

学 位 論 文 題 名

Formation of Graphite Intercalation Compounds
with Metal Chlorides in Chloroform Solution

(クロロホルム中での金属塩化物－黒鉛層間化合物の生成)

学位論文内容の要旨

金属塩化物－黒鉛層間化合物は軽量導電材、電池活物質、有機反応触媒などの応用が期待されている。その合成方法としては挿入物質（インターカレート）の蒸気を高温で黒鉛と接触させる気相法が最も広く研究されているが、工業的に利用するためにはより穏和な合成条件を見いだすことは重要である。

一方、いくつかの金属塩化物は非水溶液中で黒鉛と反応して黒鉛層間化合物を与えることが知られている。この溶液法は反応が室温付近で進行し、装置や手順が簡単であるなどの利点がある。また溶液法で得られる生成物は、金属塩化物と共に溶媒分子をも黒鉛層間に取り込み、金属塩化物－溶媒分子－黒鉛からなる3元系層間化合物となると考えられる。しかし、黒鉛層間でのインターカレート濃度が高い低ステージ化合物が得られていないこと、溶媒分子の定量が困難であり、化合物の化学組成が決定し難いことなどの理由からその反応過程および生成する3元系化合物の物性についてはほとんど明らかにされていない。本研究では溶媒として主にクロロホルム（ CHCl_3 ）を用い、金属塩化物－ CHCl_3 －黒鉛層間化合物の合成について、その反応過程を明らかにすること、生成した黒鉛層間化合物の物性について考察することを目的とした。

3種類のクロロアルカン溶媒（ CCl_4 , CHCl_3 , 1, 2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ）中で、 FeCl_3 , MoCl_5 , AlCl_3 , NiCl_2 の黒鉛への室温でのインターカレーション反応をシート状黒鉛の電気抵抗率をその場測定することと、天然黒鉛粉末の反応時間に伴うX線粉末図形測定を行うことによって追跡した。反応時間の経過に伴ってシート状黒鉛の電気抵抗率は減少し、X線粉末図形からはインターカレーション反応の進行が確認された。多くの場合は塩素ガスの導入によって反応が加速され、電気抵抗率の著しい減少が観察された。そして反応過程の抵抗率減少曲線の形状と最終生成物の抵抗率は用いた溶媒と溶質の組合せに依存していた。これらの結果は溶媒分子が塩化物と共にインターカレートして3元系層間化合物が生成していることを示しており、また塩化物と溶媒分子と

の相互作用が個々の場合によって異なっていることに起因していると考えられる。この実験結果をもとに、インターカレーション反応と用いられた溶媒の性質との関連を理解するために、溶媒のアクセプター数を用いて議論した。アクセプター数とドナー数はそれぞれ溶媒分子のアニオンとカチオンに対する溶媒和能を表す尺度として提案された経験的パラメーターであるが、インターカレーション反応の可否に対して、溶媒についてのこれらのパラメーターが良い指標となり得ることを示した。

FeCl_3 の CHCl_3 溶液中での黒鉛へのインターカレーション反応において、反応条件に依存して構造が異なる 2 種類の FeCl_3 - CHCl_3 - 黒鉛 3 元系層間化合物が得られることを見出した。黒鉛を FeCl_3 の CHCl_3 溶液中に分散させて塩素ガスを飽和させると、反応初期には気相法などで合成される 2 元系化合物と同じ c 軸周期を持つ FeCl_3 - CHCl_3 - 黒鉛層間化合物が生成し、その後数日の反応で新しい c 軸周期を持つ構造へと変化することが観察された。本論文では前者を I 型、後者の新しい構造を II 型黒鉛層間化合物として区別した。反応液体の紫外 - 可視吸収スペクトル測定より、溶液中の FeCl_3 濃度が $1.5 \text{ g}/100 \text{ ml}$ より低く、かつ光を照射して合成を行った場合、溶液を調製してから数日後に FeCl_4^- の急激な生成が観察された。そしてその様な条件下で層間化合物の合成を行った場合、溶存種の変化に伴って新しい c 軸周期を持つ II 型 FeCl_3 - CHCl_3 - 黒鉛層間化合物が生成することを見出した。一方、溶液中の FeCl_3 濃度が高い場合、あるいは希薄溶液であっても反応を暗所で行った場合には FeCl_4^- は生成せず、そのような条件下では気相法などで得られる 2 元系黒鉛層間化合物と同じ I 型構造を持つ黒鉛層間化合物のみが得られ、新しい II 型構造の黒鉛層間化合物は得られなかった。また、気相法などで得られる 2 元系 FeCl_3 - 黒鉛層間化合物化合物における c 軸周期はインターカレート層が塩化鉄分子 1 層から成る事が明らかにされており、 CHCl_3 中から得られた I 型構造はこれと一致している。一方 II 型構造においては、実測の X 線粉末図形とモデル構造からの計算強度との比較から、インターカレート層が塩化鉄分子の 2 層から成ることを明らかにした。

