層間化合物を利用した低分極性フッ素 電解用炭素電極

渡邊信淳, 東城哲朗, 鄭 容宝

(平成2年7月12日受理)

A New Carbon Anode Accompanied with Formation Reaction of Intercalation Compound in Fluorine Cell

Nobuatsu Watanabe, Tetsuro Tojo and Yong-Bo Chong

Applied Science Research Institute, 49 Tanaka, Ohi-cho,
Sakyo-ku, Kyoto 606, Japan

In the operation of fluorine cell, today's essential problems should lower the cell voltage and control the onset of anode effect which is abnormal increase of cell voltage. The cause of above phenomenon is that graphite fluoride of extremely low surface energy is formed on the anode surface by an electrode side reaction. When the electrode surface is partially covered by graphite fluoride, the wettability of anode surface much decreases and the true current density sharply increases. And the anode effect occurs when the value of the surface coverage of the compound reaches to about 0.2.

In this paper, the electrochemical characteristics of a new carbon anode are reported. This carbon electrode has been impregnated by molten fluoride at high temperature and high pressure. The cell voltage of the operation with the new anode was much lower than that of the cell with raw carbon electrode, and more the onset of anode effect did not happen even in such a high current density as 60A/dm^2 . This means that the surface of carbon anode is not entirely covered with graphite fluoride, but covered with fluorine intercalation compound which is not so low surface energy and has rather higher electric conductivity than that of raw carbon. This intercalation compound has been identified with the surface analyses.

KEYWORDS: Fluorine cell, LiF impregnated electrode, Fluorine intercalation compound, Low overvoltage, Control anode effect

1. 緒 言

酸化力のもっとも高いフッ素は現在のところフッ化水素の電気分解でしか得られないが、炭素陽極の過電圧が異常に高いこともあってエネルギー効率は非常に低い。

最近、フッ素の特徴ある性質に大きな関心がもたれ、

その需要が漸増していることから、電解法の改良が強く要望されている。過電圧の高い原因は陽極炭素表面に表面エネルギーの極めて低い化合物、フッ化グラファイトの被膜が副生するからである¹⁾。この被膜は電解浴との接触を不能にするため、電極の有効表面積が急激に減少し、実際の電流密度は見掛けのそれにくらべて極めて高くなる²⁾。極端な場合には電解電流が殆んど流れず、数10Vの高い電圧下で電弧電流のみが流れる陽極効果(Anode Effect)現象が生じる。金属陽極ではこの現象は生

(財)応用科学研究所：〒606 京都市左京区田中大堰町
49番地

じないが、ほとんどの金属は陽極的に溶解をするか、又は絶縁被膜を生成し電流は全く流れない³⁾。唯一の有効金属、ニッケルでも10数%は溶解し、スラッジとして槽底に沈殿するため浴の更新が必要であり、また、浴の粘度が高くなるなどの欠点がある。中島らは固体フッ化物などの存在下で、常温以上の温度で黒鉛とフッ素とが反応し、電導度がもとの黒鉛のそれより一桁高いフッ素系層間化合物が生成することを初めて見いだした⁴⁾。著者らはこの事実に着目し、炭素極のポアにフッ化物を溶融含浸できれば、電極反応により上記の層間化合物が電極反応により生成し、電極表面と電解浴との濡れ減少に伴う過電圧の異常上昇と陽極効果の発生とを抑制でき、その上ポア内へのフッ素の拡散浸入による電極崩壊をも防止できると考えて本研究を行った。

2. 実 験

フッ素樹脂製電解槽に電解浴として脱水した KHF_2 と HF の等モル1700gを入れ、外部の温度制御装置付マントルヒータにより温度を90℃に保ち、さらに数百時間電解脱水した。陰極はニッケル、陽極は東洋炭素製炭素極(FE-5)またはこれにフッ化物を含浸した電極を用いて電解し、PTFE樹脂製のスカートにより両極生成物を分離した。電極電位は白金棒を用いて水素電極とを組合せて電位差計により測定して求めた。両極の発生ガスはソーダライム管、活性アルミナ管などを通して吸収させた。

