The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	熱処理導電性高分子の電気伝導機構とインターカレーション効果に関する研究
Author(s)	上野, 秀樹
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1485
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

熱処理導電性高分子の電気伝導機構と
インターカレーション効果に関する研究

上　野　秀　樹

内　容　梗　概

本論文は、著者が大阪大学大学院工学研究科博士後期課程学生として在学中に行ってきた、熱処理導電性高分子の電気伝導機構とインターカレーション効果に関する研究の成果をまとめたもので、本文７章と謝辞から構成されている。以下各章ごとに順を追ってその内容の概要を述べる。

第１章　緒　　論

本章では、熱処理高分子即ちグラファイト及びその層間化合物の電気材料としての位置付けとその電気伝導機構の解明が非常に重要であることを述べ、本論文の研究目的と意義を明らかにしている。本研究では、導電性高分子フィルムの熱処理によって得られるグラファイトフィルム及び気相成長法によって作られるグラファイトファイバーの２種の新しい形態のグラファイトとその層間化合物を取り上げているが、まずこれまでのグラファイト及びその層間化合物に関する研究報告を総括して一般的に考察している。

第２章　導電性高分子の熱処理効果

本章では、分子構造的に分子鎖間の結合によってグラファイト化が進行すると考えられる３種類の導電性高分子フィルム、即ち電解重合法で得たポリパラフェニレン、ポリナフチレン、化学重合によって得たポリパラフェニレンビニレンの熱処理効果について検討している。いづれの導電性高分子フィルムにおいても熱処理によって１０桁以上の導電率の上昇がみられることを明らかにしている。また電気的・磁気的性質に関する実験から、ポリパラフェニレンではグラファイト構造の形成はみられず、これが難グラファイト化物質であることを見い出している。一方、ポリパラフェニレンビニレンでは、2,９００℃の処理によって導電率が８×１０^{3} S／cmにまで達することを示した。また、2,６５０℃以上の処理によって電気的・磁気的性質にポリパラフェニレンではみられない変化がみられ、これが

易グラファイト化物質であることを明らかにしている。

これは、電解重合法で得たフィルムが分子鎖の分岐や配向などからみれば非晶質であるのに対し、化学重合法で得られるポリパラフェニレンビニレンフィルムは理想的な分子鎖間の結合が進行し、グラファイト構造が発達し易い構造を有しているためと考えられる。即ち、熱処理によるグラファイトフィルムの合成においては、その出発高分子フィルムの高次構造が極めて重要であることを指摘している。また、未処理から６００℃までの処理においては、その電気伝導機構は三次元のバリアブルレンジホッピング伝導によっている。一方８００℃以上で処理された場合には金属伝導が行われる領域が形成されるが、この領域間のホッピンクがその性質に影響を及ぼしていることを示した。８００℃で初めて金属伝導が見出されたことから、６００～８００℃の間で一種の絶縁体一金属転移が起っていることを見い出している。更に、ポリパラフェニレンビニレンは2,９００℃で処理することによって良好にグラファイト化が進行するものの、フィルム内に形成される結晶子のサイズが単結晶グラファイトに比べ小さく、構造的乱れの多いことが、その性質に反映されていることを明らかにした。

第３章　グラファイトフィルムへのアクセプタ型、ドナー型インターカレーションと電気的性質

本章では、基礎的にまた応用上極めて興味深い、高分子フィルムの熱処理によっ得られるグラファイトフィルムをインターカレーションのホストとして、層間化合物を形成し、その構造と電気的性質について調べた結果について述べている。Ｘ線回折により、グラファイトフィルムをホストとした場合、単一ステージ化合物が形成され、ステージの形成によって良好な超格子構造が得られることを明らかにしている。また、アクセプタ型のインターカレーションによってその導電率は10^5 Ｓ／cmにまで達し、Ｆｅ，Ｎｉなどの金属並の導電率を示し、その温度依存性も金属的なものであることを明らかにした。また、初めてNa をインタ

ーカレートした場合の電気的性質を調べた結果、非常に低濃度インターカレーションにもかかわらず6×10^4 S／cmと、低次ステージのKインターカレーションと同等の高い導電率と金属的温度依存性を見い出した。また、アクセプタ型、ドナー型ともにその電気的性質において金属的な振舞いを示すものの、それは単純な金属モデルでは説明できないことを明らかにした。

第4章　グラファイトフィルムへのアクセプタ型、ドナー型インターカレーションと光学的性質

本章では、数種のアクセプタ、ドナーのインターカレーションを行い、その光学的性質を調べ、インターカレーションフィルムの電子状態について考察している。アクセプタ型のステージ1 $FeCl_3$ インターカレーションでは反射スペクトトルにおいて1eV 付近に明瞭なプラズマ端が観測され、青緑色を呈し可視域において反射率の増加があることを見い出している。一方ドナー型のKインターカレーションにおいては、ステージ1では金色を、ステージ2では青色を呈する様になり、各々2.5eVに金属的なプラズマ端が存在していることを明らかにしている。また反射スペクトルをドルーデモデルによって解析し、アクセプタ型の$FeCl_3$インターカレーションでは、バンド間遷移が比較的低エネルギーで起こり、その影響がプラズマ反射に重畳していることを指摘している。ドナー型のKインターカレーションでは、性質の異った2種類のキャリアが存在していることを示し、この2種類のキャリアは、グラファイトのπバンドの二次元的性質を持つ電子と、金属カリウムの価電子のK_{4s}バンドにある3次元的性質の電子であると考えている。更に、電気的性質との相関についても議論している。

第5章　電気化学的インターカレーションとその電気的・光学的性質

本章では、電気化学的手法により、アクセプタ型及びドナー型のインターカレーションを行い、その電気的・光学的性質について述べている。電気化学的にインターカレーションを行った場合、その導電率は2～4×10^4 S／cmと、期待さ

れる程の上昇はみられない。これは、電気化学的インターカレーションに伴い、グラファイト層間内にインターカラントのみならず有機溶媒も同時に取込まれ、この有機溶媒の影響を受け、電荷が局在するためキャリアの注入量が少ないことが原因と考えている。また、キャリアの濃度が低いことを反映してアクセプタ型ではプラズマ反射は、測定域（0.8～3.0 eV）では観測されない。一方ドナー型のLi 及びKインターカレーションにおいて各々1.3 eV 、0.8 eV にプラズマ端が存在することを見い出した。またキャリア濃度が低いことを反映して、気相反応によるドナー型インターカレーションに比べプラズマ端が低エネルギー側にシフトしていることを明らかにした。また、ドルーデモデルによって反射スペクトルを解析し、その電子状態を考察し、気相反応と電気化学的な場合の相違点についても検討している。更に、電気化学的なドナー型のインターカレーションに伴う色の変化を利用した光スイッチ、機能素子について初めて詳細な実験を行い、Kインターカレーションの場合、最高５０ ms で反射光が応答することを見い出し、光スイッチ、表示素子としての応用の可能性について検討を行っている。

第６章　グラファイトファイバーへのインターカレーションと電気的・光学的性質

本章では、従来とは異った形態のグラファイトである気相成長グラファイトファイバーを取り上げ、電気的・光学的性質とインターカレーション効果について述べている。特にアクセプタ型、ドナー型インターカレーションともに、従来の有機前駆体系グラファイトファイバーでは得ることのできない、良好な単一ステージ化合物を形成することが可能であることを示している。また10^5 S／cmを越える高い導電率を得ることができることも明らかにしている。更に、電流磁気効果、光学反射の測定及び透過型電子顕微鏡による観察から、そのキャリア濃度及びキャリア移動度のインターカレーションによる変化を調べた。その結果、ドナー型のKインターカレーションでは、グラファイト格子の損傷が大きく移動度がインターカレーション前に比べ１／６にまで低下することを示し、Kインターカレー

ションによる高導電率は５０倍にも及ぶキャリア濃度の増大によっていることを明らかにしている。一方アクセプタ型では、インターカレーションに伴う格子の損傷が少なくキャリア移動度の低下が少ないことが高導電性の原因となっていることを示している。また、電気的・光学的性質をグラファイトフィルムの場合と比較し、検討を行っている。

第７章　結　　論

本章では、熱処理導電性高分子の電気伝導機構とインターカレーション効果に関する第２章から第６章までの研究結果を総括し、本研究の結論としている。

目　　次

第1章　緒　　論 …… 1

1.1　序 …… 1

1.2　グラファイト及びインターカレーションの一般的考察 …… 5

1.2.1　グラファイトの構造と物性 …… 5

1.2.2　インターカレーション …… 8

参考文献 …… 11

第2章　導電性高分子の熱処理効果 …… 13

2.1　緒　　言 …… 13

2.2　試　　料 …… 14

2.3　実験方法 …… 15

2.4　実験結果及び検討 …… 16

2.4.1　ポリパラフェニレン及びポリナフチレンの熱処理効果と電気的・磁気的性質及び構造 …… 16

2.4.2　ポリパラフェニレンビニレンの熱処理効果とグラファイト化 …… 25

2.5　結　　言 …… 32

参考文献 …… 35

第3章　グラファイトフィルムへのアクセプタ型，ドナー型インターカレーションと電気的性質 …… 37

3.1　緒　　言 …… 37

3.2　試　　料 …… 38

3.3　実験方法 …… 38

3.4　実験結果及び検討 …… 39

3.4.1　構　　造 …… 39
3.4.2　電気的性質 …… 41
3.5　結　　言 …… 47
参考文献 …… 50

第4章　グラファイトフィルムへのアクセプタ型，ドナー型インターカレーションと光学的性質 …… 52
4.1　緒　　言 …… 52
4.2　試　　料 …… 53
4.3　実験方法 …… 53
4.4　実験結果及び検討 …… 53
4.5　結　　言 …… 60
参考文献 …… 62

第5章　電気化学的インターカレーションとその電気的・光学的性質 …… 63
5.1　緒　　言 …… 63
5.2　試　　料 …… 64
5.3　実験方法 …… 64
5.4　実験結果及び検討 …… 65
5.4.1　電気的性質 …… 65
5.4.2　光学的性質 …… 68
5.4.3　光学素子への応用 …… 71
5.5　結　　言 …… 74
参考文献 …… 76

第6章　グラファイトファイバーへのインターカレーションと電気的・
光学的性質 …… 77
6.1　緒　　言 …… 77
6.2　試　　料 …… 78
6.3　実験方法 …… 80
6.4　実験結果及び検討 …… 80
6.4.1　電気的性質 …… 80
6.4.2　光学的性質 …… 87
6.5　結　　言 …… 88
参考文献 …… 90

