ピッチ系炭素繊維のインターカレーション挙動の検討

Discussion of intercalation behavior for the pitch-based carbon fibers

大内康裕[†], 竹中麻美[‡], 衣本太郎, 津村朋樹, 豊田昌宏^{*}

Yasuhiro Ouchi[†], Asami Takenaka[‡], Taro Kinumoto, Tomoki Tsumura and Masahiro Toyoda^{*}

The intercalation mechanism for carbon fibers was discussed. Li-intercalation compounds of pitch-based carbon fibers (Li-ICCFs) were synthesized through electrical contact between lithium metal and carbon fibers in an electrolytic cell. Li-ICCFs containing both high- and low-stages were synthesized with all the carbon fibers used. It was also shown that high- and low-stage structures of Li-ICCFs coexisted during the intercalation process. The intercalation behavior of carbon fibers was discussed from the aspect of the crystallite size of the carbon fibers and the de-intercalation behavior of the Li-ICCFs obtained. It was found that the de-intercalation behavior of the carbon fiber differed from that of graphite such as graphitized sheets. It was shown that different crystallinity in the internal texture of the carbon fiber is related to the intercalation behavior, making it different from graphite.

KEYWORDS : Carbon fibers, Intercalation, X-ray diffraction, Crystallite size, Graphitization degree

1. はじめに

炭素繊維は、構成元素である炭素としての組織特性と繊維形態により、軽量で優れた力学特性を示し、スポーツ用品、建材のみならず、自動車の部品および航空・宇宙分野など幅広い分野において使用されている。その炭素繊維へのインターカレーションは、古くからその繊維形状および軽量性を活かしたGIC (Graphite Intercalation Compounds) の合成を目的に、導電体材料への応用を目指してAsF₃¹⁾や臭素²⁾のインターカレーションが行われてきた。また、炭素繊維の膨張化に関しては、硝酸³⁻⁶⁾、硫酸⁷⁾、リン酸⁸⁾などの無機酸、あるいは蟻酸⁹⁾といった有機酸を電解質として用いて電気化学的処理により、酸化黒鉛を含む広義の意味でのGICの形成が行われてきた。さらに、炭素繊維は、黒鉛に代わるリチウムイオン電池負極材として注目を集め、高エネルギー密度化を目指して多くの研究が続けられている。しかしながら、炭素繊維を利用したリチウムイオン電池の実用化には至っておらず、気相成長炭素繊維 (Vapor-grown carbon fiber) が、わずかにリチウムイオン電池の性能向上のための添加剤として使用されているのみである¹⁰⁾。

一方、炭素繊維は、使用する出発原料や繊維形状を維持するための紡糸・不融化過程、さらに熱処理条件の違いにより、内部組織が複雑になり、最終繊維の組織、配向は必ずしも均一にはならず、複雑なものが多い^{11),12)}。その複雑な組織ゆえに炭素繊維へのインターカレーション機構も複雑になり、インターカレーションを支配する主要因が十分に明らかにされておらず、その機構の解明が求められているものの十分に明らかになっていないのが現状である。また、リチウムイオン電池負極材としての炭素繊維の組織形態や結晶性については多くの研究が行われているものの^{13),14)}、炭素繊維をホストとした場合のインターカレーションの機構や構造自体の変化に注目したものは少ない。これまで、炭素繊維へのインターカレーション機構を解明することを目的とし、短絡法によるピッチ系炭素繊維へのリチウムイオン (Li⁺) のインターカレーション反応において、Li⁺の挿入は低ステージと高ステージのGICが共存しながら進行することを報告してきた^{15),16)}。その短絡法により得られたLi-ICCFs (Li-Intercalation compounds of pitch-based carbon fibers) の分解挙動 (de-Intercalation) において、Li⁺のディインターカレーションによる分解過程は複雑で、ピーク位置は出発炭素繊維

* Corresponding Author, E-mail: toyoda22@oita-u.ac.jp
大分大学工学部応用化学科: 〒870-1192 大分市旦野原700番地
Faculty of Engineering, Oita University: 700 Dannoharu, Oita 870-1192, Japan

