黒鉛層間化合物—電気化学的生成と応用—

前田 康久*

Graphite Intercalation Compounds—Electrochemical Formation and Application—

Yasuhisa MAEDA*

1. はじめに

黒鉛は炭素原子の六角網平面が層状に積み重なった構造を有し、層間に種々の分子、原子、イオンを挿入（インターカレーション）することにより黒鉛層間化合物を形成する。黒鉛層間化合物はホストである黒鉛にはみられない特性を示すことから研究者の注目を集め、これまでに数多くの黒鉛層間化合物が合成され、その構造・物性についての研究が活発になされてきた。また近年は高電導材料、電池、触媒、水素吸蔵材などへの応用に関する研究も行われ、機能性材料として期待されている。

電気化学的手法を用いた黒鉛層間化合物生成に関する研究は、これまでに黒鉛-硫酸層間化合物をはじめとして幾つかなされてきており、層間化合物の合成法の1つとして、また生成反応に関する知見を得るうえで電気化学法は有用な手法であると考えられる。黒鉛層間化合物についてすでに多くの総説^{1)~15)}が書かれているが、電気化学的検討を中心にまとめたものはみられない。したがってここでは、黒鉛層間化合物の電気化学的生成挙動を中心に述べる。

2. 黒鉛層間化合物の特徴

2-1 分類

黒鉛層間化合物はホストである黒鉛とゲストである挿入物質（インターカラント）との相互作用により、電荷移動型と共有結合型の2種に大別できる。前者はさらに、イオン化エネルギーが黒鉛の仕事関数より小さい物質が挿入しインターカラントから黒鉛へ電子移行がおこるドナー型と、電子親和力が黒鉛のそれより大きい物質が挿入し黒鉛からインターカラントへ電子移行がおこるアクセプター型にわかれる。ドナー型ではアルカリ金属、ア

クセプター型ではハロゲンをインターカラントとした化合物が代表的なものである。また2種類のインターカラントを有した化合物もあり、三元層間化合物と呼ばれている。電荷移動型層間化合物では黒鉛層面の平面性は保たれ、インターカラントの挿入による層間距離の増加がおこるとともに、ホスト黒鉛にくらべて電気伝導度の顕著な増加がみられる。

共有結合型化合物ではインターカラントと炭素原子は共有結合しており、このため黒鉛層面の平面性は失われ非電導性となる。この型の化合物としてフッ化黒鉛および酸化黒鉛が知られている。表1に種々の黒鉛層間化合物を分類した。

2-2 構造

電荷移動型黒鉛層間化合物では、インターカラントと黒鉛層とがC軸方向（黒鉛層面に垂直な方向）に規則的

表1 黒鉛層間化合物の分類

黒鉛とインターカラントとの相互作用	インターカラント
電荷移動型	ドナー型 Li, K, Rb, Cs Ca, Sr, Ba Mn, Fe, Ni, Co, Zn, Mo Sm, Eu, Yb K-Hg, Rb-Hg K-NH ₃ , Ca-NH ₃ , Eu-NH ₃ , Be-NH ₃ K-H, K-D K-THF, K-C ₆ H ₆ , K-DMSO
	アクセプター型 Br, ICl, IBr, IF ₅ MgCl ₂ , FeCl ₂ , FeCl ₃ , NiCl ₂ , AlCl ₃ , SbCl ₅ AsF ₅ , SbF ₅ , NbF ₅ , XeF ₅ CrO ₃ , MoO ₃ HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HClO ₄ , H ₃ PO ₄
共有結合型	F(フッ化黒鉛), O・(OH)(酸化黒鉛)

* 豊橋技術科学大学第5工学系（〒440 愛知県豊橋市天伯町字雲雀ヶ丘1-1）
 Toyohashi University of Technology (1-1, Hibarigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi-shi, Aichi 440)