第7章　結　　論 …… 91
謝　　辞 …… 96
研究業績 …… 97

第１章　緒　　論

1.1　序

グラファイトは、一般によく知られた物質の一つであり、鉛筆の芯を始め、身のまわり随所で見ることができるが、特にグラファイトとその複合材料は、スポーツ用品，自動車，飛行機など、さらに幅広く用いられる様になり、我々の日常生活に極めて馴染み深い物質となった。電気・電子工学の分野においても、エジソンが京都の竹を焼いて作ったグラファイトのフィラメントを使って白熱電球を作って以来、その優れた電気的・熱的・機械的特徴を利用し、グラファイトは電極材料，抵抗材料，接点用材料として使われ、欠くことのできない重要な地位を確立してきた。

この様に歴史的に重要な材料であり、またその構造も極めて単純であるグラファイトの基礎物性に関する研究も古くから行われていたが、天然に産出される単結晶グラファイトは粉末状あるいは鱗片状であり、その形状は詳細な物性研究や応用上において大きな妨げであった。そのため均質な単結晶状のグラファイトを合成する研究やそれを用いた物性の研究が数多くなされてきた。その中で１９６４年A.W.Mooreによって3,600℃の高温高圧下で極めて高度に結晶性の発達した高配向性熱分解グラファイト（Highly Oriented Pyrolytic Graphite:HOPG）が作られた[1]。また単結晶キッシュグラファイト（Single Crystal Kish Graphite：SCKG）と呼ばれる溶融鉄中に炭素を加え、過飽和状態にすることにより得られる欠陥の少ない単結晶も得られる様になった[2]。これらのHOPGやSCKGを用いることによって、本格的なグラファイトに関する研究が行われ、種々の性質が解明されてきた。HOPGやSCKGの出現は物性の研究に大きく寄与しているものの、その大きさ、成型性、コスト等には制限があり、まだ基礎物性の研究や応用面において十分なものとは言えない。従って依然としてグラファイトの合成法や得られた物質の性質に関する研究が活発になされている。

一方、近年高度に共役π電子系の発達した導電性高分子の研究がさかんに行われ

てきている。一次元系の導電性高分子は、一次元に特有のパイエルス転移を生じ禁止帯幅の小さな絶縁体あるいは半導体であり、ドーピングにより絶縁体－金属転移が起こり初めて金属としての性質を示す様になる。しかもこの絶縁体－金属転移は可逆的に可能であることから、この転移を利用した光学素子などの応用が期待されている。[3~5] また導電性高分子に関する研究の一つとして、パイエルス転移を抑止し、ドープを行わずに金属的性質を示す物質を得ようとするものがある。パイエルス転移の抑止は、一次元性を失わせることによって実現できる。この一つの方法として高分子鎖間の相互作用を強くする方法があり、それによって実現された例が $(SN)_x$ である。更に高分子鎖間を強く結合させ、梯子状の共役系高分子とする方法があり、この例が図1.1に示す様なポリアセン系高分子である。[6~8] このポリアセン系高分子は図からもわかる様にグラファイトの炭素六角網平面の一部となっており、一次元グラファイトと呼ばれている。従って、結合をさらに二次元平面に広げたものがグラファイトであり、自然にパイエルス転移が抑止された系と言える。この様にグラファイトは古くから合成法や物性に関する研究が行われてきた物質であるが、導電性高分子との関連からも基礎科学的に非常に興味深く、最近一層注目される所となっている。

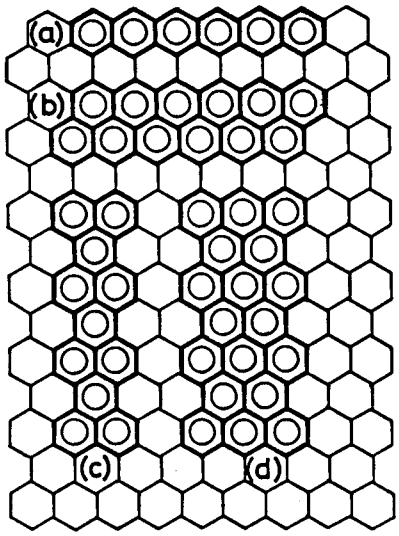

図1.1　ポリアセン系高分子
(a)　ポリアセン
(b)　ポリアセノアセン
(c)　ポリペリナフタレン
(d)　ポリペリアントラセン

グラファイトは炭素六角網平面が積重なった層状構造を持っているが、その構造を保ったまま様々な原子や分子が層間内に侵入する。この現象はインターカレーションと呼ばれ、新たに形成された化合物はグラファイト層間化合物（Graphite Intercalation Compound：GIC）と称されている。このグラファイトへのインタ

ーカレーションという現象は古くから知られていたが、形成されたＧＩＣが、大気中で極めて不安定であり、また母材（ホスト）となるグラファイトの制限からあまりその物性は調べられていなかった。ところが1965年、Hannyらによってアルカリ金属をインターカレートしたグラファイトが超電導を示すことが報告され[9]、それ自体では超電導を示さないグラファイトとアルカリ金属が、インターカレーションによって初めて超電導体となることから注目された。更に、1977年にVogelらによりAsF_5 やSbF_5 をインターカレートしたグラファイトが銅よりも高い導電性を示す場合があることが報告され、また多くのＧＩＣが金属並の高い導電性を有することも示された[10,11]。このことからＧＩＣは合成金属と称される様になり、その研究はますます活発化した。このＧＩＣの物性に関する研究から、インターカレーションによって初めて現われる新規な物性が明らかにされたことから、導電体のみならず、水素吸蔵・同位体分離・分子ふるい[12]，磁性材料[13]，電池電極材料[14]など電気・電子・エネルギー材料としての機能応用が提案されている。特にＧＩＣの一つであるフッ化グラファイトは、高性能Ｌｉ一次電池の正極活物質として実用化されるまでになった。

さて、これまで、グラファイト及びインターカレーションに関する研究においては、粉末状天然グラファイト、薄片状のＨＯＰＧ或は粒状のＳＣＫＧが用いられてきた。ところが、これらのグラファイトは小さくまた金属の様に溶融加工できず、成型性や量産性に制限があり、はじめから用途に合った形状を持ったグラファイトが必要である。更に、インターカレーションによって「ステージ」と称される超格子を良好に形成し、所望の物性を得るためには、高結晶性を有することが不可欠である。この点からも、高結晶性を有するフィルム状或はファイバー状のグラファイトの合成が望まれていた。最近になって初めて高度にグラファイト構造の発達したフィルムやファイバーを作ることも可能となってきている[15〜19]。

この様に種々の形態のグラファイト及びそれらをホストとして形成されるＧＩＣの性質を解明することは、今後所望の形態や性質を持つグラファイトとそのＧＩＣを形成し、利用するためには極めて重要である。本研究はこの観点から種々の形態

のグラファイトの電気的・磁気的・光学的性質及びそのインターカレーション効果を調べ、その構造と電気伝導機構を解明することを目的としている。特に、本研究では最近開発された高分子フィルムの熱処理により作られるグラファイトフィルムを取上げ、その炭化，グラファイト化過程及びこのグラファイトフィルムを用いたＧＩＣの性質について調べ、その電気伝導機構を究明している。また、もう一つの形態のグラファイトである気相成長法によって得られる高結晶性のグラファイトファイバーをホストとし、そのインターカレーション効果についても検討している。

次節では、これまでになされてきたグラファイトの合成とその性質及びＧＩＣに関する研究報告を総括し、その構造，物性及び電子状態との関連を一般的に考察し、本論文の目的と意義を明確にする。

第２章では数種の導電性高分子フィルムの熱処理を行い、得られたフィルムの構造，電気的・磁気的性質について調べ、導電性高分子フィルムの炭化，グラファイト化と高分子の分子構造及び高次構造について検討を行った結果について述べる。また、炭化，グラファイト化と電気伝導機構についても議論している。

第３章では、導電性高分子フィルムの熱処理によって作られるグラファイトフィルムをホストとして数種のアクセプタ型及びドナー型のＧＩＣを気相反応によって形成し、その構造と電気的性質を調べた結果について述べる。またホストフィルムの結晶性との関連についても考察している。

第４章では、グラファイトフィルムをホストとし、気相反応によって形成したＧＩＣについてその光学的性質を調べ、その結果からインターカレーションによる電子状態の変化を考察している。

第５章では、電気化学的手法によりグラファイトフィルムにインターカレーションを行い、その電気的・光学的性質を明らかにしている。特に気相反応によって形成されたＧＩＣとの相違点を示し、電気化学的に形成されたＧＩＣの電子状態を考察している。更に、電気化学的インターカレーションに伴う色の変化を初めて *in-situ* 法による光学反射測定により調べ、金属的なプラズマ反射を示すことを見い

出し、この色の変化の応答速度，電圧依存性などの基礎特性について調べ、その光学素子としての応用の可能性について検討している。

第6章では、もう一つの形態のグラファイトである気相成長グラファイトファイバーを取り上げ、合成金属導線として注目される、そのファイバー状ＧＩＣの電気的性質を調べ、またその光学的性質を初めて測定した結果についても述べている。更に電気的性質とインターカレーションに伴う構造の変化との対応についても議論している。

第7章においては得られた知見を総括し、その意義をまとめ、最後に謝辞及び研究業績を記している。

1.2　グラファイト及びインターカレーションの一般的考察

1.2.1　グラファイトの構造と物性

グラファイトの結晶構造は図1.2に示す様に炭素六角網平面がvan der Waals力によって弱く結合した層状構造である。六角網平面の各炭素の4つの価電子のうち3つはsp^2混成軌道となり六角網平面の隣り合う3つの炭素と強固なσ結合、すなわち共有結合を形成している。残りの一つの価電子は比較的弱い結合であるπ結合を形成している。隣り合う炭素のπ電子の軌道は互いに重なりを生じるために、このπ電子はかなり層面内に動くことができ、自由電子として振舞う。このために、グラファイトは層面方向に対しては比較的高い導電性を示す。