[†] 現 株式会社コベルコ科研: 〒676-8670 高砂市荒井町新浜2丁目3番1号
Present Address Kobelco Research Institute, Inc.: 2-3-1 Shinhamu, Arai-cho, Takasago-city, Hyogo 676-8670, Japan

[‡] 現 東海カーボン株式会社富士研究所: 〒410-1431 駿東郡小山町須走394-1
Present Address Tokai Carbon Co., Ltd., Fuji Research Lab.: 394-1 Subashiri, Oyama-cho, Sunto-gun, Shizuoka 410-1431, Japan
<http://dx.doi.org/10.7209/tanso.2012.237>

(平成23年6月13日受理, 平成24年9月12日採択)

維において認められた黒鉛002回折線に相当するピークよりも高角度側にシフトするという炭素繊維特有の挙動が確認された。そこで本研究では、黒鉛002回折線に相当するピークよりも高角度側にシフトした挙動について、炭素繊維の002回折線を、ローレンツ関数によりピーク分離を行い、得られたそれぞれの分離ピークの結晶性から、その要因について検討を試みた。

2. 実験

2.1 試料

ホスト炭素繊維には、結晶性、すなわち黒鉛化度がそれぞれ異なる3種類のメソフェーズピッチ系炭素繊維、YS-95A-60S, XN-80-60SおよびYSH-50A-60S（日本グラファイトファイバー(株)製）を使用した。Table 1に、算出した炭素繊維の黒鉛化度 (P_1)¹⁷⁾および学振法により算出した結晶子サイズ (L_c , L_a)¹⁸⁾の値を示す。また、比較のためにグラファイトシート、EYGS182310（パナソニック(株)製）を使用した。

2.2 短絡法によるリチウムイオンのインターカレーション

炭素繊維は、あらかじめアセトンにてサイジングを除去した後、1日風乾させ、それを約3 cmに切断した。作用極は、炭素材料を2枚のニッケルメッシュ（ニラコ(株)製）で挟み、テフロンテープで固定したものを使用した。1 mol dm⁻³ LiBF₄が溶解したEC/DEC（1:1 vol%）溶液中で、Fig. 1のように上述の作用極と、対極である1 cm×3 cmのニッケルメッシュに圧着させたりチウム金属（本城金属(株)製、短冊品）とを外部短絡させることにより電気化学的にLi-ICCFsおよびLi-GICの合成を行った。セルの作成は、高純度アルゴンガスを満たしたグローブボックス（(株)美和製作所, MDB-1B-O）内にて行った。

2.3 XRDによるディインターカレーション挙動の追跡

短絡法により合成された化合物の同定は、X線回折装置（X-ray Diffraction, XRD; 理学電機(株)製, RINT-Ultima III）を用いて行った。合成された炭素材料をセルから大気中にて取り出した後、できるだけ測定面を平滑にして測定を行った。Li⁺のインターカレーションおよびディインターカレーション機構は同様の挙動をとることは必ずしも断言できないが、ディインターカレーションに伴う構造変化を観察することで、インターカレーションがどのように進行するか推測できると考えられる。そこで、Li-ICCFsおよびLi-GICを大気中に静置し、分解に伴い、出発炭素繊維および黒鉛に認められる黒鉛002を示すピー

Fig. 1 Equipment of short-circuit system.

クが観察されるまで繰り返し測定を行った。測定は、CuK α 線を用い、管電圧40 kV、管電流40 mV、発散スリット（Divergence slit, DS）1/2°, 散乱スリット（Scattering slit, SS）1/2°, 受光スリット（Receiving slit, RS）0.15 mm、走査速度10°/minおよび走査範囲20-30°にて行った。

2.4 XRDによる炭素繊維の精密測定

Li⁺のインターカレーション挙動は、ホスト炭素繊維の結晶性が関与していると考えられることから、学振法¹⁸⁾に従い、XRD精密測定を行った。ホストカーボンである炭素繊維を瑪瑙乳鉢で摩砕し、そこに10 wt%のシリコンパウダー（National Institute of Standards and Technology社製, 640c）を混合し、試料ホルダに充填した。測定は、CuK α 線を用い、管電圧40 kV、管電流40 mA、走査速度1/4°/minで行い、002回折線については走査範囲20-30°, DS=1/2°, SS=1/2°, およびRS=0.15 mmとし、004回折線については走査範囲50-60°, DS=2/3°, SS=2/3°, およびRS=0.15 mmとした。

