

## 흑연에 황산을 Intercalation 시킬때의 Mechanism 규명

(I. 전기적 산화방법에 의한 Graphite Salts의 중간상에 관한 연구)

고영신 · 한경석\* · 이풀현\*\*

서울교육대학

\*김천보건전문대학

\*\*홍익공업전문대학

(1985년 3월 23일 접수)

## Mechanism of Intercalation Compounds in Graphite with Hydrogen Sulfate

(I. Study of Intermediate Phase between 2 Stage and 1 Stage  
in Graphite Hydrogen Sulfate with Anodic Oxidation)

Young-Shin Ko, Kyoung-Suk Han\* and Poong-Hun Lee\*\*

Seoul National Teachers College.

\*Kimchun Health Junior College.

\*\*Hongik Technical Junior College.

(Received 23 March, 1985)

### ABSTRACT

Graphite has been oxidized to graphite hydrogen sulfate in concentrated  $H_2SO_4$ .

Anodic oxidation and chemical oxidation of graphite in  $H_2SO_4$  generally leads to the formation of intercalation compounds of the ionic salt type through incorporation of  $HSO_4^-$  ions and  $H_2SO_4$  molecules into the graphite. Several other reactions also occur at various points of the charging cycle.

But there is no satisfactory kinetics and mechanism of intercalation in graphite.

We have studied them with anodic oxidation and chemical oxidation. We found six distinct phenomena between 2nd stage and 1st stage in chemical oxidation.

We examined them in detail by the following in the measurements electrical oxidation, X-ray diffractions, UV-Vis, spectroscopy, density measurements.

We could obtain a equation for kinetic according to the reaction rate from this results and mechanism of intercalation between 2nd stage and 1st stage with hydrogen sulfate in graphite.

Three thesis were written for the mechanism of intercalation compounds in graphite with hydrogen sulfate; first thesis is anodic oxidation, second thesis is chemical oxidation and definition of transit phase between 2nd stage and 1st stage, structure analysis from X-ray diffraction, UV-Vis spectroscopy and specific gravity measure, etc, the third thesis is the kinetic mechanism of intercalation compounds in graphite with Hydrogen sulfate.

This thesis is the first paper among three thesis as anodic oxidation.

phite-salts<sup>1)</sup>를 형성한다 (Fig. 1).

### 1. 서 론

Graphite는 친한 황산속에서 전기적인 산화로 gra-

자 stage에는 그에 해당한 potential이 생기게 되고 Ubbelohde가 언급한 것과 같이 이 anodic-oxidation이

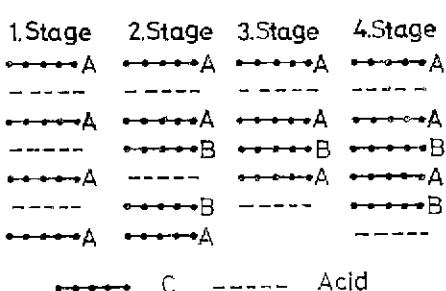
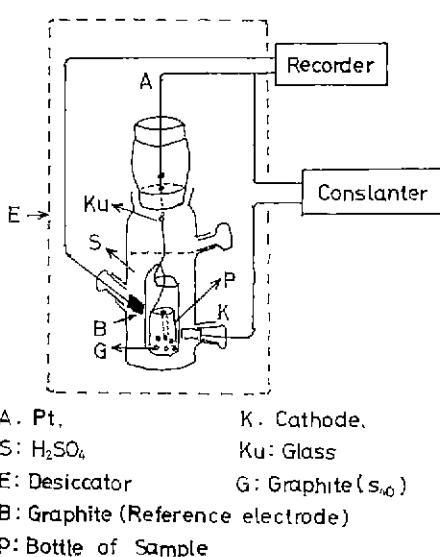


Fig. 1. Model of stage from graphite Intercalation compounds



**Fig. 2.** Apparatus of electrochemical oxidation from graphite in acid.

의해 흙의 결정도까지 측정할 수 있다<sup>6)</sup>.

이 첫번째 논문에서는 Horn<sup>3)</sup>에 의하여 고안된 기구를 가지고 각 stage 와 intermediate stage 의 특성을 X-ray diffraction 에 의하여 규명하고자 한다.

## 2. 실험방법

여기서 사용된 기구는 Fig. 2에 표시되어 있듯이 Horn 기구로 해석된다.

