化学酸化によって合成された硫酸—黒鉛 層間化合物の電解還元

岩下哲雄*, 稲垣道夫*

(平成2年6月21日受理)

Electrochemical Reduction of Graphite Intercalation Compound with Sulfuric Acid Synthesized by Chemical Oxidation.

Norio Iwashita* and Michio Inagaki*

Materials Science, Toyohashi University of Technology
Tempaku-cho, Toyohashi, 441 (Japan)

*Present address:

Faculty of Engineering, Hokkaido University
Sapporo, Hokkaido, 060 (Japan)

For electrochemical reduction of graphite intercalation compounds with sulfuric acid (H_2SO_4 -GICs) synthesized by chemical oxidation in sulfuric acid solution with an excess amount of oxidant, a large amount of electrical quantity was needed much larger than that for the reduction of the compound synthesized by electrochemical oxidation. This experimental result seemed to be explained by the competition between the chemical oxidation to H_2SO_4 -GICs in sulfuric acid solution with the chemical oxidant and the electrochemical reduction of H_2SO_4 -GICs. In the case of nitric acid oxidation, even though H_2SO_4 -GICs was electrochemically reduced to graphite, the graphite was chemically oxidized by opening the circuit and again sulfuric acid was intercalated into the gallery of graphite, accompanying the increase in potential. More than 20 cycles of electrochemical discharging and chemical charging were performed with 4 mA discharge current.

Based on this reaction cycle, chemical oxidation to and electrochemical reduction of H_2SO_4 -GICs was constructed a battery by using graphite and lead metal as positive and negative electrodes, respectively. Its discharging showed well-defined plateau and larger capacity than theoretical one was obtained.

KEYWORDS: *Graphite intercalation compound, Sulfuric acid, Chemical oxidation, Electrochemical reduction, Battery*

豊橋技術科学大学・物質工学系：〒441 愛知県

豊橋市天伯町字雲雀ヶ丘1-1

*現在：北海道大学工学部・応用化学科

〒060 北海道札幌市北区北13条西8丁目

1. 緒 言

硫酸—黒鉛層間化合物は、濃硫酸中でホスト黒鉛を電気化学的に酸化するか、硝酸などの酸化剤を添加することによって化学的に酸化するか、いずれかの方法におい

て合成される。これまでに硫酸-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、検討した例がなかった。しかし、著者らは化学酸化による硫酸-黒鉛層間化合物の生成時のポテンシャル変化の測定より、化学酸化による層間化合物生成は酸化剤がホスト黒鉛を酸化しポテンシャルを上昇させて、硫酸をインターカレーションしており、基本的には電気化学的な酸化による生成過程と同じであることを見出した^{1), 2)}。

硫酸-黒鉛層間化合物の応用は、膨張化黒鉛の製造³⁾に使用されているだけでなく、リチウム1次電池の正極材料として有効な酸化黒鉛の前駆体としての応用が検討されている⁴⁾。さらに有機反応の試薬としても優れた選択性があるとの報告もある⁵⁾。電気化学的な電解酸化による層間化合物生成が充電反応、その逆の還元分解が放電反応に対応することに注目した二次電池の構成も可能である。藤井⁶⁾は3000℃で熱処理した熱分解黒鉛を正極とし、負極には金属銅を用い、 12 mol/dm^3 硫酸を電解液とする硫酸-黒鉛層間化合物の二次電池への応用を試みた。その結果、開回路電圧が約1.5V、電流時効率が100%に近く、充放電の繰り返し寿命6500回以上という性能を示した。

本研究では、化学酸化が電気化学的酸化の場合の充電反応に対応することに注目し、化学酸化によって生成した硫酸-黒鉛層間化合物の電気化学的な還元分解、すなわち放電、を試みた。還元過程でのポテンシャル変化を測定することによって、電気化学的酸化によって生成された層間化合物との比較、化学酸化剤の存在の還元反応への影響などを検討した。

2. 実 験

Fig.1に使用したセルの模式図を示す。作用極としての黒鉛電極は、平均粒径 $400 \mu\text{m}$ の天然黒鉛粉末50mgをプラスチック板の間に保持し、白金をリードとした(Fig. 1(b))。参照電極には水銀/硫酸第二水銀(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。対極としては、ポテンシャル測定の場合は白金板($10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$)を、二次電池を構成させる場合には鉛板($5 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$)をそれぞれ使用した。電解液は濃度 18 mol/dm^3 の硫酸を使用した。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。

化学酸化および定電流による電気化学的な酸化(以下

Fig. 1 Cell assembly.