2.5 ローレンツ関数によるピークフィッティング

精密測定により得られた002回折線および004回折線は、バックグラウンドを補正し、K α_2 の除去およびローレンツ・偏光因子に対する補正を行った後、Origin8（株式会社ライトストーン販売）のローレンツ関数により、ピークフィッティングを行った。

2.6 分離ピークの結晶子サイズ (L_c) および面間隔 (d_{002})

得られたそれぞれの分離ピークは、Carbon-X（リアライズ理工センター）を用いて学振法¹⁸⁾に基づき、結晶子サイズおよび面間隔を算出した。

Table 1 P_1 and crystallite size of samples.

Host carbon	Graphitization degree (P_1)	Crystallite size/nm		
		L_c		L_a
		002	004	110
YS-95A-60S	0.45	28	17	26
XN-80-60S	0.29	23	14	20
YSH-50A-60S	0.21	17	10	18

Fig. 2 Cross sectional morphology of (a) YS-95A-60S, (b) XN-80-60S and (c) YSH-50A-60S.

2.7 炭素繊維断面形態観察

Li^+ のインターカレーション挙動は、ホスト炭素繊維の組織により影響を受けると考えられた。そこで、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) を用いて繊維断面を詳細に観察した。

3. 結果と考察

3.1 ホスト炭素繊維の繊維断面形態

Fig. 2にホストに使用した炭素繊維の断面SEM写真を示す。いずれの炭素繊維においても繊維直径は $6\mu\text{m}$ 程度で、繊維断面はコルゲートラジアル形状を有することが確認された。しか

Fig. 3 De-intercalation behavior of YS-95A-60S through XRD patterns.

しながら、いずれの繊維断面においても、はっきりしたコルゲートラジアル形状が確認できる部分と、はっきりしたコルゲートラジアル形状とその組織が明確に確認できないような部分も認められることから、少なくとも繊維内部では結晶性の異なる組織が共存していると考えられた。

3.2 インターカレーションと分解挙動

短絡に伴う状態の変化を観察したところ、YS-95A-60Sでは、短絡開始から約24 h経過後に繊維断面から徐々に色に変化し、電解液に浸漬した部分のみが銅色に呈し、XN-80-60Sでは、約72 h経過後に黒色から銅色に、YSH-50A-60Sでは、約96 h経過後に黒色から赤褐色に呈した。また、グラファイトシートにおいても、約24 h経過後に断面から徐々に色に変化し、電解液に浸漬した部分のみが金色に呈した。このことから炭素繊維へのインターカレーションの形成度合いは、Table 1に示した黒鉛化度の違いに対応し、ホスト黒鉛の結晶性に大きく依存することが示された。

ホストにYS-95A-60Sを用いた場合のLi-ICCFsの分解挙動と出発炭素繊維のXRDパターンとの比較をFig. 3に示す。分解時間 (De-intercalation Time) は、Li-ICCFsをセル内から大気中に取り出した時点分解時間0 minとし、分解に伴い出発炭素繊維に認められる黒鉛002を示すピークが観察されるまで繰り返し測定を行った各経過時間である。1 min経過後は $2\theta=24.8^\circ$ にピークが認められ、その d 値を算出すると 0.359 nm であった。これはStage-2の002回折線およびStage-1の001回折線の間にあたる値であることから、Stage-1とStage-2が共存したLi-