CHCl_3 溶液から合成した 2 種類の構造の 3 元系 FeCl_3 - CHCl_3 - 黒鉛層間化合物および 3 元系 MoCl_5 - CHCl_3 - 黒鉛層間化合物と気相法で合成した 2 元系 FeCl_3 および MoCl_5 - 黒鉛層間化合物の熱重量分析より、いずれの 3 元系層間化合物も、対応する 2 元系化合物より著しく低い温度で分解することが明らかとなった。 FeCl_3 - CHCl_3 - 黒鉛層間化合物においては、II 型構造は層間の CHCl_3 の一部が脱離することによって、I 型構造へと変化した。またいずれの 3 元系層間化合物も 2 元系化合物より著しく低い 200°C 程度の熱処理によって、急速な分解に伴う顕著な膨張 (exfoliation) を示すことを明らかにした。さらにこの様にして 3 元系黒鉛層間化

合物から調製した膨張化黒鉛は、対応する2元系黒鉛層間化合物を熱分解したものよりも黒鉛層面の剝離が顕著であることが走査型電子顕微鏡観察より明らかになった。

またポリイミドフィルムを焼成することによって得られる黒鉛フィルムを用いて3元系 $\text{FeCl}_3\text{-CHCl}_3$ -黒鉛層間化合物および3元系 $\text{MoCl}_5\text{-CHCl}_3$ -黒鉛層間化合物と2元系 MoCl_5 -黒鉛層間化合物を合成し、室温と液体窒素温度において電気伝導度、ホール係数、磁気抵抗を測定した。そして、それらの実験値から、それぞれの温度での伝導バンド中のキャリアの濃度と易動度を2キャリアーモデルを用いて計算した。いずれの試料も原料黒鉛より高い電気伝導度を示したが、その増加の程度は層間化合物の構造に依存していることが明らかとなった。3元系 $\text{MoCl}_5\text{-CHCl}_3$ -黒鉛層間化合物は対応する2元系化合物の1/4程度の電気伝導度を示し、2種類の3元系 $\text{FeCl}_3\text{-CHCl}_3$ -黒鉛層間化合物はその中間の値を示した。すべての層間化合物試料において正孔が主たるキャリアーであり、黒鉛層からインターカレート層への電荷移動が起こっていることが示された。いずれの試料においても室温でのキャリアー濃度はほとんど変わらず、電気伝導度の差は易動度の違いによるものであった。一方、液体窒素温度において2元系 MoCl_5 -黒鉛層間化合物の正孔濃度に変化はみられないものの、その他のすべての3元系層間化合物においては、正孔濃度が減少していた。しかし、すべての層間化合物試料において温度の低下による正孔易動度の著しい増加にともなって、電気伝導度が増加し、金属的挙動が観察された。

以上、有機溶媒中での金属塩化物の黒鉛へのインターカレーション反応について、 $\text{CHCl}_3\text{-FeCl}_3$ 系を中心にその反応過程を明らかにした。特にこの反応系に特徴的な新しい構造の3元系 $\text{FeCl}_3\text{-CHCl}_3$ -黒鉛層間化合物の生成を見い出した。また、 CHCl_3 溶液から合成した FeCl_3 および $\text{MoCl}_5\text{-CHCl}_3$ -黒鉛3元系層間化合物の熱的および電気磁氣的性質について明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 稲 垣 道 夫

