

흑연에 황산을 Intercalation 시킬때의 Mechanism 규명  
(II. 화학적 방법에 의한 Graphite Salts 의 중간상에 관한 연구)

고 영 신  
서울교육대학  
(1988년 6월 30일 접수)

---

Mechanism of Intercalation Compounds in Graphite with Hydrogen Sulfate  
(II. Study of Intermediate Phase between 2 stage and  
1 stage in Graphite Hydrogen Sulfate)

Young - Shin Ko  
Seoul National Teachers College  
(Received June 30, 1988)

요 약

흑연에 황산을 intercalation 시킬때의 mechanism 규명(화학적 방법에 의한 Graphite salts 의 중간상에 관한 연구)에 관한 두번째 논문 발표이다.

본 연구에서는 화학적인 방법으로 즉 peroxodisulfate 용액으로 황산을 intercalation 시킬때 2 stage 와 1 stage 사이에서 과거에 규명하지 못했던 중간상(intermediate stage)을 규명하고, 그에 대하여 X-ray 분석을 하고 또한 결정구조의 특성을 조사 하였다.

ABSTRACT

This thesis is 2nd thesis from "Mechanism of Intercalation Compounds in Graphite with Hydrogen sulfate" (J Korea Cer. Soc. Vol. 22. No.6, 1985).

We have oxidized natural Graphite flakes(0.1~0.2mm., Kropfmühl passau in Deutschland. S<sub>40</sub>) with a solution of CrO<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Whilst persulfate ions were intercalated, too, below 7°C, no evidence for intercalation of a peroxo compound was found at 22°C. The reaction was interrupted after various times by filtering and washing with concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

X-ray diffraction showed that the 2nd stage compound had already been formed after 2 minutes.

We could only follow further oxidation to the blue stage compound which was completed after 35 minutes. We have found six distinct intermediate stage between 2nd stage and 1 stage.

Experiments are described on the formation of intermediate stage color and X-ray diffraction analysis

1. 서 론

본 논문은 Vol. 22, No. 6, 1985, p5의 "흑연에 황산을 intercalation 시킬때의 mechanism 규명"의 논문에 이은 두번째의 논문이다. 지난번 I의 논문에서는 Anodic oxidation으로 intercalation mechanism 규명을 위하여 intermediate stage(중간상)을 조사연구하였으나 실패하였다. 이 논문에서는 화학적인 방법으로 intermediate stage를 찾아내어 그 중간상의 단계를 5 단계로 나누어 그 결정구조를 X-ray 분석하였다.

2. 실험방법

2.1 실험

황산을 흑연에 intercalation 시키는 데에는 진한 황산용액에 강한 산화제를 첨가함으로써 가능하게 된다. 여기에 필요한 산화제로는 CrO<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub>, PbO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, HJO<sub>3</sub>, HJO<sub>4</sub> 등을 이용하게 된다. 사용된 흑연은 독일 passau 에 위치한 kropfnühl 에서 생산되는 인상흑연 S<sub>10</sub>를 사용하였다.<sup>1)</sup>

여기에 사용된 용액은 주로 CrO<sub>3</sub>를 이용한 용액이 있고 산화시킬때의 온도는 약 22°C 상온에서 반응을 시켰고 산화반응 시간은 각각 2, 10, 15, 20, 24, 30, 35분에 끝냈도록 하였으며 각 단계마다 반응용액은 여과시켰고 Intercalation 된 Graphitehydrogen sulfate 는 황산용액에 잠겨 있도록 하였다.<sup>2)</sup>

이때 주의할 점은 각 단계의 sample 이 황산용액에 잠겨 공기와 접촉이 없도록하여 환원을 방지하도록 하였고 또한 확인해야 할 점은 흔히 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> ion 에 의한 산화가 아니겠느냐? 하는 점이다. 이의 증명을 위해 실험한 결과를 요약하면<sup>3)</sup>

1. S<sub>10</sub> Graphite 는 7°C 이하의 온도에서는 황산용액에서 산화제에 의하여 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> ion 이 intercalation 되었다

2. S<sub>10</sub> Graphite 는 7°C 이상의 온도에서 즉 상온에서 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> ion 이 intercalation 되었다는 것을 알 수 있었다.

