黒鉛への硫酸のインターカレーション ——ポテンシャルによる追跡——

(1992 年 8 月 5 日 受理)

岩 下 哲 雄[†]・稲 垣 道 夫^{*}

黒鉛の化学酸化による硫酸のインターカレーションに際してもポテンシャルが階段状に上昇し、電気化学的酸化の場合とまったく同じであることを見いだした。各ステージ構造に対するオンセットポテンシャルと酸化剤に固有なポテンシャルの上限値との関係から、層間化合物のステージ構造形成に対する硫酸濃度依存性を定量的に説明できた。また、広い範囲の構造（黒鉛化度）を持つ炭素材を用いることによって、しきいポテンシャルが黒鉛化度に強く依存していること、20 nm 以上の結晶子の厚みが必要であること、さらにホスト材の微細組織がポテンシャル変化、すなわちインターカレーション挙動に強く影響していることを明らかにした。

1 緒 言

炭素六角網平面が秩序だって積層している炭素材料である黒鉛は、様々な原子、分子、イオンなどをその層間に取り込んで化合物をつくる。これを黒鉛層間化合物 (graphite intercalation compound, GIC) と呼ぶ。黒鉛層間化合物は、エネルギー問題と関連して、導電材料、電池電極材、水素貯蔵材料、水素同位体分離材料などへの応用が試みられている¹⁾。一方、インターカレーション反応機構や得られた化合物の物性測定などの基礎研究も盛んに行われている。

硫酸-黒鉛層間化合物 ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-GIC}$) は、濃硫酸中においてホスト黒鉛を電気化学的な酸化あるいは、硝酸などの酸化剤を添加することによる化学的な酸化によって合成される。前者の場合、反応機構が多くの研究者によって調べられており、定電流電解酸化による硫酸のインターカレーション反応時の黒鉛電極の電位が階段状に上昇することが知られている。たとえば、Metrot²⁾³⁾ らは、高配向性熱分解黒鉛 (HPOG) を電極としたときの電位 (ポテンシャル)-電気量曲線を two-capacitor モデルによって定量的に説明した。一方、後者については、硫酸-黒鉛層間化合物合成の単純な方法の 1 つであり、膨張黒鉛の製造に対して工業的に応用されている。硫酸-黒鉛層間化合物を合成するために使用される酸化剤は、硝酸 (HNO_3)、過マンガン酸カリウム (KMnO_4)、三酸化クロム (CrO_3)、および二酸化鉛 (PbO_2) などが知られている⁴⁾。しかしながら、硫酸-黒鉛層間化合物の生成に対する黒鉛の電気化学酸化と化学酸化を比較、検討した報告例はこれまでに

ない。

一方、ホストとなる炭素材料の基本単位は、炭素原子の六角網平面であり、その大きさ、積層の仕方、完全性などの構造が広い範囲にわたっている。さらに、この基本構造単位である網平面が強い異方性を持つために、それがどのように集まっているか (微細組織) によっても多様性を生じる⁵⁾⁶⁾。

インターカレーション反応は、このホスト炭素材料に強く影響されることが知られている。たとえば、臭素のインターカレーション反応において、ホスト中の臭素の拡散現象から求めた反応速度⁷⁾⁸⁾や反応開始に必要な臭素ガス圧 (しきい (threshold) 圧)⁹⁾¹⁰⁾ からホスト物質の影響が調べられている。また、硫酸の電気化学的インターカレーション反応では、顕著なホストの効果が様々なコークスや炭素繊維を用いて観察されている¹¹⁾¹²⁾。しかし、インターカレーション反応挙動に対するホスト炭素材料の結晶構造および微細組織の効果を定量的に議論した報告は、少ない。

著者らは、ゲスト物質いわゆるインターカレートとして硫酸を選び、化学酸化による黒鉛へのインターカレーション反応が電気化学的手法を基礎とする電極電位 (ポテンシャル) の測定によってその場 (*in situ*) 追跡しうることを示すとともに、電気化学酸化によるインターカレーション反応と比較・検討し、硫酸のインターカレーション反応プロセスを明らかにした¹³⁾¹⁴⁾。そして、ポ

北海道大学工学部応用化学科, 060 札幌市北区北 13 条西 8 丁目

[†] 現在 大阪工業技術試験所無機機能材料部, 563 池田市緑丘 1-8-31

1) M. Inagaki, *J. Mat. Res.*, **4**, 1560(1989).

2) A. Metrot, *Synth. Met.*, **7**, 177(1983).

3) A. Metrot, M. Thihli, *Synth. Met.*, **13**, 517(1985).

4) H. Thiele, *Z. anorg. allg. Chem.*, **206**, 407(1932).

5) 稲垣道夫, “炭素材料工学”, 日刊工業新聞社 (1985) p. 1.

6) 稲垣道夫, 炭素, 1985 [No. 122], 144(1985).

7) J. G. Hooley, J. C. Smee, *Carbon*, **2**, 135(1964).

8) M. B. Dowell, D. S. Badorrek, *ibid.*, **16**, 241(1978).

9) G. A. Sunders, A. R. Ubbelode, D. A. Young, *Pro. Roy. Soc.*, **A 273**, 499(1963).

10) J. G. Hooley, W. G. Garby, J. Valentin, *Carbon*, **3**, 7(1965).

11) D. Horn, H.-P. Boehm, *Z. anorg. allg. Chem.*, **456**, 117(1979).