定電流電解後の電極の表面はX線回折(島津製作所製XD-610 X線回折装置)法により分析した。X線源は $\text{Cu-K}\alpha$ 線を用い、電圧30KV、電流10mAの条件にて測定した。溶融塩の炭素材細孔部への含浸の際、プロセスを容易に進行させることおよび溶融塩保持用ルツボの耐食性を考慮する必要がある。本研究においては LiF 単味(融点840℃、融点付近における表面張力255.9 dyne/cm⁵⁾)よりも融点と表面張力が低い LiF-KF 二成分系溶融塩(融点492℃⁶⁾、600～800℃における表面張力166 dyne/cm⁷⁾)を用いて含浸を行った。 LiF および KF をそれぞれ46.0gおよび103.4g(モル比1:1)秤取し、メノウ乳鉢でよく混合した。これを等方性黒鉛ルツボ(東洋炭素社製、IG-11)に炭素材と共に入れて内部高周波加熱型のオートクレーブ中に設置した。オートクレーブ中を窒素ガスで置換し、常圧にて約900℃に加熱し、 LiF と KF の混合物を融解させた後600℃に降温した。つぎに溶融塩の炭素気孔中への圧入が容易に行われるよう真空ポンプにてオートクレーブ中のガス圧が30 mmHgになるまで排気し、炭素材気孔中の脱ガスを行った。つぎに N_2 を導入してオートクレーブ内圧を50Kg

/cm²とし、600℃の状態にて1時間含浸操作を行った。

3. 結果と考察

3.1 溶融フッ化物含浸電極

炭素材質により陽分極特性に差異があるので、用いた炭素材と同一の炭素材に溶融フッ化物を含浸した。両者の物理的性質をTable 1に示す。表よりわかるように、

Table 1 Physical properties of raw and impregnated carbon

Sample	Density (g/cm ³)	Porosity (vol. %)
raw carbon	1.84	2.79
impregnated carbon	2.09	0

炭素材に存在する気孔はフッ化物の含浸によって殆ど完全に失われ、含浸極の密度は元の材質より0.25高くなった。気孔の存在は前述のようにフッ素ガスや浴の浸入により電極破壊の原因となったり、そこに浸入したフッ素ガスや浴が接続導線と反応して接触抵抗を著しく増加させるなど好ましくない。そのため、従来のフッ素電解用炭素極は気孔率の小さい炭素材が使用され、電極の長寿命化に留意されており、含浸電極はその点でも有利であった。

3.2 陽極の過電圧とフッ化グラファイト

通常のフッ素電解における理論分解電圧は2.84Vであるが、実際の電解電圧は10A/dm²の低電流密度でも8～11Vと非常に高い。従って、そのエネルギー効率は他の電解に比較して非常に低い。その大きな原因は陽極の過電圧とオーム損が非常に高いからである。陰極の過電圧は低電流密度であるため無視できるほど低い。オーム損が理論値の4～5倍と大きいのは両極から共発生する気泡によるものである。特に陽極からのフッ素気泡が濡れの悪さに基因して非常に大きいために、実際の浴抵抗によるオーム損よりずっと高くなる⁸⁾。

著者²⁾らは以前、発生気泡の接触角と有効電極面積との関係を推論した。それによると有効電極面積を単位面積のうちの α 部分とすれば、次式によって接触角 θ より α は容易に求められる。

$$\alpha = 1/2 (1 + \cos \theta) \quad (1)$$

この関係を利用すると、真の電流密度 i_t は α を用いて、(2)式より容易に求めることができる。

$$i_t = i/\alpha \quad (2)$$

ここに i は与えられた電流密度である。黒鉛極を用い見掛けの電流密度(i)が 3.3 A/dm^2 における陽極電位とその時のフッ素気泡の接触角(θ)を前と同様の方法で測定した。電位も接触角も大きくバラツいたが、真の電流密度の対数 $\log i$ の値と陽極電位の関係を示すと Fig. 1 のように

Fig. 1 Dependence of contact angle of water on the volume fraction of graphite fluoride or polytetrafluoroethylene in the composites

