「ニューカーボン」特集

ニューカーボンの電気化学的、電気的
および磁氣的性質

渡 辺 信 淳 ・ 中 島 剛

1. ま え が き

ニューカーボンという定義はないが、長い歴史をもっている炭素材が、ここ 20~30 年の間に結晶的、幾何学的構造や化学的な変化を与えて、炭素材のもつ優れた特性を十二分に活かすことを目的に開発された材料が多く、これらをニューカーボンと呼び、無限の可能性に夢と希望をもって挑戦している炭素に関係している方々の願望の名称のように思われる。従って、どれが炭素材でどれがニューカーボンであるかの区別も明瞭ではない。

最近のニューカーボンの代表は層間化合物 (Inter-calcation Compound) であろう。この化合物は黒鉛構造の有する特異な電子配置を巧みに利用したもので、電気化学的挙動や電磁氣的特性に顕著な変化を与えることから、多くの関心をもたれている材料といえよう。本稿はこの化合物にしばって述べることにする。

2. 黒鉛構造と層間化合物構造

黒鉛結晶では炭素原子の 4 個の電子 ($2s^2, 2p^2$) の内、3 個が sp^2 混成軌道により炭素の六角網目を構成し、残りの 1 個は炭素平面に垂直にのびる π 軌道に存在する。1 枚の炭素層では π 軌道が層に平行に重なり合った π バンドができるが、この π バンドはエネルギーの低い結合 π バンドとエネルギーの高い反結合 π バンドの 2 つに分かれており、残りの 1 個の電子は結合 π バンドを満たしている。このように黒鉛結晶では炭素原子が共有結合で固く結ばれた六角網平面を構成し、これが積層されているため、 π 軌道の重なり合いが生じ、黒鉛は電子と

正孔が同数存在する半金属となる。従って、黒鉛の電子帯は異方性を持ち、炭素層に平行な方向 (a, b 軸) と垂直な方向 (c 軸) では電導度が異なる。又、各種の化学薬品にはフッ素と酸素を除いて不活性であるが、網平面には種々の化学種が侵入し易い。これらの化学種が侵入し、 sp^3 の混成軌道を生成すると、電導性と平面性を失いジグザグ構造をとる型と平面性を保ち、電荷の移動により弱い結合を保つ 2 種類のものが得られ、前者を共有結合型、後者を電荷移動結合型層間化合物と著者らは総称している。これらの化合物は黒鉛とは大きく違った特性を發揮することから、多くの関心をもたれる所以である。前者は高温におけるフッ素ガスとの直接反応により得られるフッ化黒鉛、硝酸、硫酸、塩素酸カリウムや過マンガン酸カリウムなどの強酸との反応から得られる酸化黒鉛などで、電気的絶縁体である。後者の層間化合物では炭素平面は反応後も維持され、ホスト-ゲスト間結合はイオン性を有する。このイオン結合性化合物は電荷移動錯体であり、アルカリ金属のようなイオン化ポテンシャルの低い金属は電子を黒鉛へ与えてドナー型層間化合物を生成し、逆に、電子親和力の大きいハロゲン化物、酸などは黒鉛から電子を引き抜いてアクセプター型化合物を生成する。このときの挿入された原子や分子 1 個当りの電子の移動率はイオン化率と呼ばれ、ドナー型化合物では 0.5~1、アクセプター型化合物では 0.1~0.3 が物性測定から求められている。挿入反応による電子の授受の結果、ドナー型化合物では伝導電子が、アクセプター型化合物では正孔濃度が増加し、キャリアー濃度の増加は通常数百~数千倍となる。その結果層間化合物の電導度

渡辺信淳氏

中島 剛氏

Electrochemical, Electric and Magnetic Properties of New Carbon Materials

筆者紹介 NOBUATSU WATANABE, Applied Science Research Institute, 応用科学研究所 理事(京都大学名誉教授), 工博

TSUYOSHI NAKAJIMA, Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, 京都大学工学部工業化学教室 助教授, 工博

