとんど見られなかった。

3 結果及び考察

3.1 炭素繊維の基本的特性

3.1.1 SEM写真から見られる炭素繊維の特徴

Fig. 2に炭素繊維の断面及び表面のSEM観察写真を示した。PAN系炭素繊維A, Bの表面は、紡糸時の収縮によると思われる皺が見られる。高強度品Aの断面は比較的硬質な破面を示すのに対し、高弾性率品Bは黒鉛化度が高くPAN系炭素繊維特有のフィブリル構造に基づく微細な凹凸のある破面であった。

ピッチ系炭素繊維C及びDは、断面観察からラジアル構造が確認され、弾性率の高いDの方が黒鉛化が進んでいるためラジアル構造がより一層明確に現れていた。また、この炭素繊維の表面には繊維方向に微細な筋状凹凸が確認された。

ピッチ系炭素繊維Eとガラス状炭素質の炭素繊維Fはともに無緊張下で焼成されているのでそれぞれ等方性構造、アモルファスカーボン構造を有し、断面は硬質なガラス状破面を呈し、表面は非常に滑らかであった。

これらSEM観察から、原料、製法が異なる炭素繊維の構造的特徴を把握することができた。

3.1.2 炭素繊維の黒鉛化度 6種の炭素繊維試料の黒鉛化度をTable 2に示した。Table 1に示した炭素繊維の物理特性と関連づけると、高性能グレード炭素繊維4種(A~D)は繊維方向に結晶配向があるため強度、弾性率が高く、一般に言われているように弾性率の高い炭素繊維ほど黒鉛化度が高いことが確認された。特に易黒鉛化性のピッチを原料として緊張下で炭化されたと思われるC, Dは、難黒鉛化原料を前駆体とするPAN系炭素繊維よりも結晶子が発達している。また、結晶子が発達し格子間隔が小さい炭素繊維ほど密度は大きくなる傾向がみられる。

無配向の汎用グレード炭素繊維は黒鉛化度が低く、E

Fig.2 SEM photographs of the typical microstructure of carbon fibers used in the study.

では炭素の(002)回折線は確認されず、ほとんど黒鉛化されていなかった。

3.1.3 炭素繊維の表面酸素量 各試料の表面性状の指標の一つとなる表面酸素量を示す O_{1s}/C_{1s} 比は0.02~0.06であって著しく小さかった。炭素繊維表面は熱処理クリーニングの効果により、含酸素表面官能基は極微量とみられ、耐食性には影響しないと思われる。

Table2 Degree of graphitization and $0_{1s}/C_{1s}$ ratio for samples.

Sample	d-spacing d_{002} (Å)	Crystallite size $L_c(002)$ (Å)	$0_{1s}/C_{1s}$ ratio
A	3.527	20	0.02
B	3.424	77	0.02
C	3.437	129	0.03
D	3.401	210	0.02
E	—	—	0.05
F	3.556	20	0.06

Table3 Impurity content in carbon fibers.

Sample	Ash (ppm)	P (ppm)	S (ppm)	Ca (ppm)	N (%)
A	81	120	28	0.7	6.84
B	47	9	46	1.1	<0.01
C	10	1	3400	0.6	<0.01
D	16	2	59	1.2	<0.01
E	15	4	110	0.2	0.70
F	65	7	48	20	0.01

3.1.4 炭素繊維に含有される不純物の確認 不純物は酸化を促進あるいは抑制させる効果をもたらすことがあるので、熱リン酸中での耐食性を判断する上では重要な因子である。試料の特徴的な不純物と金属不純物の全量を知るため灰分量を測定し、Table 3に示した。

試料A、B及びFの灰分量は他の試料と比較して多かった。試料Aはリンと窒素が多いのが特徴的で、リンが灰分量を高くしていると思われ、これらの元素は前駆物質から残留したものである。試料Aではこの残留した窒素分が熱リン酸中での耐食性に悪影響を及ぼすことも考えられるが、ここでは窒素含有の耐食性への影響までは確認できなかった。試料BはAより高温で焼成されているためか、窒素、リンは少なかった。

試料Fは原料中に含まれていたと思われるカルシウムが多かったが、後述する耐食性との結果から判断すると炭素繊維の黒鉛化度、微細組織が大きく耐食性に反映しているため、この程度の不純物量が耐食性に与える影響は小さかった。