ICCFsが合成されていると考えられた。4 min経過後のXRDパターンでは、 $2\theta=24.8^\circ$ のピークが強度を減少させながら高角度側へ連続的にシフトしていることから、いくつかの異なるステージ数が共存しながら分解が進行していると考えられた。また、 $2\theta=26.4^\circ$ 付近に新たなピークが出現し、分解に伴い高角度側へシフトしながら強度を増加させたことから、このピークは、高ステージLi-ICCFsの分解による黒鉛002回折線に相当するピークであると考えられた。この分解に伴うピーク位置のシフトは、出発炭素繊維に認められる黒鉛002を示すピーク位置($2\theta=26.3^\circ$)よりも高角度側に認められ、65 min経過後では $2\theta=26.5^\circ$ までシフトした。その d 値は0.337 nmであり、出発炭素繊維の d 値(0.338 nm)と比較して小さくなった。これらのことからYS-95A-60Sでは、まず初めに高ステージのICCFが合成され、その後、高ステージと低ステージのICCFが共存しながらインターカレーションが進行した後、最終的にはStage-1とStage-2が共存したLi-ICCFsが形成するものと考えられた。そして、その分解においても高ステージと低ステージが共存しながら進行すると推察された。分解挙動において示された高ステージと低ステージICCFの共存は、炭素繊維の複雑な内部組織において、結晶性の異なる部分が存在することを示唆していると考えられる。

ホストにXN-80-60Sを用いた場合のLi-ICCFsの分解挙動と出発炭素繊維のXRDパターンとの比較をFig. 4に示す。1 min経過後は $2\theta=24.8^\circ$ および 25.2° に回折線が重なり合ったようなブロードなピークが認められ、その d 値はそれぞれ0.358 nmおよび0.353 nmであることから、Stage-1およびStage-2が共存したLi-ICCFsが合成されていると考えられた。3 min以降は、 $2\theta=24.8^\circ$ のピークが高角度側へ連続的にシフトし、その強度も減少した。また、分解直後から $2\theta=26.3^\circ$ 付近に新たなピークが出現し、分解に伴い高角度側へシフトしながら強度を増加させたことから、高ステージLi-ICCFsの分解による黒鉛002回折線に相当するピークであると考えられた。この分解に伴うピーク位置のシフトは、出発炭素繊維に認められる黒鉛002を示すピーク位置($2\theta=26.2^\circ$)よりも高角度側に認められ、64 min経過後では $2\theta=26.3^\circ$ までシフトした。その d 値は0.338 nmであり、出発炭素繊維の d 値(0.339 nm)と比較して小さくなった。これらのことからXN-80-60Sにおいても、まず初めに高ステージのICCFが合成され、その後、高ステージと低ステージのICCFが共存しながらインターカレーションが進行した後、最終的にはStage-1とStage-2が共存したLi-ICCFsが形成するものと考えられた。そして、その分解においても高ステージと低ステージが共存しながら進行すると推察された。

ホストにYSH-50A-60Sを用いた場合のLi-ICCFsの分解挙動と出発炭素繊維のXRDパターンとの比較をFig. 5に示す。1 min経過後は $2\theta=25.0^\circ$ にブロードのピークが認められ、その d 値を算出すると0.356 nmであった。これはStage-2の002回折線にあたるもののブロードであることから、主にStage-2のLi-ICCFsが合成されていると考えられた。4 min以降は、 $2\theta=$

Fig. 4 De-intercalation behavior of XN-80-60S through XRD patterns.

25.0° のピークが高角度側へ連続的にシフトし、その強度も減少した。また、分解直後から $2\theta=26.0^\circ$ 付近に新たなピークが出現し、分解に伴い高角度側へシフトしたことから高ステージLi-ICCFsの分解による黒鉛002回折線に相当するピークであると考えられた。この分解に伴うピーク位置のシフトは、出発炭素繊維に認められる黒鉛002を示すピーク位置($2\theta=26.0^\circ$)よりも高角度側に認められ、72 min経過後では $2\theta=26.2^\circ$ までシフトした。その d 値は0.341 nmであり、出発炭素繊維の d 値(0.343 nm)と比較して小さくなった。これらのことからYSH-50A-60Sにおいても、まず初めに高ステージのICCFが合成され、その後、高ステージと低ステージのICCFが共存しながらインターカレーションが進行した後、最終的にはStage-2のLi-ICCFsが形成するものと考えられた。そして、その分解においても高ステージと低ステージが共存しながら進行すると推察された。

比較として、ホストにグラファイトシートを用いた場合のLi-GICの分解挙動と出発黒鉛のXRDパターンの比較をFig. 6に示す。1 min経過後には $2\theta=24.0^\circ$ および 25.2° にピークが出現し、 $2\theta=24.0^\circ$ のピークはStage-1の001回折線に、 $2\theta=25.2^\circ$ のピークはStage-2の002回折線にそれぞれ相当した。これらLi-GIC形成に相当する回折パターンの分解時間経過に伴う変化は、炭素繊維のような高角度側への連続的なシフトとは明らかに異なり、ピークは高角度側へシフトすることなく徐々にその強度のみを減少させた。また、 $2\theta=26.2^\circ$ 付近に新たなピークが出現し、このピークは分解に伴い強度を増加させながら高

Fig. 5 De-intercalation behavior of YSH-50A-60S through XRD patterns.