12) Y. Maeda, Y. Okemoto, M. Inagaki, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2369(1985).

Fig. 1 Scheme of cell assembly

(a): Electrochemical cell, (b): Graphite electrode

テンシャルの測定からインターカレーション反応に対する硫酸濃度の影響について解明した¹⁴⁾。さらに、様々な構造および微細組織を持つ炭素材を宿主として用い、化学酸化による硫酸のインターカレーション反応に対する宿主材料の影響を上記のポテンシャル変化から検討した^{15)~18)}。ここでは、それらの研究成果を総合的にまとめた。

2 化学酸化による硫酸のインターカレーション反応時のポテンシャル変化

2.1 ポテンシャル測定

図1に使用したセルの模式図を示す。宿主材料としては、平均粒径 400 μm の高純度天然黒鉛粉末を使用した。作用極としての黒鉛電極は、黒鉛粉末 50 mg をプラスチック板の間に保持し、白金線をリードした(図1(b))。参照電極には水銀/硫酸水銀(II) (Hg/HgSO_4) 電極を採用し、電解液とはルギン管を用いて液絡させた。電解液は、異なる濃度の硫酸 (18, 14 および 10 mol/dm^3) を 50 cm^3 使用した。層間化合物を生成する際の酸化剤としては、硝酸(濃度 13.8 mol/dm^3) と過マンガン酸カリウム(粉末)の2種類を選んだ。

セルは硫酸による吸湿を防ぐためパラフィンフィルムでおおひ、氷-水浴にて 0 $^{\circ}\text{C}$ に保った。測定中、電解液はマグネチックスターラーによってかきまぜるとともに窒素を通気させた。

黒鉛電極を電解液に浸すと、ポテンシャルが徐々に上昇し、約 20 時間後安定となった。天然黒鉛電極からの不純物の溶出はないと考えられるので、この現象は、黒鉛電極表面における硫酸分

子の吸着や電極の仕事関数の変化と関連していると考えられる。従って、電極のポテンシャルが一定値となったことを確認した後、酸化剤を硫酸に加え、その時点を反応開始点とした。なお以後のポテンシャル-反応時間曲線には、酸化剤を添加する前のポテンシャル曲線もあわせて示した。

生成した黒鉛層間化合物は、プラスチック板の間から取り出した後、ただちにポリエチレン袋に入れ、分解を防ぎながら、Cu $K\alpha$ 線を用いてX線粉末図形を測定した。粉末図形中の幾本かの 001 回折線から測定された面間隔値から c 軸方向の繰り返し周期 (I_0) を、そして (1) 式からステージ数 (n) を求めた。

$$I_0 = \Delta d + 0.3354 \cdot n \quad (1)$$

ここで、0.3354 は、黒鉛層の面間隔の値で、その単位は nm である。 Δd は、ゲスト物質(インターカレート)の厚みである。硫酸の場合、 Δd 値は、使用した酸化材の種類にわずかに依存することが知られており、その値は、 0.460 ± 0.005 nm である¹⁹⁾。

2.2 硫酸のインターカレーション反応時のポテンシャル変化およびそのステージ構造との対応

18 mol/dm^3 硫酸中での硝酸酸化によるインターカレーション反応時のポテンシャル-反応時間曲線を図2(a)に示す。そして、ポテンシャル曲線の各点 a~e 点でサンプルを取り出したときのX線粉末図形を図2(b)に示す¹³⁾¹⁴⁾。

酸化剤添加後(すなわち、反応時間ゼロ)の黒鉛電極のポテンシャルは、段階的に上昇している。ポテンシャル変化には、特徴的な平坦部が 0.9, 0.7 および 0.6 V に観察される。添加した硝酸の試料黒鉛に対する相対量 $\text{HNO}_3/\text{carbon}$ (モル比) が大きいほど、ポテンシャル上昇速度は速くなり、ポテンシャル値が最終的に飽和する値(以下、飽和ポテンシャルと呼ぶ)が高くなっている。 $\text{HNO}_3/\text{carbon} = 0.17$ を添加したときの飽和ポテンシャルは、0.6 V 付近の平坦部より大きくなり、ここで生成した層間化合物は、ステージ3構造を示していた(図2中のc)。その c 軸方向の繰り返し周期 (I_0) は 1.47 nm であった。 $\text{HNO}_3/\text{carbon} = 0.33$ の場合の飽和ポテンシャルは、0.6 V および 0.7 V

13) N. Iwashita, M. Inagaki, *Synth. Met.*, **34**, 139(1989).14) M. Inagaki, N. Iwashita, E. Kouno, *Carbon*, **28**, 49 (1990).

15) N. Iwashita, M. Inagaki, Ext. Abs. "Int. Symp. on Carbon", Tsukuba (1990) pp.106~109.

16) N. Iwashita, M. Inagaki, 炭素, **1991** [No.194], 204 (1991).17) N. Iwashita, M. Inagaki, *Mat. Sci. Forum*, **91-93**, 665(1992).

18) 岩下哲雄, 博士論文, 北海道大学 (1992)。

19) 大王 宏, 水谷保男, 炭素, **1985** [No.123], 177(1985).

