論文

カーボンブラックへのカリウムと臭素の インターカレーション

長谷川省治, 桑原泰夫*, 吉岡久雄**, 阿久沢 昇***

(平成6年4月25日受理)

Intercalation of Potassium and Bromine into Carbon Blacks

Shoji Hasegawa, Yasuo Kuwabara, Hisao Yoshioka and Noboru Akuzawa

Chuetsu Kokuen Co., Ltd.,

1-2-27 Hirabayashi, Osaka 559, Japan

* Daiichi Carbon Co., Ltd.,

3888 Ikebecho, Midoriku, Yokohama 226, Japan

** Tokai Carbon Co., Ltd., Aoyama Bldg.

1-2-3 Kita-Aoyama Minato-ku, Tokyo 107, Japan

*** Tokyo National College of Technology,

1220-2 Kunukida Hachioji, Tokyo 193, Japan

Intercalation of potassium and bromine into furnace blacks with different heat-treatment-temperatures (HTTs) has been investigated. Potassium can be intercalated into carbon blacks irrespective of their HTTs; the saturated compound has the stage 1 structure. The observed isotherms for carbon black-bromine system show that the amount of bromine fixed by carbon black is less than 10% of that by graphite. The electrical resistance of residue compounds is larger than that of pristine materials for $\text{HTT} \leq 1500^\circ\text{C}$ but smaller for $\text{HTT} \geq 2000^\circ\text{C}$. Such behavior is discussed in connection with the structure of host carbon blacks.

KEYWORDS: Carbon black, Intercalation, Electrical resistance, Bromine, Potassium

1. 緒 言

炭素材料の特徴はその構造と組織の多様性にあると云える。同じ物質を原料として炭素化(あるいは黒鉛化)

を行った場合でも、熱処理温度(以下HTTとする)や応力などの条件を変化させることによって多種多様の炭素材料が得られる。

黒鉛層間化合物(以下GICとする)のホストとして用いられるのは、HOPGに代表される高配向熱分解黒鉛や天然黒鉛など結晶性の良好なものが一般的であり、構造解析や物性測定に有利である。しかし、 KC_x による H_2 - D_2 分解能は比較的結晶性の低い人造黒鉛(HTT1500)をホストとした場合に最大になるという結果¹⁾やリチウム二次電池の充放電挙動は負極に用いる炭素材料によって異なり、必ずしも結晶性の良好なものが良い特性を示すとい

(株)中越黒鉛工業所: 〒559 大阪市住之江区平林北1-2-27

* 第一カーボン(株): 〒226 横浜市緑区池辺町3888

** 東海カーボン(株): 〒107 東京都港区北青山1-2-3

*** 東京工業高等専門学校: 〒193 東京都八王子市栢田町1220-2

Fig.1 X-ray diffractograms of carbon blacks with different heat-treatment temperatures.

Table 1 X-ray diffraction parameters, $d(002)$ and $L_c(002)$ of carbon blacks.

CARBON BLACKS	$d(002)/\text{nm}$	$L_c(002)/\text{nm}$
as prepared	0.3500	2.0
HTT-1500	0.3454	6.1
HTT-2000	0.3431	12.7
HTT-2500	0.3425	14.7
HTT-3000	0.3421	18.4

うことではないことが報告されている²⁾。このように低結晶性炭素材料は興味ある化学的特性を持ち、しかも安価であることよりGICの応用を考えるうえで非常に重要であるが、ホスト効果の定量的議論やデータの蓄積が不十分である。

本論文はこのような観点から熱処理温度の異なるカーボンブラックをホストとするインターカレーションについて検討した結果を報告する。

2. 実験

2.1 試料

カーボンブラックはファーネスブラック(東海カーボン(株))を用い、いくつかの温度で熱処理を行ったものを用いた。Fig.1にX線回折測定結果を示した。またこの結果をもとに算出した構造パラメーター(d_{002} , $L_c(002)$)をTable 1に示した。なおX線回折測定にはCu, K α 線($\lambda = 0.1548\text{nm}$)を用いた。

2.2 キャラクタリゼーション

2.2.1 酸化挙動

カーボンブラックの酸化挙動を検討するために TG-DTA測定を行った。測定条件は、試料9.5mg, 空気流量20ml/min, 昇温速度10°C/minで、室温から1000°Cまで温度を上昇させた。

2.2.2 硫酸中のボルタンメトリー

カーボンブラック5mgを白金網(150メッシュ)に包んだものを作用極とし、対極には同じく白金網、参照極として水素電極を用いて、18M 硫酸中で電位を0-1.5 V vs. H.E.(18M-H₂SO₄)の範囲で1mV·s⁻¹の速度でくりかえしスイープしながら電流を記録した。

2.3 カリウムのインターカレーション

カーボンブラック試料に過剰量(モル比でC/K=7)の金属カリウムを析出させ、260°Cで数日間の熱処理を行った。生成物の構造は真空のもとでX線回折測定を行って決定した。

