

グラファイト・ファイバーのインターカレーション — Kインターカレーションとその電気物性 —

信州大学工学部 遠藤守信・小山恒夫
豊橋技科大 稲垣道夫

バルク状のグラファイト・インターカレーション(G.I.C.)は高い電気伝導性を有しており、応用上の観点からも注目されている。インターカレーションの技術を応用することによって、グラファイト・ファイバーに高い導電性を付与することができ、高強度を有した新材料が期待できる。これまで比較的良好な黒鉛構造を有するPAN系の高弾性グラファイト繊維を用いて HNO_3 , K, AsF_5 などの繊維状層間化合物が検討されてきた。しかし、G.I.C.は一般に高度に発達した層面構造を有する黒鉛において良好に形成され、したがって結晶完全性の低いグラファイト・ファイバーではG.I.C.の形成は比較的困難である。一方、ベンゼンを熱分解して得られる高結晶性の黒鉛繊維(GF-2800, 3000)はHOPGに匹敵した結晶性を有しており、インターカレーションのファイバー状母材として最適であることを示してきた。これまで、かかるグラファイト・ファイバーを用いて種々のアクセプター型の層間化合物を合成し、高導電性を有する興味深い材料であることを示した^{1,4)}。ここでは、かかる研究の一環としてKを注入したドナー型のグラファイト・ファイバー層間化合物を種々のファイバーサンプルを用いて生成し、その電気伝導性を比較検討した。用いた母材は気相成長グラファイト・ファイバー(GF-2800, 3000, 熱処理温度 $2800\sim 3000^\circ\text{C}$)、PAN、ピッチ系のGY-70およびUC4104Bである。電気物性の測定は 10^{-3} Torrの真空中で行なった。

Fig. 1はK注入に伴う室温電気抵抗(ρ)の変化を示している。K注入によってそれぞれの ρ は原試料の10~40%に減少する。なお、GF-2800に関する $\rho_{\text{comp.}}/\rho_{\text{orig.}}$ 曲線で、K注入直前の急上昇と冷却開始時の降下の挙動はPAN、ピッチ系と著しく異なり、これは次に述べるようにそれぞれの抵抗率の温度依存性の相違によるものである。得られた最大のK注入量を有するGF-2800では電気伝導率は原試料の約14倍に増加し、室温で $5.8 \times 10^{-6}(\Omega \cdot \text{cm})$ の抵抗率を示す。この場合、生成温度からみてKは黒鉛の第1ステージ層間化合物と考えられる。

得られた試料の抵抗率の温度依存性(100~500K付近)をFig. 2に示した。PAN、ピッチ系繊維ではインターカレーション後も負の温度依存性を維持している。一方、GF-2800はインターカレーションによって正の抵抗温度係数を示すようになり、格子の熱振動が抵抗変化の主要な機構となったことが知られる。これまでKをインターカレートしたグラファイト・ファイバーでかかる顕著な金属的特性が実測されたのはほとんどみられない。

Fig. 3はGF-2800に関する熱電能 S の温度依存性である。STBモデルによってGF-2800の S の挙動は正、負両キャリアの移動度比の変化として説明される。一方、Kのインターカレーション後はサンプルによってばらつきがみられるが、 S は負となり、多数キャリア

は電子に変換され、ドナー型のインターカレーションが得られることがわかる。

ベンゼンから得られる高結晶のグラファイト・ファイバーを用いて得られるK層向化合物は高い導電性を有し、新しい高導電性複合材料への応用が期待できる。繊維状のK層向化合物の極低温域での物性や水素吸蔵効果を今後さらに検討する予定である。

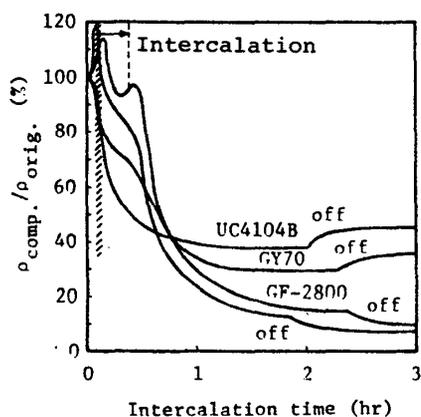


Fig. 1 K 層向に伴う電気抵抗率変化
($\rho_{orig.}$, $\rho_{comp.}$: 原試料および
K intercalation の電気抵抗率)

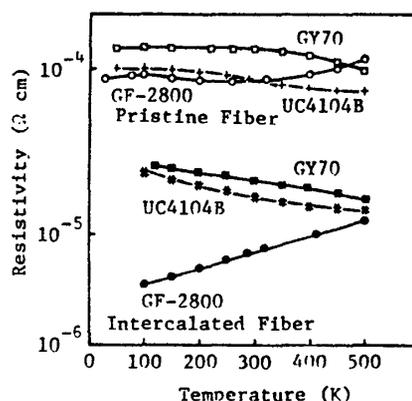


Fig. 2 種々の graphite fiber - K intercalation
の電気抵抗率の温度依存性

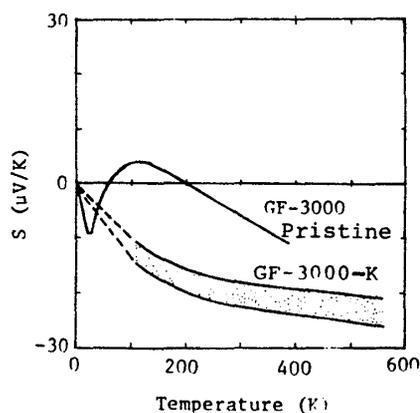


Fig. 3 GF-3000 における熱電能の
温度依存性

[文 献]

- 1) M.Endo et al., 13th Conference on Carbon, California, p.299 (1977)
- 2) 遠藤 他, 電学論誌 A, 98, 249 (1978)
- 3) M.Endo et al., 14th Conference on Carbon, Pennsylvania, p.284 (1979)
- 4) M.Endo et al., Synthetic Metals, 3 (1981) 177