이에 대한 X-ray 분석 실험결과를 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> ion 이 intercalation 된 sample 의 층간거리가 8.011Å 이었고 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> ion 이 intercalation 된 시료의 층간 거리는 8.04Å 이었다. 또한 titanium sulfate 의 반응에 의한 노란색깔의 변화로도 이에 대한 증명을 할 수 있었다 따라서 이들 산화제로 실온에서 행한 intercalation sample 은 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>가

intercalation 된 것이 아니고 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> ion 이 intercalation 되었음이 확인되었다.

산화시간에 따른 sample 의 색깔변화는 표 1 과 같다.

2.2 Debye-scherrer 법에 의한 X-ray 실험  
반응시킨 sample 들 각각은 Debye-법(Cu-Kα 0.3 mm sample Holder, 4θ, 360 mm Camera)에 의하여 X

Table 1. Color's Change by the Reaction Time.

reaction time	color	stage
2	Black	2 Stage
10	bluish tinge	1 Stage with intermediate stage
15	relative light blue	1 Stage with intermediate stage
20	near green blue	1 Stage with intermediate stage
24	green blue	1 Stage with intermediate stage
30	near dark blue	1 Stage with intermediate stage
35	dark blue	1 Stage

Table 2. Splitting up of Texture Effect.

(001)	4Q	Splitting up
002	52.93 - 53.98	0.25mm
004	109.27 - 109.52	0.25mm
006	173.85 - 174.10	0.25mm

Table 3. Measuring of Texture Effect from 24 Min. Oxidation Time.

003	4Q	d
	68.225	7.886 Å
	67.117	8.011 Å
	4Q difference = 1.1 mm	
005	4Q	d
	117.06	7.886 Å
	115.04	8.011 Å
	4Q difference = 2.02 mm	
006	4Q	d
	103.63	7.886 Å
	141.06	8.011 Å
	4Q difference = 2.57 mm	

-ray 실험이 행하여졌다. 이 실험에서 주의할 점은 film의 고정과 Texture 영향에 대한 것으로 Texture 현상의 방지는 거의 완벽에 가까우게 해야 정확한 실험을 기대할 수 있다. 따라서 면밀한 실험을 위하여 S<sub>40</sub> Graphite를 X-ray 실험한 결과 reflection의 퍼짐은 표 2와 같았다

이런 경우에 퍼짐의 정도가 constant 항량에 이름으로써 Texture의 영향은 거의 무시해도 좋다. 반응시간 24분후의 생성물은 (00 l)의 reflection에 두개의 선이 거의 중첩되어 있어 Texture 현상으로 생각되며 이를 확인하기 위하여 표 3의 실측을 하였다.

표 3에서 보는 바와 같이 film의 점은 부분이 각도가 커짐에 따라 점점 두개의 선의 거리가 더 넓어짐을 알 수 있는데 이런 경우에는 Texture 현상이 아닌 두개의 다른 선 즉 I<sub>c</sub>=7.886 Å과 I<sub>c</sub>=8.011 Å의 두선이 있다는 것을 나타낸다.

Texture 현상은 항상 sample holder인 glass tube의 지름의 크기에 따라 그 영향이 달라지는데 본 실험에서는 Texture 영향을 줄이게 되었다. X-ray 분석치는 표 4와 같다.

### 3. Graphite hydrogen sulfate의 1 stage와 2 stage 사이의 intermediate stage에 대한 고찰

#### 3.1 무엇이 intermediate stage인가?

우리가 Lamellar compound에서 예를 들면 1 stage의 파란 흑연의 상태가 직접 이루어지는 것이 아니라 좀 더 낮은 stage로부터 4 stage → 3 stage → 2 stage → 1 stage로 진행된다는 것은 잘 알려진 사실이다.<sup>4),5)</sup>

그러나 지금까지 예를 들면 4 stage와 3 stage 사이, 3 stage와 2 stage 사이, 2 stage와 1 stage 사이에서 intermediate stage 즉, 중간상을 X-ray 분석 실험으로 찾아낸 일은 한번도 없었으며 대부분의 X-ray 분석은 그

림 1에서와 같이 1 stage와 2 stage peak의 혼합이었다. 특히 2 stage와 1 stage 사이의 색깔의 변화에서도 본 논문에서처럼 뚜렷한 색깔이 밝혀진 사실은 없었다.<sup>6),7)</sup>

