

Intercalation Reactions into Graphite followed by Potential and their Application to Battery

（黒鉛へのインターカレーション反応のポテンシャル
による追跡およびその電池への応用）

学位論文内容の要旨

炭素の基本構造である炭素六角網平面が秩序だった積層構造を有する炭素材である黒鉛は、その網平面を損なうことなく様々な原子、分子およびイオンをその層面間に取り込んで黒鉛層間化合物を作る。黒鉛層間化合物が生成する過程をその物性および構造の変化によってその場追跡することは、黒鉛のその層間への侵入する反応（インターカレーション反応）に関する有力な情報を与える。

黒鉛への化学酸化による硫酸のインターカレーション時のポテンシャルは、生成する黒鉛層間化合物のステージ構造に対応して、階段状に上昇することを初めて見出した。この結果は、硫酸のインターカレーション挙動が電気化学的手法を基礎とするポテンシャル変化の測定によって追跡できることを示す。

そのポテンシャル変化より、化学酸化による硫酸－黒鉛層間化合物の生成反応が電気化学酸化による生成反応と基本的に同じプロセスであることを明らかにした。そのプロセスは、ポテンシャル上昇に相当する黒鉛層の充電と、ポテンシャルの平坦部分に相当する高ステージ構造から低ステージ構造への移行に大別することができた。

化学酸化による硫酸－黒鉛層間化合物生成には、酸化剤の酸化還元反応に関連する飽和ポテンシャルの上限値が存在した。この飽和ポテンシャルの上限値とステージ構造の移行を示すポテンシャル値の関係から、硫酸－黒鉛層間化合物生成における硫酸濃度の影響を半定量的に説明することができた。

さらに、本研究では、様々なホスト炭素材へのインターカレーション挙動の炭素材の構造および組織の影響をポテンシャル測定によって観察した。種々の炭素材のX線解析によって得られる2次元および3次元構造の情報を評価し、その炭素材の電子物性値および走査電子顕微鏡観察からの構造および組織に関する情報との対応性を検討した。X線回折パターンのフーリエ解析から得られる3次元構造を有する割合は、すなわち黒鉛化度は、炭素六角網平面に存在する歪が緩和し易い組織を有する炭素材において高い値を示した。これは、炭素材の黒鉛化に対して、網平面の歪を緩和するこ

とが重要であることを示唆している。そして、その歪が緩和されるか否かは、炭素材の前駆体だけでなく、その組織に強く依存する結果が得られた。

黒鉛化のパラメーターとして知られている平均面間隔は、良く黒鉛化された部分を反映した。黒鉛構造の体積分率である黒鉛化度と平均面間隔の間には、炭素材の組織に強く依存した相関が観察された。

これらホスト炭素材中での黒鉛構造の発達の場合および組織は、インターカレーション反応に対して支配的であることを以下の研究結果から示した。

化学酸化による硫酸のインターカレーション反応がホスト黒鉛材の構造および組織に影響されることをポテンシャル変化の測定から見出した。化学酸化を比較的受け易い黒鉛構造のエッジ表面の物理的表面が大きい組織の場合、黒鉛層間の充電プロセスが速いため、ポテンシャルは急速な上昇を示した。一方、硫酸のインターカレーション反応を制約するような組織を有するホスト炭素材の場合、1回目の硫酸のインターカレーション時のポテンシャルは急上昇を示すが、2回目のインターカレーションでは階段状の上昇を示した。これは、1回目の反応によって組織が破壊され、インターカレーションに対する制約が緩和したことに強く起因している。この様に、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は、ポテンシャル変化から黒鉛層の充電プロセスとステージ構造の移行のプロセスの相対速度によって説明された。また、この説明は、黒鉛層の充電プロセスとステージ構造の移行のプロセスの相対速度を変化させたときのポテンシャル曲線をシュミレーションしたときの結果によっても指示された。

硫酸のインターカレーション反応は黒鉛化度の高い材料ほど容易に進行し、階段状のポテンシャル変化を示した。この現象は、黒鉛化度の高い炭素材ほど電気キャリアの移動度が大きく、また、塑性変形を受け易いために、ゲスト物質である硫酸の黒鉛層間での再配列が容易に進行することに起因すると考えられた。一方、全く黒鉛的積層構造を持たない（乱層構造を持つ）炭素材へは、硫酸がインターカレーションされないことが観察された。硫酸がインターカレートされるには、網平面の積層の厚みが20 nm以上必要であった。また、室温下で正の磁気抵抗値を示す炭素材には硫酸がインターカレートした。この結果は、ホスト炭素材のホール係数、磁気抵抗などの電子物性値がインターカレーション反応を理解するために重要であることを示唆するものである。

硝酸を含んだ硫酸溶液中、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分解に対して、理論電気量よりも多くの電気量が必要であった。この結果は、硫酸-黒鉛層間化合物への化学酸化が電解還元中においてでさえも作用しているからであると考えられた。

化学酸化による硫酸のインターカレーション反応の速度は、酸化剤の添加量だけでなく、ホスト黒鉛材の構造および組織に依存した。その結果、化学酸化によって合成

された硫酸－黒鉛層間化合物の分解に必要な電気量および電解還元時のポテンシャル変化もまた、炭素材の組織に強く依存した。

硫酸－黒鉛層間化合物の還元によって生成した黒鉛は、開回路状態において硝酸によって酸化され、ポテンシャル上昇をともなつて硫酸が再びインターカレートした。この硝酸酸化によるインターカレーション反応が充電に、その逆の電解還元によるデインターカレーション反応が放電に対応することから、正極に黒鉛、負極に金属鉛を使用した電池への応用を検討した。その結果、約1.4 Vの開回路電圧、平坦性の良い放電曲線および理論量より大きい放電容量が得られた。この電池は、充電に対し電気エネルギーが必要でなくまた、自己放電がないので、緊急の電源に有用である。

