黒鉛の陽極酸化

I. 硫酸液中での黒鉛の表面酸化反応

藤井 禄郎*・松尾 寛二*

Anodic Oxidation of Graphite

I The Reaction of Oxidation on Graphite Surface in Sulfuric Acid

Rokuro Fujii and Kanji Matsuo

Government Industrial Research Institute, Osaka

The anodic oxidation of 3000°C annealed pyrolytic graphite electrode was studied by the technique of potential sweep at linearly changing from 0.00 V to +1.50 V vs PHE, and by measuring the change of (001) X-ray diffraction patterns, in 10 M/l sulfuric acid electrolyte at 25°C.

Experimental results are summarized as follows:

- (1) On the anodic potential sweep curves, two oxidation current peaks are observed as a small peak at about +1.2 V and major current beyond +1.3 V. The former peak corresponds to the adsorption of oxygen on graphite surface and the latter to formation of graphite bisulfate lamellar compound prior to oxygen evolution.
- (2) On the cathodic sweep curves, the reduction current that appears as a peak between +1.30 V and +1.00 V corresponds to the decomposition of lamellar compound.

1. 緒 言

硫酸液中での黒鉛の陽極酸化については、古くからH. Tiele など¹⁾ によって研究されている。適当な条件のもとでは、黒鉛は硫酸と

のように反応し、 HSO_4^- は黒鉛結晶の層間に入ってイオン結合し、 H_2SO_4 は HSO_4^- の間であってスペーサーとして働き、比較的安定な黒鉛酸性硫酸塩層間化合物をつくると考えられている。しかし、黒鉛の表面上でおこる反応や、表面から層間への物質移動の過程をくわしくしらべた報告はない。

この研究は黒鉛を陽極として硫酸液中で酸化したとき、黒鉛の表面上でおこる反応の機構を解明することを目的としたもので、黒鉛電極と照合電極との間に電位をあて、この電位を一定の速度で正から負へ、負から正へと走査したときに対極との間に流れる電流を測定して電流-電位曲線を求める、いわゆる電位走査法によって実験をおこなった。また黒鉛電極を一定の電位で長時間電解したときにおこる黒鉛結晶構造の変化をX線回折によ

っても観察し、電極電位と黒鉛の酸化反応との関係について、これを明らかにした。

2. 実 験

2.1 黒鉛試料電極

3000°C で熱処理したN社製の熱分解黒鉛(以下PGN 3000 A と略す)を試料に用いた。 a 軸方向に100×30 mm、 c 軸方向に2mmの大きさをもつ試料から、20×5×2 mmと、25×7×0.2 mmの大きさを切りだして、電位走査法による測定用およびX線回折測定用の黒鉛試料をつくった。学振法²⁾ に準じて求めたPGN 3000 A の $c_{0(002)}$ と $L_{c(002)}$ はそれぞれ6.714 Å, 780 Å であつた。

2.2 電位走査法

低周波発振器とポテンショスタットとのくみあわせによって、電位巾0.00 V から+1.50 V、電位走査速度300 mV/sec または3 mV/sec の3角波電位を黒鉛試料電極にあてて電解し、この電位走査にともなつて黒鉛試料電極と対極との間に流れる電流量をX-Yレコーダーで記録した。電解液には10, 1, 0.1, 0.01 M/l 硫酸水溶液70 ccを用い25°Cの恒温で実験した。照合電極には水素を吸蔵させたパラジウム板を硫酸液中に浸漬したパラジウム-水素照合電極(以下P. H. E. と略す)を用い、対

* 大阪工業技術試験所

極には $10 \times 2 \times 1$ mm の平滑白金板を用いた。Fig.1 にこの電解槽の概略を図示した。a は黒鉛試料電極、b は対極、c は P. H. E., d は電解液である。

Fig. 1 Schematic drawing of cell used for potential sweep measurement.

2.3 X線回折と電解槽

黒鉛酸性硫酸塩層間化合物を空气中に放置すると、徐々に分解し、たとえば層間化合物の第1ステージから第2、第3ステージへ、また第3ステージから第4、第5ステージへなどに分解することが知られている³⁾。このため層間化合物をX線回折によって観察する場合は、試料をできるだけ空气中にさらさないことがのぞましい。ここでは、黒鉛試料電極を入れた電解槽をX線回折装置の中に直接くみこむことによって、試料を空气中にとりだすことなくX線回折する方法を試みた。Fig.2に用

Fig. 2 Schematic drawing of cell used for X-ray diffraction measurement.