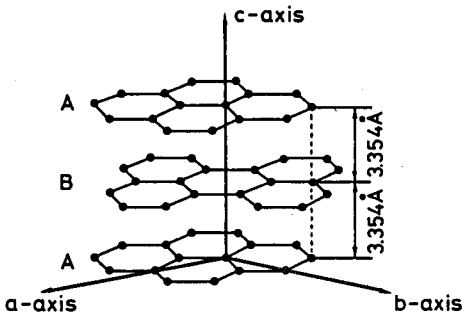

図1.2　グラファイトの結晶構造

これまでグラファイトは主として炭化水素の気相熱分解とそれに続く熱処理によって作られており、それに関する研究がなされてきた。その結果、その構造とその性質は出発原料，合成条件，熱処理温度に大きく依存することが知られている。特

に導電率を主とする電気的性質の測定やX線回折による構造の解析により、熱処理によってその性質がどの様に変化するかは大別すると2種類となることが明らかにされている。[20] 図1.3にその導電率の熱処理温度による変化を示した。第1のタイプは1,000℃以上の処理によっても導電率はあまり上昇せず、その値も$10 \sim 10^3$ S/cm 程度にすぎない。このタイプの物質は、いくら高温の処理を行っても単結晶グラファイトの様な性質を示さず、そのため難グラファイト化物質と呼ばれている。またその構造は図1.4(a)に示す様に平面内のごく一部にのみ炭素六員環が形成され、かなりランダムに炭素と炭素の結合が進行している。従って、層状構造はほとんどみられず乱層構造炭素となる。このため単結晶グラファイトとは異った性質を示す。他方2,000℃以上で急激に導電率が上昇し、単結晶グラファイトの値(2.5×10^4 S/cm)へと近づくタイプが存在する。このタイプは高温の処理によって図1.4(b)に示すグラファイトの三次元構造が形成され多結晶グラファイトとなる。このタイプでは高温処理により単結晶グラファイトに類似した性質を示す様になることから、易グラファイト化物質と称される。また、この種ではバルク内において、グラファイト構造の形成された領域の大きさやその配向の度合が、どの程度にまで単結晶グラファイトの性質に近づくかの重要な要因となる。

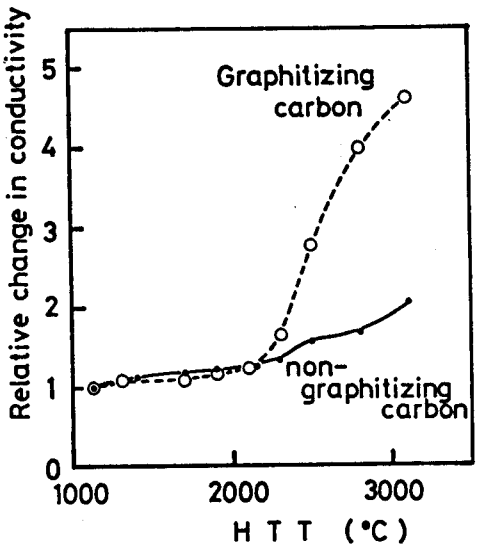

図1.3　熱処理による導電率の変化

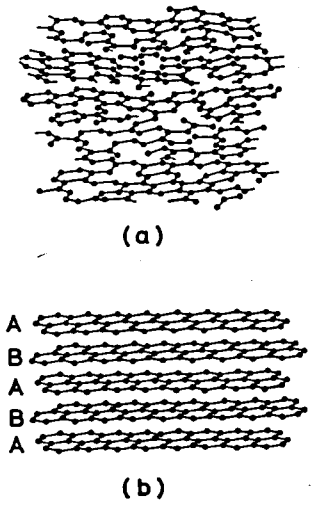

図1.4　乱層構造炭素(a)及びグラファイト構造(b)

この易グラファイト化物質におけるグラファイト化の過程での熱起電力や電流磁気効果の実験からMrozowskiによってπバンドの変化のモデルが提案されている。[21] その熱処理温度によるπバンドの変化の様子を図1.5に模式的に示した。出発材料或は低い温度で処理された物質ではバンドギャップの中心にフェルミ準位が存在している。1,200℃付近までは不純物や水素の脱離すなわち炭化が進行、キャリア（正孔）の増加に対応しフェルミ準位は下がる。また徐々に炭素間の結合が始まりバンドギャップは狭くなる。その後2,000℃付近までは炭素間の結合が急速に進行し、それによってキャリアは減少し、フェルミ準位は上昇し、またバンドギャップも一層狭くなる。更に高温の処理によってグラファイトの三次元構造が大きく発達するに従い、バンドギャップは狭くなり、ついには結合性軌道(π)と反結合性軌道(π*) はわずかに重なる様になるとされている。

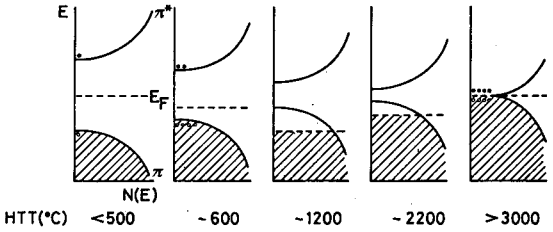

図1.5　熱処理によるバンド構造の変化モデル

一方、グラファイトはその結晶構造が簡単なことから、そのバンド構造の理論的な計算もなされてきた。単に二次元的に広がった一枚の炭素六角平面のみを考えた場合では、πバンドの結合性軌道(π)と反結合性軌道(π*)は互いに接し、バンドギャップが零でそこにフェルミ準位が存在することになる。[22] しかし、図1.2に示した様に実際のグラファイトは、隣り合う炭素六角網平面の炭素の位置はずれており、ABAB……型の積層構造となっているため、二次元的モデルの様にπ，π*が接する様な構造とはならない。Slonczowski，Weiss[23]やMc Clure[24,25]によって詳細な計算がなされ、図1.6に示す様なπバン

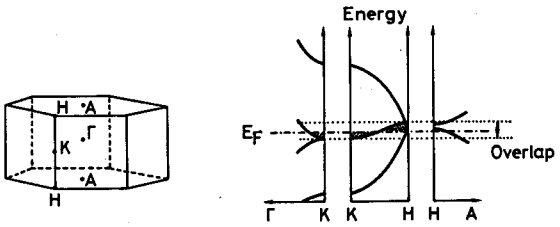

図1.6　グラファイトのバンド構造

ドの構造となる。即ち、バンドはごくわずかに重なり、その中央にフェルミ準位が存在していることになる。その結果としてグラファイトはキャリアとして電子と正孔の両方が存在することになり、これがグラファイトが半金属と呼ばれている理由である。

この様にグラファイトの物性と電子状態は大枠では理解されるに至っている。しかし、最近作られる様になった新しい形態のグラファイトを得る場合での炭化，グラファイト化過程に関する報告は主として導電率の変化のみをみたものであり、詳細な実験はなされておらず、この過程における電気伝導機構の変化に関してはほとんど解明されていない。本研究においては導電性高分子フィルムを出発材料とする場合、出発高分子フィルム及びその炭化，グラファイト化過程における電気伝導機構を解明し、また高質グラファイトフィルム合成における重要な要因を明らかにすることを第２章での目的としている。

1.2.2　インターカレーション

グラファイトは図1.2に示した様に炭素六角網平面が弱いvan der Waals力によって結合した層状物質である。この層間を押し広げて様々な原子や分子が侵入し、グラファイト層間化合物（ＧＩＣ）を形成する。この層間内に侵入する化学種（インターカラント）はアルカリ金属，アルカリ土類金属，ハロゲン，ハロゲン化物など非常に多く、現在までに１００種類以上のものが知られている。一般に多くのインターカレーションでは、グラファイト層とインターカラント（インターカレーションされた物質）の間に電荷の授受が行われ、ホストであるグラファイトより導電性が向上し、特にAsF_5やSbF_5をインターカレートした場合では銅よりも高い導電率が得られることが報告されている。[10,11]

一方これとは別に、インターカラントが炭素のπ電子と共有結合し、導電性の低下するＧＩＣも存在する。この例としてフッ化グラファイトと酸化グラファイトが知られている。本研究では前者の電荷移動型のＧＩＣを対象としている。

インターカレーションでは層状構造を保ったままでインターカラントが侵入する

が、この時「ステージ」と呼ばれるc軸方向（積層方向）に特徴的な超格子を形成する。即ち、図1.7に示す様にグラファイト層とインターカラント層が交互に存在するものをステージ1，グラファイト層2層に対しインターカラント層が1層入るものをステージ2、そしてグラファイト層n層に対しインターカラント層が1層入るものをステージnと定義される。GICにおいては、インターカラントの種類のみならず、このステージによっても著しくその物性が変化するため、所望のステージ構造を有する単一ステージGICを得ることが極めて重要である。ところが、単一ステージ構造を形成するためには高い結晶性を有することが必要であることから、その構造や物性はHOPGやSCKGを用いて調べられている。その結果、導電率とその温度依存性[26]，電子スピン共鳴におけるダイソニアン型の共鳴線[27]，プラズマ反射[28]などの電気的・磁気的・光学的性質において金属的な挙動がみられることが報告されている。

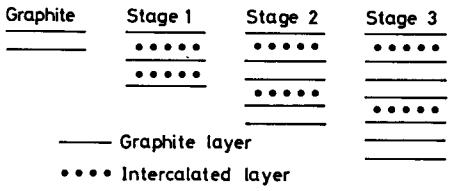

図1.7　GICのステージ構造モデル

このGICにおける性質を解釈する最も基本的な方法は図1.8の様に、グラファイトの二次元的なバンドモデルを出発点とするものである。ドナー型ではインターカラントからの多量の電子の注入により、伝導キャリアは電子に単一化され、フェルミ準位をバンドの重なりの中央から大きく押し上げる。一方アクセプタ型ではインターカラントは電子を奪い、伝導キャリアは正孔に単一化され、フェルミ準位を引き下げた状態となる。このモデルによって基本的には多くの実験事実を説明することはできるが、種々の性質のステージによる変化、インターカラントの違いによる結果は必ずしも説明することはできない。

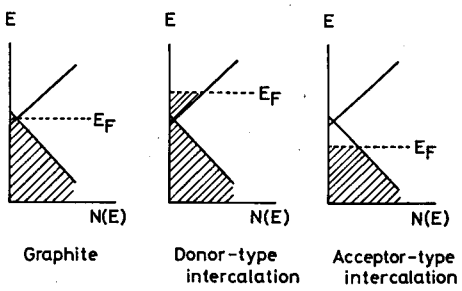

図1.8　インターカレーションによる電子状態の変化モデル

一方、理論的にＧＩＣのバンド構造の計算を行い、実験事実に対応させる試みもなされている。しかし、ＧＩＣの構造、特にインターカラントの配列や炭素原子との相対位置が解明されておらず、正確な理論計算は困難であり、その構造がほぼ解明されているステージ１Ｋ−ＧＩＣ[29] 及びステージ１Ｌｉ−ＧＩＣ[30]に対してなされているだけである。更に、これらの計算されたバンド構造も完全に確定したものではなく異論も多い。従って、ＧＩＣの金属的な性質を系統的に解釈するに当り、種々の実験事実を積み重ねる必要がある。

この点から本研究では、実用に即した形態を持つグラファイトフィルム及びグラファイトファイバーを用いてＧＩＣを形成し、その電気的・磁気的・光学的性質について研究を進めている。

第1章 参 考 文 献

(1) A.W.Moore, A.R.Ubbelohde and D.A.Young:Proc,R.Soc.Lond. A280(1964)153.

