

専攻	材料システム	学籍番号	847551	指導教官氏名	稲垣道夫	
申請者氏名					王正徳	逆井基次
						上村正雄

## 論文要旨

論文題目	金属塩化物 - 黒鉛層間化合物合成のための 溶融塩法の確立
------	----------------------------------

(要旨 1,200字以内)

金属塩化物 - 黒鉛層間化合物は比較的高い電導度を示すなど多くの工学的に興味ある機能を持ち、注目されている。本研究は従来の方法よりも、大量合成により適した合成方法の開発を目的とした。我々は金属塩化物の多くが溶融塩を形成し、比較的低温で溶融することを利用し、比較的低温・短時間に黒鉛層間化合物を合成しうる溶融塩法を開発した。そして、溶融塩におけるインターカレーション反応の基礎について実験的に検討した。

## 1. 溶融塩における黒鉛層間化合物の生成反応

$\text{CuCl}_2\text{-KCl}$ 、 $\text{FeCl}_3\text{-KCl}$ 、 $\text{FeCl}_3\text{-NiCl}_2\text{-KCl}$ を代表とした多種の溶融塩系における層間化合物の生成挙動、反応プロセスなどについて、速度論および熱力学的観点から詳細に検討を行った。その結果、溶融塩におけるインターカレーション反応は、反応速度が極めて速いこと、基本的に黒鉛層間内での拡散が律速段階であることを明らかにした。溶融塩中では、塩化物の気化、黒鉛側への長距離輸送および黒鉛表面への凝縮段階を必要としないため、層間化合物の生成速度が非常に速いと考えられた。しかし、多くの場合、気相法より高いステージ構造を持つ化合物が生成する現象が観察され、それが溶融塩中の塩化物の活性 (chemical potential) が同温度における純粋な塩化物と比べて低いことに原因すると考えられた。

## 2. 層間化合物の生成と溶融塩相図との関係

溶融塩の相図が層間化合物の生成挙動に強い影響を及ぼしていることを明らかにした。一般的に、生成層間化合物のステージ構造および組成が主として溶融塩の組成、正確には溶融相の組成、に支配されている。溶融塩中に  $\text{KCuCl}_3$ 、 $\text{KFeCl}_4$ 、 $\text{K}_2\text{CoCl}_4$  などのような調和融点を持った複化合物の存在が溶融相中のインターカレートし得る塩化物種の活性を低下し、層間化合物の生成にマイナスの効果を与える。

## 3. 生成層間化合物の構造と電気伝導性

メスバウアー分光分析より、 $\text{FeCl}_3$ - $\text{KCl}$ 系において合成した化合物中の鉄イオンのほとんどが二価であることが分かった。EXAFSおよびXANES解析からは、塩化銅-黒鉛層間化合物中のインターカレート層は無水  $\text{CuCl}_2$  結晶と同様な層状構造を有することが明かとなった。また、塩化鉄-塩化ニッケル-黒鉛層間化合物においては、インターカレートした塩化鉄と塩化ニッケルはそれぞれ長距離秩序を保っており、それぞれがドメイン構造を形成していると推測された。黒鉛フィルムを原料として、 $\text{FeCl}_3$ - $\text{KCl}$ 溶融塩を用いて合成した試料の電気伝導率は、ステージ4と5が最も高く、原料フィルムの約4倍であった。

## 4. 結論

本研究において開発した溶融塩法の長所、短所および各成分金属塩化物の黒鉛層間化合物生成に果たす役割について論じた。