2.4 臭素のインターカレーション

2.4.1 アイソサーム

カーボンブラックをスプリングバランスに吊るし、25°Cに保持した。臭素圧をコントロールしながら臭素蒸気をカーボンブラックに接触・反応させ、重量増加を測定し、アイソサームを決定した。

2.4.2 X線回折測定

カーボンブラックに臭素蒸気を接触させながらX線回折測定を行い、臭素化に伴う構造変化を決定した。

2.4.3 残存化合物の調製

カーボンブラックに臭素蒸気を2~3日間接触・反応させた後空気中に取り出し、330°Cで加熱して調製した。

2.4.4 電気抵抗測定

残存化合物の電気抵抗測定をJIS-K-1469にしたがって行った。なお試料の充填高さをいくつか変えて抵抗を測定し、充填高さを0に外挿したときの値を界面抵抗とし、測定値より差し引いた。

3. 結果および考察

3.1.1 空気酸化

HTTが異なるサンプルを用いて熱分析(TG-DTA)を行ったところ、TGで観測される重量減少開始温度およびDTAで観測される発熱ピーク温度のいずれもHTTの増加とともに上昇することが確認された。Fig.2に重量減少開始温度の逆数を L_c に対してプロットした結果を示した。酸化開始温度の逆数は結晶子サイズ(L_c)に大きく依存することが認められる。さらに $L_c \approx 10\text{nm}$ を境として2つの異なる相関関係が認められる。したがって酸化開始温度を決定する要因としては、結晶サイズ(L_c)に加えて何らかの因子が存在するものと考えられる。カーボンブラックの酸化反応では活性サイト(網面のエッジ)の密度が重要であると予想される。活性サイトの密度は結晶子サイズとは負の相関を有すると考えられるので、結果的に上述のように酸化開始温度が結晶子サイズ(L_c)の増加と共に増加しているものと解釈される。その他の酸化

Fig.2 $1/T_c$ plotted as a function of $L_c(002)$, where T_c is the critical temperature for oxidation of carbon black in air.

Fig.3 Cyclic voltammograms of carbon blacks in 18M-sulfuric acid.

開始温度に影響を与える因子としては、表面積、表面残存不純物等が考えられるが、今後この点について検討が必要である。

3.1.2 硫酸中のボルタンメトリー

Fig.3はカーボンブラックの18M硫酸中で観測されるボルタモグラムをHTTの順に下から並べて示したもので

ある。一番下はブランク(白金網)の結果である。ブランクでは全く電流が流れていないことから、サンプルを白金網に保持して同様な測定を行ったときに観測される電流は、カーボンブラック表面で生じている電極反応によるものであるといえる。as prepared (HTT1000)ではほとんど電流が観測されず、HTTが1500、2000℃と増加するにつれて電流が増加しHTT2000℃ではほぼ一定となった。このボルタモグラムのHTTへの依存性は空気酸化挙動のそれと対応している。

ここで観測された電流がインターカレーションによるものであるか酸化反応によるものであるかについては、in-situ X線回折測定結果を待たねばならないが、空気酸化実験では上述のように低温処理のカーボンブラックの方が酸化に対して活性であることから、ここで観測された電流は主としてインターカレーションによるものであると思われる。岩下と稲垣は非常に多くの炭素材料を用いてその構造・組織と硫酸のインターカレーションとの関係を明らかにしている³⁾。その結果、 $L_c(002)$ が20nmより大きければ硫酸のインターカレーションが生じ、そうでなければ生じないといった規則性を見いだしている(カーボンブラックは取りあげられていない)。本研究では硫酸と後述の臭素のカーボンブラックへのインターカレーションに関して、 d_{002} が0.344nmより小さく $L_c(002)$ が10nmより大きい場合にはインターカレーションが生ずることが示唆された。しかしカーボンブラックは、熱処理による結晶子サイズと積層秩序や磁気抵抗の変化の仕方が他の炭素材料と異なることが示唆されている³⁾ので、今後、より詳細な調査が必要である。

3.2 カリウムのインターカレーション

Fig.4にカーボンブラック HTT1500および HTT3000の試料について、飽和組成化合物 KC_x と出発カーボンブラックのX線回折測定結果を比較して示した。どちらの場合にもカリウムのインターカレーションによって炭素の002回折線が消失して、すべての層間にカリウムが挿入されたステージ1構造(くりかえし周期(I_c)=0.54nm)となっている。熱処理を施していないas preparedのサンプルでもカリウムのインターカレーションがX線回折測定から確認されている。この場合6枚程度の炭素層が積層しているものと推察されるが、この程度の積層構造でもカリウムがインターカレートすることは興味深い。このようにカリウムの場合は後述の臭素と比較して容易にインターカレーションが進行する。これは石油コークスをホストとした場合でも同様に認められることであるが、低結晶性の炭素材料は電子ドナーとしてよりはむしろ電子アクセプターとして作用することによるものと推察される。 KC_x の色はホストの黒色からこげ茶色に変化

Fig.4 X-ray diffractograms of KC_x and starting carbon blacks for HTT-3000(a) and HTT-1500(b).