Fig. 2 Potential changes of graphite electrode with reaction time in H_2SO_4 of 18 mol/dm^3 by chemical oxidation with different amounts of nitric acid (a) and corresponding X-ray powder patterns (b)

$\text{HNO}_3/\text{carbon}$ (in mol) ; — : 16.6, --- : 3.3, — · — : 0.33, — · — · — : 0.17

の平坦部を越えて約 0.85 V を示しており、ここではステージ 2 化合物 ($I_c = 1.14 \text{ nm}$) が生成していた (d 点)。

最も顕著な 0.9 V 付近の平坦部の途中では、ステージ 2 化合物とステージ 1 化合物の混合物が得られた (b 点)。また、この平坦部より高いポテンシャル位置では、すべての黒鉛層間に硫酸がインターカレートされたステージ 1 化合物が得られている (a および c 点)。これらの結果から 0.9 V 付近に出現する平坦部がステージ 2 構造からステージ 1 構造の移行によって生じたと考え

Fig. 3 Potential changes of graphite electrode with reaction time in H_2SO_4 of 18 mol/dm^3 by chemical oxidation with different amounts of potassium permanganate (a) and corresponding X-ray powder patterns (b)

$\text{KMnO}_4/\text{carbon}$ (in mol) ; — : 3.3, --- : 1.5, — · — : 0.33

えられる。また、0.7 V および 0.6 V の平坦部は、それぞれステージ 3 からステージ 2 構造への移行およびステージ 4 からステージ 3 構造への移行に相当していると思われる。ステージ 4 より高いステージ構造の間の移行過程は、ポテンシャル変化上において顕著に観察されなかった。

図 3 (a) および (b) に過マンガン酸カリウムを酸化剤として用いたときのポテンシャル変化および X 線粉末図形を示した¹⁴⁾。硝酸酸化の場合と同じく、黒鉛電極のポテンシャルはステップ状に上昇し、平坦部のポテンシャルはほぼ 0.9, 0.7 および 0.6 V に観察され、X 線回折の結果はそれらがステージ構造の移行に相当していることを示している。添加する酸化剤の量はインターカレーションの進行に大きな影響を与えるが、 $\text{KMnO}_4/\text{carbon} = 1.5$ 以上添加しても上昇速度は速くならなかった。これは、濃硫酸中における過マンガン酸カリウムの溶解度が低いことに起因すると

考えられる。また、 $\text{KMnO}_4/\text{carbon}=0.33$ の場合、ポテンシャルの上昇はわずかであり、繰り返し周期が非常に長い高ステージ化合物と未反応黒鉛が観察された(図3のh)。

いずれの酸化剤を用いた場合もポテンシャルは、0.9 V の平坦部を経てステージ1化合物を形成してもなお上昇する。しかし、化学酸化において、大量に添加してもこれ以上上昇し得ない上限値があることがわかった。そして、この値は、使用した酸化剤の種類に依存し、硝酸酸化において約 1.1 V、過マンガン酸カリウム酸化において約 1.3 V であった。著者らは、この値を 18 mol/dm³ 硫酸中における化学酸化による黒鉛電極のポテンシャル上昇の上限値と定義した。

ポテンシャル上昇の上限値(a, c, f 点)でのステージ1構造のc軸方向の繰り返し周期(I_c)は、ポテンシャルの値に依存しており、硝酸酸化の 1.1 V (a, c 点)で 0.80 nm、過マンガン酸カリウム酸化 1.3 V (f 点)で 0.79 nm であった。使用した酸化剤によって、生成したステージ1化合物の I_c 値が異なる結果は、大王ら¹⁹⁾によっても観察されている。

2.3 電気化学酸化によるインターカレーション反応との対応

比較のために、硫酸-黒鉛層間化合物の電気化学酸化による合成を、化学酸化と同じセルに対極として白金板(10×10 mm²)を使用して定電流電解酸化を行った。

過電圧をほとんど無視できる電流値 200 μA (4 mA/g-carbon)での定電流電解酸化によるインターカレーション反応時のポテンシャル変化を化学酸化による変化と比較して図4に示す。定電流電解酸化によるポテンシャル曲線においても、ステージ1, 2および3化合物への移行に相当する特徴的な三つの平坦部が観察される。それらは、硝酸および過マンガン酸カリウム酸化による硫酸-黒鉛層間化合物生成時に観察された平坦部と同じポテンシャル値(0.9, 0.7 および 0.6 V 付近)に現れる。この結果は、化学酸化による硫酸の黒鉛へのインターカレーション反応が電気化学酸化によるそれと基本的に同じプロセスであることを示唆している¹³⁾¹⁴⁾。

Metrot²³⁾らによると、黒鉛は電気化学酸化によって電子を引き抜かれ、ポテンシャルが上昇するとされている。このとき、黒鉛と硫酸界面の電気二重層が充電されるので、この過程を黒鉛層の充電(charging)としている。ポテンシャル上昇がある特別な値に到達したとき、黒鉛が硫酸によってインターカレートされ始める。この特別な値とは、インターカレーション反応のしきい値にあたるのでしきい(threshold)ポテンシャルと定義した。今、インターカレーション反応が進行し、ステージ1構造が完全に形成された後、ポテンシャルは次のステージ($n-1$)構造が形成される値(オンセット(onset)ポテンシャル)まで黒鉛層の充電プロセスによって再び上昇する。そして、オンセットポテンシャルにおいて、さらに硫酸がインターカレートされ、ポテンシャル平坦部を示してステージ($n-1$)構造へと移行する。この過程はステージ構造の移行(stage transformation)である。したがって、このポテンシャル平坦部においてはステージ n とステージ($n-1$)構造が共存している。このプロセスを図5にまとめた。化学酸化によってもまったく同様なポテンシャル変化を示すことは、化学酸化によってもまったく同じプロセスを経ていることを意味しており、言い換えれば、化学酸化による黒鉛への硫酸のインターカレーション反応をポテンシャルの測定によって追跡でき

