

氏名	川口雅之 かわぐちまさゆき
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第844号
学位授与の日付	昭和59年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科工業化学専攻
学位論文題目	A STUDY ON NEW GRAPHITE INTERCALATION COMPOUNDS OF FLUORINE AND METAL FLUORIDES (フッ素と金属フッ化物の新黒鉛層間化合物に関する研究)

論文調査委員 教授 渡邊信淳 教授 曾我直弘 教授 竹原善一郎

論文内容の要旨

本論文は黒鉛とフッ素およびフッ化物の特性を利用して合成された新しい黒鉛層間化合物について、合成法とステージ数、組成および性質についてなされた研究をまとめたもので、緒論、本文5章ならびに結論からなっている。

緒論では、黒鉛およびフッ素の特性を利用した黒鉛層間化合物 (Graphite Intercalation Compound, 略して GIC) の機能材料としての位置と従来の GIC の性質について述べ、空气中で不安定なことが機能応用への障害であることから、本研究の意義と目的とを述べている。

第1章では、4種の炭素材—天然黒鉛、熱分解黒鉛、人造黒鉛、PAN系黒鉛繊維を母材とし、6種のインタカラント—フッ素、 AlF_3 、 MgF_2 、 LiF 、 CuF_2 、 FeF_3 による GIC の合成とそれらの性質について述べている。C軸方向の周期距離は金属フッ化物の種類に関係なく $9.4 + 3.35(n-1) \text{ \AA}$ 、(nはステージ数)で示され、フッ化物の含有量はフッ素に比較して非常に少なく、周期距離はフッ素含量に依存する。このフッ素はフッ化物のように格子点に局在せず、黒鉛層と弱い相互作用をしているので、高い電導性と密接な関係をもっている。空气中での安定性は母材炭素に依存し、PAN系黒鉛繊維がもっとも良く、次いで、天然黒鉛、熱分解黒鉛、人造黒鉛の順に減少する。インタカラントでは CuF_2 、 AlF_3 、 LiF 、 MgF_2 、 FeF_3 の順に安定性は減少する。

第2章では、前章の GIC の生成機構を述べている。これらの化合物は黒鉛とフッ素、あるいは黒鉛とフッ化物単独では、 200°C 以上の温度で GIC を生成しない事実から、金属フッ化物はフッ素と反応して揮発性高次フッ化物となり、これがインタカラントとして黒鉛層間に入り、ルーズになった層間を通してフッ素が補給される。その割合は温度に依存し高温ほど低ステージ化合物を生成し易いが、 200°C 以上になると C と F が共有結合に移行するため、補給速度は逆に減少すると述べている。

第3章では、熱分解黒鉛 (PG) と PAN系黒鉛繊維を母体とする GIC の電気伝導性について述べている。測定は試作した非接触式 Wienブリッジ法で行っている。PG ではインタカラント濃度の増加と共に

に電導度は高くなり、10 wt%で元の値の10倍となり、15 wt%以上では逆に低下する。これはフッ素が格子点に局在化され易くなり移動度が低下するためであると NMR の測定により説明している。黒鉛繊維の場合は元の電導度の7倍以上にはならないが、電導度の経時変化は極めて小さいことから、銀や銅に代わる電導材料として有望であると示唆している。

第4章では、GIC の電池活物質としての特性について論じている。フッ素-フッ化物系 GIC はフッ化グラファイトに比較してフッ素含量は少ないが、他の電池活物質と比較して電導性が黒鉛より高いため、通常電導材として加える炭素材が不要という利点がある。電池は負極にリチウム金属、正極に天然黒鉛を母材とする AlF_3 、 MgF_2 、又は LiF 系の3種の GIC、電解液は $1\text{M}-\text{LiClO}_4$ のプロピレンカーボネート溶液で構成し、電池特性をフッ化黒鉛電池と比較して検討している。初期開回路電圧は $3.4\sim 4.2\text{V}$ と非常に高く、20%放電後の開回路電圧はフッ化黒鉛電池より 200mV 高い。 $300\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下の低電流密度領域での放電電位はフッ化黒鉛電池より高く、又、平坦性は極めて良好である。放電反応機構については、分極曲線、活物質の放電変化の X線回折、ESCA スペクトルなどにより考察している。