Metz와 Hohlwein은 FeCl<sub>3</sub>를 흑연에 intercalation시킬때에 그들 중간 물질이 symmetry적이 아닌 불규칙하게 형성된다는 것을 발표하였다.<sup>8),9)</sup> 이와 비슷한 연구는 McEwan에 의하여 점토에 들어가 있는 물의 단계적인 intercalation에서도 비슷한 결과였다.<sup>10)</sup>

근래에 Schlögl, Boehm<sup>11)</sup>은 FeCl<sub>3</sub>의 흑연에 intercalation시킨 후 FeCl<sub>2</sub>의 intercalation된 상태를 직접 electron microscope에 의하여 관찰하였으며 이때의 단계는 2 stage와 3 stage 중간이었지만 그때 생기는 X-ray의 분석 결과는 항상 2 stage와 3 stage의 혼합형이었다. Herold와 Daumas는 그의 연구에서 하나의 model을 설정하여 설명했지만 여기에 대한 신빙성은 전연 없었다.<sup>12),13)</sup>

그러면 진실로 intermediate stage(중간상)는 없다 말인가?

즉 색깔이 중간이고 또한 그의 결정 구조가 중간단계인 그를 증명할 수 있는 중간상은 없는가? 이 중간상이 찾아져야 그 다음 kinetic과 mechanism 규명이 가능하기 때문이다.

#### 3.2. X-ray 분석의 고찰

이상적인 stage의 규명은 흑연의 층에 황산이 얼마나 들어가 있는가 하는 것인데 다시 말하면 흑연의 c축의 길이가 3.35 Å인데 황산이 들어갔을 때는 약 8.01 Å으로 팽창하게 되며 흑연의 층과 층사이에 들어간 황산량에 따라 4, 3, 2, 1, stage라고 규명된다(표 5).

2 stage와 1 stage 사이의 Graphite Hydrogensulfate의 중간물질은 대략 2가지 경우를 생각할 수 있다.

첫번째 경우는 빠른 산화작용에 의하여 산들이 intercalation을 통하여 1 stage에 해당하는 자리를 잡고 있는 경우이고, 둘째는 산들의 intercalation이 아직 완전히 이루어지지 않고 통계적으로 천천히 진행되고 있는 경우를 생각할 수 있다. 첫번째 경우는 X-ray 분석에서의 선이 가늘고 뚜렷하며 integral reflection인데 반해 두번째 경우는 선이 가늘지 않고 또한 뚜렷함이 첫번째보다 적으며 not integral reflection으로 되어있다.

시간에 따라 여러 단계의 X-ray 분석치는 표 4에 나타나 있는데 (00 l) - reflection을 그림 2에서 reciprocal d-value인  $S = \frac{\sin \theta}{\lambda/2}$ 로 표시하여 생각해 보기로 한다.<sup>14)</sup>

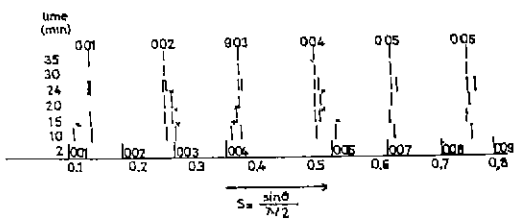


Fig.1. Interference series from step by step oxidation.

Table 4. X-ray Diagram after Different Oxidation Time

After 2 Min.					
4Q	Q	sin Q	d(Å)	(hkl)	Int.
15.55 <sub>6</sub>	3.889	0.06782	11.3661	002	m
31.18 <sub>4</sub>	7.796	0.1357	5.6831	004	m
46.95 <sub>5</sub>	11.739	0.2035	3.7889	006	ssst
62.96 <sub>5</sub>	15.741 <sub>3</sub>	0.2713	2.8415	008	st
85.5	21.375	0.3645	2.1151	100	m
96.04 <sub>7</sub>	24.011 <sub>6</sub>	0.4069	1.8944	0012	m
113.37 <sub>5</sub>	28.348 <sub>4</sub>	0.4748	1.6238	0014	m
131.44	32.86	0.5426	1.4208	0016	sch
150.47 <sub>2</sub>	37.618	0.6104	1.2629	0018	sch