に配列しており、その規則性はステージ数で表される。
図1に示すように、黒鉛では層面がA B A B……の規則性で積み重なっているが、インターカラントが挿入されるとインターカラントをはさむ層間は広げられて層面の関係はA Aとなる。層間の広がりにはインターカラントの大きさに依存する。黒鉛の各層間にインターカラントが挿入されたものをステージ1、2層ごとに挿入されたものをステージ2、以下同様にn層ごとにインターカラントが挿入されたものをステージnと呼ぶ。ステージ1化合物ではインターカラントの含有量が最大となる。X線回折により得られるステージnの黒鉛層間化合物のc軸方向の繰り返し周期 I_c は、インターカラントをはさむ層間距離を I_{c0} とすれば、 $I_c = I_{c0} + (n-1) \times 3.35 \text{ (\AA)}$ と表される。表2に主なインターカラントの I_{c0} 値を示した。また種々の黒鉛層間化合物におけるインターカラントの層面内での配置について調べられている。

共有結合型黒鉛層間化合物では、インターカラントと炭素原子が共有結合するために炭素の六角網面は折れ曲がり、しわが寄ったような構造になっているものと考えられている。

2-3 物 性

電荷移動型黒鉛層間化合物の示す高電導性が注目されている。ドナー型化合物では伝導帯における電子数の増加、アクセプター化合物では価電子帯における正孔の増加がおり、いずれもホスト黒鉛にくらべて電気伝導度の増大がみられる。表3はUbbelohde¹⁶⁾によって測定

された種々のインターカラントを含有したステージ1化合物のa軸方向の電導度およびc軸方向の電気抵抗であり、原料黒鉛の値を基準にした比で表されている。ドナー型化合物のc軸方向の抵抗値は減少するが、アクセプター型では増加するのがみられる。表4はVogelら¹⁷⁾によって測定されたアクセプター型化合物の電導度である。AsF₅化合物が銅よりも大きな値を示しており、注目される。 σ_a/σ_c は $10^4 \sim 10^6$ となり、原料黒鉛(高配向性熱分解黒鉛: $\sigma_a/\sigma_c = 4,000$, 天然黒鉛: $\sigma_a/\sigma_c = 2,700$)にくらべて異方性が強くなる。また電導度はインターカラントの濃度に依存しており、ステージ2~4化合物が最大の値を示し、インターカラントの濃度が最も高いステージ1化合物では電導度は減少する。これはキャリアの移動度の減少によるものと考えられている。

表3 種々の黒鉛層間化合物における $(\sigma/\sigma_0)_a$ と $(R/R_0)_c$

intercalate	295K		77K	
	$(\sigma_0)_a$	$(\rho_0)_c$	$(\sigma_0)_a$	$(\rho_0)_c$
parent graphite	$2.69 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	$5.1 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	$1.78 \times 10^{-1} \Omega \text{cm}$	
	295K		77K	
	$(\sigma/\sigma_0)_a$	$(R/R_0)_c$	$(\sigma/\sigma_0)_a$	$(R/R_0)_c$
ICl	13.07	1.57	46.1	0.12
Br ₂	8.31	10.8	21.6	1.61
K	4.07	3.47×10^{-3}	23.5	5.0×10^{-5}
NO ₃ ⁻ ·3HNO ₃	11.75	14.3	34.11	2.73
HSO ₄ ⁻ ·2H ₂ SO ₄	5.9	29.8	13.9	2.20
ClSO ₃ ⁻ ·nHClO ₃	5.3	3.37×10^2	11.3	—
AlCl ₄ ⁻ ·AlCl ₃	6.0	5.25	—	—