(2) S.B.Austerman: *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 4 edited by P.L. Walker, Jr.,(Marcel Dekker Inc.New York, 1968).

(3) P.Nigray,D.MacInnes, Jr. ,D.P.Nairns,A.G.MacDiarmid and A.J.Heeger: J.Electrochem.Soc. 128(1981)1651.

(4) K.Yoshino,K.Kaneto and Y.Inuishi: Jpn.J.Appl.Phys.22(1983) L157.

(5) K.Yoshino,S.Hayashi,Y.Kohno,J.Okube and T.Moriya: Jpn.J. Appl.Phys.23(1984)L198.

(6) T.Yamabe,K.Tanaka,K.Ohzeki and S.Yata: Solid State Commum. 44(1982)823.

(7) K.Tanaka,K.Ohzeki,S.Nankai,T.Yamabe and H.Shirakawa: J.Phys. Chem.Solids 44(1983)1069.

(8) K.Tanaka,S.Yamanaka,S.Koike,T.Yamabe,K.Yoshino,G.Ishii and S.Yata: Phys.Rev. B32(1985)6675.

(9) N.B.Hanny,T.H.Geballe,B.T.Matthias,K.Andres,P.Schmidt and D.MacNair: Phys.Rev.Lett. 14(1965)225.

(10) G.M.T.Foley,C.Zeller,E.R.Falardeau and F.L.Vogel: Solid State Commun. 24(1977)371.

(11) F.L.Vogel: J.Mater.Sci. 12(1977)982.

(12) K.Watanabe,T.Kondow,M.Soma,T.Ohnishi and K.Tamaru: Proc. R.Soc.Lond. A333(1973)51.

(13) M.E.Vol'pin,Y.N.Novikov,N.D.Lapkina,V.I.Kasatochkin,Y.T. Struchkov,M.E.Kazakov,R.A.Strukan,V.A.Povitskiy,Y.S.Karimov and A.V.Zvarikina: J.Am.Chem.Soc. 97(1975)3366.

(14) M.Armand and P.Touzain: Mater.Sci.Eng. 31(1977)319.

(15) T.Ohnishi, I.Murase, T.Noguchi and M.Hirooka; Synth.Met. 14 (1986)207.

(16) H.Ueno and K.Yoshino; Phys.Rev.B34(1986)7158.

(17) M.Murakami, K.Watanabe and S.Yoshimura; Appl.Phys.Lett. 48(1986)1594.

(18) M.Endo, T.C.Chieu, G.Timp, M.S.Dresselhaus and B.S.Elman; Phys.Rev. B28(1983)6982.

(19) J.Tsukamoto, K.Matsumura, T.Takahashi and K.Sakoda; Synth. Met. 13(1986)255.

(20) E.E.Loebner; Phys.Rev. 102(1956)46.

(21) S.Mrozowski and A.Chaberski; Phys.Rev. 104(1956)74.

(22) G.S.Painter and D.E.Ellis; Phys.Rev. B1(1970)4747.

(23) J.C.Slonczowski and P.R.Weiss; Phys.Rev.109(1958)272.

(24) J.W.McClure; Phys.Rev. 108(1957)612.

(25) J.W.McClure; Phys.Rev. 119(1960)606.

(26) M.S.Dresselhaus and G.Dresselhaus; Adv.in Phys. 30(1981)139.

(27) S.K.Khanna, E.R.Falardeau, A.J.Heeger and J.E.Fischer; Solid State Commun. 25(1978)1059.

(28) D.Guerard, G.M.T.Foley, M.Zanini and J.E.Fischer; Nuevo Cimento 38B(1977)410.

(29) T.Inoshita, K.Nakao and H.Kamimura; J.Phys.Soc.Jpn. 43(1977) 1237.

(30) T.Ohno; J.Phys.Soc.Jpn.Suppl. 49(1980)A903.

第 2 章　導電性高分子の熱処理効果

2.1　緒　　言

一般にポリアセチレンを始めとする一次元系の物質では一次元系に特有のパイエルス転移を生じるために、高分子自体は絶縁体あるいは半導体であり、ドーピングを行うことによって絶縁体－金属転移が起こり初めて高導電性が実現される。ドープせずとも高導電性を得るには、一次元性を失わせることによって、このパイエルス転移を抑止すれば良いことになる。これを実現するためには、次の様な方法が考えられる。(i)隣り合う分子鎖間の相互作用を強くする。(ii)隣り合う分子鎖を結合させる。後者の場合には、その分子構造によっては、ベンゼン環が梯子状に結合した構造となりポリアセンとなる。さらに二次元的に結合が進めば、ベンゼン環が平面状に縮合したグラファイトとなる。

このグラファイトは天然にも産出されるが、そのほとんどが粉末あるいは微粒状であるため物性研究や応用上の制限があった。このため古くから炭化水素（例えばメタン）の気相熱分解とそれに続く高温の熱処理によって合成の研究がなされ、得られた物質の物性研究がなされてきたが、その物性は完全に理解されるまでには至っていない。その中でも A.W.Moore によって高配向性熱分解グラファイト(Highly Oriented Pyrolytic Graphite：ＨＯＰＧ）と呼ばれる極めて高い結晶性を有する多結晶グラファイトが作られ、物性研究の対象として用いられてきた[1]。しかし、このＨＯＰＧは薄片状であるため、その形状や大きさに制限があり、またコストも極めて高いので基礎物性研究，応用を進めるという事からは必ずしも十分とは言えない。

一方、最近高分子フィルムの熱処理によってもグラファイトを得ようとする試みがなされ、ポリイミド[2,3]やポリアクリロニトリル[4]など[5]の耐熱性高分子フィルムを用いて行われているが、その性質は出発高分子フィルムに大きく依存することが明らかにされている。また、既にある程度共役系の発達している導電性高分子フィルムを出

発材料として用いた研究は、良質の導電性高分子フィルムの数が限られていることからあまり行われていない[6,7]。その中で、高分子スルホニウム塩を経由して得られる導電性高分子フィルム、ポリパラフェニレンビニレンが高温の熱処理によって比較的良好にグラファイト化が進行することが報告された[8,9]。しかし、耐熱性の絶縁性高分子，導電性高分子フィルムのいずれの場合においても、熱処理による炭化，グラファイト化に関しては、導電率及びX線回折によってごく基礎的な知見が得られているのみであり、詳細な物性については、ほとんど報告されていない。

本章では、その分子構造からグラファイトとなり得ることが期待でき、また良質のフィルムとして得る方法が開発された導電性高分子ポリパラフェニレン及びポリナフチレンを用い、その熱処理効果を調べた。また、ポリパラフェニレンビニレンについてもその炭化，グラファイト化について検討し、導電性高分子フィルムの熱処理による炭化，グラファイト化過程と電気伝導機構を解明し、グラファイト化とフィルムの高次構造との関連について明らかにする[6,7,9]。

2.2 試　料

本研究では、ポリパラフェニレン（PPP），ポリナフチレン（PN）及びポリパラフェニレンビニレン（PPV）の3種類の導電性高分子フィルムを用いた。これらの導電性高分子の分子構造を図2.1に示す。

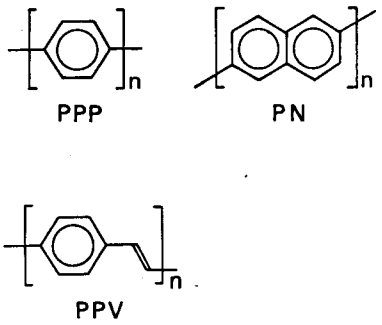

図2.1　導電性高分子ポリパラフェニレン（PPP），ポリナフチレン（PN）及びポリパラフェニレンビニレン（PPV）の分子構造

ポリパラフェニレン及びポリナフチレンフィルムは電解重合法によって得た。即ち、ポリパラフェニレンにおいては、ベンゼン及び複合電解質として$LiAsF_6$ /$CuCl_2$を含むニトロベンゼンを電解液として用いた。また陽極としてIn－Sn酸化膜で被覆された導電性のガラス板（ITO）を、陰極としてNi板を浸し、電極間に約30V印加することによって陽極上にポリパ

ラフェニレンフィルムを成長させた。[10] ポリナフチレンフィルムもほぼ同様の電解重合によって得た。[11] 導電性ガラス板上に重合されたフィルムは、アニオンを含んでいるため、電気化学的に脱ドープした。重合液より取出し、ガラス板よりはく離した後、アンモニア水及び純水で洗浄し乾燥して得られる中性状態のポリパラフェニレン、ポリナフチレンフィルムを試料として用いた。

また、ポリパラフェニレンビニレンフィルムは村瀬らによって開発された高分子スルホニウム塩を経由する方法によって得た。[12] すなわち、パラキシリレンジエチルスルホニウムブロミドの水溶液中にイオン交換樹脂を加えることにより、高分子スルホニウム塩の水溶液を得る。この水溶液をガラス基板上にキャスティングし、乾燥後得られる前駆フィルムを２００℃の真空中で１時間以上脱硫反応を行い、ポリパラフェニレンビニレンフィルムを得、その後ガラス基板より剥離し、試料として用いた。

本実験に用いた導電性高分子フィルムの膜厚はすべて１０μm前後のものである。

2.3　実験方法

導電性高分子フィルムの熱処理はフィルムを２つのグラファイトブロックにはさみ、アルゴン気流中にて所望の温度で１時間保持することによって行った。また、1,000℃以下の処理にはSiC抵抗体を有する電気炉を用い、1,000℃を超える温度の処理には、グラファイト抵抗体を持つ電気炉を用い高純度アルゴン気流中にて行った。