第5章では、以上の GIC を利用した $(\text{C}_2\text{F})_n$ 型フッ化黒鉛の新しい合成法について述べている。 $(\text{C}_2\text{F})_n$ は多くのすぐれた性質をもっているが、合成に長時間を要するという欠点がある。この欠点を膨張化黒鉛を炭素材に用いることにより、反応速度を数倍に上げることはできるが、工程とコストの点で難点がある。著者は MgF_2 や AlF_3 の GIC を常温、短時間で合成し、これを $350\sim 400^\circ\text{C}$ のフッ素雰囲気中でフッ素化すると、GIC の分解とそれに伴う層間の拡張により、従来法の合成速度よりも数拾倍の速度で合成できる方法を見出ししている。この方法は低温合成が可能のため、 $(\text{CF})_n$ の生成が抑制され $(\text{C}_2\text{F})_n$ 純度は従来法のものより高く、また、 AlF_3 や MgF_2 は触媒的に作用するので消耗することもないと述べている。

結論は、本研究において得られた結果を要約し総括したものである。

論文審査の結果の要旨

黒鉛層間化合物 (Graphite Intercalation Compound, 略して GIC) は $\text{C}_8\text{A}_8\text{F}_8$ の電気伝導度が銀に匹敵すること、 C_8K が白金と同様の触媒性を有するなどの新事実が見い出されてから、物理や化学の分野に大きな関心もたれている材料である。本論文は金属フッ化物がフッ素雰囲気中で特異な挙動をすることに着目して、新しい GIC の合成に成功し、これらの化合物の組成、ステージ数、性質について研究した結果をまとめたもので、得られた成果の主なものは次の通りである。

1. 4種の黒鉛材と5種の金属フッ化物とをフッ素雰囲気中で反応させることにより、数種類の新しい GIC を合成した。これらの化合物はインタカラントの種類に関係なく、C軸方向の周期距離は $9.4+3.35(n-1)\text{\AA}$ (n はステージ数) で示され、フッ素に比較してフッ化物含量は非常に低い。これらの化合物はすべて従来までの GIC と異なり空気中で比較的安定で、とくに、インタカラントは CuF_2 が、母材は黒鉛繊維のものがもっとも安定である。

2. 金属フッ化物のような高沸点化合物が常温でもインタカラントとして作用するのは、金属フッ化物の表面とフッ素とが反応し揮発性高次フッ化物となり黒鉛層間に進入し、ルーズになった層間にフッ素が

補給されるからである。それゆえ、温度が高くなると補給速度は増加するが、200℃以上ではCとFが共有結合に移行するので、その速度は逆に減少する。

3. 結晶の発達した熱分解黒鉛と黒鉛繊維を母材とする金属フッ化物 GIC の電気伝導度はフッ化物の種類に関係なく、インタカラント濃度と共に増加し、インタカラント濃度 10 wt%で最高に達し、前者の母材では元の値の10倍、後者の母材では7倍となる。一方、インタカラント濃度が 15 wt%以上になるとフッ素が格子点に局在化し易くなり移動度が低下するため電導度は低下してゆく。

4. 新しい GIC のFの結合がフッ化黒鉛のFの結合と異なっていることに着目し、リチウム電池の正極活物質としての特性を調べている。初期開回路電位および低電流密度領域の放電電位はフッ化黒鉛極よりいずれも数百 mV 高く、電位の平坦性は極めて良好である。活物質自身が電導性であるため導電材が不要であるが、リチウムイオンの拡散速度がフッ化黒鉛より遅いため、高電流密度領域の分極は著しい。

5. $(C_2F)_n$ 型フッ化黒鉛合成に上述の GIC を経由する方法を利用すると、その生成速度を数拾倍に上げうる。その上得られた製品の純度は直接合成したものより高くなる。インタカラントは触媒的に作用するので消耗されない。

以上要するに、この論文は金属フッ化物がフッ素との反応で高次フッ化物を生成することに着目して、新しい黒鉛層間化合物を合成し、その合成法、ステージ数および性質を検討し、従来のもとは異なる空气中で安定で且つ有用な機能を有することを見出した内容で、層間化合物の研究や工業の発展に寄与するところが少なくない。よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。

また、昭和59年1月19日論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。