$(\sigma_0)_a$: 原料黒鉛のa軸方向の導電率

$(\rho_0)_c$: 原料黒鉛のc軸方向の抵抗率

$(\sigma/\sigma_0)_a$: 層間化合物のa軸方向の電気伝導度と原料黒鉛のそれとの比

$(R/R_0)_c$: 層間化合物のc軸方向の電気抵抗と原料黒鉛のそれとの比

表4 アクセプター型化合物の電気伝導度

	$(\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$	$(\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
HNO ₃ (1)	1.7×10^5	2
HNO ₃ (2)	3.3×10^5	—
HNO ₃ (3)	2.9×10^5	—
HNO ₃ (4)	2.4×10^5	—
AsF ₅ (1)	5.0×10^5	0.23
AsF ₅ (2)	6.3×10^5	0.24
AsF ₅ (3)	5.8×10^5	0.26
SbF ₅ (1)	3.5×10^5	—
SbF ₅ (2)	4.0×10^5	—
SbF ₅ (3)	1.0×10^5	—
SbF ₅ (6)	5.8×10^5	—
FeCl ₃ (1)	1.1×10^5	10
FeCl ₃ (2)	2.5×10^5	—

σ_a : a軸方向の電気伝導度 (n): ステージ n
 σ_c : c軸方向の電気伝導度

----- インターカラント

図1 黒鉛層間化合物のステージ

表2 インターカラントをはさむ黒鉛層間の間隔 I_{c0}

インターカラント	$I_{c0}(\text{\AA})$
K	5.41
Rb	5.65
Cs	5.94
Li	3.70
H ₂ SO ₄	7.98
HNO ₃	7.82
Br	7.05
FeCl ₃	9.38
AsF ₅	8.10

2-4 合 成

黒鉛層間化合物の合成法は、大別して(1)黒鉛と気相または液相インターカラントとの接触、(2)電解法がある。(1)では、例えばアルカリ金属層間化合物が、黒鉛と金属を真空下で共存させ加熱することによって得られる。この場合 two-bulb 法と呼ばれる方法が一般的に行われる。これは図2に示したようにインターカラント金属と黒鉛をガラス管中の別々の位置に置き、各々異なる温度(黒鉛試料温度： T_g 、インターカラント温度： T_i 、 $T_g \geq T_i$)に保つことによって黒鉛に接触する金属の蒸気圧を変える方法であり、 T_g と T_i の差によりステージ数の異なる層間化合物が生成する。液相での反応として、適当な酸化剤とともに黒鉛を濃硫酸中に浸せきすることにより硫酸層間化合物が、臭素水中に黒鉛を浸せきすることにより臭素層間化合物が生成する。また、アルカリ金属と芳香族炭化水素(ナフタレン、フェナントレン)の錯体をテトラヒドロフランなどの有機溶媒に溶かし黒鉛を添加することにより、アルカリ金属-有機分子がインターカラントとなる層間化合物の生成が起こる¹⁸⁾ことや、金属塩化物を含有した1,2ジクロロエタンと四塩化炭素の混合溶媒中に黒鉛を浸せきさせ UV 光照射を行う金属塩化物層間化合物の新しい合成法¹⁹⁾も報告されている。

(2)においては、黒鉛を電極、インターカラントを含む溶液を電解液として、ドナー型化合物はカソード電解、アクセプター型化合物はアノード電解することにより生成する。電解法では通電電流量によって反応するインターカラント濃度を制御しううの特徴があり、またインターカレーション反応に関する熱力学的、速度論的情報が得られる点で興味深い。以下に黒鉛層間化合物の電気化学的生成挙動について述べる。

3. 電気化学的生成挙動

3-1 アクセプター型化合物

アクセプター型層間化合物の電気化学的生成において最も古くから知られているのは黒鉛-硫酸層間化合物である。この場合の反応は、

(1)式で表され、通常 $m = 2$ とされている。黒鉛(重量： W)を電極として定電流(I)アノード酸化を行った場合、(2)式の関係がある。

$$\frac{1}{n} = \frac{It}{96500} \cdot \frac{12}{W} \quad (t: \text{電解時間}) \cdots \cdots (2)$$

図3は Besenhard ら²⁰⁾によって報告された96%濃硫酸中での高配向性熱分解黒鉛(HOPG)電極の定電流電解における電極電位と通電電流量から求めた層間化合物の組成およびそのときのX線回折より得られるステージ数との関係を示したものである。電極電位は階段状に変化