渡辺氏は、ここに紹介するまでもなく、フッ素化学、電気化学の分野で卓越した数々の業績を上げられ、日本化学会賞、紫綬褒章を授賞。多数の著書がある。

中島氏は、フッ素化学、無機合成化学が専門で、第一線での精力的な研究を続けられている。“Graphite Fluorides”などの著書がある。

本稿では、著者らが見いだした幾つかの事実をもとに、黒鉛層間化合物の電気化学的性質とその応用への期待を、明確に解説して頂いた。

は元の黒鉛の値の数倍から十数倍へ増加する。これらの特徴が電気化学反応や電磁氣的性質の興味の対象になる。

3. 電気化学反応と層間化合物

炭化水素の熱分解により高温基板に炭素を析出成長させ、高温で黒鉛化した高配向性グラファイト(Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG)は最も結晶構造の発達したカーボン材料であることから、多くの研究や表面改質に用いられている。図1は各結晶面の溶融 $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ 浴中での*i*-*V*曲線で、結晶面によって電極反応速度に大きな差異のあることがわかる¹⁾。電流は極大値(臨界電流密度, CCD)に達した後急激に減少するのは、次の電極副反応によりフッ化黒鉛(CF)が生成するからである。

この化合物は極めて表面エネルギーが低いため、炭素電極表面に部分的に生成しても、電極と浴とのヌレ割合が減少し、実際の電流密度が高くなり、約15%の面積を占有すると、電極は全く浴と接触しなくなり、いわゆる陽極効果(Anode Effect, AE)を生じ電解不能状態になる。これよりわかるように、ニューカーボンのとしてのフッ化黒鉛は炭素電極反応解析の副産物として見い出されたのである。この化合物は多くの炭素材の直接フッ

Fig. 1 Current-potential curves (potentiostatic) in $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ melt at 100°C .

○: layer plane of pyrolytic graphite
●: edge plane of pyrolytic graphite

素化で合成されており、低表面エネルギー性、潤滑・離型、電池活物質に利用されている。

以上は炭素電極反応と層間化合物の特性との関連であるのが、もう一つ炭素電極反応における再現性の問題がある。その原因の一つは、炭素電極面における個々の微結晶の面(*a*と*c*面)が、切断方向によってそれらの割合が異なってくることである。前述のように*c*面が多いと反応速度は高くなるが、*a*面が多ければ逆の結果になる。これは従来の製造上止むを得ないことである。この欠点を除去しようとして開発されたものがニューカーボンとしての等方性炭素材である。この材料の表面はどのような切断によっても*a*面と*b*面の確率が大体等しいから再現性が改良される。第二の理由は副反応で生成するフッ化黒鉛の被覆率の僅かな差異による、真の電流密度の大きな違いである。図2は見掛けの電流密度は一定(3.3 A/dm^2)であるが、陽極電位が3.8から5.3 Vと大きくばらついている一例である。そこで、発生フッ素気泡の接触角(θ)を測定し、有効表面積の割合(α)を次式で求め、真の電流密度に補正しその対数と電位の関係を図示すると、Tafel関係が成立していることがわかる。

$$\alpha = 1/2(1 + \cos \theta) \quad (2)$$

この他にも層間化合物と炭素陽極反応とは密接な関係がある。図3はフッ素電解における水分とフッ化物による影響を検討した*i*-*V*曲線である²⁾。電解浴に約0.05%の水分を含んでいるAとBの場合には、短時間で陽極効果が生じて電解が不能となる。これに対し、水分の非

Fig. 2 Relation Between Real Current Density And Anode Potential (Apparent Current Density: 3.3 A/dm^2 constant)

Fig. 3 Variation of anode potential with electrolysis: (A) $\text{H}_2\text{O} \cong 0.05\%$, $\text{LiF}: 0 \text{ w/o}$, (B) $\text{H}_2\text{O} \cong 0.05\%$, $\text{LiF}: 3 \text{ w/o}$, (C) $\text{H}_2\text{O} < 0.02\%$, $\text{LiF}: 0 \text{ w/o}$, and (D) $\text{H}_2\text{O} < 0.02\%$, $\text{LiF}: 3-6 \text{ w/o}$.

Fig. 4 Stage number of GIC formed in grafoil anode.

