

## 学 位 論 文 題 名

Effect of Host Carbon Materials on Intercalation  
Reactions in Organic Solutions

(有機溶液中でのインターカレーション反応に対するホスト炭素材料の効果)

## 学位論文内容の要旨

インターカレーション反応は、炭素材料の機能化の有効な手段である。例えば、近年飛躍的に進歩したリチウムイオン電池の負極反応は、炭素材料へのリチウムのインターカレーションが基本である。また、炭素材料は、活性炭のように多孔質材料として広く使われているが、インターカレーションで広げた炭素の層間を全く新たな機能的空間とする試みも進行中である。

従来の研究は、生成物の一般名「黒鉛層間化合物」が示すように、主として高結晶性グラファイトが用いられてきたが、炭素材料には結晶性や組織などの多岐にわたったものが存在し、むしろ工業的にはコークスなどの低結晶性炭素材料の方が一般的である。従って、今後この分野のさらなる発展には、最も適切なホストの選択が重要であり、多種多様な炭素材料でのインターカレーション挙動をより詳しく知り、インターカレーションを左右する効果を明らかにすることが必要である。本論文では、低結晶性炭素材料へのインターカレーションに関する知識を増やし、ホストの効果を明らかにすることを目的とし、様々な温度で熱処理をしたコークス、熱分解炭素へのインターカレーション挙動を調べ、天然黒鉛での結果と比較し、ホストの結晶化度（黒鉛化度）や配向性を目安にホスト効果を生じる因子を考察した。また、有機分子を層間に共存させることは創製される機能的空間の拡張・制御に適しているため、有機溶液中からのインターカレーションにおける溶媒分子の効果も同時に検討した。

テトラヒドロフラン(THF)および1,2-ジメトキシエタン(DME)中からのアルカリ金属(Li,Na,K)のインターカレーションに対するホスト効果を調べた。黒鉛を使用すると、これらの溶液中では溶媒分子も含んだ三元系層間化合物を作るが、1500°C以下で処理したコークスを使用すると、単座配位環状エーテルのTHF中では、Li-THF中では反応せず、Na-THF中ではナトリウムが単独でインターカレーションし、K-THF中では天然黒鉛でと同じ三元系層間化合物を与えることを明らかにした。一方、鎖状二座配位エーテルのDMEは、1300°C処理コークスにおいてさえも、いずれのアルカリ金属についても天然黒鉛でと同じ三元系層間化合物を与えた。この結果を、アルカリ金属と溶媒分子の相互作用から考察し、大きな錯体や配位力の弱い溶媒は、低結晶性コークスへのインターカレーションが阻害されることを見いだした。

2-メチルテトラヒドロフラン(MeTHF)中でのアルカリ金属のインターカレーションに対するホスト効果を検討した。MeTHF中では天然黒鉛を用いるとTHFとは逆に、溶媒分子を含まない二元系層間化合物を作るが、ナトリウムの場合のみ、面配向性の熱分解炭素で、その結晶性の高低に限らず、三元系層間化合物を生成することを見いだした。ナトリウムは黒鉛層間で炭素六角網面との結晶学的不整合を起こし、インターカレーションが阻害されることが知られているが、面配向性を持つ熱分解炭

素を用いることで、層間の膨張が容易になり、その不整合の解消に必要な溶媒分子がインターカレーションできたとと思われる。

特殊な挙動を示したナトリウムについて、炭素鎖数個分の大きさの違いを有するエーテル中からのインターカレーションを、様々な結晶性をもつコークスを用いて検討した。弱い配位をナトリウムとする単座配位エーテル中(THF、MeTHF、テトラヒドロピラン=THP)では、2300°C処理コークス以下で、いずれの溶液中でも溶媒の(共進入)コインターカレーションが認められなくなった。一方、二座配位エーテル(DME、1,2-ジエトキシエタン=DEE、ジブトキシエタン=DBE)中で強固な配位をしたナトリウムの錯体はいずれも、1900°C処理コークスにおいても三元系層間化合物を与えた。しかし、1700°C以下で処理されたコークスでは、分子鎖の長いDBE、DEEの順に溶媒のコインターカレーションが阻害され、1700°C処理でDBE、1500°C処理ではDEE中においても、溶媒を伴わないナトリウムの層間化合物を与えた。従って、コークスの結晶性が低いほど、溶媒のコインターカレーションを阻害する抵抗力が大きくなり、配位力が弱く、かさばる分子ほどコインターカレーションしにくいことが明らかになった。この傾向はナトリウムのみで観測され、溶媒分子による不整合解消の効果が大きく関わっていることが示唆された。