図2 Two-bulb 法による黒鉛層間化合物の合成

図3²⁰⁾ 96%濃硫酸中での HOPG の定電流アノード酸化により生成する層間化合物の組成、ステージ数と電極電位の関係
電極の大きさ；4×4×0.03 mm，電流値；15 μA

しており、電位のフラットな部分は単一ではなく混合ステージ数を示す黒鉛-硫酸層間化合物の生成がみられる。ステージ1～3化合物の組成はそれぞれ $\text{C}_{24}^+ \text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)_y$ 、 $\text{C}_{48}^+ \text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)_y$ 、 $\text{C}_{72}^+ \text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)_y$ と表される。また熱分解黒鉛を電極とした過塩素酸、クロロスルホン酸、セレン酸の各高濃度溶液中での定電流アノード酸化により層間化合物が生成し、各場合の電極電位と電位の関係およびX線回折によるステージ数の決定が報告されている²¹⁾。

インターカラントの黒鉛層間での拡散定数 D がクロノアンペロメトリー法により検討されている。Krohn は HOPG における HSO_4^- イオンの D として $2 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ を、また拡散過程の活性化エネルギーとして 11KJmol^{-1} を報告している²²⁾。他のアクセプター型化合物の電気化学的生成として、有機溶媒中での黒鉛のアノード酸化による ClO_4^- イオン、 BF_4^- イオン、 PF_6^- イオンなどのインターカレーションが検討されている^{23), 24)}。図4は1モル過塩素酸リチウムを含むプロピレンカーボネート(PC)中での黒鉛および白金のサイクリックボルタモグラムであり、黒鉛ではアノード反応で挿入された ClO_4^- イオンの、デインターカレーションによるカソード電流ピークが見られる。また ClO_4^- イオン、 BF_4^- イオンは水溶液中においてもインターカレーションの起こることが電位-電流の関係から示されている²⁵⁾。

3-2 ドナー型化合物

ドナー型層間化合物は黒鉛のカソード電解により生成する。すなわち、

($M^+(\text{solv})$: 溶媒和されたカチオン)

(3)式なる反応により、アルカリ金属イオンやテトラアルキルアンモニウムイオンが溶媒分子を伴ってインターカレーションし三元層間化合物となる。ジメチルスルホキシド(DMSO)を溶媒として、 Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ およびテトラメチルアンモニウムイオン(NMe_4^+)を含む電解液中において黒鉛を定電流カソード電解した場合の通電電流量と電極電位の関係が検討され、 $C_{48}M(\text{solv})$ と $C_{24}M(\text{solv})$ 組成の化合物生成にほぼ相当する通電電流量にて電位変化の屈曲がみられることが報告されている²⁶⁾。また種々のテトラアルキルアンモニウム塩を含むジメチルホルムアミド(DMF)中でのサイクリックボルタモグラムの測定から、カチオンのインターカレーションおよびデインターカレーションを示す電位-電流曲線はカチオンの大きさに依存することが報告されている²⁷⁾。

Aronson らによってカリウム層間化合物生成の熱力学的検討が電気化学的手法によりなされた²⁸⁾。図5は彼らが行った起電力およびその温度依存性の測定を示したものである。セルは〔溶融カリウム | カリウム-ガラス | カリウム層間化合物〕の構成からなり、カリウム-ガラスはカリウムイオンの移動が可能な固体電解質として用いられた。アノードは溶融カリウム、カソードは組成の異なる2つのカリウム層間化合物の混合物であり、例

図5²⁸⁾ 溶融カリウム | カリウム-ガラス | カリウム層間化合物電池の起電力測定

例えば $C_{24}K-C_{36}K$ の場合、

となる。セルの起電力を E とすれば、電池反応のギブス自由エネルギー変化 ΔG 、エントロピー変化 ΔS およびエンタルピー変化 ΔH はそれぞれ、

$$\Delta G = -nEF \cdots \cdots (7)$$

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \cdots \cdots (8)$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \cdots \cdots (9)$$

