

三元系金属塩化物黒鉛層間化合物の生成反応とその応用

学位論文内容の要旨

層状構造を持つ黒鉛の層間に数多くの金属塩化物が侵入し、金属塩化物－黒鉛層間化合物（以下、GIC と略記する）を形成することが知られている。金属塩化物GIC は、高導電性を示し、大気中比較的安定なことから、その実用化が期待されている。近年では、これまで主として研究されてきた二元系金属塩化物GIC に代わり、2種類の金属塩化物からなる三元系金属塩化物GIC が注目されるようになり、新しい組成や構造を持つ三元系金属塩化物GIC を得るための合成技術の開発や物性調査が行なわれ、2種類の金属塩化物を組み合わせることにより新しい性質を引き出そうとする試みが進められている。

しかしながら、目標とする組成や構造を持つ三元系金属塩化物GIC を合成するためには、その生成反応に関する確実な理解が必要となるが、三元系の金属塩化物GIC の生成反応に関する化学的な面はまだ明確にされていない点が多く、生成反応と生成GIC の構造との関連についても十分に明らかにされていない。これらのことは、三元系金属塩化物GIC の応用を考える上でも問題となり、三元化することの利点を最大限に広げるためにも解明しなければならない問題となっている。

第1章では、金属塩化物GIC に関する基礎的な事項をまとめ、新物質または新材料探索の対象として三元系金属塩化物GIC がどのような点で期待されているかを述べ、本研究の意義および目的について論じた。

第2章では、本研究で用いた出発試料の調製方法と三元系金属塩化物GIC の合成手段に関する基礎的事項を示し、生成GIC のキャラクタリゼーションを行なうために用いた分析装置と分析方法について記述した。

第3章では、異なる金属塩化物を組み合わせた反応系において、反応条件を変えて三元系金属塩化物GIC の合成を行い、生成GIC の化学組成と構造を調べることにより、種々の三元系金属塩化物GIC の生成に関して得られた結果について述べた。まず最初に、三元系 $\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-GIC}$ が生成される際の基本反応を検討し、出発GIC 中のインターカレートと反応物質との交換反応、反応物質の黒鉛層間へのインターカレシヨ

ン、加熱によるデインターカレーションおよび反応物質間での溶融塩の形成の4つを基本反応と見なせることを示した。次に、三元系 $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-GIC}$ の生成過程をX線粉末図形とエネルギー分散型X線分光分析(EDS)により速度論的に追跡し、最終的な CuCl_2 と NiCl_2 の反応量は反応温度によって決まり、黒鉛層間にある CuCl_2 との交換反応により NiCl_2 のインターカレーションが促進されることを明らかにした。そして、 $\text{FeCl}_3\text{-NiCl}_2$ 系と $\text{FeCl}_3\text{-NiCl}_2\text{-KCl}$ 系において得られた三元系 $\text{FeCl}_3\text{-NiCl}_2\text{-GIC}$ の化学分析とメスバウアー分光分析の結果から、先に反応した FeCl_3 と FeCl_2 との交換が生じることを述べ、 NiCl_2 のインターカレーション速度は $\text{FeCl}_3\text{-NiCl}_2$ 系よりも $\text{FeCl}_3\text{-NiCl}_2\text{-KCl}$ 系において速いことから、合成条件下での金属塩化物の状態の違いが生成GICの組成や構造に大きく影響することを示した。それから、単独ではインターカレーションの起こらない PbCl_2 を先にインターカレーションした FeCl_3 との交換反応を利用することにより、三元系 $\text{FeCl}_3\text{-PbCl}_2\text{-GIC}$ を合成し得ることをEDSによる局所分析の結果から示し、その生成過程について述べた。そして最後に、反応経路を変えて三元系 $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-GIC}$ および $\text{AlCl}_3\text{-CuCl}_2\text{-GIC}$ の合成を行い、反応経路や合成条件の違いにより「固溶体」型構造や「複層」型構造を持つ三元系GICが得られることを示し、観測されたインターカレーション反応と構造変化との関連から、気相錯体を経由した交換反応が起こり得ることやインターカレートの黒鉛層間での移動度が生成GICの構造変化に影響を及ぼすことを述べ、気相錯体のインターカレーションを考える上ではキャリアも反応化学種として働き、最終的には相分離を引き起こすことを明らかにした。