Fig. 4 Potential changes during formation of H_2SO_4 -GICs in H_2SO_4 of 18 mol/dm³

—: By galvanostatic oxidation (200 μA), ---: By chemical oxidation with potassium permanganate ($\text{KMnO}_4/\text{carbon}=1.5$), —·—: By chemical oxidation with nitric acid ($\text{HNO}_3/\text{carbon}=3.3$)

ることを示している。

電解酸化の場合、ステージ1化合物を形成してもなお、酸化が進行する現象を overcharging と呼んでおり²⁰⁾、この間では、ポテンシャルが高くなるにつれて I_c 値が減少することが確認されている²¹⁾²²⁾。前節で記した化学酸化の場合、過マンガン酸カリウム酸化の方が硝酸酸化より飽和ポテンシャルの上限値が高く(図4)、overcharging プロセスがより進行したために、過マンガン酸カリウム酸化によって生成したステージ1化合物の I_c 値が硝酸酸化のそれより小さくなったと考えられる。

2.4 酸化剤添加量の影響

電気化学酸化の場合、引き抜かれた電子は、対極で水素発生に費やされる。一方、過マンガン酸カリウム酸化においては、層間化合物生成後には溶液中に茶褐色の沈殿が生じた。この沈殿は、分析の結果 MnO_3 であることがわかった¹⁴⁾。また、 MnO_4^- の一部が Mn^{2+} まで還元されている可能性も考えられる。硝酸酸化においては、亜硝酸が還元生成物として生成し、それが硫酸中に溶解していると推測される。したがって、酸化剤自身は、黒鉛から電子を引き抜いて、以下に示す反応式で還元していると考えられる。

20) A. Metrot, J. E. Fischer, *Synth. Met.*, **3**, 201(1981).

21) J. O. Besenhard, E. Wudy, H. Möhwald, J. J. Nickl, W. Biberacher, W. Foag, *ibid.*, **7**, 185(1983).

22) H. Shioyama, R. Fujii, *Carbon*, **25**, 771(1987).

Fig. 5 Schematic potential change during intercalation of sulfuric acid into graphite by chemical oxidation with nitric acid in H_2SO_4 of 18 mol/dm^3

化学酸化における黒鉛電極のポテンシャルの飽和値（飽和ポテンシャル）は、添加量に強く依存することから、(2)、(2')および(3)式の平衡ポテンシャル（(4)、(4')および(5)式）と硫酸の黒鉛へのインターカレーション反応ポテンシャルの混成と考えられる。

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{MnO}_3} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4)$$

$$E = E_0 + \frac{RT}{5F} \cdot \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4')$$

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a_{\text{NO}_3^-} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{HNO}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5)$$

(4)、(4')および(5)式によると、酸化剤の添加量が少ないとき、酸化剤の活量（ $a_{\text{MnO}_4^-}$ および $a_{\text{NO}_3^-}$ ）が還元生成物の活量（ a_{MnO_3} または $a_{\text{Mn}^{2+}}$ および a_{HNO_2} ）より小さいので平衡ポテンシャルは低くなる。逆に、酸化剤の添加量が過剰なとき、酸化剤の活量が還元生成物の活量より大きいので平衡ポテンシャルは高く、したがって飽和ポテンシャルが高くなったものと考えられる。

18 mol/dm^3 硫酸中での過マンガン酸カリウム酸化の飽和ポテンシャルの上限値は、 1.3 V であり、硝酸酸化の 1.1 V より高い値であった。(2)式の反応の標準ポテンシャルは、標準水素電極基準で 0.564 V であり、(3)式の NO_3^- の還元反応のポテンシャル 0.94 V より低い。一方、 MnO_4^- イオンが Mn^{2+} まで還元されているなら((2')式)、その標準ポテンシャルは、標準水素電極基準 1.51 V と(3)式のそれより高い。従って、 MnO_3 の沈殿が実際に生成していることを考えると、硫酸中での過マンガン酸カリウムによる化学酸化は、(2)および(2')式が生じることによって起こっていると考えるべきであろう。

2.5 硫酸濃度の影響

14 および 10 mol/dm^3 硫酸中でのインターカレーション反応時のポテンシャル変化と $i \sim n$ 点におけるX線粉末図形を図6および図7に示す¹⁴⁾。

電気化学酸化による 14 mol/dm^3 硫酸中でのインターカレーション反応時のポテンシャル変化において、電気量 100 mAh/g-carbon で約 1.2 V を示した。この値は 18 mol/dm^3 硫酸中でのそれより低く、しかも、生成した層間化合物はステージ1化合物とステージ2化合物の共存状態であった（図6中のi）。 10 mol/dm^3 硫酸中では、対極として用いた白金の影響によるポテンシャルの振動が観察されたのち²³⁾、 1.4 V （図7中のl）までポテンシャルが上昇しているが、得られた化合物はステージ2構造であった。これらの結果は、各ステージ構造への移行プロセスのオンセットポテンシャルが硫酸の希釈によって高ポテンシャル側へシフトしていることに起因しており、多くの研究者によって報告されている²⁴⁻²⁶⁾。