After 10 Min.					
4Q	Q	sin Q	d(Å)	(hkl)	Int.
16.97 <sub>5</sub>	4.243 <sub>5</sub>	0.0740	10.4175	002*	sch
22.19 <sub>5</sub>	5.548 <sub>5</sub>	0.0967	7.9726	001	sch
44.59 <sub>5</sub>	11.148 <sub>6</sub>	0.1934	3.9869	002	ssst
47.55	11.887 <sub>5</sub>	0.2060	3.7424	006*	st
64.75	16.187 <sub>5</sub>	0.2788	2.7652	008*	m
67.44	16.86	0.2900	2.6579	003	st
85.5	21.375	0.3644	2.1151	100	m
91.0	22.75	0.3867	1.9935	004	m
97.06	24.265	0.4110	1.8758	0012*	sch
115.63 <sub>5</sub>	28.908 <sub>5</sub>	0.4834	1.5947	005	m
141.83	35.457 <sub>5</sub>	0.5801	1.3289	006	m
155.49 <sub>5</sub>	38.873 <sub>5</sub>	0.6276	1.2283	110	m
157.46 <sub>3</sub>	39.365 <sub>5</sub>	0.6343	1.2154	111	sch

After 15 Min					
4Q	Q	sin Q	d(Å)	(hkl)	Int.
22.07	5.517 <sub>5</sub>	0.0962	8.0176	001	sssch
44.25	11.062 <sub>5</sub>	0.1919	4.0176	002	ssst
46.14	11.535	0.1999	3.8551	002*	m
53.0	13.25	0.2292	3.3634	G	sssch
66.86	16.715	0.2876	2.6803	003	st
85.62 <sub>5</sub>	21.406	0.3650	2.1122	100	m
90.26	22.565	0.3837	2.0089	004*	sch
92.18	23.045	0.3915	1.9693	004	sch
114.5	28.625	0.4791	1.6091	005	m
140.37 <sub>5</sub>	35.093 <sub>5</sub>	0.5749	1.3409	006	sch
155.75	38.937 <sub>5</sub>	0.6285	1.2266	110	sch

After 20 Min					
4Q	Q	sin Q	d(Å)	(hkl)	I
22.08	5.52	0.0962	8.0139	001	sssch
44.37 <sub>5</sub>	11.093 <sub>5</sub>	0.1924	4.0064	002	ssst
45.62 <sub>7</sub>	11.405	0.1977	3.8985	002*	m
53.0	13.25	0.2292	3.3634	G	sssch

67.12 <sub>5</sub>	16.781 <sub>3</sub>	0.2887	2.6700	003	st
85.5	21.375	0.3645	2.1151	100	m
90.63	22.657 <sub>5</sub>	0.3852	2.0012	004	sch
91.88	22.97	0.3903	1.9754	004*	sssch
115.03	28.757 <sub>5</sub>	0.4811	1.6023	005	m
141.13	35.282 <sub>5</sub>	0.5776	1.3346	006	sch
155.75	38.937 <sub>5</sub>	0.6285	1.2266	110	sch

After 24 Min					
4Q	Q	sin Q	d(Å)	(hkl)	Int.
22.08 <sub>5</sub>	5.522	0.0862	8.0111	001	sch
22.44	5.610	0.09778	7.8868	001	sch
44.38	11.095	0.1924	4.0059	002	ssst
45.09 <sub>5</sub>	11.273 <sub>5</sub>	0.1955	3.9432	002	st
67.11 <sub>5</sub>	16.778 <sub>5</sub>	0.2887	2.6704	003	st
68.21	17.052 <sub>5</sub>	0.2933	2.6288	003	st
85.5	21.375	0.3644	2.1151	100	m
90.55	22.637 <sub>5</sub>	0.38489	2.0028	004	m
92.06	23.015	0.3910	1.9717	004	m
115.03	28.757 <sub>5</sub>	0.4811	1.6023	005	m
117.03	29.257 <sub>5</sub>	0.4887	1.5772	005	m
141.06	35.265	0.5774	1.3352	006	m
143.64	35.91	0.5865	1.3144	006	sch
155.75	38.937 <sub>5</sub>	0.6285	1.2266	110	m
157.46 <sub>3</sub>	39.365 <sub>5</sub>	0.6343	1.2154	111	sch

After 30 Min					
4Q	Q	sin Q	d(Å)	(hkl)	Int.
44.38	11.095	0.1924	4.0059 <sub>5</sub>	002	ssst
67.11	11.778 <sub>5</sub>	0.2887	2.6704	003	st
85.5	21.375	0.365	2.1151	100	st
90.55	22.637 <sub>5</sub>	0.3849	2.0028	004	m
91.87	22.967 <sub>5</sub>	0.3902	1.9756	004*	sssch
115.04	28.76	0.4811	1.6022	005	sch
141.06	35.265	0.5774	1.3352	006	sch
155.75	38.937 <sub>5</sub>	0.6285	1.2266	110	sch

