

氏 名	藤 井 祿 郎 よじ い ろく ろう
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 988 号
学位授与の日付	昭 和 52 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	黒鉛酸性硫酸塩層間化合物に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 渡辺信淳 教授 吉沢四郎 教授 鈎 三郎

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は黒鉛の層間化合物の一種である黒鉛酸性硫酸塩層間化合物の生成反応機構、反応速度、結晶構造変化などの研究とその特性を2次電池の電極に利用することを試みた応用研究の結果とをまとめたもので、緒論、9章、総括とからなっている。

緒論では、これまでの研究の歴史と本研究の目的とを述べている。

第1章では、層間化合物の生成反応と結晶構造変化との関連性を解明するために、再結晶化処理した異方性熱分解黒鉛を電極として、これを硫酸溶液中で定電流電解により陽極酸化しつつX線回折の測定をおこない、黒鉛酸性硫酸塩化合物の生成過程を電極電位と結晶構造変化とから検討し、ステージの移行過程を明らかにしている。

第2章では、サイクリックボルタムメトリーによって得られる電流—電位曲線の解析によりステージの移行様式を検討している。すなわち、この曲線を5つに分離して反応量を求め、X線回折の結果とを対応させ、ステージの種類と割分を定量的に求めている。

第3章では、層間化合物の生成反応におよぼす硫酸濃度の影響について、定電流電解法、電極電位走査法、X線回折法とにより、層間化合物の生成電位およびステージの関係を検討し、2種類以上の反応があり、濃度のうすい場合は高次のステージ、濃い場合にのみ低次のステージまで酸化されることを明らかにしている。

第4章では、層間化合物の生成反応におよぼす黒鉛結晶のC軸方向の圧力による電位変化を特別な方法を考案して検討し、層間化合物の生成による黒鉛のC軸方向への圧力を電位より求め、 $9 \times 10^4$  bar の値を得ている。

第5章では、炭素六角網目平面内の重硫酸イオンの拡散速度とその際の活性化エネルギーを求めている。Fick の式により5～35°Cの拡散係数は $9.75 \sim 13.6 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec.}$ で、その活性化エネルギーは7.6～9.1 Kcal/g-atm であり、この活性化エネルギーは酸化、還元の際に繰返してやゝ減少する。これは黒鉛

結晶間の架橋結合が切断され結晶の配向性が改善されるためと述べている。

第6章では、層間化合物の生成反応におよぼす黒鉛結晶構造との関係をサイクリックボルタムメトリー、X線回折および顕微鏡により検討している。黒鉛繊維は1.3Vで第4次ステージ、1.6Vで第2ステージの層間化合物が得られる。電位走査の繰返し回数と共に酸化電流の流れる電位が卑の方向に移動し、10回目で結晶性のよい熱分解黒鉛の電位に近づく。又、第2次ステージの層間化合物の生成では黒鉛繊維の直径が僅かに増大するに過ぎないと述べている。

第7章では、黒鉛酸性硫酸塩化合物の最終生成物である第1次ステージ層間化合物をさらに陽極酸化した場合の酸化反応機構を定電流電解、X線回折、重量測定によって酸化過程の電極電位、層間化合物の組成および構造変化を検討している。第1次ステージ層間化合物組成は  $C_{24}HSO_4 \cdot 2.5H_2SO_4$  で示され、この化合物の酸化は層間化合物中の炭素原子と硫酸分子のイオン化反応にもとづくものであると推論している。

第8章では、層間化合物の生成と分解が可逆的に進行することに注目して2次電池を考案している。本章では黒鉛の正極とパラジウムの負極を組合せたもので、異方性の大きい黒鉛結晶ほど充放電のサイクル数も多く、その起電力は1.3V、充放電の繰返しで僅かながら電圧は低下する。アンペア時効率は93~97%と高く良好であるが、実用的には問題があるとしている。

第9章では、より実用的電池の試作を目的として、パラジウム水素負極の代わりに銅極とを組合せた電池を考案し検討している。この電池のサイクル数は、前章の電池と比較して数倍となり6500回の充放電サイクルで僅かな変化が認められるに過ぎず、可なり有望な2次電池と考えている。

総括では、前述の結果をまとめている。

## 論文審査の結果の要旨

黒鉛の層間化合物の一種である黒鉛酸性硫酸塩層間化合物は黒鉛を硫酸中で陽極酸化することによって得られる。最近、層間化合物の特性が注目され触媒、酸化剤、電子材料などへの応用開発が目立っている。この論文は、黒鉛酸性硫酸塩層間化合物の生成・分解反応について、反応機構、反応速度、結晶構造変化など関係した基礎的な研究と二次電池の電極に利用することを試みた研究とをまとめたものである。得られた主な成果を列举すると次の通りである。

1. 層間化合物の生成反応をサイクリックボルタムメトリーとX線回折とにより、高次ステージへの移行過程を追跡したところ、第4次から第2次をへて第1次に至る単純な経路と第3次および第2次をへて第1次ステージに移る経路が並行して進行する。第2次から第1次への移行の際あらわれる電位の差は200mVである。サイクリックボルタムグラムは5つの酸化曲線に分離され、それらの酸化段階におけるステージの種類およびステージの種類とその割合を定量的に求めることができた。
2. 層間化合物の生成量は硫酸濃度の増加と共に増加する上に、ステージの回数も減少する。又、層間化合物生成による黒鉛のC軸方向の圧力は  $9 \times 10^4 \text{bar}$  に相当する。
3. 黒鉛結晶内の重硫酸イオンの5~35°Cにおける拡散係数は  $9.75 \sim 13.6 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$ 、その活性化エネルギーは  $9.1 \sim 9.7 \text{Kcal/g} \cdot \text{atom}$  である。又、酸化、還元繰返しにより黒鉛結晶間の架橋結合が

切断され、結晶の配向性が良くなり活性化エネルギーも減少する。

4. 複雑な構造をもつ黒鉛繊維の層間化合物の生成の際、1.3Vで第4次ステージ、1.6Vで第2ステージの化合物が得られる。電位走査の繰返し回数と共に酸化電位は卑となり、10回目で熱分解黒鉛の電位に近づく。第2次ステージの層間化合物の生成では黒鉛繊維の直径が僅かしか増大しない。

5. 黒鉛酸性硫酸塩化合物の最終生成物である第一次ステージ層間化合物の組成は  $C_{24}HSO_4 \cdot 2.5H_2SO_4$  で示され、さらに酸化すると層間化合物の炭素原子と硫酸分子がイオン化される。

6. 2次電池用の正極としての可逆性は良好で、相手極はパラジウム極より銅極の方が充放電サイクル数も大きく、電圧の低下も小さいが、端子電圧が1.3Vと低い。

以上を要するに、この論文は黒鉛酸性硫酸塩層間化合物の生成反応機構、反応速度、結晶構造変化などの内容を明らかにすると共に、その特性の一つである可逆反応を二次電池の電極反応に応用した内容とをまとめたもので、学術上、實際上寄与する処が少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。