Constant current source는 전류를 항상 일정하게 하기 위하여 사용되고 Reference electrode는 맥금으로 연결된 pyrographite<sup>2)</sup>이며 K와 P도 역시 맥금으로 되어있고 graphite는  $S_{40}$ (Kropfmühl-Grossflocke Gra-

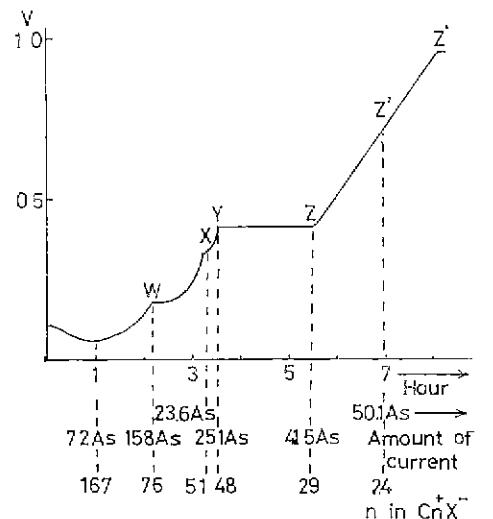


Fig. 3. Electrochemical oxidation from graphite in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

phite)<sup>3)</sup>을 사용했고 그 양은 150mg을 취했으며 황산은 98% 농황산을 사용했고 분위기를 aspirator로 수도수압에 의해 진공으로 하였다.

150mg 의 graphite 는 12.49mmol C에 해당하며 graphite-salts 의 식은  $\text{Cr}^{+3}\text{HSO}_4^{-} \cdot \text{mH}_2\text{SO}_4^{\circ}$  이다. 또한 이 때 사용된 전류는 2mA 이다.

전기적으로 산화시킨 후 이의 특성 조사를 위하여 X-ray 분석 실현을 하였다.

X-ray 분석은 electrical oxidation<sup>9</sup>에 의해 계산된다. 1 stage 와 2 stage 사이의 지점까지 산화시킨 후 조심스럽게 X-ray 분석을 하였다. 이때에 공기와 접촉을 피하기 위하여 시험관 안에 황산이 섞인 sample을 넣은 후 capillary를 입구가 아래로 오도록 넣은 후 진공을 만든다. 그 후 다시 공기를 냉여주면 capillary에 sample이 들어가게 되며 이를 다시 웨침분리기에 넣어 Debye-scherrer X-ray를 할수 있도록 capillary를 만들며 texture 영향을 최대한 줄이기 위하여 조심스럽게 행해져야 한다.

### 3. 결과 및 고찰

X-ray 분석자는 Table 1에서 그리고 potential 변화는 Fig. 3에 상세히 표시되어 있다.

Fig. 3에서 점 X는 2 stage 와 3 stage 사이에 위치한 것으로 X-ray 분석에서 2 stage 와 3 stage 의 reflex가 공존하는 것으로 나타났으며 이때까지 산화하는데 소요시간은 3 시간 15 분이며 이때  $n$ 의 값은 51을 나타-

Table 1. X-ray Diffraction Data of Electrochemical Oxidation in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

X							Y						
2θ	θ	sin θ	d(Å)	hkl	I		2θ	θ	sin θ	d(Å)	hkl	I	
23.54	11.77	0.2039	3.7792	006	sst		23.5	11.75	0.2036	3.7863	006	sst	
31.56	15.78	0.2719	2.8347	008	sst		31.6	15.6	0.2723	2.8310	008	st	
43.0	21.5	0.3665	2.1034	100	m		42.0	21.5	0.3665	2.1034	100	sch	
48.15	24.07	0.4079	1.8899	0012	m		45.6	22.8	0.3875	1.9894	004	sch	
56.84	28.42	0.4759	1.6198	0014	m		48.6	24.3	0.4115	1.8734	0012	m	
65.9	32.95	0.5439	1.4173	0016	sch		57.2	28.6	0.4787	1.6104	0014	m	
75.45	37.75	0.6119	1.2599	0018	sch		75.7	37.85	0.6136	1.2563	0018	sch	
77.8	38.9	0.6280	1.2275	110	sch		78	39	0.6293	1.2250	110	m	
85.67	42.835	0.6799	1.1339	0020	sch								
96.81	48.105	0.7449	1.0308	0022	sch								

Z							Z'						
2θ	θ	sin θ	d(Å)	hkl	I		2θ	θ	sin θ	d(Å)	hkl	I	
22.8	11.4	0.1976	3.9013	002	sst		22.25	11.125	0.19295	3.9953	002	sst	
32.0	16.0	0.2756	2.7971	008	sst		33.66	16.83	0.28953	2.6625	003	sst	
33.7	16.85	0.2899	2.6592	003	st		42.60	21.3	0.3633	2.1222	100	m	
42.61	21.305	0.3633	2.1217	100	m		45.41	22.705	0.38599	1.9972	004	st	
43.9	21.95	0.3738	2.0623	101	m		57.70	28.85	0.4825	1.5976	005	st	
45.5	22.75	0.3867	1.9935	004	m		70.76	35.38	0.5789	1.3314	006	m	
48.2	24.1	0.4083	1.8880	0012	m		77.89	38.945	0.62857	1.2264	110	m	
57.3	28.65	0.4795	1.6077	005	m								
77.2	38.6	0.6239	1.2356	110	sch								