After 35 Min					
4Q	Q	sin Q	d(Å)	(hkl)	Int.
22.08 <sub>5</sub>	5.521 <sub>5</sub>	0.0962	8.011	001	sch
44.38	11.095	0.1924	4.005	002	ssst
67.11 <sub>5</sub>	16.778 <sub>5</sub>	0.2887	2.67	003	st
85.5	21.375	0.3645	2.115	100	st
90.55	22.637 <sub>5</sub>	0.3849	2.002	004	st
115.03	28.757 <sub>5</sub>	0.4811	1.602	005	st
141.06	35.265	0.5774	1.335	006	m
155.75	38.937 <sub>5</sub>	0.6285	1.226	110	m
157.46 <sub>3</sub>	39.365 <sub>5</sub>	0.6343	1.215	111	sch

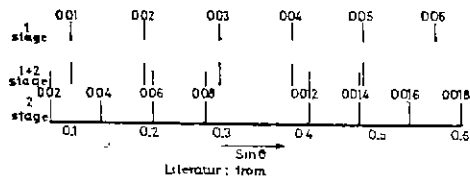


Fig.2. Develop of (00 l) -interferencies by the oxidation of graphithydrogen -sulfate.

여기서 보면 reciprocal lattice 가 똑같은 거리로 정렬되어 있는 것이 있고 또한 불규칙하게 같은 거리가 아닌 상태로 되어 있는 것이 나타나 있다.

반응시간 2분후의 그림은 아주 정확히 2 stage의 상태를 나타내고 이 선들은 periodical(integral)하며  $I_c = 11.36 \text{ \AA}$ 을 나타내고 있는데 2분이란 짧은 시간에 2 Stage에 이른다는 것은 2 stage와 3 stage 사이 또는 3 stage와 4 stage에서 Intermediate stage를 찾아낸다는 것은 어려운 일이라는 것을 나타낸다.

반응시간 10분 후는 1 stage의 이상적인  $I_c = 8.011 \text{ \AA}$ 과 비슷한  $I_c = 7.973 \text{ \AA}$ 을 나타내고 있고 그 결에는 또한 2 stage의 reflection과 비슷한 선이 있고 이 선들은 비교적 불규칙하고 또 위치가 변화되고 있는 reflection을 볼 수 있다.

이들 reflection의 그림에서 (\*)이란 표시가 되어 있는데 흥미로운 점은 첫번째와 두번째 사이의 거리와 세번째와 네번째 사이의 거리가 같다는 것이다.

반응시간 15분 후의 reflection은  $I_c = 8.036 \text{ \AA}$ 으로 편차가  $\pm 0.01 \text{ \AA}$ 으로 나타난다. 또한 (002)와 (004) peak 주위에는 각각 다른 reflection이 나타나며 이 선들의 간격은 또한 어김없이 같고 흑연의 (002) peak가 희미하게 나타나 있다. 따라서 이 단계는 disorder로 2 stage와 1 stage 사이에 disorder 상태를 잘 나타내 주고 있다.

반응시간 20분후는  $I_c = 8.01 \text{ \AA}$ 으로 periodical하게 나타나 있고 (002) (004)주위에 나타나는 선은 여전히 희미하게 반응시간 15분후에서 처럼 나타나 있다.

Table 5. Identical Periode of Graphite Hydrogen Sulfate in (001) - Reflection.

1 stage	=	$8.01 \text{ \AA}$
2 stage	=	$8.01 \text{ \AA} + 1 \times 3.35 \text{ \AA} = 11.36 \text{ \AA}$
3 stage	=	$8.01 \text{ \AA} + 2 \times 3.35 \text{ \AA} = 14.71 \text{ \AA}$
4 stage	=	$8.01 \text{ \AA} + 3 \times 3.35 \text{ \AA} = 18.06 \text{ \AA}$

여기서의 아주 약해진 reflection은  $d = 3.36 \text{ \AA}$ 의 값을 갖고 있다.