Fig. 6 De-intercalation behavior of graphite sheets through XRD patterns.

角度側へシフトしたことから、高ステージLi-GICの分解による黒鉛002回折線に相当するピークであると考えられた。しかしながら、これまで示した炭素繊維の挙動とは異なり、分解に伴い出発黒鉛の002回折線 ($2\theta=26.5^\circ$) よりも高角度側にピークが出現することはなかった。これらのことから、使用したグラファイトシートのような、比較的結晶性が高くかつ組織が均一な黒鉛への Li^+ のインターカレーションは、挿入に伴いランダムステージから高ステージ、低ステージ、さらにStage-2そしてStage-1へと段階的に進行し、その分解においても段階的に進行するものと考えられた。したがって、XRDパターンの比較から明かなように、炭素繊維とグラファイトシートの分解挙動の違いは、組織の違いに大きく影響を受けると考えられた。ここで、ランダムステージとは、さまざまなステージ数の層間化合物が混在していることを示す²⁰⁾。

3.3 002および004回折線のピークフィッティングとその結晶性

Li^+ のインターカレーション挙動は、ホスト炭素繊維内部における、それぞれの組織の結晶性が関与していると考えられるものの、平均値として評価されるXRDでは、その繊維内部組織個々の結晶性について適切に判断できない。そこで、炭素繊維の複雑な内部組織と分解過程において示された特殊な挙動との関係を調べるため、繊維内部の組織は、結晶性の異なる部分が存在すると考え、比較的結晶性の高い部分、それに対して結晶性の低い部分およびそれらの中間に位置する部分にと、便宜上3相に分離し、002回折線を三つのピークにより

ピークフィッティングを行った。また、002回折線の二次反射である004回折線においても同様にピークフィッティングを行い、002および004回折線の面間隔 (d_{002}) および積分強度比をそれぞれ比較することにより、そのフィッティング精度についても検討した。出発炭素繊維の002および004回折線をピークフィッティングするに際し、ピーク形状関数として、ガウス関数およびローレンツ関数の2種類の関数を用いてそれぞれフィッティングを行ったところ、ガウス関数を用いた場合よりもローレンツ関数を用いた場合のほうが、出発炭素繊維の回折線の形状に近いものと考えられたこと、また、より高いフィッティング精度が得られたことから、ピークフィッティングにはローレンツ関数を用いた。

ローレンツ関数を用いて、YS-95A-60Sにおける002および004回折線をフィッティングした結果をFig. 7に、算出した 2θ 値、面間隔 (d_{002})、結晶子サイズ (L_c) および積分強度比をTable 2にそれぞれ示す。このフィッティング結果から、Fig. 7(a)に示すようにYS-95A-60Sの002回折線は、 d_{002} が 0.337 nm と狭く、分離されたピークのうち、最も結晶性の高い部分に相当するPeak 3、 d_{002} が 0.340 nm と広く、最も結晶性の低い部分に相当するPeak 1と d_{002} が 0.338 nm とそれらの中間の結晶性を有する部分に相当するPeak 2に分離でき、それぞれの部分で結晶性が異なることが示された。また、最も結晶性の高いPeak 3はPristineよりも高角度側の $2\theta=26.5^\circ$ に位置し、結晶子サイズが $L_c=102\text{ nm}$ と大きい値を示したのに対し、最も結晶性の低いPeak 1では $L_c=29\text{ nm}$ と小さい結晶子サイズを示した。出発炭

Fig. 7 Fitting curves of YS-95A-60S, (a) 002 diffraction line and (b) 004 diffraction line.

Fig. 8 Fitting curves of XN-80-60S, (a) 002 diffraction line and (b) 004 diffraction line.