直線関係が得られる。この関係は Tafel が反応速度論的に求めた活性化過電圧の場合の内容とよく一致している¹¹⁾。炭素電極上での F^- の放電には 2 種類の過電圧、急性過電圧と緩慢過電圧のあることを報告し¹²⁾、前者の内容は結局は活性化過電圧であることがわかったが、後者については炭素極特有の過電圧と述べ、その内容は明らかにすることはできなかった。しかし、以上の結果から緩慢過電圧の本質は真の電流密度が上昇しそれに対応して活性化過電圧が高くなったに過ぎないことが理解できよう。

著者らは炭素材と単体フッ素とは 300°C 以上の温度で反応して白色のフッ化グラファイト(共有結合型層間化合物) CF 型¹⁾、 C_2F 型¹³⁾とを生成することを報告した。

炭素電極上における F^- の放電においても同様の反応が副反応として生じる¹⁴⁾

フッ化グラファイトは炭素原子の π 電子とフッ素とが共

有結合しているので、表面エネルギーが極めて低く、 $CF(s)$ の僅かな被覆によって式(1)、(2)よりわかるように有効表面積が極端に減少する。 $CF(s)$ の被覆率を実験的に求めることは次式の分解反応も平行して起こるので困難である。

そこで Fig. 2 に示すように、ポリエチレンとフッ化グラファイトとの複合材上について水の接触角と複合割合との関係を求め、この関係より $CF(s)$ の被覆による真

Fig. 2 Relationships between logarithm of real or calculated current density and anode potential

の電流密度を類推することにした。 $CF(s)$ の表面エネルギーが極端に低いことをより理解し易いように、比較としてポリエチレンと PTFE の複合材の場合の関係も図示した。 $CF(s)$ の場合には $CF(s)$ の含量が僅かに増加すると接触角が大きく変化するが、PTFE の場合にはその含量の増加と共にゆるやかに直線的に接触角が増加するに過ぎない。

炭素極上の $CF(s)$ の被覆率は(3)式と(4)式の反応速度の差で規制されるが、実際に求めることは極めてむづかしい。それは瞬間的には両式とも電解条件や炭素材質に強く依存するからである。したがって、フッ素電解における陽極電位の大きな変動は、真の電流密度が濡れに基因して大きく変動することが主原因であることがわかる。

フッ素の電解浴はHFとKFの混合浴であり、 F^- の補給のおくれは通常の電流密度では考えられないから、濃度過電圧は無視してよい。以上の結果からフッ素電解における分極の大部分は、副反応で生成される $CF(s)$ に由来して生じると考えてよい。しかし、この被膜の厚さは $100\text{\AA}$ 以下で非常に薄い¹⁵⁾。

3.3 含浸電極と過電圧

電解浴に難溶性フッ化物を添加すると過電圧が低下し、陽極効果(Anode Effect)も抑制されることは著者らによって以前に見いだされていた¹⁶⁾が、その機構は説明することができなかった。しかし全く別の研究⁴⁾から明らかにすることができた。すなわち、固体フッ素化合物(MF)の存在下では、常温でも黒鉛はフッ素と反応し、新しい型の黒鉛層間化合物($C_x^+F^-$)が生成することを見出したからである。この新しい事実から電極面に固体状のフッ化物が存在すれば、次式の電極反応が(3)式の反応より先行して起こる。