また、Cは硫黄分が著しく多く、これも原料に由来するものと思われるが、硫黄分は酸化を促進する効果はない⁷⁾ので、熱リン酸中での酸化腐食にも影響を与えないと思われる。Cより高温焼成されている高弾性率炭素繊維Dでは硫黄分は微量であった。

3.2 炭素繊維の熱リン酸中における耐食性

3.2.1 定電位腐食試験結果 定常運転に近い電位である0.9V/RHEからやや高い電位である1.1V/RHEの3水準の定電位において720分後の腐食電流密度の結果をFig. 3に示した。電流密度が高いことはリン酸電解質中で活性であることを示し、電流値が低い試料ほど耐食性が高いことを示す。

0.9V/RHEでは黒鉛化度の低い試料Aが最も電流密度が低く、次いでB、C、F、Dの順で、最も高い電流密度を示したのは等方性構造のピッチ系汎用グレード炭素繊維

の試料Eであった。1.0V/RHE、1.1V/RHEの電位においても試料Eは他の試料より電流密度が高く、最も耐食性が悪いと判断された。

高性能グレード炭素繊維の中(A~D)の比較では、PAN系炭素繊維の方(A、B)がピッチ系炭素繊維(C、D)より電流値が低く、リン酸電解質に対しては不活性であった。このピッチ系炭素繊維はラジアル構造に起因して比較的活性な黒鉛エッジが表面に現れ、リン酸電解質に対し高い活性を示すと思われる。逆にPAN系炭素繊維の内部はランダム構造であるが、繊維の表面近傍はオニオン構造を有しこの不活性な表面によって電流密度が低くなったと思われる。同じ系列の炭素繊維で比較すると、0.9V/RHEでは黒鉛化度の低い試料A、Cの方が電流密度が低かったが、この試料は電位の変化に対する電流密度の上昇度合いが大きいため、1.1V/RHEでは黒鉛化度の高い試料より高い電流密度となった。1.1V/RHEの

Fig.3 Corrosion currents after the test of 720min. at 0.9V/RHE, 1.0V/RHE, 1.1V/RHE respectively, in phosphoric acid at 200 °C for carbon fiber samples.

電位では腐食反応が顕著に進行するものと思われ、腐食しやすい構造乱れの少なく黒鉛化度の高い試料が耐食性が高く、電流密度が低かったと推察される。この結果から、異常運転や局所的に電位が高い状態にある場合を想定すると、黒鉛化度の高い方が耐食性が良い。

また、試料Fでは電位上昇に伴う電流の変化は著しく小さく、他の炭素繊維とは異った挙動を示した。この電流の停滞現象は、陽極酸化反応において酸化中間生成物が保護膜となって電流(腐食)抑制の働きをするものと推察される。

3.2.2 高電位長期腐食試験結果 炭素繊維の熱リン酸中における陽極酸化は、一般に下式の反応で進むと言われている。

定常運転に近い電位0.9V/RHEでの電流値と上記腐食反応から4万時間発電した時の消費量を計算すると3%以下となり、問題になるレベルではない。そこで異常運転や局所的電位上昇など長期発電における信頼性、寿命を確認するために、電位を1.1V/RHE、温度を210℃に上げた条件で長時間腐食試験(10,000分)を行い、試料の重量減少(Table 4)、SEM観察による形状変化(Fig. 4)を調べた。黒鉛化度の高い試料B、C、Dでは腐食に伴う重量減少は微量で、特にB、Dは付着物によると思われる微量の重量増加がみられた。これらの炭素繊維はSEM観察でも腐食に伴う著しい変化は確認されなかった。

ほとんど黒鉛化されていない試料Eは前記定電位腐食試験の結果と同様に電流値が高く、腐食量も著しく大きく最も耐食性が悪かった。SEM観察によりこの試料の腐食の様相をみると、全体的に表面が著しく荒れて所々ピット状に侵食され、先端も丸くなっていた。

試料Aでは数%の腐食重量減少があり、この腐食試験後の電解液は試料Eの時と同じく黒褐色を呈した。腐食試験後の試料の状態を観察すると、表面が荒れ、クラッ

クが入り、さらにクラックの内部が侵食されている様子が窺える。また先端部分は表面の表皮を残して空洞が生じていること、中央部に芯が残っている形状変化が観察された。このことから、PAN系炭素繊維の表層部はコア部より腐食を受け難く耐食性が高い構造(オニオンスキン構造)を有していることが判った。

Table 4 Weight loss after the test of 10,000min. and average of current density for 10,000min. at 1.1V/RHE in phosphoric acid at 210 °C for carbon fibers.