一方、化学酸化による飽和ポテンシャルの上限値は、硫酸を希釈することによって、低下する傾向が観察される。この結果は、化学酸化による層間化合物生成系内の水の濃度が増加したために、(4)および(5)式中の水の活量（ $a_{\text{H}_2\text{O}}$ ）が大きくなり、平衡ポテンシャルが降下し、黒鉛電極の混成ポテンシャルもまた降下したことに起因する。 14 mol/dm^3 硫酸では、過マンガン酸カリウム酸化において 1.1 V 、硝酸酸化において 0.9 V であった。これらの点は、電気化学酸化の場合より低い位置にある。したがって、j点およびk点では、それぞれステージ2化合物およびステージ2とステージ3構造の混合物であった。 10 mol/dm^3 硫酸中での過マンガン酸カリウム酸化による上限値は、 1.05 V （図7中のm）を示し、ステージ3化合物が得られたが、硝酸酸化の場合、ほとんど上昇を示さず、しかもインターカレーション反応さえも起こっていない（n点）。

23) J. O. Besenhard, M. Bindi, H. Möhwald, Proc. of Int. Conf. "Carbon '88" Baden-Baden (1988) pp. 414~416.

24) F. Beck, W. Kaiser, H. Krohn, Angew. Chem. Suppl., 57(1982).

25) 藤井禄郎, 大阪工業技術試験所報告, No. 353, pp. 13~44 (1978).

26) A. Pruss, F. Beck, J. Electroanal. Chem., 172, 281 (1974).

Fig.6 Potential changes during formation of H₂SO₄-GICs in H₂SO₄ of 14 mol/dm³ (a) and corresponding X-ray powder patterns (b)

—: Galvanostatic oxidation, ---: Oxidation with potassium permanganate (KMnO₄/carbon=1.5), — · —: Oxidation with nitric acid (HNO₃/carbon=3.3)

Fig.7 Potential changes during formation of H₂SO₄-GICs in H₂SO₄ of 10 mol/dm³ (a) and corresponding X-ray powder patterns (b)

—: Galvanostatic oxidation, ---: Oxidation with potassium permanganate (KMnO₄/carbon=1.5), — · —: Oxidation with nitric acid (HNO₃/carbon=3.3)

このように、化学酸化における飽和ポテンシャルの上限値および各ステージ構造への移行のオンセットポテンシャルは、硫酸濃度に強く依存する。図8には、硝酸および過マンガン酸カリウム酸化によるポテンシャル上昇の上限値およびステージ1, 2, 3構造に対するオンセットポテンシャルを硫酸濃度に対してプロットした¹⁴⁾。

図8中の実線は、硫酸-黒鉛層間化合物の各ステージ構造に対するオンセットポテンシャルの硫酸濃度依存性を示している。オンセットポテンシャルは、硫酸のモル濃度に対して直線的に上昇するとの報告があり²⁰⁾、本実験においても、それが再現されている。実線と実線の間は、各ステージ構造が保持されているポテンシャル領域を表す。すなわち、ステージ3 (□) とステージ2

Fig. 8 Onset potentials for the stage-1, -2 and -3 of H_2SO_4 -GICs, and upper limits of saturated potential by chemical oxidation as a function of molarity of H_2SO_4

Onset potentials; ○: stage-1, △: stage-2, □: stage-3
Upper limits of saturated potential;
●: By potassium permanganate, ▲: Nitric acid

(△)に対するオンセットポテンシャルの間ではステージ3構造が、ステージ2(△)とステージ1(○)に対するオンセットポテンシャルの間ではステージ2構造が、そしてステージ1(○)以上のポテンシャルではステージ1構造がそれぞれ安定に得られることを示している。Safran²⁷⁾は、リチウム-黒鉛層間化合物において、化学ポテンシャルと温度によって層間化合物のステージ数が決まるという理論的な状態図を提案している。その状態図においても本実験と同様、ステージ構造が変化しないポテンシャル領域があることが示されている。

一方、点線が化学酸化による飽和ポテンシャルの上限値を表している、それぞれの酸化剤の硫酸-黒鉛層間化合物の生成能力を示している。18 mol/dm³ 硫酸中において、硝酸(▲)および過マンガン酸カリウム(●)による上限値がステージ1化合物のオンセットポテンシャル(○)よりも上にあり、ステージ1の層間化合物が安定に得られるポテンシャル領域に到達することが可能であることを意味している。しかしながら、硫酸の希釈によって飽和ポテンシャルの上限値は降下するのに対して、オンセットポテンシャルは上昇するので層間化合物生成が困難になる。10 mol/dm³ 硫酸中において、硝酸酸化によって層間化合物はもはや合成できない。したがって、図8は化学酸化による層間化合物のステージ構造形成に対する硫酸濃度依存性を定量的に説明している。

もし、層間化合物生成系内に亜硝酸が存在していたなら、(5)式からもわかるように、硝酸酸化によるポテンシャル上昇の上限値は降下することが予測される。そこで亜硝酸ナトリウムを系内に添加して、同様な実験を行った¹⁸⁾。しかしながら、硫酸の希釈の結果と比べて、顕著な影響は得られなかった。