(3)式のフッ化グラファイト生成反応は黒鉛極では 400°C 以上で初めて反応が始まるが、(5)式の電気化学的反応は常温でも起こるからである。これらのフッ化物の中でLiFがもっとも層間化合物をつくり易いが、他のフッ化物でも同じように層間化合物を生成する。LiF添加浴で電解すると、炭素電極表面には種々のステージの層間化合物のみが観察され、電解と共に低次の化合物に移行していくがフッ化グラファイトの生成は全く見られない。一方、LiF無添加浴の電解ではフッ化グラファイトが観察され、同時に分極が大きくなって行くことから、電気化学的反応でも電極近傍にLiFが存在すれば層間化合物が生成し、フッ化グラファイトは生成しない¹⁴⁾。しかし、LiFなどの浴への添加は電解には効果はあるが、前述のように次の欠点も伴うので実際に行うことは困難である。それはLiF微粒子を長く電極近傍に保つことが難しいので、連続して添加せねばならず、そのため、浴の粘度が上昇し、又LiFが槽底に沈んで蓄積するからである。そこで著者らは炭素材特有のポアにLiFを含浸させれば、層間化合物生成の触媒としてそれが効果的に作用し、槽底にLiFが蓄積することもないと考えた。又、前述のように電極ポア内でのフッ素の拡散浸透も生じないなどの長所がある。Fig. 3はLiF含浸電極によるフッ素電解(30 A/dm^2 , 43.7時間)後に測定した電極のX線回折パターンである。電解後は $2\theta = 16.4^\circ$, 22° および 27° のピークのみが観察され、フッ化グラファイトのピークは全く観察されない。(5)式に示したような層間化合物のくり返し周期距離(dc)はステージ数nの関数として(6)式で

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of stage 4 GIC prepared on LiF impregnated electrode in a fluorine cell

表わされる¹⁴⁾。

$$dc = 6.05 + 3.35(n-1) \quad (6)$$

したがって、上記の回折ピークはフッ素-黒鉛層間化合物の(003), (004)および(005)回折線に帰属され、また、第4ステージ($dc = 16.2\text{\AA}$)と判断される。このように、LiF含浸電極によりフッ素電解を継続すると陽極上に(3)式の $CF(s)$ の生成は起こらず、(5)式に示した電荷移動型の層間化合物のみが生成することが判る。

Fig. 4は従来電極と含浸電極の非定常法による分極特性の比較である。図からわかるように含浸電極の分極は極めて小さく、特に、高電流密度においては従来極と著しい差が見られ、含浸による効果が極めて大きいことがわかる。興味のあることは含浸極の場合は高電流密度まで分極しても、殆ど可逆的に電極反応が進行することである。一方、従来極では 10 A/dm^2 以下でも陽極効果が生じ、その後は電流が殆ど流れず電位を下げても電流の回復が全く見られないことである。この驚くべき効果は層間化合物によるものであり、今後の炭素電極反応解析に新しい知見を与えるものであろう。Fig. 5は定常法による分極曲線の一例である。含浸極の低分極効果がさらに顕著にあらわれている。無含浸極では低電流密度でも分極が大きく、 10 A/dm^2 では陽極効果が生じて無限大まで分極されるのに対し、含浸極では 60 A/dm^2 以上の高電流密度でも大きな分極はみられない。比較のために浴に3%のLiFを添加した場合を示したが、無添加の場合より分極は低い、含浸極にくらべると高電流密度領域でその効果は余り見られない。もちろん、前述のように沈積による浴の再生等を考慮すると経済的な理由からも

Fig. 4 Cyclic voltammograms of LiF impregnated carbon anode (a) and raw carbon anode (b) in molten KH_2F_3 at 90°C

Fig. 5 Galvanostatic polarization curves of LiF impregnated carbon anode (a), raw carbon anode (b) in molten KH_2F_3 and carbon anode in molten KH_2F_3 containing 3wt% LiF (c) at 90°C

採用できる方法ではない。又、フッ素電解では水分は陽極効果の発生を起こし易いので厳重に系外に除去する必要がある¹⁰⁾。水が存在するとHFより分解電圧がかなり低いので、水の電解が先行し、炭素極上には酸化グラ

ファイト $\text{C}_x\text{O}(\text{OH})_y$ が生成する。

この酸化グラファイトは次の(6)式の電極反応により容易にフッ化グラファイトに変わり、

陽極効果が生じ電解が不能となる。このような事情からフッ素電解では電解浴中の水分は厳重に規制されなければならない。

4. 結 言

フッ素電解の特徴は陽極の分極が著しく、その上陽極効果の発生により電解継続ができなくなることである。

そのため現状での電解は 10 A/dm^2 程度の低電流密度でできる限り陽極効果の発生を抑制する操作がなされている。

陽極効果の発生は修理回復に長時間の作業が必要となり、電極の破壊などと共に製造原価に大きな影響を与えている。この原因は副反応で炭素電極表面に生じる共有結合型層間化合物(フッ化グラファイト)の生成に基因するものである。この欠点を改良するために、フッ化グラファイト生成を抑制し電荷移動型の層間化合物のみを電極反応で生成させることを目的とした新しい電極の開発をこころみた。炭素電極のポア内に触媒的に作用するフッ化物を熔融含浸することにより、画期的な効果のある炭素電極を開発することができた。この電極は金属極を凌駕するすぐれた特性を有し、現在の金属極嗜好の研究方向に炭素材の見直しも検討されるのではないかと考えられる。