- (a) Scheme of electrochemical cell.
 a: plastic film,
 b: counter electrode of platinum,
 c: graphite electrode,
 d: Luggin capillary,
 e: Hg/HgSO_4 reference electrode.

- (b) Scheme of the graphite electrode.
 a: supporting electrode of platinum wire,
 b: natural graphite powders,
 c: plastic plates ($30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$)

電解酸化と言う)を行い、硫酸-黒鉛層間化合物を生成させた。そして、黒鉛電極のポテンシャルが飽和したことを確認した後、黒鉛電極を取り出すことなく、そのまま一定電流によって電気化学的な還元分解(以下電解還元)を行い、その間のポテンシャルの経時変化を測定した。化学酸化によって層間化合物を生成した電解液中には未反応の酸化剤が共存している。測定中、電解液はマグネチックスターラーによって攪拌するとともに窒素をバブリングさせた。測定温度は、恒温槽中で25℃に制御した。また、硫酸の吸湿を防ぐためにセル全体はプラスチックフィルムで覆った。

黒鉛層間化合物のステージ構造は黒鉛電極から取り出したサンプルをポリエチレン袋に入れ、分解を防ぎながら、X線粉末回折法によって決定した。

3. 結 果

3.1 電解還元時のポテンシャル変化

硝酸および過マンガン酸カリウムを酸化剤とした化学酸化(酸化剤/carbon = 3.3(モル単位))と定電流電解酸化(400 μ A)による硫酸-黒鉛層間化合物生成時

のポテンシャル変化はFig. 2に示すように階段状の上昇曲線を描く。ポテンシャル変化には0.6 V, 0.7 Vおよび0.9 Vに特徴的な平坦部が現れる。0.6 Vに現れる平坦部は高ステージからステージ3化合物への移行, 0.7 Vの平坦部はステージ3からステージ2化合物への移行, 0.9 Vの平坦部はステージ2からステージ1化合物への移行にそれぞれ相当している¹⁾。ステージ構造の移行による平坦部のポテンシャルは酸化の手法によらず一定であるのに対して、ステージ1化合物生成後の過酸化過程(over-charging process)のポテンシャル上昇は酸化の方法によって異なり、過剰の酸化剤を用いた場合の飽和ポテンシャルの上限値(upper limit of saturated potential)は、硝酸酸化の場合に1.1 Vと最も低く、過マンガン酸カリウム酸化の場合に1.3 V、そして定電流電解酸化では最高の1.4 Vであった。

Fig. 3に電解酸化および過マンガン酸カリウム酸化によって生成した層間化合物の400 μ A定電流による電解還元時のポテンシャル-電気量曲線を示す。電解酸化によって生成した層間化合物の還元(Fig. 3実線)にはインターカレーション時と同様平坦部が0.75 Vと0.45 V付近

Fig. 2 Potential changes during formation of H_2SO_4 -GICs in H_2SO_4 of 18 mol/dm³ [1].

- : by galvanostatic oxidation with 400 μ A,
- - - : by oxidation with potassium permanganate ($KMnO_4$ /carbon = 3.3),
- · - : by oxidation with nitric acid (HNO_3 /carbon = 3.3).

Fig. 3 Curves of potential versus electric quantity during galvanostatic reduction of H_2SO_4 -GICs with 400 μ A

- : H_2SO_4 -GICs synthesized by galvanostatic oxidation,
- - - : H_2SO_4 -GICs synthesized by oxidation of potassium permanganate ($KMnO_4$ /carbon = 3.3).