Fig.5 Isotherms of artificial graphite(○) and carbon black(HTT-3000)(△) for the bromination at 25°C.

しているが、HTTの増加と共に茶色の程度が増大している。

3.3 臭素のインターカレーション

3.3.1 臭素の吸収アイソサーム

Fig.5はカーボンブラック(HTT3000)のアイソサームを人造黒鉛(石油コークス, HTT3000)のアイソサームと比較して示したものである。HTTの異なるカーボンブラッ

クについてもアイソサームを決定したが、HTTによる差は認められなかった。人造黒鉛の場合には吸収量が大きく、向坊と高橋の結果⁴⁾と一致しているが、カーボンブラックでは吸収量はこれより約一桁小さく、臭素圧180Torrで $Br/C=0.0015$ である。ここで用いたカーボンブラックの比表面積は $31\text{m}^2/\text{g}$ であり、臭素分子サイズ($0.504\text{nm} \times 0.39\text{nm}$)を考慮すると単分子層吸着の場合で $Br/C = 0.0005$ と計算される。このことからカーボンブラックでは表面への吸着に相当する程度の量の臭素が固定されているに過ぎないことがわかる。

3.3.2 X線回折測定

臭素化過程のin-situ X線回折測定を結果をFig.6に示した。天然黒鉛では、既報⁴⁾の結果と同様に臭素のインターカレーションに伴って002および004回折線の変化が、Fig.6(b)に示したように明白に観察されている。ところが、カーボンブラックの場合にはFig.6(a)に示したようにホストのピーク位置とBr-GICのピーク位置が重なってしまい、ピーク位置に変化が認められず、この結果からインターカレーションが生じているとは言えない。これと対応して残存化合物のX線回折測定結果においても、天然黒鉛の場合には明らかに元のピークとは異なっているが、カーボンブラックでは明らかな差は認められない。以上のようにX線回折測定からは、カーボンブラックへの臭素のインターカレーションが生じているか否かについては明確な解答を得ることができなかった。

3.3.3 臭素残存化合物の電気抵抗

カーボンブラックと残存化合物の電気抵抗をFig.7に比較して示した。HTTが2000℃以上で抵抗率が臭素化によって減少しているが、HTT1000℃と1500℃では逆に増加している。残存化合物の抵抗をカーボンブラックの抵抗で規格した値 R/R_0 をHTTに対してプロットするとFig.8が得られる。図には d_{002} をHTTに対してプロットした結果を示されているが、 R/R_0 のHTT依存と大変よく似ている。 $d_{002} > 0.344\text{nm}$ では炭素網面間の相互作用が小さく、各々の炭素網面の反応性が高いために臭素が炭素網面を攻撃して共有結合を形成することによって抵抗が増大しているものと考えられる。一方 $d_{002} < 0.344\text{nm}$ では電気抵抗が減少しており、インターカレーションが生じていることが示唆されている。臭素化したカーボンブラック(HTT3000)の電気抵抗は天然黒鉛や石油コークスなどを用いたときと比較して数倍程度大きい値であった。

4. 結 言

熱処理温度の異なるカーボンブラックをホストとするインターカレーションについて検討した結果、以下のよ

(a) carbon black

(b) natural graphite

Fig.6 X-ray diffractograms of (a) carbon black and (b) natural graphite during bromination at room temperature.

Fig.7 Electrical resistivities of carbon blacks before and after bromination.

Fig.8 R/R_0 and d_{002} plotted as a function of HTT.

うなことが明らかになった。

- (1) カーボンブラックをホストとするカリウムと臭素のインターカレーションについてホストの d_{002} や L_c との関連で検討できた。
- (2) カリウムは低結晶性のもも含むすべてのカーボンブラックにインターカレートし、飽和組成ではくりかえし周期(L_c)が 0.54nm のステージ1であった。
- (3) カーボンブラックの臭素化にともなう重量増加は人造黒鉛の場合の約1/10であった。またカーボンブラックのHTTの重量増加への影響はほとんどみられなかった。
- (4) 臭素の残存化合物の電気抵抗は、 $\text{HTT} \leq 1500^\circ\text{C}$ では元のカーボンブラックより大きな値となり、逆に $\text{HTT} \geq 2000^\circ\text{C}$ では小さい値となった。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、高橋洋一教授(中央大学)、稲垣道夫教授(北海道大学)、辰巳国昭氏(大阪工業技術研究所)より有益なご助言をいただきました。ここに記して謝意を表します。

文 献

- 1) T. Terai and Y. Takahashi, *Carbon* **22** (1984) 91.
- 2) 辰巳国昭, "Li二次電池と炭素材料", 炭素材料学会 2月セミナーテキスト (1993).
- 3) N. Iwashita, Dr. Thesis, Hokkaido University (1992).
- 4) 向坊 隆, 高橋洋一, 工業化学雑誌 **45** (1962) 754-758.