素繊維を結晶性の異なる三つの組織に分けてピークフィッティングを行った場合、フィッティング精度が非常に高いこと、また、002回折線とその二次反射である004回折線における分離ピークの面間隔および積分強度比がそれぞれほぼ一致していることを考慮すると、ローレンツ関数を用いたこと、また、三つの組織に由来するとして分離したピークフィッティングに大きな問題はないと考えられた。

YS-95A-60Sにおけるピークフィッティング手法が最適であったことから、同様にXN-80-60Sにおける002および004回折線をフィッティングした結果をFig. 8に、算出した 2θ 値、 d_{002} 、 L_c および積分強度比をTable 3にそれぞれ示す。Fig. 8(a)に示すフィッティング結果から、XN-80-60Sの002回折線は、 d_{002} が0.338 nmと狭く、最も結晶性の高い部分に相当するPeak 3、 d_{002} が0.342 nmと広く、最も結晶性の低い部分に相当するPeak 1と d_{002} が0.340 nmとそれらの中間の結晶性を有する部分

に相当するPeak 2に分離でき、それぞれの部分で結晶性が異なることが示された。また、最も結晶性の高いPeak 3においては、Pristineよりも高角度側の $2\theta=26.3^\circ$ に位置し、結晶子サイズが $L_c=53$ nmと比較的大きい値を示した。一方、最も結晶性の低いPeak 1では $L_c=20$ nmと小さい結晶子サイズを示した。また、002および004回折線を分離した三つのピークは、YS-95A-60Sの分離したそれぞれのピークと比較すると L_c の値がそれぞれ小さくなっていることから、XN-80-60Sは、YS-95A-60Sよりも繊維全体としての結晶性は劣るものの、その繊維内部組織を考えた場合YS-95A-60S同様に結晶性の異なる組織の存在が示された。

YSH-50A-60Sにおける002および004回折線をフィッティングした結果をFig. 9に、算出した 2θ 値、 d_{002} 、 L_c および積分強度比をTable 4にそれぞれ示す。Fig. 9(a)に示すフィッティング結果から、YSH-50A-60Sにおける002回折線は、 d_{002} が0.338 nm

Table 2 2θ , d_{002} , L_c , and integrated intensity ratio of each peak of YS-95A-60S.

<i>hkl</i> reflections	Peak No.	$2\theta/^\circ$	d_{002}/nm	L_c/nm	Integrated intensity ratio
002	Peak 1	26.2	0.340	29	0.36
	Peak 2	26.4	0.338	68	0.38
	Peak 3	26.5	0.337	102	0.26
004	Peak 1'	54.0	0.340	12	0.34
	Peak 2'	54.2	0.338	28	0.39
	Peak 3'	54.4	0.337	47	0.27

Fig. 9 Fitting curves of YSH-50A-60S, (a) 002 diffraction line and (b) 004 diffraction line.

と狭く、最も結晶性の高い部分に相当する Peak 3, d_{002} が 0.343 nm と広く、最も結晶性の低い部分に相当する Peak 1 と d_{002} が 0.340 nm とそれらの中間の結晶性を有する部分に相当する Peak 2 に分離でき、それぞれの部分で結晶性が異なることが示された。しかしながら、YSH-50A-60Sにおいて分離した三つのピークはいずれも面間隔が 0.34 nm に近く、最も結晶性の低い Peak 1 の積分強度比も高いことから、その組織内部では結晶

性の異なる部分が存在するものの、その組織はアモルファス部分が大部分を占めていると考えられた。

3.4 繊維内部組織の結晶性とインターカレーション挙動への影響

結晶性の高い黒鉛材料の一つとしてグラファイトシートをホストに用い、炭素繊維へのインターカレーション挙動との比較を検討した。グラファイトシートのような黒鉛への Li^+ のインターカレーションは、挿入に伴いランダムステージから高ステージ、低ステージ、さらに Stage-2 として Stage-1 へと段階的にインターカレーションが進行し、ディインターカレーションにおいても低ステージから高ステージへと段階的に進行することから、分解開始直後の XRD パターン (Fig. 6) において、Li-GIC に相当するピークは炭素繊維の挙動とは明らかに異なり、高角度側へ連続的にシフトすることなくその強度のみを減少させたと考えられた。これらのことから、グラファイトシートのような黒鉛では、結晶性が高く、かつ比較的組織が均一であるために、分解挙動において、黒鉛 002 回折線に相当するピークよりも高角度側へのシフトは認められなかったと考えられた。