なる関係式より与えられる。220℃～340℃での各温度における $C_{24}K-C_{36}K$ をカソードとした場合の起電力の測定から、277℃にて反応(6)に対して $\Delta G = -7.09 \text{ Kcal/mol}$, $\Delta H = -7.5 \text{ Kcal/mol}$ および $\Delta S = -0.7 \text{ cal/degree mol}$ なる値を Aronson らは得ている。さらに彼らによって種々の組成のカリウム層間化合物に対する熱力学データがまとめられている。

3-3 炭素繊維へのインターカレーション

黒鉛層間化合物のホストとして大部分は天然黒鉛か HOPG が用いられているが、炭素繊維もホスト材料として注目されている。炭素繊維は出発原料や加熱処理温度によって黒鉛化度や黒鉛結晶子配向の異なる様々な種類があり、インターカレーションにおけるホスト黒鉛の結晶性と反応挙動の関係を検討するうえできわめて興味深い。炭素繊維の出発原料としてはレーヨン、ポリアクリロニトリル(PAN) およびピッチが主たるものであり、

図4²⁸⁾ プロピレンカーボネート(1モル過塩素酸リチウム含有)中でのサイクリックボルタモグラム

a) 黒鉛, b) 白金

電位走査速度; 300 mV M⁻¹

電位; U (対飽和カロメル電極)

現在特に PAN 系およびピッチ系炭素繊維の製造が中心となっている。加熱により芳香族分子が規則的に配列し光学的異性を示す液晶性ピッチはメソフェーズピッチと呼ばれており、これを原料とした炭素繊維は炭素網面が繊維軸方向に配向している。また最近、ベンゼンと水素の混合ガスを1100℃付近で熱分解することにより直接炭素繊維を得る気相成長法と呼ばれる新しい製造法も行われており、得られる繊維は炭素網面が繊維軸に対し年輪状にきわめて規則的に配列した構造をもっていることが知られている。これら種々の炭素繊維の製造、構造、物性等について多くの研究がなされている²⁹⁾。

表 5 は1500°～3000℃の温度領域で熱処理された PAN 系、メソフェーズピッチ系および気相成長系炭素繊維の X線回折より得られた平均炭素網面距離 $\bar{d}_{002}$ をまとめたものである。いずれの炭素繊維も熱処理温度の上昇とともに $\bar{d}_{002}$ 値は減少し、黒鉛構造の発達していくのがみられる。同一温度での処理では、メソフェーズピッチ系および気相成長系にくらべ PAN 系の $\bar{d}_{002}$ 値は大きく黒鉛化度が低いことがわかる。著者らはこれらの炭素繊維の束（約 40 mg）を電極とし、98%濃硫酸中での電気化学的挙動を検討した^{30),31)}。図 6³¹⁾は種々の温度で熱処理されたメソフェーズピッチ系炭素繊維のサイクリックボルタモグラムである。3000℃処理繊維でみられる3つのアノード電流ピークのうち、Aはステージ2、Bはステージ1の黒鉛-硫酸層間化合物の生成によるものであることがそれぞれの電位での電解後の炭素繊維試料の X線回折により確かめられた。サイクリックボルタモグラムは熱処理温度に強く依存し、3000°～2100℃処理繊維では処理温度の低下とともにピーク A および B はしだいにブロードとなり、1800℃処理繊維では A、B、の分離したピークは見られなくなった。ピーク C は酸化黒鉛の生成によるものと考えられ、このピークの出現する電位まで電解を繰り返すとしてい炭素繊維における黒鉛層面に欠陥が導入されていくことがラマンスペクトルの測定より示された^{30),31)}。またメソフェーズピッチ系繊維とはほぼ等しい黒鉛化度を有する気相成長系繊維のサイクリックボルタモグラムは図 6 とは異なっており、インターカレーション挙動はホストの黒鉛化度のみならず結晶子の配向にも強く依存することが認められた³²⁾。