반응시간 24분후의 reflection은 2개의 상을 나타내고 있는데 이들은 서로 다른  $I_c$ 값을 가지고 있는 1 stage의 두개의 상을 나타낸다. 두개의 reflection은 periodical하며  $I_c = 7.886 \text{ \AA}$ 과  $8.011 \text{ \AA}$ 의 값을 갖고  $I_c = 8.011 \text{ \AA}$ 의 peak는  $I_c = 7.886 \text{ \AA}$  peak보다도 훨씬 선명하고 intensive하게 나타난다

반응시간 30분후의 reflection은  $I_c = 8.011 \text{ \AA}$ 의 1 stage peak이며 periodical하며 peak가 기늘지만 그러니 반응시간 35분후 보다는 조금 더 넓은 peak이다. 반응시간 35분후의 reflection은 (hko)과 (hkl)의 peak가 있었으며 또한 다른 논문에서도 지적되었듯이 황산을 흑연에 intercalation시켰을때의 1 stage와 2 stage 사이의 intermediate stage는 황산이 삽입됨으로 인하여 a-b축에는 아무런 파괴가 없었다.

여기까지 고찰해 보건데 중간 물질은 반응시간 10분부터 30분까지의 사이에 생성된다는 것을 알 수 있다. 중간 물질은 그렇게 불규칙하지는 않으며 한편은 규칙적인 것과 다른 한편은 규칙적인데 가깝다는 것을 알 수 있다.

표 6은 지금까지 여러 학자들이 연구한 것을 토대로 하여 층간 거리를 나타내었는데 여기서 볼 수 있듯이 1

Table 6. Summary with  $I_c$  of 1 Stage in Graphite Hydrogen Sulfate and Comparison with Literature.

$I_c$ (Å)	Observation
7.973	After 10 Min. Oxid. in peroxodisulfate solution
8.036	After 15 Min. Oxid. in peroxodisulfate solution
7.88	After 24 Min. Oxid. in peroxodisulfate solution
8.011	After 20, 24, 30, 35 Min. Oxid. in peroxodisulfate solution
7.98	W. Rüdorff und U. Hofmann, D. Horn (1)
7.99	A. Metrot, A. Herold
7.98 for $C_{28}^+$	E. Fischer, A. Metrot
7.88 for $C_{21}^+$	
7.98 for $C_{28}^+$	
7.96 for $C_{24}^+$	B. Bouyard (15), (16)
8.01	Bottomley

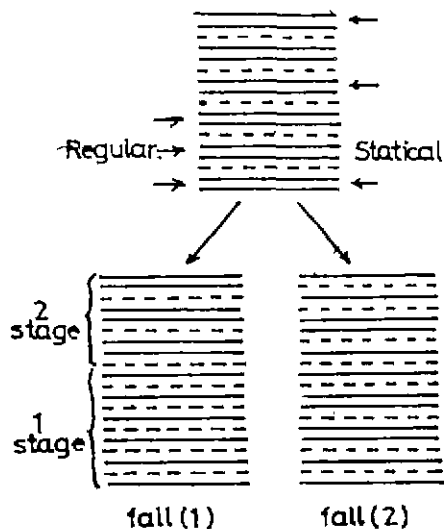


Fig.3 Model of the formation from graphithydrogen - sulfate.

stage의 먼간 거리는 constant가 아니라는 것이다.

층간 거리에서 두드러진 차이는 찾을 수 없었고 비슷한 경우인 fluor sulfon acid로 intercalation 시켰을 때도 그러한 현상은 똑같았었다

이론에 차이점이 있다면 이는 오차로도 볼 수 있고 아마도 탄소 원자가 산화된 상태에서 전하가 일정하지 않다는 데도 문제는 있다.

만일 전하가 클때는  $I_c$ 가 작을 것이고 전하가 작을때는 클것이다 이는 아주 큰 Coulmb의 인력이 탄소 원자와 산과의 사이에 작용하고, 이 문계에 대하여 Bouyard<sup>(4),(15)</sup>는 반대 의사를 표시했다. 그는 intercalation층에서의 정돈된 비율에 의하여 결정된다고 했다.

산화도가  $C_{2/3}$ , 일때 (hkl) reflection은 three dimensional order 형태이다. 이 논문에서 나타냈듯이 10분일때 반응시간을 더 길게 가했을 때보다 intercalation층에서의 order phase가 적다는 것이다. 왜냐하면 전하가 constant가 아니면 반응 시간이 길어짐에 따라 차차 전하가 커질 것이기 때문이다.