いた電解槽の前、側面図を示した。a はポリエチレン製の電解槽、b は厚さ0.15から0.2mmのポリエチレン薄膜をはりつけたX線回折用の窓、c は黒鉛試料-白金薄板 ($15 \times 4 \times 0.05$ mm)-ポリエチレン板 ($25 \times 7 \times 2$ mm)の順にくみあわせた黒鉛試料電極、d はポリエチレン板を通して白金薄板からとりだした白金導線、e は白金線対極、f は P. H. E., g は電解液、h はポリエチレン製の圧着ばねである。X線回折装置内へのこの電解槽のくみこみを次のようにしておこなった。電解槽をX線回折装置の試料台上のせて黒鉛試料にX線を照射し、(002)回折線が $2\theta = 26.55^\circ$ で最大の強度を示すように試料台上での位置を調整した後、これをコンパウンドで固定した。

3. 結果と考察

3.1 黒鉛試料電極の電流-電位曲線

黒鉛試料電極を 10 M/l 硫酸液中で 300 mV/sec および 3 mV/sec の電位走査速度で電解したときにえられた電流-電位曲線を Fig. 3, 4 に示した。縦軸に対極との間に流れた電流量 (mA) を、横軸に P. H. E. に対する電極電位 (V) を示す。0.00V から +1.50V の方向へ 300 mV/sec の速度で電位走査した場合は Fig. 3 a の小さいピークを通して b にいたる酸化電流が流れたことを示し、黒鉛表面上でこれら二つの異なる酸化が電気化学反応としておこったことがわかる。逆方向へ電位走査した場合は、ピーク c を通る還元電流が流れ、酸化生成物の還元反応がおこった。Fig. 4 に示したように、電位走査速度を 3 mV/sec に低下させると、Fig. 3 a, b, c に対応するピーク d, e, f が同一電位領域 (約 +1.20V, +1.30V, +1.15V) であらわれた。これらピークのうちで、a と d では電位走査速度に $1:1/100$ の差があるにもかかわらず、Fig. 3, 4 の電流-電位曲線から概算した電気量はほぼ一定な値、 $2 \sim 4 \times 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{sec}$ を示した。これは明らかに、ある限られた量の酸化反応が黒鉛試料電極の表面上でおこったことを意味する。このことは、白金板を電極として電位走査したときに、酸素発生電位よりやや卑な電位領域でおこる白金電極表面への酸素の化学吸着⁴⁾と様な現象と考えられ、黒鉛酸性硫酸塩層間化合物の生成反応にさきだって黒鉛の表面上で酸素の吸着またはこれに類似した酸化反応がおこったと推定される。したがって (1) 式に該当する反応はピーク b, c または e, f の酸化、還元電流としてあらわれるものと考えられるが、Fig. 3, 4 に示した電流-電位曲線からだけではこれを確かめることはむづかしい。しかし、この図からピーク b と c とにおける電位は比較的接近して存在していることが明らかなので、この酸化、還元がいかなる反

Fig. 3 Potential sweep curves on pyrolytic graphite /10M/l H_2SO_4 at 300 mV/sec. scanning.

Fig. 4 Potential sweep curves on pyrolytic graphite /10M/l H_2SO_4 at 3mV/sec. scanning.

応系であるにせよ、反応そのものは可成り可逆的であるといえる⁵⁾。

3.2 電解電位と結晶構造の変化

さきにピーク b, c, e, f の酸化, 還元電流が黒鉛酸性硫酸塩層間化合物の生成, 分解反応に対応するものであり, ピーク a, d の酸化電流が他の酸化反応系によるものであろうと述べた。これを確かめるために, ピーク a および b の電位領域でそれぞれ長時間電解した黒鉛試料電極についてX線回折をおこない, 両者の結晶構造を比較し検討した。

Fig. 5 は 10M/l 硫酸液中で黒鉛試料電極にX線照射してえられた(00 $\bar{l}$)からの回折線図形である。Fig. 6

AはFig. 5と同じく, 電解をおこなう前の(002)回折線図形である。Fig. 6 Bは黒鉛試料電極に+1.30 V から+1.40 Vの電位をあたえて, 約0.6mAの電流で電解したときの(002)回折線強度の経時変化を示したものである。この図から(002)回折線強度は電解時間の経過とともに著しく減少するのがわかる。これは明らかに, 黒鉛の結晶構造に大きな変化をもたらす酸化反応が試料内部でおこったことを示唆するものであり, この場合は硫酸が黒鉛結晶の層間をおし拡げて入り込み, 層状構造を変化させたために(002)回折線強度が連続的に低下したものと解釈できる。

Fig. 6 Cは40分間電解した後の黒鉛試料電極について, $2\theta = 24 \sim 27^\circ$ の間でX線回折測定をおこなってえた回折図形である。この図で, 26.5° 付近にあるピークは電解をおこなう前の黒鉛と同じ(002)からの回折によるものであり, またこれよりやや低角側にある約 24.9° のピークは電解によって黒鉛の結晶構造が変化したためにあらたに出現したものである。そしてこのピークはすでに知られている黒鉛酸性硫酸塩層間化合物の面間隔³⁾から, 第5ステージの(0012)ないしは第6ステージの(0018)からの回折によるものであると同定される。

Fig. 5 X-ray diffraction pattern of pyrolytic graphite electrode.