に現れる。これらは、インターカレーション反応の逆反応（デインターカレーション反応）に起因するもの、すなわちステージ1からステージ2化合物への移行（0.75 V）および、ステージ3から高ステージ化合物への移行（0.45 V）に相当する。ステージ2からステージ3化合物の移行に相当する平坦部分は、インターカレーション時と同様に明確に出現しなかった。出現した2つの平坦部分は、インターカレーション時の0.9および0.6Vでの平坦部に比べて顕著ではなかった。特に0.45V付近での平坦性は劣っていた。層間化合物生成前のレストポテンシャル（0.2V）までポテンシャルが降下し、元の黒鉛に戻るまでの電気量は、約80 mAh/g-carbonであった。この値は層間化合物生成時にポテンシャルが飽和するまでに費やした電気量（100 mAh/g-carbon, Fig.2実線参照）およびステージ1化合物を生成するのに必要とされている電気量（93 mAh/g-carbon）⁷⁾より小さい値であった。一方、過マンガン酸カリウムによる化学酸化によって生成した層間化合物の電解還元の場合には（Fig.3破線）、デインターカレーション反応に相当する平坦部分は、電解酸化の場合と同様顕著に現れ、しかも元のポテンシャル値に戻るのに必要な電気量は約130 mAh/g-carbonであった。この値は電解酸化および電解還元の際に必要な電気量よりも大きい。

Fig.4には硝酸酸化によって生成した層間化合物の電解還元曲線を示す。還元に要した電気量は、14000 mAh/

Fig. 4 Curve of potential versus electric quantity during galvanostatic reduction with 400 μ A of H_2SO_4 -GIC synthesized by oxidation of nitric acid ($\text{HNO}_3/\text{carbon} = 3.3$).

g-carbon（14mAh/g-carbon）にまで達した。この電気量は電解酸化によって生成した層間化合物の電解還元分解に必要な電気量の約175倍に相当する。それにも増して特徴的なことは、0.8 V付近のステージ1化合物の分解に相当するポテンシャル平坦部が長期間にわたって存在し、しかも電解還元が進むにつれてむしろ上昇していることである。それに比べ0.45 V付近の平坦部はグラフ上ではほとんど観察できないほど短い。このように化学酸化によって生成した層間化合物の電解還元分解は、電解酸化した化合物の還元に必要な電気量よりも多い。

3.2 硝酸酸化・電解還元の繰り返し

硝酸酸化によって層間化合物を生成した後、そのまま電解還元を行い、ポテンシャルが0.0Vまで降下させて、開回路状態に放置すると、ポテンシャルは再び上昇し始め、階段状の曲線を示しながら1回目の化学酸化（インターカレーション）時の飽和ポテンシャル値近く（1.05 V）まで到達した。Fig.5に硝酸酸化およびそれに引き続く電解還元にもなるポテンシャル変化をまとめて示す。なお第1回目の酸化に続く還元のポテンシャル変化は非常に多くの電気量を要するので、その一部しか示していない（全体はFig.4に示した）。また、それぞれ0.0 Vまで還元した後Fig.5左端の時間“0”に戻って次の酸化が始まっている。このポテンシャルの再上昇現象は硝酸酸化のみに観察され、電解酸化および過マンガン酸カリウム酸化の際には観察されなかった。この様なポテンシャルの再上昇は、原料黒鉛の硝酸酸化時のポテンシャル変化（Fig.5実線）との対応、また再上昇が飽和したb点でのX線粉末図形がa点と同じステージ1構造を示すことから（Fig.6 b）、硝酸酸化によるインターカレーション反応が再び起こるに基づいていると言える。

2回目のポテンシャル上昇（Fig.5破線）にはインターカレーション反応時に現れるステージ構造の移行に基づく0.5 V, 0.7 V, および0.85 Vに平坦部が見られた。これらのポテンシャル値は1回目よりわずかに低下した。0.5 Vと0.7 V付近の平坦部は2回目の方がより顕著に観察された。ステージ2からステージ1化合物への移行の平坦部（0.85 V付近）を示した時間は1回目よりはるかに短くなった。3回目（Fig.5一点鎖線）は、0.5 V付近から上昇が鈍くなり約0.8 Vで飽和した。この点（Fig.5 c点）での化合物はX線粉末図形よりステージ2化合物であることが確認された（Fig.6 c）。

還元が必要であった電気量は、回数を重ねるごとに急速に小さくなり、1回目の14000 mAh/g-carbonに対して、2回目が120 mAh/g-carbon、3回目は65 mAh/g-carbonとなった。この様な極端な電気量の低下は1

Fig. 5 Potential changes during repetition of chemical oxidation with nitric acid and galvanostatic reduction with 400 μ A.