常に少ないCとDの場合には、比較的長時間電解が続行し、特にLiFが添加されているD浴では観測範囲内(4000 C)では全く陽極効果は生じなかった。この理由は図4の炭素電極面のX線回折による成分分析と化学反応速度の違いから説明できる。図3と図4を対応して考えると、陽極効果が生じると黒鉛(G)の他にフッ化黒鉛(CF)が観察される。D浴の場合は層間化合物(GIC)の生成のみで全くCFが観察されず、電気量と共にGICは低次に移行しているに過ぎない。

水が存在すると次の反応でまず酸化黒鉛が生成する。

酸化黒鉛はフッ素の放電で容易にCFに変る。

炭素極の周辺に LiF(s) が存在すると、

(5) 式の反応で容易に GIC が生成する。この化合物は次節で述べるように電導性に富み、撥水性がない。したがって、分極も小さく陽極効果も生じない。このように、

フッ素発生炭素電極反応においては層間化合物との関連は極めて重要で、従来不明の点が多かった炭素電極反応の解析が層間化合物の導入によって非常に明確になったことは大きな進歩である。

層間化合物の電気化学反応の中で、興味あるものの一つが電池への応用である。世界で初めて実用化に成功した電池は、フッ化黒鉛とリチウム極との組合せの電池³⁾で、今日のリチウム電池の端緒を築いた。この電池の発見の発端は、フッ化黒鉛に中間過程の化合物が存在することを見出したことである。世界で初めて松下電器(株)より工業化されたもので、その電池特性の一例を他の電池と比較して図5に示す。この陰極反応は(7)、(8)式に示すように2段で進行する。

図5 各種一次電池の放電曲線の比較

ここに、 x は1あるいは2、 s は溶媒、 z は溶媒和の数である。(8) 式の反応が電気化学反応でないため、理論起電力より約1V低い、放電生成物の層間化合物 $\text{C}_x(\text{Li}^+ \cdot z\text{S})\text{F}^-$ の導電性が高いため、図にみられるように放電電位の平坦性が極めて優れており、層間化合物の特長が十分活かされている。

4. 層間化合物の電磁気的性質

1節で述べたように黒鉛はその結晶構造から金属的性質を有し、結晶方向によって電導性は大きく異なる。黒鉛や層間化合物の電導度は電気キャリア数と移動度の積で表わされる。表1はHOPGのキャリアの数と移動度の温度変化を示す⁴⁾。温度が低下するにつれて励

起されていた電子が反結合軌道から結合軌道へ移るためキャリアの数は減少するが、格子振動によるキャリアの散乱が減少し、移動度は大きくなる。その結果電導度は増加し、金属的性質を示す。しかしながら、炭素の結晶性が低下すると内部の格子欠陥が増加するので、温度の低下につれて移動度が大きくなり、逆に抵抗が増加することになる。前述のように黒鉛層間化合物にはインタカラント(ゲスト)の種類によって、黒鉛の電子をゲストに与えるドナー型(Li, K, K-Hg など)と電子を奪うアクセプター型(Br, FeCl₃, AsF₅, HNO₃ など)の2種類がある。HOPGと同じようにドナー型、アクセプター型で電導度の異方性が著しく異なる。表2⁵⁾は a 軸方向、 c 軸方向の比電導度とその比を示す。ドナー型化合物では黒鉛より異方性が小さくなり、一方、アクセプター型は異方性が極めて大きく2次元導体となる。HOPGをホストとすると、 a 軸方向の比電導は10⁵ S cm⁻¹の桁で金属の値に近い。 a 軸方向の面内電導度は図5⁶⁾に示すようにゲスト量の増加とともに急激に増大し、最大値に達した後は徐々に減少してすべての炭素層間にIrF₆が挿入された第1ステージC₈IrF₆では元の黒鉛に近づく。通常第2~4ステージで電導度は最大となる。反応の初期では電荷移動によるキャリアの増加により、電導度は急激に増加するが、電荷密度が大き

くなるにつれて格子振動による散乱が増加し、更にイオン化率も減少するため電導度は減少していく。

層間化合物の生成による電導度の増加は炭素材の結晶性によっても異なる。格子欠陥の少ないHOPGをホストとする層間化合物ほど電導度の増加率が高くなる。図6⁷⁾はベンゼンから作られる気相成長炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、PAN系炭素繊維をホストとしたC₄F⁻の電導度の組成変化を示す。最大電導度はそれぞれ元の値の10倍、8倍、6倍であり、ホストの結晶性と比例関係にある。