濃硫酸中でのアノード酸化による炭素繊維の抵抗値の変化が検討され、硫酸のインターカレーションに伴う抵抗値の減少および酸化黒鉛生成による抵抗値の増大が起こることが報告されている^{33),34)}。炭素繊維をホストとするインターカレーション反応の研究はあまりなされておらず、層間化合物生成挙動の解明において今後さらに詳細な検討が必要と思われる。

表 5 炭素繊維の熱処理温度と平均面間隔距離($\bar{d}_{002}$)
 $\bar{d}_{002}$ (Å)

熱処理温度 (℃)	PAN系 炭素繊維	メソフェーズ ピッチ系 炭素繊維	気相成長系 炭素繊維
1500	—	3,460	—
1800	—	3,426	3,431
2100	3,448	3,405	3,406
2400	3,445	3,383	3,365
2700	3,422	3,362	3,363
2900	3,409	3,361*	3,361

* 3000℃処理

図 6³¹⁾ メソフェーズピッチ系炭素繊維の98%濃硫酸中でのサイクリックボルタモグラム
熱処理温度；a：3000℃，b：2700℃，c：2400℃，
d：2100℃，e：1800℃
電位走速度；10 mVs⁻¹，室温

4. 電池への応用

黒鉛層間化合物の電気化学的な応用として、層間化合物をカソード電極材料として用いた電池の開発が最も注目されている。以下にこれまでに検討されている主なものについて述べる。

フッ化黒鉛をカソードとしたリチウム電池は層間化合物を用いた電池としてよく知られたものであり、すでに市販されている。フッ化黒鉛は黒鉛とフッ素ガスとの反応により生ずる共有結合型化合物であり、600～640℃での反応温度でCとFの比が1：1の組成のCFが、350°

～400℃で2:1の組成の C_2F が生成する。フッ化黒鉛／リチウム電池のカソード反応として、

が推定されたが³⁵⁾、自由エネルギー変化から計算された起電力4.5Vに比べ実際の電池の開路電圧が3Vとかなり低いことから、(i)開路電圧は溶媒のアノード反応とフッ化黒鉛のカソード反応との混成電位を示している³⁶⁾、(ii)カソード反応は(10)式ではなく(11)式で示すように、

リチウムイオンがフッ化黒鉛中に拡散していき、 CLi_xF なる三元層間化合物が生成する³⁷⁾という説明がなされている。また C_2F をカソードとした場合、 $1mA/cm^2$ の放電ではCFにくらべて約0.4V高い電池電圧を示すことが報告されている³⁸⁾。

酸化黒鉛はフッ化黒鉛と同様共有結合型化合物であり、19世紀中頃 Brodie³⁹⁾により濃硝酸と濃硫酸の混合液に黒鉛を懸濁させ、これに塩素酸カリウムを添加し反応させることによって得られており、黒鉛層間化合物として最も古いものである。酸化黒鉛は強酸中での黒鉛のアノード酸化によっても生成することが知られている^{40), 41)}。酸化黒鉛において最も酸化程度の高いものは黄色を呈した絶縁体であり、 $C_8O_2(OH)_2$ なる組成でケトエノール型構造を有しているものとされている⁴²⁾。アノード酸化により生ずる酸化黒鉛の酸化程度はこれよりも低く電導性を有する。黒鉛の化学的酸化により得られる酸化黒鉛をカソード、1モル過塩素酸リチウムを含むプロピレンカーボネートを電解液としたリチウム電池の開路電圧は3.3Vであり、 $1mA/cm^2$ の電流密度による放電中の電池電圧は2.2Vであることが報告されている³⁵⁾。また70%過塩素酸中での黒鉛のアノード酸化により得られる酸化黒鉛をカソードとして用いたリチウム電池も検討されている⁴³⁾。酸化黒鉛／リチウム電池のカソード反応として、