— : 1st cycle, - - - - : 2nd cycle,
- · - · : 3rd cycle, : 4th cycle,

Fig. 6 X-ray powder patterns of H_2SO_4 -GICs synthesized. Each pattern corresponds to respective point on the potential curves in Figs. 5 and 7.

回目の還元曲線に比べ、2回目および3回目の曲線に平坦部が顕著に現れなくなったことに関係していると思われる。

3回目の還元が終了後、開回路状態でのポテンシャルの上昇は非常に鈍くなった (Fig. 5 点線)。そこで1回目と同量の硝酸 ($\text{HNO}_3/\text{carbon} = 3.3$) を電解液中に再添加した。Fig. 7 には、再添加後の化学酸化におけるポテンシャル上昇の経時変化と電解還元におけるポテンシャル-電流量曲線を示す。再添加後ポテンシャルは急速に上昇し始め (Fig. 7 実線) 1.05 V で飽和した。この時点 (Fig. 7 d 点) で生成した化合物はステージ1構造を持つものであった (Fig. 6 d)。完全に電解還元を行うためには約 900 mAh/g-carbon の電流量が必要であった。しかし、平坦部が生じるポテンシャル値は、0.6 V, 0.2 V に低下した。これまでの実験同様、電解還元後の開回路状態でのポテンシャルは再上昇し約 0.85 V で飽和した (Fig. 7 破線)。この点 (Fig. 7 e 点) での生成化合物はステージ2構造であった (Fig. 6 e)。

このように、硝酸酸化によって生成した層間化合物は、電解還元を行って強制的にデインターカレーションさせ、元のレストポテンシャルまで降下させたとき、電解還元を止め、開回路状態にすることによってポテンシャルは上昇し、再び硫酸を化学的にインターカレーションした。この再上昇現象は、デインターカレーションの途中で開回路状態にしても観察された。開回路状態での再インタ

Fig. 7 Potential changes during repetition of chemical oxidation with nitric acid and galvanostatic reduction with 400 μ EA, after adding of nitric acid again (HNO₃/carbon=3.3)

ーカレーションは回数を重ねる毎に困難となるが、酸化剤として硝酸を添加することによって、再度インターカレーションを促進できることが示された。

3.3 還元電流値と硝酸添加量の影響

Fig. 5およびFig. 7で示した電解還元では電流値を400 μ Aとしたが、電流値を10倍の4mAとして電解還元させたときのポテンシャル曲線Fig. 8に示す。還元電流値が増すことによってデインターカレーション反応に相当する平坦部分400 μ A還元のときより顕著に現れなくなり、還元電気量は小さくなった。電解酸化の場合(Fig. 8実線)、必要とした電気量は60mAh/g-carbonであった。400 μ A還元において1400mAh/g-carbonを示した硝酸酸化(HNO₃/carbon=3.3, Fig. 8破線)においても、4mA還元で約100mAh/g-carbonと大幅に低下した。

しかしながら、化学酸化によるインターカレーションとその4mA定電流による電解還元によるデインターカレーションの繰り返しを行ったところ、20回以上可能であることが明らかとなった。その結果をFig. 9に示す。400 μ A電解還元の際は電解還元を繰り返すごとに電気量は大幅に減少したが、4mA電解還元においては常に一定の電気量が必要であることは興味深い。

4mAによる電解還元は急速であるために層間化合物の電解還元反応に必要とする電気量は減少した。しかしながら、添加する硝酸量を増加させることによって還元曲線の平坦性は向上した。Fig. 8には硝酸の添加量を

Fig. 8 Curves of potential versus electric quantity during galvanostatic reduction of H₂SO₄-GICs with 4 mA

HNO₃/carbon=6.6(Fig. 8一点鎖線)および16.6

(Fig. 8二点鎖線)のときの4mA電解還元曲線も併せて示

す。硝酸の添加量の増加にともなって平坦性が向上し、還元分解に必要なとされる電気量も大きくなる傾向が認められた。

Fig. 9 Potential changes during repetition of chemical oxidation with nitric acid ($\text{HNO}_3/\text{carbon} = 3.3$) and galvanostatic reduction with 4 mA.