반응시간 24분후의  $I_c=7.886$ 과  $8.011 \text{ \AA}$ 이 서로 다른  $I_c$ 가 나타난 것은 다시 말해 두개의 order phase를 나타낸다.

반응시간 15분 후에 특히 큰  $I_c=8.036 \text{ \AA}$ 의 값을 갖는 것은 (001) reflection이 아직 periodical하지 못하다는 것을 나타내는데 왜냐하면 1 stage의 order 상태가 많은

disorder 상태를 나타내고 있다.

그림 3은 intercalation 시의 밑에서 말한 첫번째 경우와 두번째 경우를 model로 제시한 그림이다.

특히 여기에서 언급하고 싶은 것은 반응시간 15분후의 상태에서도 나타냈듯이 이 intermediate stage는 disorder 상태로, 그러면서도 order 상태인 1 stage 상태로 진행 중인 중간상이라는 것이다. 다시 말하면 order(2 stage)상태에서 disorder, 또 다시 disorder에서 order(1 stage) 상태로 진행중인 phase가 바로 intermediate stage란 것이다.

#### 4. 결 론

1. 흑연에 황산을 intercalation 시킬때 2 stage와 1 stage 사이의 Intermediate stage는 반응시간이 각각 10, 15, 20, 24, 30분이 걸리는 phase이다.

2. Intermediate stage는 disorder 형태이다

3. 이의 증명을 위하여서 반드시 photospectroscopy 법에 의한 확인이 필요하며 또한 물리적인 특성실험도 병행해야 한다 이에 대한 연구는 다음 호에 발표하기로 한다.

#### REFERENCE

1. W. Rudorff und U. Hofmann, "Über Graphitsalze", *Z. Anorg. Allg. Chem* **238**, 1 (1938).
2. U. Hofmann und A. Frenzel, "Quellung Von Graphit und die Bildung Von Graphitsäure", *Ber Disch. Chem Ges.* **63** 1248 (1930).
3. W. Friederich, "Peroxodisulfat Ionen Struktur", *Z. Anorg. Chem.* **73** 135/159 (1912).
4. H. Thiele, "Elektrochemical Oxidation", *Z. Anorg. Allg. Chem* **206** 407 (1932). *Z. Elektrochem, Angew. Physik. Chem.* **40**, 26 (1933).
5. K. Fredenhagen und G. Kadenbach, "Die Bindung Von Kalium durch Kohlenstoff", *Z. anorg, Allg. Chem.* **158** 249 (1926).
6. D. E. Nixon und G. S. Parry, "Electrical Preparation of Salts from well-oriented Graphite", *J. Phys.* **1** 129 (1963).
7. N. Daumas "Notes des Membres Correspondants Et Notes Presentees outransmises par Leurs

- Soins", *C. R. Acad. Sci. Paris* **268** (1969).
8. W. Metz und D. Hohlwein, "Charakt Erisieruhg Von Graphit  $FeCl_3$ -Verbindungen als Teilweise Geordnete Schichtstutkturen", *Carbon*, **13**, 87 (1975).
  9. D. Hohlwein, "Charakterisieruhg Von Graphit- $FeCl_3$ -Verbindungen als Teilweise Geordnete Schichtstruren", Dissertation Univ. Hamburg (1972).
  10. D. M. C. McEwan, A. Ruiz-Amil, G. Brown, "The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals", Mineralogical Society London. (1961).
  11. R. F. Schlögl, H. P. Boehm, J. M. Thomas und G. R. Millword, "Graphit Einlagerungsverbindungen Neue Aspekte und Probleme", *Mat Res. Bull.* **15**, 671 (1980).
  12. N. Daumas et A. Herold, "Notes Des Membres Et Correspondants Et Notes Presentees ou Transmises Par Leurs Soins", *Bull. Soc. Chem. France*, **999** (1955)
  13. D. Horn, "Einflub Von Gitterstörungen auf die Reaktivität Von Graphit", Dissertation. Univ. München. (1976).
  14. B. Bouyard, H. Fuzellier, M. Ielaurain, A. Metrot, F. Rousseaux, "Une Nouvelle Variété de Nitrate de Graphite", Ext. Abstr. Carbon 82. 6 th. London. internat. Carbon and Graphite Conference, p.52 (1982).
  15. J. Bottomley, "Elcetrical Preparation of Salts from weil-oriented Graphite", *Proc. Roy. Soc. A*, **279**, 291 (1964).