3 化学酸化による硫酸のインターカレーション反応に対するホスト炭素材料の影響

上述したように、硫酸のインターカレーション反応は、“黒鉛層の充電”および“ステージ構造の移行”のプロセスに大別できる。それらは、ポテンシャル上昇およびポテンシャル平坦部にそれぞれ相当する。そして、黒鉛の連続的な電気化学酸化あるいは化学酸化によって、これら二つのプロセスが交互に進行し、最終的にはステージ1化合物を得る。

化学酸化による炭素材の酸化は、炭素材の形状、酸化を受ける表面積、およびバルクの電子物性などに強く影響される。そこで、化学酸化による硫酸のインターカレーション反応のホスト炭素材の影響を検討した。

3.1 構造(黒鉛化度)の影響

熱処理温度の異なるピッチコックスをホストとして使用し、18 mol/dm³ 硫酸中で硝酸酸化(HNO_3 /carbon=3.3)を行ったときのポテンシャル曲線を図9に示す¹⁸⁾。図9では各熱処理温度サンプルについてX線粉末回折によって求めた隣接した炭素六角網平面が黒鉛の積層をしている割合 P_1 、言い換えれば黒鉛化度を付記した。高温と低温処理サンプルでは、インターカレーション反応時のポテンシャル変化の傾向が異なる。

高温で熱処理したサンプルの場合(図9(a))、処理温度の高い(言い換えると、黒鉛化度の高い)サンプルほど、インターカレーション反応時のポテンシャル変化にステージ構造の移行プロセスに相当する平坦部が明確に、そして低いポテンシャルで観察される。3000 °C 処理サンプルにおいては、ステージ2からステージ1構造への移行に相当する平坦部が天然黒鉛のそれとほぼ同じ位置の0.9 V付近に現れ、そしてステージ2およびステージ3構造への移行に相当する平坦部も確認される。この黒鉛化度が高いサンプルほど平坦部が明確に現れる現象は、熱処理温度の異なる熱分解炭素においても観察された¹⁷⁾。

硫酸溶液中での硝酸による炭素材の酸化条件が一定にもかかわらず、インターカレーション反応時のポテンシャル変化が使用した炭素材の黒鉛化度に影響される結果は、インターカレーション反応の挙動がホスト炭素材の黒鉛化度に強く依存していることを示している。

黒鉛層間化合物独特のステージ構造は、インターカレートしたイオンおよびイオン化されたホストの静電的相互作用²⁷⁾²⁸⁾とインターカレーション時に生じる弾性ひずみの緩和²⁹⁾によって支配されると考えられている。黒鉛化度の高い炭素材は、結晶子サイズが成長して電導キャリアの移動度が大きいことが磁気抵抗の測定から見積られる³⁰⁾。また、試料が応力を受けたとき比較的塑性変形をおこしやすいことが報告されている³¹⁾。したがって、黒鉛化度の高いホストではステージ構造が移行するときホストに生ずる電気的な勾配、および弾性的なひずみを解消しやすいとい

28) E. J. Salzano, S. Aronson, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2221 (1966).

29) S. A. Safran, D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 1410(1979).

30) Y. Hishiyama, Y. Kaburagi, M. Inagaki, "Chemistry and Physics of Carbon" Vol.23(1991) p.1.

31) M. Sakai, H. Hanyu, M. Inagaki, Ext. Abs. "Int. Symp. on Carbon", Tsukuba (1990) pp.389~401.

Fig. 9 Potential changes of pitch cokes, heat-treated at different temperatures, with reaction time during intercalation of sulfuric acid by oxidation with nitric acid ($\text{HNO}_3/\text{carbon}=3.3$)

(a): Cokes heat-treated at high temperatures, (b): Cokes heat-treated at low temperatures

える。その結果として、高黒鉛化度のホスト材は、ステージ構造の移行に相当する平坦部が明確に、そして低ポテンシャル値に観察されたと思われる。それとは逆に、黒鉛化度の低いホスト材では、ステージ構造の移行が困難なため、そして化学酸化によって黒鉛層が充電されやすいために、平坦部が明確に観察されないと考えられる。すなわち、化学酸化による硫酸のインターカレーション反応時のポテンシャル曲線は、黒鉛層の充電プロセスとステージ構造の移行プロセスの相対速度によって変化するといえる。

一方、2480°C以下で処理したサンプルでは、硝酸を添加直後にポテンシャルが急速に上昇するが、その後はゆっくりと上昇する(図9(b))。このゆっくりとしたポテンシャル上昇は、高温処理サンプルほど低いポテンシャルから始まる傾向が認められ、ステージ構造の移行に相当する平坦部とは異なる。低黒鉛化度のサンプルは、電導キャリアの移動度が小さく、電気抵抗が高い。したがって、高黒鉛化度のサンプルとは逆にホストの化学酸化が表面近傍に局所化するため、表面だけが酸化されると考えられる。ほとんど黒鉛化されていないガラス状炭素を用いて同様な酸化を試みた後のX線光電子分光(XPS)による観察において、O_{1s}/C_{1s}ピーク面積比は酸化前の約6倍に増加していた¹⁸⁾。これは、硝酸酸化において炭素表面に酸素官能基が生成したことに起因すると思われる。