このような金属的高電導度を有する黒鉛層間化合物を軽量の導電材として利用しようとする試みもなされつつある。しかし、電荷移動錯体の黒鉛層間化合物は空気中の湿気と反応し易く、また、熱的にも不安定なことが多い。空気中における安定性と熱的安定性を支配する因子としては、(1)黒鉛とゲストとの化学結合、(2)黒鉛層間化合物の構造—ゲストの構造、面内配置、(3)ホストの炭素の基本構造と結晶性、等があげられる。化学結合が層間化合物の安定性と電導度に及ぼす影響をOsF₆, IrF₆, PtF₆を例にとりて述べよう⁶⁾。これらのフッ化物の電子親和力はOsF₆ (7 eV), IrF₆ (8 eV), PtF₆ (9.2 eV)で、最も強い酸化剤であるPtF₆はOsF₆, IrF₆より幾分安定な化合物を生成する。これはホスト—ゲス

Table 1. Electrical conductivity of HOPG

Temp.	Electrical conductivity ratio			Mobility		Carrier concentration
T (K)	σ_a ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	σ_c ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	σ_a/σ_c	μ_a ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)	μ_c ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)	n_{total} (cm^{-3})
300	2.3×10^4	5.9	3.9×10^3	1.2×10^4	3.3	1.1×10^{19}
77	3.9×10^4	3.3	1.2×10^4	5.6×10^4	5.0	4.2×10^{18}
4	33.2×10^4	3.8	8.7×10^4	7.0×10^5	8.0	3.0×10^{18}

HOPG: Highly Oriented Pyrolytic Graphite

a, c: a and c axes

Table 2. a-axis and c-axis conductivities, and anisotropy ratio σ_a/σ_c for several donor and acceptor compounds

Intercalant	Stage	σ_a ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	σ_c ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	σ_a/σ_c
HOPG	—	2.5×10^4	83	3.0×10^3
Li	1	2.5×10^5	1.8×10^4	14
K	1	1.1×10^5	1.94×10^3	56
K	2	1.7×10^5	1.97×10^3	8.6×10^2
AlCl ₃	1	1.6×10^5	6.1	2.6×10^4
Br ₂	2	2.2×10^5	1.6	1.4×10^5
HNO ₃	1	3.1×10^5	1.8	1.7×10^5
H ₂ SO ₄	1	1.6×10^5	0.90	1.8×10^5
AsF ₅	2	6.5×10^5	0.24	2.7×10^6
FeCl ₃	1	1.1×10^5	10	1.1×10^4

Fig. 6 Response of conductivity of HOPG-IrF₆ intercalates as a function of IrF₆ uptake.

Fig. 7 Electrical conductivities of fluorine-carbon fiber intercalation compounds prepared in the presence of CuF₂.

- (A): VGCF-based GIC
(B): Pitch fiber-based GIC
(C): PAN fiber-based GIC

ト間のイオン結合の強さによると考えられるが、 C_xPtF_6 の最大電導度は電荷の影響を受けてキャリアの移動度が低下するため、 C_xOsF_6 の8.2倍、 C_xIrF_6 の8.0倍に比べて著しく低く、元の黒鉛と同じである。 C_xPtF_6 が他の2者に比べて安定性が高いとは言え、後で述べる他の安定な化合物に比べればその程度ははるかに低い。ホスト-ゲスト間のイオン結合力の増加が安定性に大きく寄与するとはいいにくく、むしろ電導度の低下をもたら

すマイナス要因の方が大きい。化学結合の強さが高電導性を維持しつつ、安定性に寄与する例は C_xF 型化合物であろう^{7,8)}。 C_xF ではフッ素が炭素に直接結合し、幾分共有性を有する $\equiv C^{\delta+}-F^{\delta-}$ を生成する。金属フッ化物存在下で合成される $C_{9.6}F$ の F_{1s} ESCA スペクトルは 685.8 eV にピークを有するのに対し、HF ガス中で合成された $C_{2.5}F$ の F_{1s} ピークは 686.6 eV に現れる。イオン性結晶の LiF の F_{1s} ピークが 684.5 eV、共有結合性 $(CF)_n$ の F_{1s} ピークが 689.5 eV であることを考えると、 $C_{9.6}F$ の C-F 結合はイオン結合と共有結合の間である。高電導性を有する第2~4ステージ C_xF はその部分的共有性と最周辺部が CF_2 又は CF_3 であるために、高い安定性を示すと考えられる。