塩化鉄のニトロメタン中からの三元系層間化合物生成に対するホスト効果を検討した。コークスにおいては、インターカレーション可能な黒鉛化度の下限は、溶液中の塩化鉄の濃度に大きく依存し、0.6Mの溶液では3000°C処理コークスでも全く反応しなかったのに対して、4.8Mの溶液では2100°C処理コークスまで反応が可能だった。塩化鉄の濃度は溶液の酸化力を反映するものと見られ、黒鉛化度が低いコークスほど、より高い酸化力がインターカレーションに必要なことがわかった。また、どんなに溶液を濃くしても1900°C以下処理コークスとは全く反応せず、アルカリ金属がほとんどのホストと反応したことと対照的であった。熱分解炭素においては、結晶性や溶液の濃度に依存せず、同じ構造の層間化合物を生成した。これもナトリウムの場合と同じく、容易な層間の広がりを起こす熱分解炭素の面配向性が寄与しているものと考えられた。

インターカレーションに伴うホストの膨張に着目し、反応後のホスト粒子の形態を観察した。コークスの配向は三次元的に広がっているため、インターカレーションによって大きく層間を広げると粒子内に歪みが生じ、粒子の崩壊(degradation)が起こるが、この崩壊の有無はゲスト化学種の大きさのみで決まっており、特に、アルカリ金属の場合は、溶媒分子のコインターカレーションの有無と全く一致していた。この崩壊後の粒子は均一な平板状であり、元の粒子中の面配向を有した部分で崩壊が起こると考えられた。また、コークスの結晶性が低いほど小さな粒子に分散されたことから、低結晶性ホストの方が、膨張によって生じる歪みが起こる粒界が多く、インターカレーションに対する抵抗力が大きいことが証明できた。

低結晶性炭素材料へのインターカレーションを左右する因子として、ホストの電子構造、ゲスト錯体の配位構造、およびホストの配向性の3点を検討した。ドナーのアルカリ金属よりもアクセプターの塩化鉄の方が、ホストに必要な黒鉛化度の下限が高いことについて、両者での電子移動のメカニズムから検討した。溶媒の大きさや配位の強さは、層間での錯体の変形に大きく影響し、層間化合物の生成や構造を決める重要な因子となることを見いだした。ホストにおける面配向性は低結晶性ホストにおいても層間の膨張を容易にし、インターカレーションに対する抵抗力を弱める効果があることを明らかにした。

以上、本論文では、低結晶性炭素材料を用いることで、有機溶液中からのインターカレーションを左右するホストの効果を明らかにした。これは、層間化合物の構造をホスト-ゲストの組み合わせの選択により制御できる可能性を示すものであり、機能的空間創製の為の重要な指針である。

# 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 嶋 田 志 郎  
副 査 助 教 授 金 野 英 隆

学 位 論 文 題 名

## Effect of Host Carbon Materials on Intercalation Reactions in Organic Solutions

(有機溶液中でのインターカレーション反応に対するホスト炭素材料の効果)

最近、リチウムイオンの炭素陰極中へのインターカレーション・デインターカレーション反応を利用した二次電池が開発され、基礎、応用、開発の各方面での活発な研究が行われている。一方、炭素材料はその構造、組織、形状が広範囲にわたり、それぞれの用途に適した炭素材料が開発され、使用されている。