飽和ポテンシャルまで酸化した各サンプルのX線粉末図形は、2000°C以下で熱処理されたサンプルには層間化合物の生成が観察されなかった。2000°C以上に熱処理されたサンプルはいずれもステージ1化合物が生成していた。この結果は、黒鉛化度の低いサンプルが硫酸によってインターカレートされないことを示唆している。したがって、1800°Cおよび2000°C処理のサンプルにおいて観察された0.8V以上のゆっくりしたポテンシャルの上昇は、酸素官能基の生成に基づいていると考えられる。なお、2200°C処理サンプルでは、硫酸によってインターカレートされる一方で、表面では酸素官能基も同時に生成しているものと思わ

れる。このような低温処理サンプルについてのゆっくりしたポテンシャル上昇は、他のコークスサンプルにおいても認められた¹⁸⁾。

ホスト材の黒鉛化度が低くなると、ステージ構造の移行に相当する平坦部が高ポテンシャルにシフトするだけでなく、インターカレーション反応のしきいポテンシャルも高くなることが観察された。そこで、様々なホスト炭素材についてしきいポテンシャルと黒鉛化度(P_I)の関係を求めた¹⁸⁾。その結果を図10に示す。しきいポテンシャルは、黒鉛化度の低下とともに直線的に上昇している。この結果は、ホスト材の黒鉛化度が低いほどインターカレーションを起こさせるのに高いポテンシャルを必要とする、言い換えれば、インターカレーション反応が困難になることを意味している。そして、黒鉛化度が非常に低い場合、硫酸によってインターカレートされなくなる。

インターカレーション反応のしきい値は、炭素材と硫酸との界面張力と黒鉛層を広げるのに必要な仕事のバランスによって決まるとされている³²⁾。電気毛细管現象によると、界面張力は電極電位(ポテンシャル)の関数である。したがって、しきいポテンシャルは、低黒鉛化度のサンプルほどインターカレーション反応を開始するに対して高い界面張力を必要とするためにより高いポテンシャルまで上昇すると考えられる。図10中で*印を付した実験点は図9で示したピッチコークスの2200°C処理サンプルに対するものであり、上述のように表面では酸素官能基の生成が同時に生じていると考えられる。このようなサンプルでは官能基の生成によるポテンシャルの上昇も生じており、そのために見かけのしきいポテンシャルは図10において高黒鉛化度から外挿した値よりも低く観測されたものと考えられる。

ピッチコークスなどの低温処理サンプルにおいてインターカレーション反応が生じないことが認められた。そこで、図11に比較的低い黒鉛化度(P_I=0.6以下)を持ついくつかのホスト材料

32) A. Harrach, A. Metrot, *Electrochim. Acta*, **34**, 1877 (1989).

Fig. 10 Relation between threshold potential for intercalation of sulfuric acid and degree of graphitization P_1 on various host carbon materials

Fig. 11 Relation between crystallite size along the c -axis $L_c(002)$ and degree of graphitization P_1

- : Intercalated with sulfuric acid
● : Non-intercalated with sulfuric acid

についてその黒鉛化度 (P_1) と c 軸方向の結晶子厚み ($L_c(002)$) をプロットした。図中の○印は、硫酸によってインターカレートされた宿主材料を、●印はされなかった宿主を表している。この図によると、硫酸のインターカレーションを支配しているのは、黒鉛化度 P_1 ではなくむしろ、結晶子の大きさ $L_c(002)$ であると考えられる。点線で示したように、 $L_c(002)$ が 20 nm 以上を示す試料であれば、硫酸によってインターカレートされる。この結果は、硫酸のインターカレーション反応が起こるためには、十分な黒鉛層の積み重ねが必要であることを示唆している。これは、

硫酸のインターカレーション反応に対する宿主材の構造の基準値といえる¹⁸⁾。

3.2 微細組織の影響

メソフェーズビッチ系炭素繊維および気相成長炭素繊維の 3000 °C 処理サンプルについての硝酸酸化 ($\text{HNO}_3/\text{carbon}=3.3$) によるインターカレーション反応時のポテンシャル変化を図 12 に示す¹⁵⁾。この 2 種類のサンプルは、図 13 (a) および (c) の走査電子顕微鏡 (SEM) 像に示したように繊維断面がまったく異なった微細組織を持っており、前者が切り欠きのあるラジアル組織であるのに対して、後者は年輪状組織である。2 種類のサンプルは、ともにステージ構造の移行に相当する平坦部がほとんど観察されない急激なポテンシャル上昇を示した。

ラジアル状組織を持つメソフェーズビッチ系炭素繊維では、繊維表面に黒鉛層面のエッジが選択的に露出していると考えられる。この層面のエッジは硝酸によって酸化されやすいと考えられ、そのために、ポテンシャルが急速に上昇し、黒鉛層の充電プロセスのみが一方的に速く進行したと思われる。インターカレーション後の SEM 像 (図 13 (b)) は、繊維軸に沿ったクラックの発生が観られるが、ラジアル状組織は維持されていることを示している。

インターカレーション反応は、黒鉛層間にインターカレート分子が挿入されるので、 c 軸方向の膨張がともなわなければならない。年輪状組織を持つ気相成長炭素繊維の場合、もしステージ 1 化合物を生成したなら、直径が 2 倍以上に膨張しなければならない。その結果として、年輪状組織を形成している炭素六角網平面もまた、円周方向に延びなければならない。藤井は²⁵⁾、硫酸のインターカレーション反応が c 軸方向に数 GPa の圧力をかけることによって、阻止されることを電気化学的に見積もっている。3000 °C 処理炭素繊維の引張り弾性率および強度はそれぞれ 220 および 2 GPa と測定されている³³⁾。繊維の円周方向への伸びの弾性率や強度が引張りのそれらと同じであると仮定すると、インターカレーション反応の進行にともなう膨張が組織自身によって制約されていることになる。パージンサンプルへのインターカレ

33) A. Sudoh, H. Daioh, S. Morimoto, Ext. Abs. "Int. Symp. on Carbon", Tsukuba (1990) pp. 518~521.