最近 $MnCl_2$ 、 $FeCl_3$ 、 $NiCl_2$ 、 $CoCl_2$ 、 $CuCl_2$ などの金属塩化物の層間化合物が高い安定性を有することが報告されている^{9,10)}。これらの塩化物は常温では固体であり、カチオンがアニオンを共有する層状または鎖状構造をとる。黒鉛層間においてもこれらの塩化物は層状構造をとることが ESCA スペクトルにより確認されており¹¹⁾、また、 TiF_4 は潮解性物質であるが、その層間化合物は高い安定性を示し、黒鉛層間で鎖状構造を有する¹²⁾。このような例は金属カチオンの原子価が2~4価の塩化物、フッ化物に見られ、カチオン、アニオンが架橋状態にあるため、層間で移動しにくい、即ち分解しにくいものと考えられる。

もう1つの安定な構造はカチオン半径の小さいフッ化物の炭素六角網目へのネスリング (nestling) である。 C_xAsF_6 や C_xVF_6 では AsF_6^- 、 VF_6^- のフッ化物イオンが炭素網目に深くはまり込み、見かけのゲストの大きさが $0.4\sim 0.6 \text{ \AA}$ 小くなる^{13,14)}。ネスリングにより MF_6^- は黒鉛層間に極めて安定に保持される。空气中に放置し

た C_xVF_6 の電導度は8ヶ月間で3~13%減少するに過ぎない。

黒鉛は c 軸磁化率が大きな反磁性を示し、これは反結合 π バンドと結合 π バンドの間のバンド間効果のためとされている。層間化合物の磁性については $FeCl_3$, $FeCl_2$ の化合物が2次元磁性体としてよく研究されている¹⁵⁾。メスバウアー分光、磁化率の温度変化から Fe^{2+} が3%以下の第1および第2ステージ C_xFeCl_3 の磁気相転移が見いだされており、両ステージとも面内にスピンの向く反強磁性体である。 C_xFeCl_3 を還元して得られる第1, 2ステージ C_xFeCl_2 も同じ方法によって調べられた。電子線回折から Fe^{2+} は三角格子を組み、小さな内部磁場を伴う強磁性体と解釈されている。 C_xCoCl_2 , C_xNiCl_2 に関する磁気測定からは2段階転移が見いだされており、その他 C_xMnCl_2 , C_xMoCl_6 についても研究されている。

5. ま と め

ニューカーボンとして主として黒鉛層間化合物について述べたが、現在ではそれが代表と思われるし、その中で化学の分野において最も興味をもたれ重要と思われる内容についてのみを概説した。したがって、物理の分野からのニューカーボンの見方も当然変るものである。

文 献

- 1) N. Watanabe, H. Imoto; *Bull. Chem. Soc. Japan*, **49**, 1736 (1976)
- 2) T. Nakajima, T. Ogawa, N. Watanabe; *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 8 (1987)
- 3) N. Watanabe, M. Fukuda, UP 3700502 (1972)
- 4) 白川英樹, 山辺時雄編, 「化学増刊 合成金属」, 化学同人, p.140 (1980)
- 5) M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Adv. Physics*, **30**, 228 (1981)
- 6) N. Bartlett, B. McQuillen and A. S. Robertson, *Synth. Met.*, **1**, 221 (1979/80)
- 7) T. Nakajima, I. Kameda, N. Watanabe and M. Endo, *Carbon*, **24**, 343 (1986)
- 8) T. Nakajima, T. Ino, N. Watanabe and H. Takenaka, *Carbon*, **26**, 397 (1988)
- 9) T. Sugihara, T. Iijima, M. Sato and K. Fujimoto, 18th Biennial Conference on Carbon, Worcester, July 1987
- 10) T. Sugihara, T. Iijima, M. Sato and K. Fujimoto, *Syn. Met.*, **23**, 449 (1988)
- 11) G. K. Wertheim, Ph. Th. M. Van Attekum, H. J. Guggenheim and K. E. Clements, *Solid State Commun.*, **33**, 809 (1980)
- 12) T. Nakajima, K. Nakane, M. Kawaguchi and N. Watanabe, *Carbon*, **25**, 685 (1987)
- 13) F. Okino, Thesis, University of California at Berkley, USA, 1984, chap. 3
- 14) T. Nakajima, T. Matsui, M. Motoyama and Y. Mizutani, *Carbon*, 投稿中。
- 15) 渡辺信淳編, 「グラファイト層間化合物」, 近代編集社, p.199 (1986)

(昭和63年8月7日受理)