本論文では、これらの状況を踏まえて、ドナー（アルカリ金属）およびアクセプター（塩化鉄）の有機溶液中での、炭素材料をホストとしたインターカレーション反応を検討し、インターカレート（アルカリ金属および塩化鉄）、有機溶媒、およびホスト炭素材料がどのようにインターカレーション反応と生成化合物の構造に影響を及ぼしているかを解明している。ホスト炭素材料として広い範囲の構造、組織、および形状を持つもの、すなわち種々の粒度の天然黒鉛、種々の温度に加熱処理され炭素六角網面が2次的に配向した熱分解炭素および立体的な配向を持つコークスを選び、有機溶媒としてはテトラヒドロフラン(THF)、2-メチルテトラヒドロフラン(MeTHF)、テトラヒドロピラン(THP)の単座配位子のみでなく 1,2-ジメトキシエタン(DME)、1,2-ジエトキシエタン(DEE)および 1,2-ジブトキシエタン(DBE)などの2座配位子であるエーテル類を選んでいる。さらに、インターカレートとしてはドナーとなる Li, Na, K を、またアクセプターとなる塩化鉄を選び、特に単独では特異なインターカレーション挙動を持つことが知られている Na について特別の注意を払った研究を行っている。このように、ホスト、インターカレートおよび媒体としての有機溶媒を広い範囲で選択し、それらの重要性ならびに関連性を明らかにした研究は世界的にも例を見ない。

アルカリ金属イオンは溶媒であるエーテル分子が配位した錯体として、炭素の層間にインターカレーションするのみでなく、イオン単独でインターカレーションするこ

とを明かにした。このアルカリ金属のエーテル中でのインターカレーション挙動は、アルカリ金属イオンとエーテル分子間の配位結合の強さ、さらにその大きさ、そしてこれらインターカレートが層間に入ることによって層間隔が拡大することに対するホスト炭素材料の抵抗の強さの3つの因子によって支配されていることを、多くの実験から結論付けた。すなわち、2座配位するエーテル分子類(DME, DEE, DBE)は強くアルカリ金属イオンに配位しており、炭素六角網面が立体的に配向し、網面間隔の拡大に強い抵抗を示す低温処理コークス中へも錯体としてインターカレーションする。これに対して、単座配位する THF はアルカリ金属イオンと錯体を作ってインターカレートするが、炭素網面間ではその錯体に変形し扁平となっていると考えられる。さらに、低温処理コークスでは網面間隔の拡大への抵抗が大きくより小さな金属イオンのみがインターカレートし、しかもそのステージ構造が乱れた状態となっている(ランダムステージ構造)。これに対して、2次元網面配向を持つ熱分解炭素では低温処理物についても錯体としてのインターカレーションが可能である。また、単座配位子でもより大きな分子である、MeTHF および THP ではアルカリイオンとの配位結合が弱く、全ての炭素材料に金属イオンのみがインターカレーションすることが明らかとなった。

アクセプターである塩化鉄のニトロメタン溶液中でのインターカレーション反応も、ホスト炭素材料の構造組織に強く依存するとともに、塩化鉄の濃度、すなわちホストを酸化する力、にも強く依存していることを見出した。従って、上記アルカリ金属の場合と同様に、インターカレーション挙動がインターカレートの大きさおよびホスト炭素材料の網面間隔を拡大することに対する抵抗の強さによって支配されていることを明らかにした。

本論文では、炭素材料中への有機溶液中でのアルカリ金属および塩化鉄のインターカレーション挙動を、広い範囲の構造、組織、形状を持つ炭素材料をホストとし、有機溶媒として単座および2座配位能を持つエーテルを選ぶことによって、溶液中で生成している錯体中での配位結合の強さ、その大きさおよびホスト炭素材料の網面間隔拡大に対する抵抗の強さの3つの因子によって理解できることを示した。

これを要するに、著者は有機溶液中での広い範囲の炭素材料中へのインターカレーション挙動を支配する因子を解明したものであり、炭素材料工学の発展に貢献するとともに、将来の新しい電池の開発に対する指針を与えたものである。

よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。