導電率及び熱起電力の測定は熱処理によって得られたフィルムを１×１０mm^2 程度の大きさに切り、フィルム面に沿った方向に対して測定を行った。導電率の測定は銀ペーストまたはグラファイト系の導電性塗料によってリード線を試料フィルムに取付け、直流二端子法あるいは直流四端子法によって行った。熱起電力の測定は図2.2に示す様なマイクロヒーターを埋込んだ２つの銅ブロックに導電性塗料で試料フィルムを取付け、一方のマイクロヒーターにより試料両端に温度差を与える。こ

の間の試料フィルムの銅に対するゼーベック電圧を測定することによって行った。また、温度差及び雰囲気温度の測定はアルメル－クロメル示差熱電対によって測定した。

電子スピン共鳴（ESR）による測定は、試料フィルムをESR試料管に真空封入し、バリアンE－9スペクトロメータ或はブルーカーESP300スペクトロメータによりXバンドを用いて室温で測定を行った。

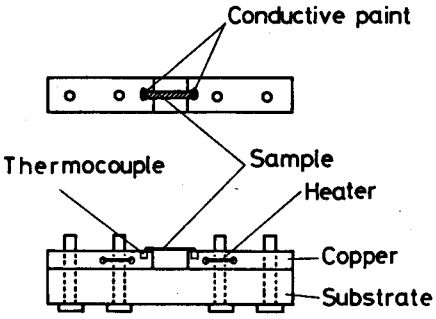

図2.2　熱起電力測定装置

スピン濃度の定量及びg値の決定にはDPPH（ジフェニルピクリルヒドラジル）をポリスチレン中に分散させたものを用いて比較法によった。

2.4　実験結果及び検討

2.4.1　ポリパラフェニレン及びポリナフチレンの熱処理効果と電気的・磁気的性質及び構造

ポリパラフェニレン及びポリナフチレンフィルムを様々な熱処理温度（Heat-Treatment Temperature：HTT）で処理して得られたフィルムの室温導電率を図2.3に示す。ポリパラフェニレン及びポリナフチレンフィルムの未処理状態における室温導電率は各々10^{-10}S/cm，10^{-9}S/cmであるが、ポリパラフェニレン，ポリナフチレンフィルム共に600℃付近で急激に導電率の上昇がみられ、最終的にポリパラフェニレンでは2,800℃の処理によって12

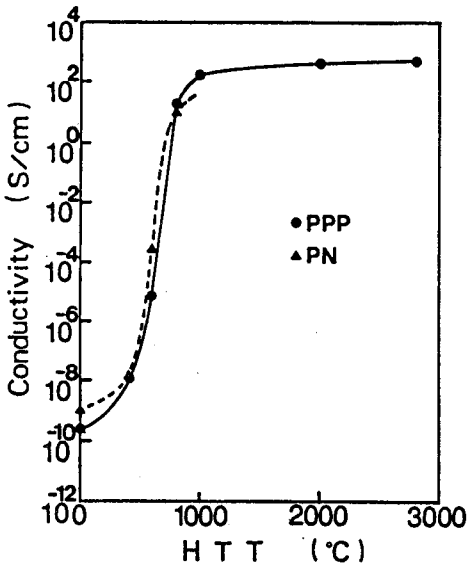

図2.3　ポリパラフェニレン（PPP）及びポリナフチレン（PN）フィルムにおける導電率の熱処理温度（HTT）依存性

桁にも及ぶ導電率の向上がみられる。しかしながら1,000℃以上での導電率の上昇は600℃から1,000℃の処理においてみられる様な大きな効果はみられず、飽和傾向を示す。種々の温度で熱処理を行ったポリパラフェニレンフィルムに対し、元素分析によって決定された水素と炭素のモル比（〔H〕/〔C〕）の変化を図2.4に示した。未処理のポリパラフェニレンフィルムでは〔H〕/〔C〕＝0.59であり、分子構造より計算される値〔H〕/〔C〕＝0.66に近い値であるが、やや小さな値であることは分子鎖の分岐等の構造欠陥があることを示している。一方、〔H〕/〔C〕は熱処理温度の増加とともに減少し、分子鎖中からの水素の脱離が進行し、2,000℃以上ではフィルム中の水素量が少なく、元素分析によって水素を検出することはできなかった。更に、この元素分析の結果において600～800℃の処理によって〔H〕/〔C〕が急激に減少しており、この熱処理温度領域で急速に水素の脱離が進行していることが明らかである。この温度は、室温導電率が急激に上昇する温度と一致している。この結果は熱処理により水素の脱離が進行するに伴い、キャリア濃度が増加し、それにより導電率の急激な上昇が引き起こされたものと考えられ、これは、これまでに明らかにされている炭化水素の気相熱分解によって得られる炭素の熱処理において800～1,200℃付近にみられるものと同様の現象と言える。[3)]

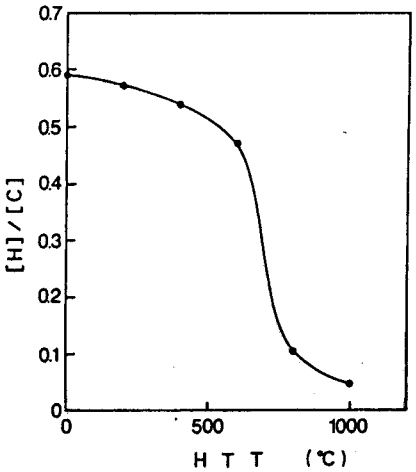

図2.4　ポリパラフェニレンにおける〔H〕/〔C〕の熱処理温度依存性

図2.5及び図2.6は様々な温度で処理されたポリパラフェニレンとポリナフチレンフィルムの導電率の温度依存性をアレニウスプロットしたものである。このアレニウスプロットから評価される室温近傍における活性化エネルギーは未処理のポリパラフェニレン，ポリナフチレンでは各々550meV，570meVである。熱処理温度の上昇とともに、温度依存性は弱くなり、これに対応し活性化エネルギーも減

少、８００℃以上では数meVにまで減少する。また、特に未処理及び低温(＜800℃)で処理されたフィルムの導電率の温度依存性は必ずしもアレニウスプロットにおいて直線関係が得られているとは言えず、直線からの逸脱がみられる。このことは、未処理及び熱処理フィルムの電気伝導機構が単純な熱活性型の伝導機構では理解できないことを示唆している。他の伝導機構として、Mott によって提案されたバリアブルレンジホッピング伝導の可能性について検討してみる。バリアブルレンジホッピング伝導においてはその導電率の温度依存性は一般に次式で表わされる。

$$\sigma(T)=\sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/n}] \cdots (2.1)$$

ここでσ_0は定数であり、またT_0は次式で示される。

$$T_0 = 16\alpha^3/k_B N(E_F) \cdots\cdots\cdots\cdots (2.2)$$

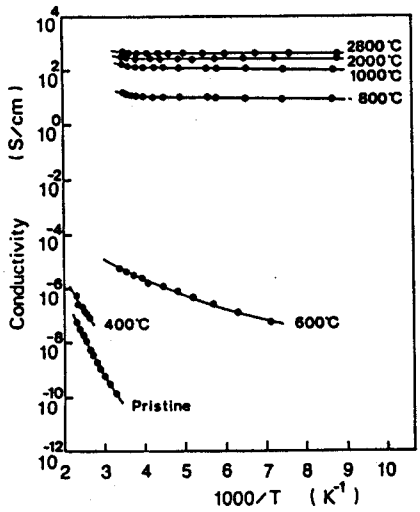

図2.5　熱処理ポリパラフェニレンフィルムにおける導電率の温度依存性

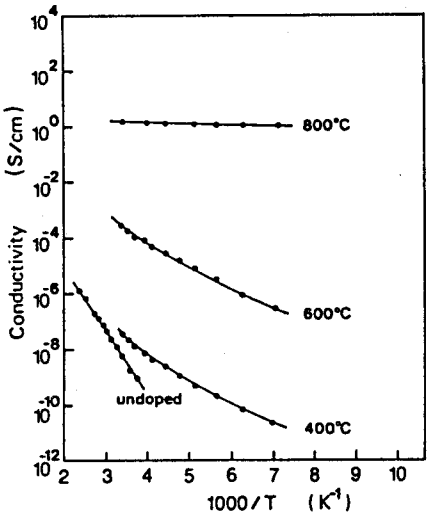

図2.6　熱処理ポリナフチレンフィルムにおける導電率の温度依存性

ここでα^{-1}, k_B及び$N(E_F)$は各々局在準位の波動関数の広がり，ボルツマン定数，フェルミ準位における状態密度である。またnは次元によって変化し、一次元では$n=2$、二次元では$n=3$そして三次元では$n=4$である。本来鎖状導電性高分子では一次元であるが、本研究に用いた導電性高分子フィルムは一次元結晶ではなく、かなり乱れた非晶質に近い構造を持っており、キャリアは三次元的にホッピングす

ることが可能と考えられるため、三次元のバリアブルレンジホッピング伝導を考えることが最も妥当である。即ち（2.1）式において n＝4 となる。

種々の温度で処理されたポリパラフェニレン及びポリナフチレンフィルムの導電率の温度依存性を $T^{-1/4}$ に対し log σ をプロットしたものを図2.7，図2.8に示した。図より明らかな様に未処理及び熱処理されたポリパラフェニレン，ポリナフチレン共にすべて $T^{-1/4}$ プロットに対し、良い直線関係が得られる。このことは、これらのフィルムにおいてアモルファスカーボン[15]や熱分解されたフェノールホルムアルデヒド樹脂[5]と同様、三次元のバリアブルレンジホッピング伝導が働いていることを示している。