一方、炭素繊維の内部組織は、これまで報告されてきたように均一でなく、結晶性の異なる組織が共存していると考えられる。ピークフィッティングから示されたように、複雑な炭素繊維の内部組織を三つに分けて考えたことにより、炭素繊維への Li^+ のインターカレーションは、高結晶性に相当する部分 (Peak 3) では低ステージ形成が、中間的な結晶性に相当する部分 (Peak 2) では高ステージ形成が、さらに低結晶性に相当する部分 (Peak 1) ではドーブによる Li^+ 吸蔵といったように、結晶性の異なる部分でインターカレーションの挙動、言い換えれば進行度合い、形成が異なると考えてよい。分解開始直後、すなわちディインターカレーションに伴う XRD パターンの変化において、Li-ICCFs に相当するブロードなピークは強度を変化させながら高角度側に連続的にシフトした。これは、

Table 3 2θ , d_{002} , L_c , and integrated intensity ratio of each peak of XN-80-60S.

<i>hkl</i> reflections	Peak No.	$2\theta/^\circ$	d_{002}/nm	L_c/nm	Integrated intensity ratio
002	Peak 1	26.1	0.342	20	0.35
	Peak 2	26.2	0.340	41	0.38
	Peak 3	26.3	0.338	53	0.28
004	Peak 1'	53.8	0.341	16	0.33
	Peak 2'	54.0	0.340	25	0.39
	Peak 3'	54.2	0.338	24	0.28

Table 4 2θ , d_{002} , L_c , and integrated intensity ratio of each peak of YSH-50A-60S.

<i>hkl</i> reflections	Peak No.	$2\theta/^\circ$	d_{002}/nm	L_c/nm	Integrated intensity ratio
002	Peak 1	26.0	0.343	19	0.45
	Peak 2	26.2	0.340	38	0.34
	Peak 3	26.4	0.338	50	0.22
004	Peak 1'	53.6	0.342	13	0.42
	Peak 2'	54.0	0.340	19	0.35
	Peak 3'	54.2	0.338	28	0.23

分解挙動においても繊維内部の結晶性の異なるそれぞれの組織で、その進行度合いが異なることに対応していると考えられた。出発炭素繊維の黒鉛002回折線に相当するピークは、繊維内部に存在する結晶性の異なる組織の重み付き平均として考えられることから、グラファイトシートの黒鉛002回折線よりも半値幅が広くブロードであり、さらに、最も結晶性の高い部分に相当するPeak 3に注目した場合は、そのピーク位置は出発炭素繊維の黒鉛002回折線に相当するピークよりも高角度側に位置した。このことから、分解に伴い高角度側にシフトする挙動は、Peak 3のような高結晶性組織に形成したLi-ICCFsの分解に対応するために、見かけ上認められるものと考えられた。しかしながら、結晶性の低い部分Peak 2および1が消滅することについては、今後さらなる検討を要する。繊維内部において最も結晶性部分の高いPeak 3のみに着目した場合、段階的なディインターカレーションが進行することから、Peak 3自身は、そのピーク位置よりもさらなる高角度側へのシフトは認められない。また、ディインターカレーションに伴い、粒界などに析出した Li^+ により、炭素繊維が応力歪みを受けることも考えられるが、ディインターカレーション後のICCFのSEM観察では、クラックが認められたことから、応力は緩和されていると考えられる。したがって、炭素繊維でのインターカレーションおよびディインターカレーション挙動は、繊維内部組織に大きく影響を受け、見かけ上の挙動もそれに大きく影響を受けることが示された。