副 査 教 授 岩 本 正 和

副 査 教 授 小 平 紘 平

副 査 教 授 古 市 隆三郎

本論文は、金属塩化物とクロロホルム分子を同時に黒鉛結晶層間に持った化合物、すなわち三元系金属塩化物－クロロホルム－黒鉛層間化合物、について、その生成過程を検討すると共にその電磁気物性および加熱挙動を明らかにし、黒鉛層間での金属塩化物とクロロホルムとの相互作用について議論した結果をまとめたものである。本論文は全7章から成っている。

第1章は諸論であり、黒鉛層間化合物を非水溶液中で合成することの意義を中心に論ずると共に、本論文の目的を述べている。

第2章では、 FeCl_3 、 MoCl_5 、 AlCl_3 および NiCl_2 のクロロアルカン（四塩化炭素、クロロホルムおよびジクロロエタン）溶液中に保持した黒鉛試料の電気抵抗率をその場測定するとともに、X線粉末図形の測定から、金属塩化物と一緒に溶媒分子がインターカレートし、三元系黒鉛層間化合物が生成していることを示した。層間化合物の生成は酸化剤である塩素ガスの導入によって著しく加速されることを実験的に示した。また、生成層間化合物の抵抗率が溶媒に強く依存することを明らかにした。

第3章では、 FeCl_3 のクロロホルム溶液中でのインターカレーション反応によって構造の異なる2種類の三元系化合物を合成し得ることを見出した。その中の1種（Ⅰ型と呼ぶ）は従来合成が報告されているもので、 FeCl_3 の蒸気との反応によって生成する二元系化合物と同一の構造パラメータを示す。クロロホルム溶液中での反応初期にはこのⅠ型の三元系層間化合物が生成するが、さらに反応を続けることによって別の構造を持つ三元系層間化合物（Ⅱ型）に変化する。この層間化合物中での構造変化と溶液中でのイオン種の変化が良い対応を示した。このⅡ型層間化合物は全く新しい構造を持つもので、その生成のためには、クロロホルム中の FeCl_3 濃度が希薄であることおよび光の照射が必要であることなどを明らかにした。さらに、その構造をX線回折強度の計算から推定した。

第4章では、クロロホルム溶液中で合成した三元系黒鉛層間化合物の加熱挙動を熱重量分析などによって追跡し、クロロホルム分子の存在が強い影響を与えていることを明らかにした。そし

て、黒鉛層間での金属塩化物とクロロホルム分子との相互作用の程度が金属塩化物によって異なっていることを示した。また、 $\text{FeCl}_3-\text{CHCl}_3$ -黒鉛層間化合物については、 100°C 付近までの加熱によってⅡ型からⅠ型への構造変化が見出された。この相転移は少量のクロロホルムの放出をともなっており、そのクロロホルムが黒鉛層間での金属塩化物の構造に強い影響を持っていることが実験的に示された。

第5章では、本研究で合成した2種の FeCl_3 と CHCl_3 との三元層間化合物および MoCl_5 と CHCl_3 の三元系黒鉛層間化合物について電気伝導度、ホール係数、磁気抵抗を室温および液体窒素温度で測定し、伝導バンド中のキャリアー濃度とその易動度を2キャリアーモデルを用いて算出した。その結果、いずれの化合物もホスト黒鉛よりも高い電気伝導度を示し、それは主キャリアーである正孔の濃度が増加していることで説明できた。

第6章では、これらの研究結果を基に、クロロホルムの黒鉛層間化合物生成に対する役割を論じている。すなわち、クロロホルムは金属塩化物の溶媒としての役割のみでなく、黒鉛に対する酸化剤を保持し供給する役割を持っている。さらに、それは金属塩化物と一緒に黒鉛層間にインターカレーションする。このインターカレートとして黒鉛層間にあるクロロホルムは金属塩化物と種々の相互作用を持ち得ると考えられた。 MoCl_5 と CHCl_3 の間には強い相互作用が認められることが生成層間化合物の熱挙動および電磁気物性の測定から明らかとなった。

第7章は総括であり、本論文の研究成果を要約している。

これを要するに、著者は金属塩化物-クロロホルム-黒鉛三元系層間化合物の生成過程を検討することによって、新しい構造を持つ黒鉛層間化合物の合成に成功するとともに、黒鉛層間でクロロホルム分子が金属塩化物と種々の相互作用を持ち得ることをそれらの熱挙動および電磁気物性の測定から明らかにした。これらの成果は応用化学、応用物理学、さらに炭素材料工学の進歩に寄与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。