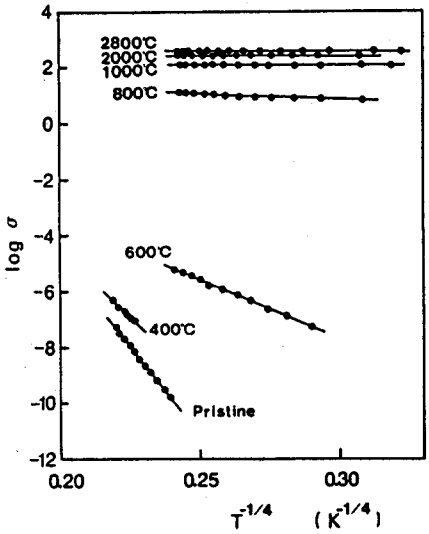

図2.7　熱処理ポリパラフェニレンフィルムにおける導電率の $T^{-1/4}$ プロット

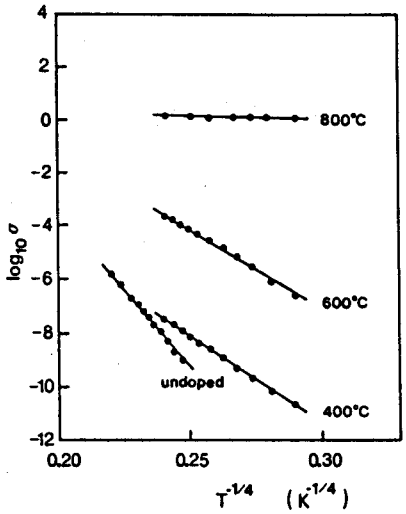

図2.8　熱処理ポリナフチレンフィルムにおける導電率の $T^{-1/4}$ プロット

このT$^{-1/4}$プロットの傾きにより表わされる T_0 から（2.2）式によりフェルミ準位における状態密度 $N(E_F)$ を評価した結果を表2.1，表2.2にまとめた。状態密度を評価するに当り、波動関数の広がり α^{-1} はスパッタ法で作成されたアモルファスカーボンフィルムに対して得られている値 α^{-1}＝10Å を用いた[15]。

未処理及び600℃以下の処理によるポリパラフェニレン，ポリナフチレンフィルムに対して評価された $N(E_F)$ は 10^{16} ～ 10^{18} states/eV·cm^3 である。この値はアモルファスカーボンフィルムにおける 10^{18} states/eV·cm^3 にほぼ一致する。一方800℃以上で処理されたフィルムの

場合N（E_F）は10^{22} states/eV·cm^3 を越える。この結果より、未処理及び600℃以下で処理されたフィルムにおける電気伝導機構は三次元のバリアブルレンジホッピングによっているが、800℃以上で処理されたフィルムに対しては、もはや単純にバリアブルレンジホッピング伝導では説明することはできない。

表2.1　熱処理ポリパラフェニレンフィルムにおける状態密度

HTT (℃)	T_0 (K)	N(E_F) (states/eV·cm^3)
Pristine	8.6×10^9	1.7×10^{16}
400	1.4×10^9	1.4×10^{17}
600	8.6×10^7	2.2×10^{18}
800	9.2×10^3	2.0×10^{22}
1000	1.9×10^1	9.8×10^{24}
2000	5.1×10^{-1}	3.7×10^{26}
2800	2.5×10^{-2}	7.4×10^{27}

表2.2　熱処理ポリナフチレンフィルムにおける状態密度

HTT	T_0	N(E_F)
undoped	5.4×10^9	3.4×10^{16}
400℃	5.3×10^8	3.5×10^{17}
600℃	3.7×10^8	5.0×10^{17}
800℃	7.0×10^2	2.7×10^{23}

図2.5におけるポリパラフェニレンの導電率の温度依存性において温度依存は極めて弱く、温度に依存しない導電率があるものと考えられる。この温度に依存しない導電率はガラス状炭素においてもみられ、Bakerらは、金属伝導によるものと説明している。[16] 800℃以上で処理されたフィルムに対し、この金属伝導と三次元のバリアブルレンジホッピング伝導の両方が電気伝導に寄与していることを考えた場合、その導電率の温度依存性は次式の様になる。

$$\sigma(T) = \sigma(0) + \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/4}] \quad \cdots\cdots (2.3)$$

ここで$\sigma(0)$はOKにおける導電率、すなわち温度に依存しない金属導電率である。また$\sigma(0)$は温度に対し導電率をプロットし、0Kまで外挿することによって評価し、800℃処理フィルムに対して$\sigma(0)$= 3 S/cmと見積られ、処理温度の上昇とともに増加し、2,800℃処理フィルムに対しては350 S/cmである。図2.9は$T^{-1/4}$に対して$\log(\sigma(T)-\sigma(0))$をプロットしたものである。この直線の傾きより評価されるT_0及びN(E_F)は各々10^4 K，10^{21} states/eV·cm^3 であり、金属伝導と3次元のバリアブルレンジホッピング伝導の重畳として理解できる。しかし、1,000℃

以上で処理されたフィルムでは処理温度の上昇とともに$N(E_F)$が減少する。現段階では、この$N(E_F)$の減少の原因は明らかでなく、さらに詳細な電気伝導機構に関する検討が必要である。

以上の導電率の温度依存性の測定とそれに対する考察からは、未処理及び６００℃以下の処理では電気伝導は三次元のバリアブルレンジホッピング伝導によっており、また８００℃以上では電気伝導は三次元のバリアブルレンジホッピング伝導のみによっては説明できず、金属伝導をも考慮する必要がある。この金属伝導はフィルム内の炭化あるいはグラファイト化によって形成された領域内でのみ起っているものと予想される。更に、８００℃処理によって初めて$\sigma(0)$が認められることから600～８００℃の間の温度域で一種の絶縁体－金属転移が起っていると考えられる。

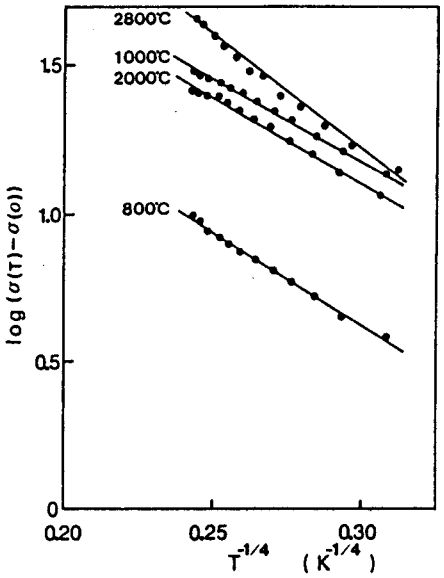

図 2.9　熱処理ポリパラフェニレンにおける $\log(\sigma(T)-\sigma(0))-T^{-1/4}$ プロット

次に導電率がフィルムに対するマクロな電気伝導に関する情報を与えることに対し、ミクロな電気伝導に関する情報を得ることのできる熱起電力の測定結果について述べる。図 2.１０はポリパラフェニレンを種々の温度で処理した場合の室温における熱起電力（ＴＥＰ）の変化である。すべての処理温度のフィルムに対し、正の小さな熱起電力が測定され、これらのフィルムにおいて主として正孔が電気伝導に寄与していることを示している。1,000℃で処理されたフィルムに対し最も小さな正の熱起電力が観測され、その後、処理温度の増加と共に正の熱

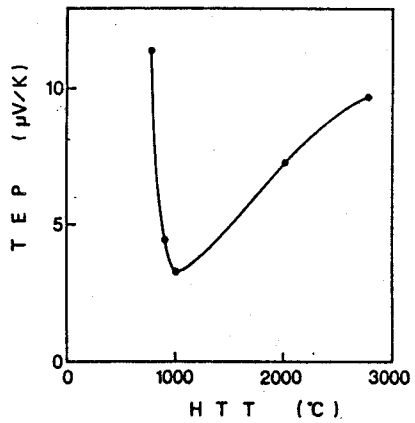

図 2.10　熱処理ポリパラフェニレンフィルムにおける熱起電力（TEP）の熱処理温度依存性

起電力は大きくなる。800～1,000 ℃における処理温度の上昇に伴う熱起電力の急激な減少はキャリアである正孔の濃度が増加することによるものと考えられる。また、1,000℃以上での正の熱起電力の増大は正孔の濃度が減少するためである。一方、導電率は1,000℃以上の処理によってもわずかに増大している。このことは以下の様に説明される。1,000℃まではフィルム内に存在する不純物や分子鎖中の水素の脱離によって不対電子ができる。この不対電子はすでに存在する共役系π電子をトラップし、その結果正孔が増加し、キャリアとして働くために正の熱起電力は減少する。次の段階として、分子鎖間の炭素と炭素の結合が進行するため不対電子は減少し、このためキャリアである正孔の濃度は減少し、正の熱起電力は大きくなる。一方、分子鎖間の炭素同士の結合が進行することにより共役系の発達した領域が大きくなりキャリア移動度が増大する。このキャリア移動度の増大がキャリア濃度の減少を補い、導電率はわずかに増加する。以上に述べた導電率及び熱起電力の熱処理温度依存性は、高温の熱処理によってもグラファイトの三次元構造がほとんど発達しない難グラファイト化物質の特徴と一致している。[13]

図2.11は種々の温度で熱処理を行ったポリパラフェニレンフィルムの熱起電力の温度依存性である。800℃で処理されたフィルム以外では温度に比例した変化を示している。一般に温度に比例する熱起電力は、金属的なキャリアの熱拡散による場合であり、キャリアが正孔の場合、次式として表わされる。[17]

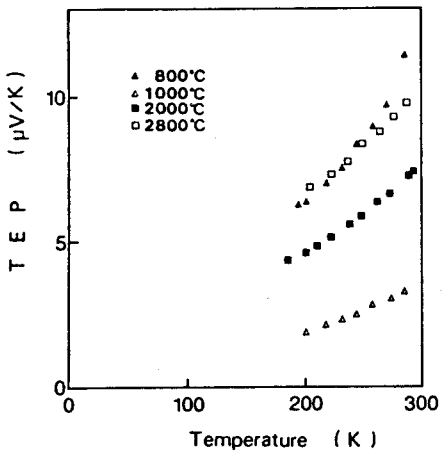

図2.11 熱処理ポリパラフェニレンフィルムにおける熱起電力の温度依存性

$$S(T)=\frac{\pi^2}{3}\frac{k_B}{|e|}k_B T\frac{N(E_F)}{n(E_F)}=\frac{\pi^2}{3}\frac{k_B}{|e|}k_B T\eta(E_F) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \quad (2.4)$$

ここで、$n(E_F)$はフェルミ準位におけるキャリア濃度であり、$\eta(E_F)$はフェルミ準位におけるキャリア一個当りの状態密度である。

しかし、導電率の温度依存性の結果は、８００℃以上で処理されたフィルムは金属領域とアモルファスに近いと考えられる領域が混在していることを示しており、この２つの領域が複雑に混り合った構造では熱起電力においても、この両方の領域の寄与が考慮されねばならない。事実、測定された熱起電力の温度依存性は（2.4）式によって示される様な原点（0K，0μV/K)を通る直線からは逸脱している。導電率の場合と同様熱起電力においても金属伝導と３次元のバリアブルレンジホッピング伝導の両方の寄与を考慮した次式を考える。

$$S(T) = AT + BT^{1/2} \quad \cdots\cdots (2.5)$$

ここで、A，Bは温度に依存しない定数である。また、この式において第１項は金属伝導による熱起電力であり、第２項は三次元のバリアブルレンジホッピング伝導による熱起電力である。また（2.4）式と比較すると

$$A = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{|e|} \eta(E_F) \quad \cdots\cdots (2.6)$$