金属水酸化物－黒鉛層間化合物は、金属塩化物－黒鉛層間化合物をアルカリ水溶液中で電解酸化を施すことによって合成された。この結果は、黒鉛層間で塩化物から水酸化物への転換反応がアルカリ水溶液中の電解酸化によって生じることを示唆する。塩化ニッケルから水酸化ニッケルの転換量は、層間化合物電極を電解還元する際の電気量から追跡できた。この転換反応は、黒鉛構造のエッジから進行するため、使用したホスト炭素材の粒径に強く依存した。

この金属水酸化物－黒鉛層間化合物は、アルカリ二次電池の正極材として使用できた。この電極の充放電反応の活性化エネルギーを開回路後のポテンシャル変化の温度依存性から求めた。その結果、充電方向で通常の水酸化ニッケル電極の2倍の42 kJ/mol、放電方向で約半分の約7 kJ/molであった。実際に、層間化合物電極の放電曲線は放電電流密度が増加してもポテンシャルの低下が小さく、この層間化合物電極は放電性能が良好であることが見出された。これは、電池活物質である水酸化ニッケルが導電体である黒鉛の層間に位置し、しかも、黒鉛層との間に電荷移動が存在するためであると考えられた。

最後に、各種炭素材料への硫酸のインターカレーション反応を明らかにするとともに、黒鉛層間化合物の電池への応用の可能性を明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 稲 垣 道 夫

副 査 教 授 小 平 紘 平

副 査 教 授 真 田 雄 三

副 査 教 授 瀬 尾 真 浩

学 位 論 文 題 名

Intercalation Reactions into Graphite followed by Potential
and their Application to Battery

(黒鉛へのインターカレーション反応のポテンシャルによる追跡
およびその電池への応用)

炭素六角網面を基本構造とする炭素材は様々な原子、分子及びイオンを網面間に取り込んで層間化合物を作る。これら化合物が生成する過程をその場追跡することは、その侵入反応（インターカレーション反応）を理解する上に重要である。

本研究において、炭素材の化学酸化による硫酸のインターカレーション時のポテンシャルは、生成する層間化合物のステージ構造に対応して階段状に上昇し、これによって、インターカレーション挙動をその場追跡できることをはじめて見出した。そして、その手法を多くの炭素材に適用することによって硫酸のインターカレーション反応に対するホスト効果を明らかにした。また、網面間にある金属塩化物の水酸化物への転換過程をポテンシャル測定によって解明した。さらに、これら層間化合物を電池電極材として応用するための基礎的検討を行った。本論文は全8章から成っている。

第1章は緒論であり、炭素材料を概観すると共に、その層間化合物の歴史、分類、構造、合成、さらに応用について簡潔に述べている。そして、本研究の目的を示している。

第2章では、多数の炭素材についてX線構造パラメータおよび電子物性の測定を行い、それらパラメータの相互関係を検討している。三次元黒鉛構造の発達の度合（黒鉛化度）は、六角網面が持つ歪を緩和し易い組織を持つ炭素材で高く、黒鉛構造の発達に対してその組織が支配的影響を持つことを示した。また、構造パラメータと磁気抵抗、ホール係数などの電子物性との間に良好な相互関係を見い出している。

第3章では、化学酸化による硫酸のインターカレーション反応が電気化学酸化によるものと同じプロセスであることを、ポテンシャル測定から明らかにした。それはポ

テンシタル上昇に相当する網面の充電と、ポテンシャルプラトーに相当するステージ移行の2つの基本プロセスから成る。層間化合物生成には、硫酸濃度と酸化剤によって決まる飽和ポテンシャルの上限値が存在し、ステージ移行に対応するポテンシャルとの相対的關係が最終ステージ構造を決定していることを示した。

第4章では、様々の炭素材をホストとして、硫酸のインターカレーション挙動をポテンシャル測定によって追跡し、ホストの構造及び組織がインターカレーション反応に強く影響していることを示した。第2章で求めた構造及び電子物性パラメータとの対応から、硫酸のインターカレーションに対するホスト材の構造および電子的クライテリオン（基準）を明らかにした。

第5章では、酸化剤としての硝酸を含んだ硫酸中、化学酸化によって合成された層間化合物を再び電解還元すると、理論量よりもはるかに大きな電気量を取り出し得ることを見出し、それが電解還元過程でさえも化学酸化が生じているためであることを実証した。この過程でも、ホスト炭素材の構造、組織が強い影響を及ぼしていることを明らかにした。そして、この反応の鉛—硫酸電池への応用を試みている。

第6章では、網面間にインターカレートした金属塩化物の塩素イオンを、アルカリ水溶液中での電解酸化によって、水酸イオンに置換することが可能であり、その置換反応をポテンシャル測定によって追跡しホスト炭素材の効果を明らかにした。この置換反応は、網面のエッジから進行するため、使用したホスト炭素材の粒子径に強く依存する。

第7章では、ニッケル水酸化物—黒鉛層間化合物について、充・放電反応の活性化エネルギーを開回路後のポテンシャル変化の温度依存性から決定した。放電反応に対する活性化エネルギーが従来の水酸化ニッケル電極に比べ約半分と小さいことから、大電流放電の可能性を予測し、そのことを具体的な電池を構成することによって実証した。

第8章は結論であり、ポテンシャル測定 of インターカレーション反応研究に対する有用性および層間化合物の電池電極材としての有効性を示すと共に、今後の展望を論じている。

これを要するに、著者は炭素材へのインターカレーション反応の解析とその電池電極反応としての応用に関した新しい分野を開拓した。これらの成果は、応用化学、材料工学の発展に貢献するところ大である。よって、著者は博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。