Fig. 6 Changes of X-ray diffraction during anodization
A; before anodization
B; change of intensity with time during anodization
C; after anodization

次にピーク a, d に対応する電位 (約 1.25 V) を黒鉛試料電極にあてて, 3~12 時間電解する実験を数回繰返しおこなったが, Fig. 6 に示したような (002) 回折線強度の減少が全く認められなかった。これはピーク a, d が黒鉛の層状構造に変化をあたえないような酸化反応——たとえばさきに推論したような黒鉛表面への酸素の吸着またはこれに類似した酸化反応——に対応したものであることを示す。

3.3 ピーク a と酸素の吸着

酸性溶液中では $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ の反応によって, 陽極で酸素が発生する。この平衡電位は $E_{\text{eq}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \frac{(a \cdot \text{H}^+)^4}{(a \cdot \text{H}_2\text{O})^2}$ のようにあらわされ, 酸の濃度が増加するにつれて平衡電位も上昇する。したがって, 硫酸の濃度がある限度以下に低いと黒鉛酸性硫酸塩層間化合物が生成する電位より卑な領域で酸素の発生がおこることもある。硫酸液の濃度が低いと黒鉛酸性硫酸塩層間化合物をつくりにくいとされている^{1, 5)} のもこのためであろう。

1, 0.1, 0.01 M/l の各硫酸液中で黒鉛試料電極に約 +1.4 V の電位をあてて電解すると, 電極表面から酸素の発生が観察されるだけで, X 線回折測定では Fig. 6 に示したような黒鉛酸性硫酸塩層間化合物の生成は認められなかった。そこで, これら濃度の硫酸液を用いて, 10 M/l 硫酸液で実験したのと同じように電位走査をおこない, えられた電流-電位曲線から, 酸素発生の電位より卑な領域であられるピークを黒鉛表面への酸素吸着電位として, これとピーク a との関連についてしらべた。Fig. 7 はこの関係を示したもので, 縦軸に酸素吸着電位を, 横軸に硫酸液濃度を示した。この図から, 酸素吸着電位は硫酸の濃度が 0.01 から 1 M/l へ増加するにつれて貴な方向へゆるやかに上昇し, そしてピーク a における電位はこの延長線上の近傍に位置することがわかつ

Fig. 7 Relation between oxygen adsorption potential and concentration of sulfuric acid for pyrolytic graphite electrode.

た。したがって, 10 M/l 硫酸中で, 黒鉛酸性硫酸塩層間化合物が生成する電位より卑な領域での酸化電流は黒鉛電極表面への酸素の吸着によるものであるといえる。しかしピーク a において表面上に生成した黒鉛酸素複合物が黒鉛結晶のどの面に, どのような型で結合し, またこの複合物が層間化合物の生成反応にいかなる役割をするのか, この実験では明らかにすることができなかったが, これらは層間化合物の生成反応機構を解明するために, 興味ある問題のように思われた。

4. ま と め

10 M/l 硫酸液中での黒鉛の陽極酸化によって, 黒鉛表面上でおこる層間化合物の生成反応を電位走査法と X 線回折測定との結果から検討し, 次の知見をえた。

- 1) 黒鉛酸性硫酸塩層間化合物の生成はピーク b または e の酸化電流によっておこることが X 線回折測定の結果から明らかになった。したがって, ピーク c または f の還元電流はこの層間化合物の分類に相当する電流である。
 - 2) ピーク b と c に対する酸化, 還元電位が, たがいに接近しあっていることから, 黒鉛酸性硫酸塩層間化合物の生成と分解はかなり可逆的な反応である。
 - 3) ピーク a と d は層間化合物の生成による酸化電流でないことが, X 線回折測定の結果から明らかになった。電位走査速度が異なるにもかかわらず, ピーク a と d とから概算した電気量はほぼ等しい値を示した。これはある限られた量の酸化が黒鉛試料電極の表面上でおこったことを意味している。このことは白金を電極として電位走査したときに酸素の発生電位よりやや卑な電位でおこる白金表面への酸素の吸着と同様な現象であると考えられ, 黒鉛酸性硫酸塩層間化合物の生成反応にさきだって, 黒鉛の表面上に酸素の吸着がおこったものと説明できる。
- この研究にあたって種々御協力をいただいた大阪工業技術試験所の高橋祥夫技官, 試料を供与していただいた日本カーボン株式会社に厚く感謝します。

(43. 4. 12 受理)

文 献

- 1) H. Tiele; Z. anorg. allgem. Chemie 206, 407 (1932)
H. L. Riley; Fuel 24, 8 (1945)
G. R. Henning; Proc. 1st. and 2nd Conf. Carbon 103 (1956)
- 2) 学振第 117 委員会; 炭素 No. 36, 25 (1963)
- 3) W. Rudorff; Z. physik. Chem B45, 42 (1939)
M. Inagaki; Carbon 4, 137 (1966)
- 4) 小沢昭彌; 電気化学 30, 720 (1962), 31, 183, 315 (1963)
- 5) 新分析化学講座 2, 微量電気分析法 p. 56 (1963)