3.4 鉛負極と組み合わせた電池の試作

化学酸化、特に硝酸酸化した層間化合物の電解還元による分解は、電解酸化した層間化合物の電解還元分解よりも多くの電気量が必要であることを見出した。このことを電池反応の立場に置き換えて言い換えると、硝酸酸化した層間化合物を電極とし、電解液中に過剰の硝酸が共存する電池は、これまでに試みられた二次電池⁶⁾よりも多くの容量が得られ、放電曲線における電圧安定性の良い電池が構成されることが考えられる。

そこで金属鉛、あるいは銅と組み合わせた電池を作り、実際に放電試験を行った。開回路電圧が高い鉛負極と組み合わせたときの400 μA 放電極線をFig.10に示す。開回路電圧は約1.4Vであった(銅負極の場合は1.2V)。電池の電圧は放電の経過とともに降下した。しかし、電解酸化で合成された層間化合物を電解還元するのに必要な電気量(約80 mAh/g-carbon)を過ぎても、まだ0.85Vの電圧を維持した。放電曲線は、3mAh(60 mAh/g-carbon)付近より振動し始めた。これは、先のポテンシャル測定には観察されなかったので鉛負極に起因するもの

Fig. 10 Discharge curve with 400 μA of a battery constructed by positive electrode of $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-GIC}$, synthesized by oxidation with nitric acid ($\text{HNO}_3/\text{carbon} = 3.3$), and lead negative electrode.

と考えられる。

この電池の電圧も先のポテンシャル測定と同様、開回路状態に放置すると電圧が大きくなり、開回路電圧の1.4 Vまで回復した。しかし、放電過程ではポテンシャル測定において観察されたステージ1化合物の分解に相当するポテンシャル平坦部の上昇は現れなかった。

4. 考 察

4.1 層間化合物電極の電解還元時のポテンシャル変化

著者らはこれまでに化学酸化における硫酸-黒鉛層間化合物の生成はホスト黒鉛が酸化剤によって電子が抜き取られ(すなわち、黒鉛が酸化され)、ポテンシャルが上昇することによって起こることを見出した^{1), 2)}。一方、酸化剤は黒鉛から抜き取られた電子によって還元される。過マンガン酸イオンおよび硝酸イオンの還元反応式は(1)および(2)式と予想された。

黒鉛層間化合物生成時のポテンシャル上昇には使用した酸化剤の種類や添加量に依存する飽和ポテンシャルが存在した。この飽和ポテンシャルは使用した酸化剤の還元反応(1)式および(2)式の平衡ポテンシャルに関係しており、そして飽和ポテンシャル値の酸化剤の添加量依存性はネルンスト式によって表現される平衡ポテンシャル値の各化学種の活量依存性から容易に理解できることを示した¹⁾。また、酸化剤の還元生成物である水の活量を高めるため硫酸濃度を低くしたり¹⁾、硝酸酸化の場合あらかじめ系内に亜硝酸塩を溶かしたとき²⁾、ポテンシャル上昇の飽和値が低くなることも観察された。この現象もまた平衡ポテンシャルの活量変化から説明できた。

化学酸化および定電流電解酸化による黒鉛から硫酸-黒鉛層間化合物生成時のポテンシャル変化はFig. 2にも示したように階段状に上昇する。そのポテンシャル曲線の上昇部分はホスト黒鉛材の酸化に相当し、平坦部分は重硫酸イオン(HSO_4^-)と硫酸分子のインターカレーション反応による高ステージ構造から低ステージ構造への移行に基づいている⁸⁾。これとは逆に層間化合物から黒鉛への電気化学的な還元分解時のポテンシャル変化もまた階段状に降下する(Fig. 3)。その際、ポテンシャル曲線に現れる平坦部分は低ステージ構造から高ステージ構造への移行に相当するものである。

本研究のように、硫酸-黒鉛層間化合物を酸化剤の添加された硫酸溶液中で電解還元すると、層間化合物の電解還元分解において大量の電流量が必要であることは、現時点では、層間化合物の電気化学的な還元反応と還元生成物である黒鉛の化学的な酸化反応が競合する結果と