(12)式のように、リチウムイオンの酸化黒鉛へのインターカレーションを経た還元反応が考えられている。

Touzain らは種々のアクセプター型化合物をカソードとしたリチウム電池における起電力およびエネルギー密度を計算しまとめている⁴⁴⁾。図7は彼らが試作した金属ハロゲン化物層間化合物をカソード、リチウムをアノード、1モル過塩素酸リチウムを含むプロピレンカーボネートを電解液とした電池の構成であり、図8は種々のカソードにおける電池電圧と電流の関係を示したものである。この場合のカソード反応として、

(13)式のような新たな層間化合物の生成がおこるものと

推測されている。

以上は黒鉛層間化合物を一次電池のカソードとして用いた場合であるが、インターカレーション反応を利用した二次電池も試みられている^{45), 46)}。

(14)式に示すように充電により電解液(有機溶媒)中のアニオンX(PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , BF_4^- , ClO_4^- など)がインターカレーションし、放電によりXのデインターカレーションが起こる。この電池では、インターカレーションに伴う黒鉛層間距離の変化が起こるのみで電極物質の化学結合が破壊されることがないので長寿命が期待できる。しかしながら電池電圧は4～5Vと高いために溶媒の分解が起こるという問題が生じ、今後は安定な電解質の開発が必要であり、特に固体電解質の利用が期待されている。

この他 $NiCl_2$ 層間化合物をカソード、カドミウムをアノードとしたアルカリ二次電池⁴⁷⁾や、臭素層間化合物

図7 黒鉛層間化合物をカソードとしたリチウム電池の構成

図8⁴⁴⁾ 電池電圧と電流の関係

を電極として電極間に温度差をつけることにより電力を得ることのできる新しい型の濃淡電池⁴⁸⁾なども考案されている。

5. お わ り に

黒鉛層間化合物に関する研究の歴史は古く、これまで様々な種類の化合物が合成され、その物性、構造について検討されてきた。黒鉛層間化合物の特長を十分にひきだし機能的な材料としてこれを利用するためには、ホスト物質の結晶性、形態を含めた層間化合物生成挙動の体系的な把握が必要である。この場合、電気化学的手法が有効な手段となりうるものと考えられる。層間化合物の利用としてここでは電池についてのみ述べたが、高電導材料、水素吸蔵材、触媒としても大いに期待されている。また黒鉛層間化合物の分解において生成する残留化合物(インターカラントが黒鉛中に少量残存したもの)はオリジナル黒鉛とは異なる性質を有するのがみられ、電極の機能化として興味深く今後の詳細な検討が必要と思われる。