となりAより金属領域でのフェルミ準位におけるキャリア当りの状態密度$\eta(E_F)$が評価できる。（2.3）式を導電率は２つの領域の並列接続であるのに対し、この熱起電力に対する式は２つの領域の直列接続である。非常に複雑に金属領域とアモルファス的な領域が混在している場合、単純な直列あるいは並列接続によって考えることはできないが、この単純な式は２種の伝導機構が同時に働いていることを示す上でかなり有力なものである。

表2.3 熱処理ポリパラフェニレンフィルムにおける熱起電力の金属項(A)及びホッピング項(B)

HTT (℃)	A ($\mu V/K^2$)	B ($\mu V/K^{3/2}$)	$\eta(E_F)$ (states/eV·carrier)
800	0.076	−0.631	3.11
1000	0.022	−0.174	0.90
2000	0.035	−0.183	1.43
2800	0.035	−0.022	1.43

表2.3に熱起電力の温度依存性を（2.5）式で表現することによって

得られるパラメータA，B及びAより評価されたη(E_F)をまとめた。熱処理温度の上昇とともにBの値が小さくなる。即ち、三次元のバリアブルレンジホッピング伝導の寄与が小さくなり、金属伝導が支配的になっていく。これは、アモルファス領域が高温の処理によって徐々に減少し、金属領域が大きくなっていくことを示している。

以上の導電率及び熱起電力の結果から８００℃の処理によって得られたフィルムでは高分子の炭化，グラファイト化された領域が形成され、さらに高温の処理によってその領域は大きくなる。しかし、金属伝導はこの領域内に限られ、その領域間はホッピング伝導が存在し、電気的性質はこの２つの伝導機構の重ね合わせによって説明できる。

図2.１２はＥＳＲのスピン濃度及び線幅の熱処理による変化である。すべての処理温度のフィルムに対してg～2.００３付近に一本の対称な共鳴線が得られる。この共鳴線より定量されるスピン濃度は８００℃の処理によって最大となり、10^{20} spins/g とかなり大きな値である。このスピン濃度の増大は図2.４に示した元素分析の結果より、水素の脱離による不対電子の増加に対応している。一方、1,000℃では逆にスピン濃度は減少するが、これは分子鎖間の結合が進行することによって不対電子が少なくなることに対応している。即ち、ＥＳＲの結果は炭化が進行していることを反映している。更に2,800℃で処理されたフィルムにおいても依然としてg～2.００３付近に共鳴線が存在しており、グラファイトとは異ったものである。

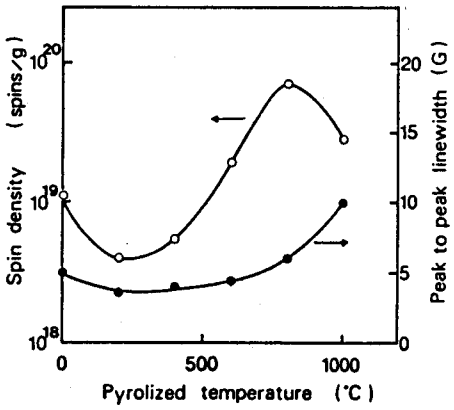

図2.12　熱処理ポリパラフェニレンフィルムにおけるＥＳＲスピン濃度及び線幅

以上の電気的・磁気的性質からはポリパラフェニレンは高温の処理によってもほとんどグラファイト構造は形成されず、難グラファイト化物質の性状を示しており、

図2.13に示す様な乱層構造炭素が形成されていると考えられる。このことは2,800℃で処理されたポリパラフェニレンフィルムにおけるX線回折パターンから決定される炭素層面間隔が3.41Åとグラファイト単結晶の3.354Åに対しかなり大きな値であり、この回折線が非常にブロードである結果からも支持されている。

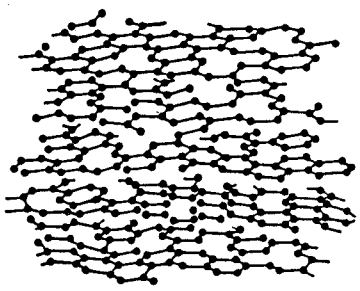

図2.13　乱層構造炭素

図2.14はFitzerらによって提案されたポリパラフェニレン及びポリナフチレンの炭化，グラファイト化の分子鎖結合モデルである。[18] この2種の導電性高分子はともに理想的な分子鎖間の結合が進行すればベンゼン環が平面的に縮合したグラファイトの六角網平面となるはずである。しかし、実際の電解重合によって得られるポリパラフェニレンやポリナフチレンでは分子鎖はランダムに配向しており、また分子鎖における分岐等が多いと考えられる。従って図に示されている様な分子鎖間の理想的な結合は進行せず、かなりランダムに炭素間の結合が進む結果グラファイトとはならず乱層構造炭素が形成される。逆に言えば、高分子フィルムにおける分子鎖の配向等の高次構造が制御できれば、これらの導電性高分子においてもグラファイトを固相重合によって得ることが期待できる。

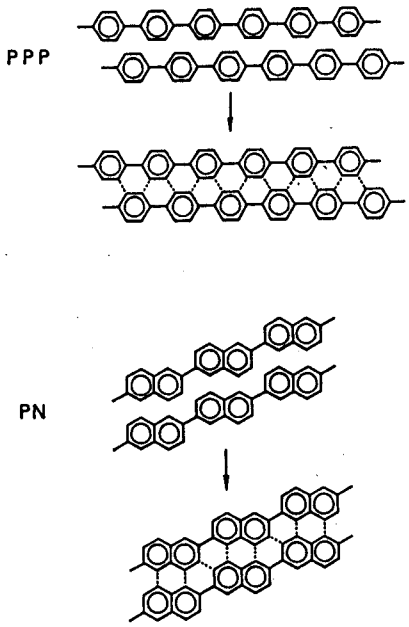

図2.14　ポリパラフェニレン（PPP）及びポリナフチレン（PN）における分子鎖結合モデル

2.4.2　ポリパラフェニレンビニレンの熱処理効果とグラファイト化

ポリパラフェニレンビニレンにおける室温導電率の熱処理温度依存性を図2.15に示す。この熱処理温度依存性は大別して3つの領域に分けられる。第1はポリパ

ラフェニレンの場合にもみられる様な導電率の急激な上昇を示す領域である。これは炭化によって水素が脱離した結果キャリア濃度が増加するためである。第2の領域は1,000℃から2,000℃の間であり、ほとんど導電率の変化はみられない。この領域も隣り合う分子鎖間の結合によるキャリアの減少と、共役系の発達による移動度の増大による補償効果で説明される。そして第3の領域は2,000℃以上であり、導電率がさらに上昇する。これは炭素間の結合が更に進み、グラファイトの三次元構造が構築されることが導電率に反映されていると考えられる。この様な3段階の導電率の熱処理による変化は良好にグラファイト構造が発達する易グラファイト化物質のそれと一致している。また、導電率の値は、高分子スルホニウム塩を200℃で処理して得たポリパラフェニレンビニレンフィルムの10^{-13}S/cmから最終的に2,900℃の処理によって8,100S/cmにまで達する。一般に易グラファイト化物質として知られているアントラセンを3,000℃で処理した場合、その導電率は1,000S/cm程度[19]であることと比較すればかなり大きな値である。しかしながら、HOPGの値と比較するとやや小さな値である。[1]

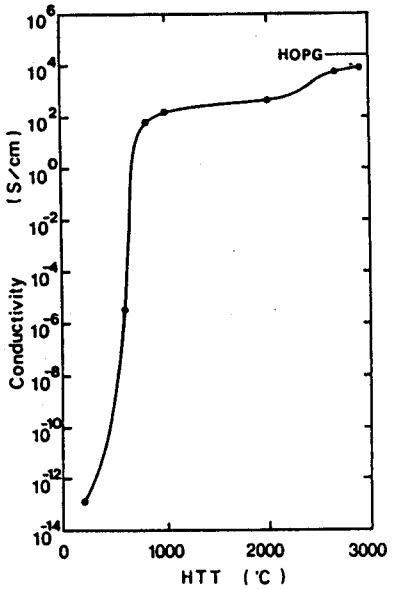

図2.15 ポリパラフェニレンビニレンフィルムにおける導電率の熱処理温度依存性

1,000℃以下で処理されたポリパラフェニレンビニレンフィルムの導電率の温度依存性をアレニウスプロットしたものを図2.16に示した。この温度依存性から評価される室温近傍での活性化エネルギーは200℃処理、即ちポリパラフェニレンビニレンフィルムでは520meVであるのに対し、1,000℃で処理されたものでは3meVにまで減少する。しかし、ポリパラフェニレンの場合同様アレニウスプロットでは、良好な直線関係が得られず、やはり三次元のバリアブルレンジホッピング

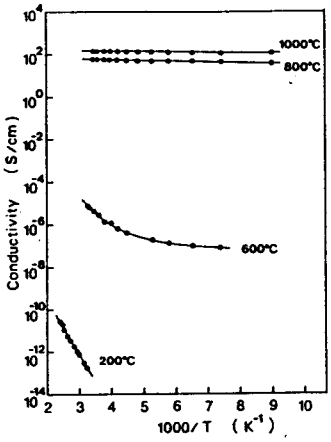

図2.16　熱処理ポリパラフェニレンビニレンフィルムにおける導電率の温度依存性のアレニウスプロット

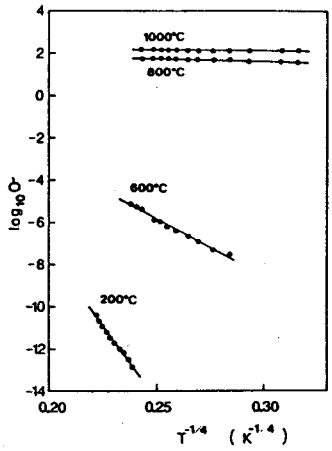

図2.17　熱処理ポリパラフェニレンビニレンフィルムにおける導電率の$T^{-1/4}$プロット

伝導を考える必要がある。図2.17は$T^{-1/4}$に対し log σ をプロットしたものであり、すべての処理温度のフィルムに対し良い直線関係が得られていることから、三次元のバリアブルレンジホッピング伝導が働いている可能性がある。またポリパラフェニレンと同様に直線の傾きToより評価される$N(E_F)$を表2.4にまとめた。600℃以下で処理されたフィルムの$N(E_F)$は10^{16}～10^{18} states/eV·cm^3であり、ポリパラフェニレンやアモルファスカーボンフィルム[15]の場合と一致している。これらのフィルムにおいては三次元のバリアブルレンジホッピング伝導を電気伝導機構として考えることが妥当と言える。一方、800℃以上で処理されたフィルムにおいては10^{22} states/eV·cm^3を越え、もはや3次元のバリアブルレンジホッピング伝導のみを考えたのでは説明することはできない。また金属伝導と三次元のバリアブルレンジホッピング伝導を重畳させた（2.3）式によって$N(E_F)$を評価してみると$N(E_F)=10^{21}$～10^{22} states/eV·cm^3である。これらの結果は800℃以上では金属伝導が働いていることを示している。しかし金属伝導を示す領域は