文 献

- 1) 渡邊信淳, 小山義之, 吉沢四郎, 電化 31, 756 (1963)
- 2) 渡邊信淳, 石井正人, 吉沢四郎, 電化 29, 497 (1961)
- 3) 張 泰雄, 渡邊信淳, 電化 37, 786 (1969)
- 4) T. Nakajima, M. Kawaguchi, N. Watanabe, Chem. Letters, 1045 (1981), Bull. Chem. Soc. Jpn. 54, 2295 (1981)
- 5) G. Janz, "Molten Salt Handbook" Academic Press, p. 80, New York, London (1967)
- 6) A.G. Bergman and E.P. Dergunov, Compt. Rend. Acad. Sci. USSR 31, 753 (1941)
- 7) G.W. Mellors and S. Senderoff, J. Electrochem. Soc. 111, 1355 (1964)
- 8) 渡邊信淳, 夫太 文, 吉沢四郎, 電化 29, 245 (1961)

- 9) H. Imoto, N. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 1736 (1976)
- 10) 松尾寛二, 堀 昭二, 池田 茂, 大槻真一, 近藤 照久, 特 822509 (1976)
- 11) J. Tafel, *Z. Physik. Chem.* **50**, 641 (1905)
- 12) 渡邊信淳, 石井正人, 吉沢四郎, 電化 **30**, 171 (1962)
- 13) Y. Kita, N. Watanabe, Y. Fujii, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3832 (1979)
- 14) T. Nakajima, T. Ogawa, N. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* **134**, 8 (1987)
- 15) 井本裕樹, 小山 哲, 渡邊信淳, 電化 **46**, 680 (1978)
- 16) 渡邊信淳, 石井正人, 吉沢四郎, 電化 **29**, 492 (1961)

炭素素原料科学の進歩 II

編集・発行 CPC 研究会

発刊 1990年3月
体裁 B5版上製 115頁

定価 15,450円(消費税3%含)

《 内 容 》

第1編 機能性炭素材料とその科学

- 1.1 メソフェーズを利用した炭素製品
福田 典良 (川崎製鐵(株))
- 1.2 弾性黒鉛体
藤井 政喜 (興亜石油(株))
- 1.3 多環芳香族化合物を官能基化する触媒技術
杉 義弘 (化学技術研究所)
- 1.4 ガラス状カーボンフィルムの開発
斉藤 一夫 (日清紡(株))
- 1.5 副トーチ式熱プラズマによる高速ダイヤモンド合成
尾花 博 (小野田セメント(株))
斉藤 弘 (小野田セメント(株))
- 1.6 黒鉛層間化合物について
阿久沢 昇 (東京工業高等専門学校)

1.7 固体炭素の表面科学

萩原 茂司 (東京大学)

第2編 炭素系複合材料とその利用

- 2.1 超微粒子金属が均一に分散した新炭素材合成法
安田 源 (大阪大学)
- 2.2 炭素-炭化ケイ素複合材料の作成とその性質
井沢 一 (大阪セメント(株))
- 2.3 炭素繊維強化セラミック複合材の特性と将来展望
岩田美佐男 (株)ノリタケカンパニーリミテド
久田 栄一 (株)ノリタケカンパニーリミテド
- 2.4 プリフォームドヤーン法による炭素/炭素複合材料の試作
中川 隆夫 (株)アクロス
- 2.5 炭素/炭素複合材料の利用

問合せ先：株式会社リアライズ社
申込み

〒113 文京区湯島2-16-13 齊藤ビル
☎03-815-8511 FAX 03-815-8529
(1991年1月より局番815→3815)