文 献

- 1) W. Rudorff; *Adv. Inorg. Radiochem.*, **1**, 2253 (1959)
- 2) R.C. Croft; *Quat. Rev.*, **14**, 1 (1960)
- 3) L.B. Ebert; *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **6**, 181 (1976)
- 4) A. Herold; *Mater. Res. Eng.*, **31**, 1 (1977)
- 5) M.S. Dresselhouse and G. Dresselhouse; *Advances in Physics*, **30**, 139 (1981)
- 6) 水谷宇一郎, 近藤 保; 金属物理セミナー, **2**, 245 (1977)
- 7) 稲垣道夫; 炭素, **1978**, [94], 106 (1978)
- 8) 高橋洋一; 表面, **16**, 300 (1978)
- 9) 大橋憲太郎, 辻川郁二; 炭素, **1978**, [95], 154 (1978)
- 10) 田沼静一; 固体物理, **14**, 588 (1979)
- 11) 井口洋夫, 佐野瑞香; 化学増刊, No. 87, 127 (1980)
- 12) 稲垣道夫; 表面, **20**, 130 (1982)
- 13) 寿栄松宏仁; 炭素, **1982**, [109], 53 (1982)
- 14) 高橋洋一; 化学総説, No. 42, 168 (1983)
- 15) 稲垣道夫, 前田康久; セラミックス, [2], 120 (1984)
- 16) A.R. Ubbelohde; *Proc. R. Soc. Lond.*, **A. 327**, 289 (1972)
- 17) F.L. Vogel; 化学増刊, No. 87, 153 (1980)
- 18) M. Nomine and L. Bonnetain; *J. Chim. Phys.*, **66**, 1731 (1969)
- 19) R. Schlögl and H.P. Boehm; Preprints Carbon'80, International Carbon Conf. at Baden-Baden, p. 114 (1980)
- 20) J.O. Besenhard, E. Wudy, H. Möhwald, J.J. Nickl, W. Biberacher and W. Foag; *Synth. Met.*, **7**, 185 (1983)
- 21) M.J. Bottomley, G.S. Parry, A.R. Ubbelohde and D.A. Young; *J. Chem. Soc.*, **1963**, 5674 (1963)
- 22) H. Krohn; *Carbon*, **23**, 449 (1985)
- 23) J.O. Besenhard and H.P. Fritz; *Z. Naturforsch.*, **26 b**, 1225 (1971)
- 24) J.O. Besenhard and H.P. Fritz; *ibid.*, **27 b**, 1294 (1972)
- 25) H. Krohn, F. Beck and H. Junge; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **86**, 704 (1982)
- 26) J.O. Besenhard; *Carbon*, **14**, 111 (1976)
- 27) J. Simonet and H. Lund; *J. Electroanal. Chem.*, **75**, 719 (1977)
- 28) S. Aronson, F.J. Salzano and D. Bellafiore; *J. Chem. Phys.*, **49**, 434 (1968)
- 29) 奥田謙介, 藤巻洋人; 改訂炭素材料入門, p. 199 (1984)
- 30) 前田康久, 稲垣道夫; 電気化学, **52**, 716 (1984)
- 31) Y. Maeda, Y. Okamoto and M. Inagaki; *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2369 (1985)
- 32) Y. Maeda, Y. Yamanaka and M. Inagaki; Carbon Fibers Symposium at Toyohashi (1984)
- 33) J.O. Besenhard, H. Möhwald and J.J. Nickl; *Synth. Met.*, **3**, 187 (1981)
- 34) K. Leong, W.C. Forsman and F.L. Vogel; *Mater. Sci. Eng.*, **64**, 149 (1984)
- 35) H.F. Hunger and G.J. Heymach; *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1161 (1973)
- 36) W. Tiedeman; *ibid.*, **121**, 1308 (1974)
- 37) 渡辺信淳, 森垣健一; 電気化学, **47**, 174 (1979)
- 38) 渡辺信淳, 森垣健一; *ibid.*, **47**, 169 (1979)
- 39) B.C. Brodie; *Ann. Chem. Phys.*, **45**, 351 (1855)
- 40) B.K. Brown and O.W. Storey; *Trans. Am. Chem. Soc.*, **53**, 129 (1928)
- 41) H. Binder, A. Kohling, K. Richter and G. Sandstede; *Electrochim. Acta*, **9**, 255 (1964)
- 42) A. Clauss, R. Plass, H.P. Boehm and U. Hofmann; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **291**, 205 (1975)
- 43) J.O. Besenhard, E. Theodoridou, H. Möhwald and J.J. Nickl; *Synth. Met.*, **4**, 211 (1982)
- 44) M. Armand and Ph. Touzain; *Mater. Sci. Eng.*, **31**, 319 (1977)
- 45) A. Jobert, Ph. Touzain and L. Bonnetain; *Carbon*, **19**, 193 (1981)
- 46) J.S. Dunning, W.H. Tiedemann, L. Hsueh and D.N. Bennion; *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1886 (1971)
- 47) S. Flandrois, J.M. Masson and J.C. Rouillon; *Synth. Met.*, **3**, 193 (1981)
- 48) J.M. Lalancette and R. Roussel; *Can. J. Chem.*, **54**, 3541 (1976)