냈고 이때까지 흘려준 current는 23.6 As에 해당된다. Y점에서는 2 stage peak가 뚜렷이 X-ray 분석에서 나타났으며 이때 소요시간은 3시간 30분이며 current는 25.1 As에 해당되고 n의 값은 48로 이상적인 2stage를 나타내고 있으나 희미하게 1 stage의 (004) reflex를 X-ray에서 볼 수 있었다. 이 지점에서의 identical period는 Table 1.과 같다.  $I_c=11.339\text{Å}$ . 점 Z에서 graphite의 색갈이 파란색으로 변하여지는 것을 알 수 있었으며 X-ray에서 1stage와 2stage reflex가 공존하는 것을 볼 수 있었으며 이때 1stage의 reflex가 2stage reflex 보다 더 강하게 나타났으며 또 n의 값은 29였고 흘려준 current는 41.5 As였다. 산화시간 7시간이 넘을 때의 색갈은 진한 파란색으로 변했고 n의 값은 24로 되었으며 그 current는 50.1 As였다. identical period는  $I_c=7.988\text{Å}$  이었다. 따라서 Z'의 지점은 순수한 1 stage였다.

본 연구에서 특기할 만한 것은 intercalation 시킬 때의 mechanism을 구하기 위한 중간물질의 존재 가능성

이다. 여기에서 항상 문제가 되는 것은 3 stage에서 2 stage 사이 또한 2 stage에서 1 stage 사이에 그 변화되는 과정에서 여러 단계의 중간물질의 존재 가능성이 있다.

특히 점 Y와 Z' 사이에서 여러 중간 단계를 나누어 X-ray 회절 실험을 해본 결과 점 Y를 지났을 때부터 2 stage는 X-ray Debye-scherrer 회절 실험에서 2 stage의 (006) (008) (0012) (0014)가 점점 희미해져 가다가 점 Z에 이르자 그 희미해짐이 뚜렷해지면서 대신 1 stage의 (002) (003) (004) (005) peak가 뚜렷이 나타난다는 점이다.

그리하여 점 Z'에 이르러서는 모든 peak가 1 stage만 남게 된다는 점이다.

또한 특기 할 점은 (100) (110) peak가 소멸되지 않고 항상 존재한다는 것이며 이로 미루어보아 흑연의 C축으로는 거리의 이동이 있으나 a, b 축으로는 아무 이동이 없다는 것을 나타낸다.

산화시킨 후 전원을 반대로 연결하여 환원시켰을 때 가역적인 곡선을 나타낸다는 것은 1 stage 와 2 stage 등

에서 curve가 어느 정도 유사하게 나타난다는 것인데 이는 각 stage가 뚜렷이 존재한다는 것을 나타낸다.

따라서 앞으로의 과제는 점Y로부터 Z'에 이르는 중간 단계의 특성 조사에 잇음을 나타내어 준다.

#### 4. 결 론

- 황산의 농도는 98% 시약용을 사용시 낮은농도(90%)의 황산을 사용했을시 보다 좋은 결과를 얻었다.
- 산화시킨 후 전원을 반대로 연결하여 환원시켰을 때 가역적인 곡선이 될을 알 수 있었다.
- 점Y는 2 stage로  $C_{48}^+HSO_4^- \cdot 2 \cdot 4H_2SO_4$ 를 나타내며 점Z'는 1 stage로  $C_{24}^+HSO_4^- \cdot 2 \cdot 4H_2SO_4$ 를 나타내며 이때 색갈은 파란색을 나타낸다.
- 점Y와 Z 사이에는 2 stage와 1 stage가 서로 혼재되어있는 상태로 1 stage인 파란색으로 변화가 갑자기 이루어지는 것이 아니고 여러 단계로 나누어 변화므로 이는 중간 물질의 존재를 제시하며 이 현상은 X-ray 분석에서도 확인되었다. 이는 mechanism 규명에 귀중한 자료로서 인정된다.

#### 참 고 문 헌

- W. Rüdorff and U. Hofmann "Über graphit salze" Z Anorg. Allge. Chem. 238, p. 1(1938)
- M. J. Bottomley and G. S. Parry, A. R. Ubbelohde and D. A. Young "Electrochemical preparation of salts from well-oriented graphite" J. Chem. Soc. 1083, p. 5675(1963)
- D. Horn "Einfluß von gitter storungen auf die reaktivität von graphit" Dissertation Univ. München. p. 95(1976)
- S. S. Aronson "Thermodynamic properties of the graphite-bisulfate lamellar compounds" Carbon 9, p. 715~723(1971)
- A. Metrot and J. E. Fischer "Charge transfer reactions during anodic oxidation of graphite in  $H_2SO_4$ " Synthetic Met. 3, p. 201, (1981)
- J. O. Besenhard and H. P. Fritz "Über die reversibilität der electrochemischen graphit oxydation in säuren", 416, 106~116 (1975)