して説明できると考えられる。

硝酸酸化された層間化合物の400 μA 定電流による電解還元時には、Fig. 4で示したようにステージ1からステージ2構造へのデインターカレーション反応が起こっている段階でもポテンシャルが上昇する傾向があった。硝酸イオンの還元生成物である亜硝酸(HNO_2)は濃硫酸中に溶けており、その亜硝酸は層間化合物の電解還元反応時に白金対極表面において(2)式の逆反応、すなわち酸化され、再び硝酸イオンとなる。そして、その硝酸イオンは最初の化学酸化の際に使われなかった硝酸イオンとともに黒鉛の化学酸化に寄与し、酸化速度が増すためにポテンシャルが上昇する現象が現れたと考えられる。対極を鉛として電池を構成した場合、電解還元時に鉛対極では(3)式の電気化学反応が起こっており、亜硝酸は酸化されないためにステージ1化合物の分解に相当するポテンシャル平坦部の上昇が起こらなかったであろう。

もう一方の過マンガン酸カリウム酸化の還元生成物の三酸化マンガン(MnO_3)は沈殿となり、電解還元時に白金対極によって再び酸化され難い。したがって、過マンガン酸カリウム酸化された層間化合物の電解還元において、白金対極での酸化による酸化剤濃度(活量)の増加が無いためにステージ1から2への移行のステップでのポテンシャル上昇は観察されなかったと考えられる。

酸化剤としての硝酸が共存する場合においてのみ、電解還元を止め、開回路状態にしたときデインターカレーションによって生成した黒鉛が再酸化され、ポテンシャルを上昇を伴う硫酸の再インターカレーションが観察された。これは、ホスト黒鉛に対して酸化剤である硝酸を過剰に添加し、しかも酸化反応で使われた硝酸の大部分が白金電極での酸化反応によって再生されていることに起因していると考えられる。これに対して、過マンガン酸カリウムを酸化剤として使用した場合には、酸化剤自身濃硫酸中での溶解度が低いのために $\text{KMnO}_4/\text{carbon} = 1.5$ 以上添加しても硫酸中の酸化剤活量は一定であり、黒鉛を酸化する速度は速くならない。また、微量の酸化剤を添加したとき(酸化剤/carbon = 0.33)でも、硝酸酸化においては低ステージ化合物を形成し得たが、過マンガン酸カリウム酸化では高ステージ化合物しか得られなかった¹⁾。したがって、過マンガン酸イオンの酸化力は硝酸に比べて劣っていると言える。本実験において、1回目の化学酸化によっていずれの酸化剤もその一部がすでに還元されており、その酸化剤濃度および酸化能力は幾分低下しているはずである。しかし、先にも述べたように硝酸イオンの酸化還元反応は可逆的であり、また少量でも酸化能力が高いために、2回目の化学

酸化においてもホスト黒鉛を酸化し、硫酸のインターカレーションが可能となると考えられる。3回目の化学酸化においては硝酸濃度が著しく減少したため、ポテンシャル上昇の飽和値が低くなりステージ1化合物は生成されなくなった。これに対して、過マンガン酸カリウム酸化の場合は酸化剤の再生が生じず、また酸化力は弱いために、いったん電解還元すると電解液はもはや黒鉛を再酸化する能力を持たなくなったと考えられる。

今回用いた2つの酸化剤では濃硫酸中での黒鉛の酸化する能力において、硝酸酸化の方が過マンガン酸カリウム酸化より優れている。しかしながら、硝酸酸化においても化学酸化そして400 μ A電解還元の繰り返しは、回数を重ねる毎に化学酸化時のポテンシャル上昇の速度および飽和ポテンシャルが低下し、電解還元時における還元電流量が減少していく傾向があった。これらの現象は、今後検討の余地があるが、硝酸イオンが白金対極において酸化され、気体となって系外に放出されるか、あるいは別の窒素酸化物に変化することによる硝酸イオン濃度の低下が原因と考えることができる。なお、これらの現象は、硝酸を新たに添加することによって回復する結果が得られていることから、先に述べた考えと矛盾しない。