Sample	Weight loss (%)	Current density (mA/ m ²)
A	4.5	3.9
B	▲0.5	0.4
C	0.2	2.0
D	▲0.02	1.0
E	32.4	700
F	1.5	4.5

Fig.4 SEM photographs of carbon fibers after corrosion test for 10,000min. at 1.1V/RHE in phosphoric acid at 210 °C .

Fig.5 Corrosion currents as a function of time for carbon fiber samples at 1.1V/RHE in phosphoric acid at 210 °C.

Fig. 5に長時間腐食試験における電流実測値の変化を示した。耐食性の悪かった試料Eは200分過ぎから腐食に伴う表面積の増大などから電流の上昇が見られた。さらに、定電位腐食試験の高電位側で電流密度の小さかった試料Fでも、2,000分過ぎから電流の上昇がみられ、腐食試験での平均電流密度は試料Aと同程度となった。腐食に伴う重量減少が1.5%となり、他の試料B, C, Dと比較して、試料Fは耐食性が良くない。腐食前は滑らかな表面であったこの試料の腐食試験後の表面には、所々傷のような腐食を受けた痕跡が認められた。

以上の1.1V/RHE-210°Cにおける長時間腐食試験では、腐食に伴う重量減少、電流密度、形状変化の結果から、最も耐食性の良い炭素繊維としてPAN系炭素繊維の高弾性率品が挙げられる。これは黒鉛化度が高く且つオニオンスキン構造の表面を持つため高耐食性を示したものと考えられる。

4 まとめ

6種の炭素繊維を選定し、それらの基本的特性を測定し、実用的特性である耐食性との関係について比較した結果、以下の結論が得られた。

- (1) 弾性率が高い炭素繊維ほど黒鉛化度は高く、腐食が顕著となる高電位条件下で耐食性（腐食電流、腐食量）を比較すると、黒鉛化度の高い炭素繊維ほど耐食性が良好であることが判明した。
- (2) 熱リン酸中での陽極酸化に対して、オニオンスキン構造を有するPAN系炭素繊維の高弾性率品が最も不活性であった。
- (3) ガラス状炭素質の炭素繊維では、炭素の陽極酸化中間生成物によると推察される電位に対する電流上昇が小さく特異な挙動を示した。
- (4) 本実験に用いた試料は、アルゴンガス中、1050°Cの熱処理を行ったため、表面酸素量は著しく少なく、耐食性に影響を及ぼすほどではなかった。
- (5) 試料Aの窒素分の影響は明らかではないが、腐食電流、腐食量と不純物量（灰分）の関連性を見ると、数十ppmレベルの灰分量ではさほど耐食性に影響しないと思われる。

燃料電池での実用的特性には炭素繊維の黒鉛化度が大きく関与していることが窺われたので、今後は熱処理による黒鉛化度の変化をパラメータとして、基本的特性の変化を知り、さらに実用的特性との関係を明らかにする必要がある。またバインダーと骨格となる炭素繊維の相互作用、複合材料としての構造を調べ、PAFC電極基に適したカーボン材料の性状を明らかにする。

文 献

- 1) K.Kinoshita, CARBON, electrochemical and physico-chemical properties, John Wiley and Sons, New York, p.316(1987).
- 2) A.J.Appleby, Corrosion 86, paper no.79 (1986).
- 3) J.P.Macdonald and P.Stonehart, Corrosion 86, paper no.81 (1987).
- 4) P.L.Antonucci and G.Pinna, *Materials Chemistry and Physics*, **21**, 495(1989).
- 5) 松井醇一, 炭素繊維の展開と評価方法, 炭素材料学編, リアライズ社, (1989).
- 6) 大谷杉郎, 奥田謙介, 松田 滋, 炭素繊維, 増補改訂, 近代編集社, p.204(1986).
- 7) A.Tomita, *et al.*, *Carbon* **21**, 225 (1983).