4. まとめ

ピッチ系炭素繊維への Li^+ のインターカレーションを短絡法により試みたところ、炭素繊維内部の異なった結晶性を示す組織に対応して低ステージおよび高ステージが共存したLi-ICCFsが合成され、また、その分解挙動のXRDパターンから推察して、Li-ICCFsの形成は低ステージと高ステージが共存しながら進行すると考えられた。炭素繊維の内部組織は複雑であるがゆえ、結晶性の異なる部分が共存することから、インターカレーションおよびディインターカレーションの進行度合いがそれぞれの組織で異なり、それぞれの組織で合成された層間化合物の分解過程においては、比較的結晶性の高い組織の影響を強く受けるゆえに、出発炭素繊維において認められた黒鉛002回折線に相当するピークよりも高角度側にシフトするという挙動につながった。言い換えれば、炭素繊維の複雑な組織では、XRD結果もそれぞれの組織の重み付き平均として示されることから、この挙動が、組織が均一なグラファイトシートでのLi-GICの分解挙動と明らかに異なることになった。本報告では、炭素繊維の単一成分の変化ではなく、成分を分離してより詳細に検

討し、炭素繊維へのインターカレーションは、その繊維内部組織の結晶性により大きく影響を受けることを明らかとした。その結果として、全体としてピークの高角度側への移動が見られた。炭素繊維でのインターカレーションおよびディインターカレーション機構が明らかになったことにより、炭素繊維のリチウムイオン電池への適用の一助となるものと考えられる。

謝 辞

本研究を行うにあたり、炭素繊維断面のSEM観察を行っていただいた吉田 明先生（東京都市大学）、黒鉛の結晶性についてご指導を賜った岩下哲雄氏（産業技術総合研究所）および炭素繊維を提供していただいた日本グラファイトファイバー株式会社に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) J. Shioya, H. Matsubara and S. Murakami, *Synth. Met.* **14** (1986) 13-123.
- 2) I. V. Klimenko, T. S. Zhuravleva, V. M. Geskin and T. Jawhary, *Mater. Chem. Phys.* **56** (1998) 14-20.
- 3) M. Toyoda, H. Katoh, A. Shimizu and M. Inagaki, *Carbon* **41** (2003) 731-738.
- 4) M. Toyoda and M. Inagaki, *J. Phys. Chem. Solids* **65** (2004) 109-117.
- 5) M. Toyoda, A. Shimizu, H. Iwata and M. Inagaki, *Carbon* **39** (2001) 1697-1707.
- 6) M. Toyoda, Y. Kaburagi, A. Yoshida and M. Inagaki, *Carbon* **42** (2004) 2567-2572.
- 7) M. Toyoda, M. Katoh and M. Inagaki, *J. Phys. Chem. Solids* **65** (2004) 219-222.
- 8) M. Toyoda, A. Yoshinaga, Y. Amao, H. Takagi, Y. Soneda and M. Inagaki, *J. Phys. Chem. Solids* **67** (2006) 1178-1181.
- 9) M. Toyoda, J. Sedlacik and M. Inagaki, *Synth. Met.* **130** (2002) 39-43.
- 10) M. Endo, Y. A. Kim, T. Hayashi, K. Nishimura, T. Matusita, K. Miyashita and M. S. Dresselhaus, *Carbon* **39** (2001) 1287-1297.
- 11) Y. Arai, *TANSO* **2010** [No.241] 15-20 [in Japanese].
- 12) M. L. Minus and S. Kumar, *JOM* **57** (2005) 52-58.
- 13) R. Kanno, Y. Kawamoto, Y. Takeda, S. Ohashi, N. Imanishi and O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 3397-3404.
- 14) N. Imanishi, H. Kashiwagi, T. Ichikawa, Y. Takeda and O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 315-320.
- 15) A. Takenaka, T. Tsumura and M. Toyoda, *TANSO* **2008** [No.233] 131-135 [in Japanese].
- 16) A. Takenaka, T. Tsumura and M. Toyoda, *Synth. Met.* **160** (2010) 1247-1251.
- 17) T. Noda, M. Iwatsuki and M. Inagaki, *TANSO* **1966** [No.47] 14-23 [in Japanese].
- 18) The 117 Committee of the Japan Society for the Promotion of Science, *TANSO* **2006** [No.221] 52-60 [in Japanese].
- 19) R. E. Franklin, *Acta Crystallogr.* **4** (1951) 253-261.
- 20) O. Tanaike and M. Inagaki, *Carbon* **35** (1997) 831-836.