電解還元電流値を10倍大きくした場合、硝酸酸化された層間化合物電極の還元電流量は14000 mAh/g-carbonから100 mAh/g-carbonへ大幅に減少した。化学酸化された層間化合物の電解還元反応は化学酸化反応との間の競合であり、4 mA電解還元の場合、電解還元反応速度だけが10倍速くなったわけであるから、電解還元反応の方が優り、還元電流量が減少したと考えてよい。けれども、硝酸酸化は添加量によって酸化速度がコントロールできるために¹⁾、4 mA電解還元においても硝酸の添加量を増加させれば、Fig. 9において示したようにステージの移行に相当する平坦部の形成は顕著に観察できるようになり、還元電流量も大きくすることができた。したがって、還元電流値を大きくして還元速度を向上させたときでさえも、硝酸の添加量を増加させて化学酸化速度を速くすれば還元電流量を大きくし得る。また、4 mA還元は化学酸化、電解酸化の繰り返しが数十回可能であった。これは電解時間が短時間で、酸化能力が失われる度合いが少ないために繰り返し回数が増したと思われる。

4.2 電池の構成

黒鉛層間化合物の電池電極材への応用は、層間化合物を合成した後、系外にいったん取り出して電極材として使用する場合と、電気化学的に黒鉛層間化合物を生成あるいは分解過程そのものを充放電反応として使用する場合に大別できる。前者の例には、Flandroisら⁹⁾および著者らが¹⁰⁾これまで試みてきた金属水酸化物-黒鉛層

間化合物を出発物質とするアルカリ二次電池の正極材への応用がある。この場合、あらかじめ合成される層間化合物は空気中に取り出したとき安定でなければならない問題点がある。しかしながら、後者の場合においては系外に取り出さないで、層間化合物自身の空気中の安定性は低くてもさほど影響はないと考えられる。それより、その層間化合物の生成あるいは分解過程の速度が重要な因子となる。現時点において、後者の電池は、電流時効率が低く、そして放電曲線の平坦性も良くないため、ほとんど実用化に至っていない。

本研究において示したように化学酸化、特に硝酸酸化した硫酸-黒鉛層間化合物の過剰の硝酸が共存した状態での電解還元分解過程は電解酸化した層間化合物の電解還元に必要な電流量より多くの電流量を必要とし、(すなわちより多くの電流量を放電することができる)しかもステージ構造の移行に基づくポテンシャルの平坦部は平坦性が良い。実際に鉛負極と組み合わせて電池を構成した場合、開回路電圧が1.4 Vを示し、藤井⁶⁾が試みた二次電池より高電気容量が得られた(Fig. 10)。

放電曲線において、約3 mAh (60 mAh/g-carbon)付近より振動する現象が観察された。これは、金属鉛電極では(3)式に示される電気化学反応が起こっており、鉛表面に生成した硫酸鉛(PbSO_4)の影響と考えられる。これを防ぐためには、硫酸濃度をこれまでの18 mol/dm³より薄めなくてはならない。しかしながら、硫酸濃度の低下、言い換えると、電解液への水の添加はポテンシャル上昇の飽和値を下げるだけでなく、層間化合物生成をも困難にする。濃度10 mol/dm³の硫酸において過剰の硝酸を添加しても層間化合物を生成できず^{1), 2)}、これ以上硫酸濃度を低下することは出来ないと考えられる。したがって、鉛負極の表面積を大きくしたり、あるいは低硫酸濃度でも層間化合物を生成できる酸化剤を見出すことが必要であろう。

今回試作した電池は、酸化剤(硝酸)を添加する化学酸化だけで充電を行うことが出来る。言い換えると、充電操作に電気エネルギーが不必要である。放電過程において、この電池は、放電容量と電圧の安定性を硝酸の添加量によって制御することが出来る。そしてまた、放電後、開回路状態に放置するだけで化学酸化によって正極(層間化合物電極)が充電をして電圧が復活する。この電池の用途としては、災害および緊急時における電源、または、バックアップ用電源として有効であると思われる。

5. 結 言

化学酸化によって生成された硫酸-黒鉛層間化合物を酸化剤が共存する硫酸中で、電気化学的に還元分解させ

たとき、その還元に必要なとされる電気量は電解酸化・還元によって取り出し得る電気量より大きくなった。これは、化学酸化反応が電解還元反応と同時に進行しているためであり、両反応の速度の競合が起こっているためであると考えられる。例えば、電解還元電流量を大きくすると還元電気量は極端に減少し、逆に酸化剤濃度を高くすることによって化学酸化速度を上げれば、還元分解にはより多くの電気量が必要となった。