第4章では、本研究で得られた「固溶体」型 $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-GIC}$ と $\text{AlCl}_3\text{-CuCl}_2\text{-GIC}$ 、および「複層」型 $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-GIC}$ と $\text{AlCl}_3\text{-CuCl}_2\text{-GIC}$ の4種類の試料に対して、まずフーリエ合成法により電子密度分布を求め、各試料のc軸方向での原子配列を決定した。次に、パターンフィッティング法を用いて、フーリエ合成法により求めた構造モデルの精密化を行った。これらの結果から、「複層」型GICの場合、二元系GICにおいて報告された積層構造と同様の構造を持つ2種類のインターカレート層が交互に存在するのに対し、「固溶体」型GICの場合は、二元系GICと比べて黒鉛層間がインターカレート層により押し広げられた形の積層構造となっていることを示した。また、「複層」型GICでは金属に対する塩素の割合が化学量論比に近い値となるのに対し、「固溶体」型GICでは化学量論比よりも大きな割合となることを示した。そして、X線回折強度の温度因子の値から、「複層」型構造に比べ「固溶体」型構造では原子位置の変動が大きいことが認められた。これらのことから、「固溶体」型構造においては塩素が過剰に存在し金属欠陥も存在するインターカレート層が形成されると推論した。

第5章では、本研究で得られた種々の反応系で生じるインターカレーション反応、種々の三元系金属塩化物GICの生成過程およびそれらの構造から、三元系金属塩化物

GIC の生成反応に基づく考察を行い、生成反応に直接的に関与する基本反応として、未反応黒鉛層間へのインターカレーション、加熱によるデインターカレーションおよび交換反応の3つを挙げ、間接的に影響を及ぼす基本反応として金属塩化物間での相互作用について考慮する必要があることを示し、異なる反応経路に対する三元系金属塩化物GIC の生成過程についてまとめた。また、三元系金属塩化物GIC 中のインターカレート層について、インターカレート能、インターカレートの黒鉛層間での移動度、インターカレート層の密度および金属に対する塩素の割合に関して考察することによって、三元系金属塩化物GIC の生成機構を論じた。そして最後に、「固溶体」型金属塩化物GIC と「複層」型金属塩化物GIC の生成機構について具体例を使って考察した。

第6章では、まず三元系 $\text{FeCl}_3\text{-PbCl}_2\text{-GIC}$ の加圧成形した状態での抵抗率と三元系 $\text{FeCl}_3\text{-PbCl}_2\text{-GIC}$ とフェノール樹脂から調製した導電体の高湿度下での電気抵抗の経時変化を追跡することにより、三元系 $\text{FeCl}_3\text{-PbCl}_2\text{-GIC}$ は高電導性を持ちしかも耐湿安定性を示すことを実験的に確かめた。この実験結果から、インターカレートの組合せを考慮することにより高導電性と高い化学的安定性を持つ三元系金属塩化物GIC を合成し得ることを示した。次に、合金触媒を得る目的で $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-GIC}$ を金属カリウムにより還元し、EDSによる生成物の局所分析を行って、金属粒子の生成プロセスを検討した。その結果、合金粒子は得られず、CuとNiのそれぞれの金属微粒子が黒鉛マトリックス中に生成することを明かにし、三元系金属塩化物GIC の還元プロセスに適合した金属塩化物の組合せや構造制御を行えば、優れた触媒性能を有する金属微粒子を調製できる可能性があることを述べた。

第7章では、以上の本研究で明らかになった三元系金属塩化物GIC の生成反応とその応用に関して総括した。

最後に、三元系金属塩化物黒鉛層間化合物の生成反応、構造および機構を明らかにするとともに、そ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 古 市 隆三郎