Fig. 12 Potential changes of mesophase-pitch-based and vapor-grown carbon fibers heat-treated at 3000 °C with reaction time during intercalation of sulfuric acid by oxidation with nitric acid ($\text{HNO}_3/\text{carbon} = 3.3$)

(a): Virgin samples, (b): Repetition of intercalation on the vapor-grown carbon fiber

Fig. 13 SEM micrographs of mesophase-pitch-based and vapor-grown carbon fibers heat-treated at 3000 °C

Mesophase-pitch-based carbon fiber ;

(a): Original, (b): After intercalation

Vapor-grown carbon fiber ;

(c): Original, (d): After intercalation

ーション反応時の速いポテンシャル上昇(図 12 (a))は、このことが原因であると思われる。しかし、強度と阻止する圧力がほぼ同じ大きさなので、インターカレーション反応は、破壊をともなって進行できると考えられる。インターカレーション反応後の SEM 観察によると、年輪状組織の破壊が観察される(図 13 (d))。その結果、組織によるインターカレーションの制約が緩和されると思われる。実際、2 回目のインターカレーション反応時のポテンシャル変化において、階段状の上昇が示されている(図 12 (b))。

断面組織の異なるメソフェーズピッチ系炭素繊維をホストとし

て用いたとき、オニオン状組織を持つものは他の繊維と比較して、硝酸酸化によるポテンシャル上昇がゆっくりであった¹⁶⁾。

このように、化学酸化による硫酸のインターカレーション反応挙動は、ホスト炭素材の微細組織にも強く影響する。その影響もまた、黒鉛層の充電プロセスおよびステージ構造の移行プロセスの進行速度の違いによって説明される。

4 結 言

本研究において、次のことが結論づけられた。

① 化学酸化による黒鉛への硫酸のインターカレーション反応

をポテンシャルの測定によって追跡することが可能であった。

② 化学酸化による硫酸のインターカレーション反応は、基本的に電気化学酸化による反応と同じプロセスで進行していた。

③ そのプロセスは、酸化によって黒鉛から電子を引き抜きポテンシャルを上昇させる“黒鉛層の充電”と硫酸の黒鉛層間へのインターカレーションによる“ステージ構造の移行”プロセスに分けられた。

④ 硫酸の希釈によって、各ステージ構造の移行に対するオンセットポテンシャルは上昇するのに対して、化学酸化による飽和ポテンシャルの上限値は低下するために、硫酸-黒鉛層間化合物生成は困難になることがポテンシャル測定より定量的に説明できた。

⑤ 硫酸のインターカレーション反応は、ホストの黒鉛化度が低くなると困難になり、ついにはインターカレートされなくな

る。インターカレーション反応に対して、ホスト炭素材の c 軸方向の結晶子厚み $L_c(002)$ が約 20 nm 以上であることが必要であった。

⑥ 硫酸のインターカレーション挙動は、ホスト炭素材の構造および微細組織に強く依存することがポテンシャル変化から観察された。

⑦ そのホストの効果は、黒鉛層の充電プロセスとステージ構造の移行プロセスの進行速度の競合によって説明することができた。

本研究の研究費の一部は、新エネルギー産業技術総合開発機構 (NEDO) による国際共同研究助成によった。記して謝意を表する。

Intercalation of Sulfuric Acid into Graphite —Followed by Potential Measurement—

Norio IWASHITA[†] and Michio INAGAKI*

Faculty of Engineering, Hokkaido University; Kita-ku, Sapporo-shi 060 Japan

[†] *Present Address: Inorganic Materials Department, Government Industrial Research Institute, Osaka; Midoriga-oka, Ikeda-shi 563 Japan*

Electric potential of graphite during intercalation of sulfuric acid by chemical oxidation was found to increase in stepwise to positive direction, and reflect the change in stage structure of graphite intercalation compounds with sulfuric acid (H_2SO_4 -GICs). It was shown that the intercalation behavior of sulfuric acid into graphite by the chemical oxidation method could be followed by *in-situ* measurement of electric potential.

From the potential change, the intercalation process of sulfuric acid by the chemical oxidation method was found to be fundamentally the same as that by electrochemical one. The intercalation reaction is divided into two processes; one is charging process of host carbon layers corresponding to the potential increase and another is transformation process of stage structure in GICs showing the plateau on the potential curve.

The potential increase of graphite in sulfuric acid solution by the chemical oxidation process was limited by the equilibrium potential of redox reaction of oxidant used, which is determined on the activities of each chemical species in the solution. Effects of dilution of sulfuric acid on the formation of H_2SO_4 -GICs could be explained in term of the balance between the upper limit of saturated potential in the chemical oxidation and the onset potential for each stage structure.

The intercalation behavior of sulfuric acid by the chemical oxidation process depended strongly on the structure and the texture of host carbon materials. The effect of host carbon materials on the potential change during the chemical intercalation could be explained on the basis of competition of reaction rates between the charging of carbon layers and the stage transformation in the gallery.