また、硝酸酸化と過マンガン酸カリウム酸化を比べた場合、酸化速度および酸化能力に優れている硝酸酸化の方がより多くの還元電気量を必要とし、さらに電解還元を止め開回路状態にしたとき、硝酸酸化はホスト黒鉛材を再び酸化して硫酸をインターカレートすることが可能であった。

化学酸化による硫酸-黒鉛層間化合物生成過程を充電反応、電解還元による層間化合物分解過程を放電反応とした電池を考えた場合、その電池は、充電に電気エネルギーが不要であり、高電気容量、そして良好な放電特性を有する。

化学酸化による硫酸-黒鉛層間化合物生成時のポテンシャル変化は、ホスト黒鉛材の黒鉛化度や微細組織に強く依存する¹¹⁾。これと同様に電解還元による分解過程のポテンシャル変化もホスト黒鉛材の性質に依存すると考えられ、今後検討を要する。

文 献

- 1) M. Inagaki, N. Iwashita and E. Kouno, *Carbon* **28**, 49 (1990)
- 2) N. Iwashita and M. Inagaki, *Synth. Met.* **34**, 139 (1989)
- 3) P. Schaufaue, *J. Pracet. Chem.* **21**, 155 (1841)
- 4) Ph. Touzain and R. Yazami, *J. Power Source* **14**, 99 (1985)
- 5) J. Bertin, H.B. Kagan, J.L. Luche and R. Setton, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8113 (1974)
- 6) 藤井 裕郎, 大阪工業技術試験所報告, No. 353 (1978) pp. 57-60
- 7) B. Bouayad, H. Fuzellier, M. Lelaurain, A. Metrot and F. Rousseaux, *Synth. Met.* **7**, 325 (1983)
- 8) A. Metrot, *Synth. Met.* **7**, 177 (1983); A. Metrot and M. Tihli, *Synth. Met.* **12**, 517 (1985)
- 9) S. Flandrois, J.M. Masson and J.C. Rouillon, *Synth. Met.* **3**, 195 (1981)
- 10) M. Inagaki, N. Iwashita, Z. D. Wang and Y. Maeda, *Synth. Met.* **26**, 41 (1988)
- 11) 岩下 哲雄, 稲垣 道夫, International Symposium on Carbon '90, Tukuba.

炭素素原料の有効利用VI

編集・発行 CPC 研究会

発刊 1988年4月
体裁 B5版上製 180頁

定価 15,450円(消費税3%含)

《 内 容 》

第1編 新しい炭素の生成と構造

- 1.1 低温処理炭素の構造
中溝 実(九州工業技術試験所)
- 1.2 高分子の焼成により得られる黒鉛フィルム
大西 敏博(高分子基盤技術研究組合)
- 1.3 新しいグラファイト材料
村上 睦明(松下技研(株))

第2編 新炭素材料の利用

- 2.1 ガラス状カーボン材料とその応用製品
杉野 守彦, 六條 正治, 佐浦 英二,
二階堂 光信(㈱神戸製鋼)
- 2.2 新型電池における炭素材料-臭化鉛電池を中心にして
藤井 利宣(㈱明電舎)
- 2.3 生体用炭素材-生体材料の現状と展望
伊藤 晴夫(東京厚生年金病院)
岩田 久(名古屋大学)

- 2.4 核融合第一壁の炭素化
石部 行雄(理学研究所)
- 第3編 炭素複合材料の新展開
- 3.1 プラズマによる高分子材料の表面処理
広津 敏博(繊維高分子材料研究所)
- 3.2 炭素繊維複合材料と宇宙機器への応用
三好 一雄(三菱電機(株))
- 3.3 自己焼結性コークスを用いたC/Cコンポジット
岩田 幸一, 山下 幸典,
阪上 正剛(住友電気工業(株))
- 3.4 建設分野-特にプレストレストコンクリートにおける炭素繊維の利用
犬飼 晴雄(ピー・エス・コンクリート(株))
- 3.5 押出法による繊維強化材
神尾 典(九州工業技術試験所)

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)