学 位 論 文 題 名

三元系金属塩化物黒鉛層間化合物の生成反応とその応用

黒鉛は層状構造を持ち、その層間に多数の原子、イオン、及び分子が侵入（インターカレーション）し、いわゆる黒鉛層間化合物を形成する。中でも、金属塩化物がインターカレーションした黒鉛層間化合物は、高い電導度を持ち、大気中で比較的安定なことから、その実用化が期待されている。最近、1種類の金属塩化物をインターカレーションした二元系層間化合物に代わり、2種類の金属塩化物を黒鉛層間に持つ三元系層間化合物が注目され、新しい組成や構造を持つ化合物の合成やその物性に関する研究が行われている。これらの研究は2種類の金属塩化物を組み合わせることによりさらに新しい物性、機能を引き出す可能性を持つものと期待されている。

本研究では、三元系金属塩化物黒鉛層間化合物の生成過程を速度論的に検討すると共に、その結晶構造をX線粉末法を用いて解析することによって、生成反応および生成機構を明らかにした。そして、「複層」型と「固溶体」型の2種類の構造の存在を実証し、その生成経路およびインターカレート層の性質を論じている。さらに、この化合物を導電体および金属微粒子分散触媒の原料として応用するための基礎的検討を行っている。本論文は全7章から構成されている。

第1章は序論であり、金属塩化物黒鉛層間化合物に関する従来の知見をまとめ、三元系化合物が新物質あるいは新材料としてどのような点で期待されているかを述べ、本研究の意義と目的を示している。

第2章では、三元系化合物を合成するための経路として、1)いずれか一方の金属塩化物の二元系黒鉛層間化合物と他方の金属塩化物との反応、および 2) 2種の金属塩化物の混合物と黒鉛との反応を選んだことを説明するとともに、生成層間化合物のキャラクター化のための手法を述べている。

第3章では、 FeCl_3 および CuCl_2 を中心として NiCl_2 , PbCl_2 , AlCl_3 などの組み合わせによる三元系化合物の生成反応を速度論的に検討した結果を示し、それを基に三

元系化合物生成の基本反応として 1)未反応黒鉛層間へのインターカレーション、2)加熱によるデ・インターカレーション、そして 3)金属塩化物同士の交換反応が考えられるとともに、4)金属塩化物同士の反応（熔融塩あるいは気相錯体の形成）が重要であることを解明している。また、反応経路や反応条件の制御によって、「固溶体」型および「複層」型構造を持つ化合物を作り分けることが可能であることを示した。

第4章では、それぞれ「固溶体」型および「複層」型構造を持つ $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3$ -および $\text{AlCl}_3\text{-CuCl}_2$ -黒鉛層間化合物について、X線フーリエ合成法による電子密度分布の決定を行うとともに、パターンフィッティング法による構造モデルの精密化を行っている。その結果、2種類の金属塩化物が交互に黒鉛層間にインターカレーションした複層構造の存在を実証するとともに、「固溶体」型化合物の場合は、各々の金属塩化物による二元系化合物中よりも、大きなインターカレート層の厚さを示すことを見出だしている。また、「固溶体」型構造においては塩素が過剰に存在し、金属欠陥を含むインターカレート層が形成されることを推論している。

第5章では、前2章で明らかにした種々の反応系で生じるインターカレーション反応および生成化合物の構造を基に、金属塩化物のインターカレーション能、黒鉛層間での移動度、密度および金属に対する塩素の割合に関して考察することによって、三元系金属塩化物黒鉛層間化合物の生成機構を論じている。そして、「固溶体」型および「複層」型構造の生成に対する反応経路の重要性を明らかにしている。

第6章では、三元系 $\text{FeCl}_3\text{-PbCl}_2$ -黒鉛層間化合物から調製した導電体の高湿度下での電気抵抗の経時変化を追跡することによって、三元系化合物が高い導電性と耐湿安定性を持つことを実験的に確かめ、実用化への可能性を示した。また、三元系 $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2$ -黒鉛層間化合物の金属カリウムを用いた還元によって金属微粒子が黒鉛マトリックス中に生成することを示し、優れた触媒性能を有する金属微粒子を調製し得る可能性があることを述べている。

第7章は本論文の総括である。

これを要するに、著者は三元系金属塩化物黒鉛層間化合物の生成反応、構造及び生成機構を明らかにするとともに、その応用の可能性を明らかにした。これらの結果は応用化学、材料化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。