表2.4　熱処理ポリパラフェニレンビニレンフィルムにおける状態密度

HTT (℃)	To (K)	$N(E_F)$ (states/eV·cm^3)
200 (Pristine)	1.0×10^{10}	1.8×10^{16}
600	1.7×10^{7}	1.0×10^{18}
800	2.4×10^{3}	7.8×10^{22}
1000	1.3×10^{1}	1.4×10^{24}

８００～1,０００ ℃で処理されたものでは、まだ小さく、その領域間におけるキャリアのホッピングがかなり強く影響を与え、導電率の温度依存性は活性化型の依存性を示しているものと言える。図2.１８は８００℃以上で処理されたフィルムについての導電率の温度依存性である。1,000℃以上で処理されたフィルムの温度依存性は８００℃以下のものに比べかなり弱くなるものの、2,900℃で処理されたフィルム

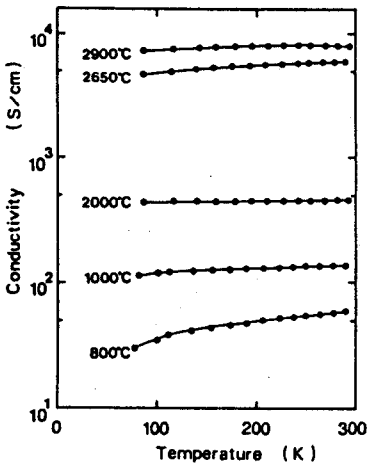

図2.18　高温処理ポリパラフェニレンビニレンフィルムにおける導電率の温度依存性

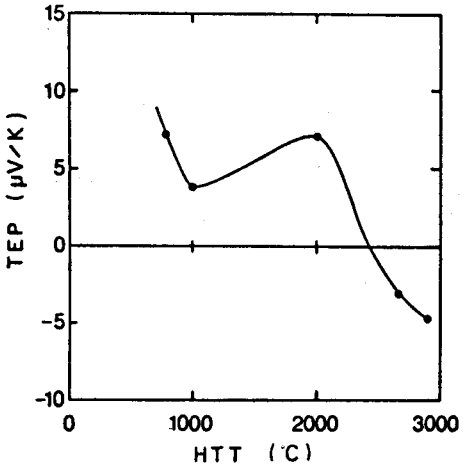

図2.19　ポリパラフェニレンビニレンフィルムにおける熱起電力の熱処理温度依存性

以外は依然として活性化型の依存性を示している。一方2,900℃で処理されたフィルムにおいては２３０K付近で導電率が最大となる特異な温度依存性が観測される。グラファイト系の材料におけるキャリアの散乱機構としては少なくともフォノン散乱と微結晶粒界における境界散乱を考える必要がある。この場合、微結晶の発達が不十分であり、サイズが小さく境界散乱が多いために、フォノン散乱による金属的な導電率の温度依存性が覆いかくされており、２３０K以上において、少しづつフォノン散乱の影響が現れ始めていると考えることができる。

図2.１９はポリパラフェニレンビニレンフィルムにおける室温での熱起電力の熱処理温度依存性である。すべてのフィルムとともに熱起電力は小さく、また2,000℃から2,650℃の間において符号の反転がみられる。即ち2,000℃以下の正孔によ

る伝導から2,650℃以上では電子が優勢の伝導へと変化することを示している。まず800℃から1,000℃まで正の熱起電力は減少するが、これは炭化による正孔増加によって引き起こされている。次に1,000℃以上では正の熱起電力は増加するがこれは微結晶の成長に伴う正孔の濃度が減少することによっている。この段階まではポリパラフェニレンの場合と同じである。2,000℃で極大値7μV/K となった後減少し、2,650℃では符号の反転が起こり、負の熱起電力を示す。その負の熱起電力はさらに大きくなり、2,900℃で処理されたものでは−4.7μV/KでありSCKGの−4μV/Kとほぼ一致する値となる。この熱起電力の熱処理温度依存性は易グラファイト化物質のものと定性的には一致している。[13]

図2.20に各熱処理温度における熱起電力の温度依存性を示した。2,000℃処理までの正の熱起電力は温度に対し、直線的な依存性を有しているが、原点を通る金属伝導の温度依存性からは逸脱しており、導電率同様、三次元のバリアブルレンジホッピング伝導をも考慮する必要がある。この時、処理温度の上昇と共にホッピング伝導による寄与は減少し、金属伝導が主体となることが(2.5)式による解析から明らかとなった。このことは、分子鎖間の結合によって金属伝導を示す領域が広がっていくことに対応している。一方2,650℃以上で処理されたフィルムにおける温度依存性は、グラファイトにおけるそれとほぼ一致している。しかし単結晶グラファイトでは温度の低下と共に小さくなり200K付近で負から正への符号の反転が存在するのに対し、[20]熱処理されたポリパラフェニレンビニレンに関する限り、測定温度領域(200〜300K)においては符号の反転は観測されない。半金属であり電子と正孔の両方がキャリアとして存在するグラファイトにおける熱起電力の温度依存性は、電子及び正孔の濃度とそれらの移動度のバ

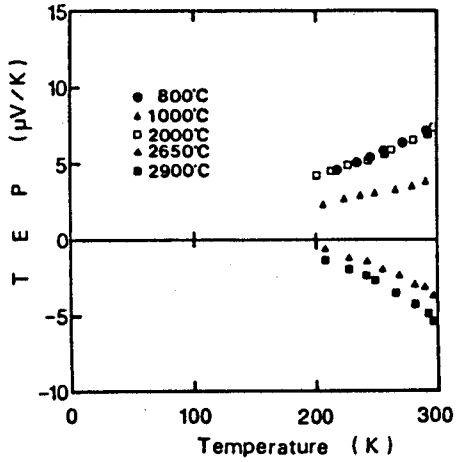

図2.20 熱処理ポリパラフェニレンビニレンフィルムにおける熱起電力の温度依存性

ランスに対して敏感であり、そのために符号の反転する温度が変化することや、符号の反転がみられないという現象が起こる可能性が大きい。即ち、ポリパラフェニレンビニレンは高温の処理によってかなりグラファイト化が進行するが、キャリアの濃度や移動度のバランスが単結晶グラファイトとは異っていることを示している。

次にポリパラフェニレンビニレンの熱処理過程における磁気的性質の変化をＥＳＲによって調べ、そのスピン濃度及び線幅の変化を図2.21に示した。ポリパラフェニレンビニレンのスピン濃度は3×10^{17} spins/g とポリパラフェニレンに比べ小さな値でありポリパラフェニレンビニレンは構造欠陥が少ないと言える。スピン濃度は６００℃の処理によって4×10^{19} spins/g へと急激に増加するが、これは炭化による水素の脱離に対応している。一方、線幅はスピン濃度とは逆に減少しているが、スピン濃度がかなり多くなることからスピン－スピン交換作用による尖鋭化と考えられる。さらに高温の処理ではスピン濃度は減少するが、これは炭素間の結合即ち結晶成長による不対電子の減少に対応している。線幅においては非常に複雑な変化を示すが、この変化の原因はさらに詳細な検討が必要であり、現段階では不明である。また、2,000℃以下ではg～2.003付近に対称な共鳴線が存在しており、これらのことから非局在スピンによるものと考えられる。一方2,650℃以上で処理されたフィルムでは磁場をフィルム面に垂直にかけた場合g～2.050付近に、また磁場をフィルム面に平行にかけた場合g～2.005付近に金属においてみられる様なダイソニアン型の共鳴線が観測され、単結晶グラファイト同様に伝導電子のスピン共鳴[21]が観測されているものと考えられる。その一例として2,900℃で処理されたフィルムの線型を図2.22に示した。しかし、いずれの場合もg～2.003付近にも共鳴線が同時に観測されており、これは2,650℃以上の処理によってグラファイト構造がフィルム内に形成さ

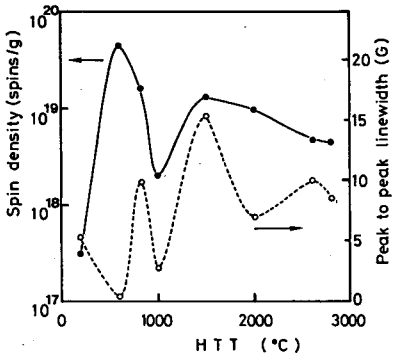

図2.21　熱処理ポリパラフェニレンビニレンフィルムにおけるESRスピン濃度及び線幅

れているが、まだかなり乱れた領域が存在しており、その領域によるものと考えられる。

以上の電気的・磁気的性質について検討した結果、高温で処理することによって比較的良好にグラファイト化が進行するものの、完全なグラファイトとはなっていない可能性がある。次にポリパラフェニレンビニレンの熱処理による構造変化をX線回折により検討した結果について述べる。図2.23はCuK$_\alpha$線を用いて$2\theta=20\sim30°$に存在する回折線から見積られる面間隔を示している。200℃で作られたポリパラフェニレンビニレンでは4.3Åに対応する回折線が存在し、これはポリパラフェニレンビニレンの結晶構造によるものと考えられる。一方600℃においては3.85Åに対応する回折線が存在し、この回折線がグラファイトの(002)面からの回折によるものと考えられる。この回折線は熱処理温度とともにシャープになりかつ高角度側にシフトし、面間隔が狭くなっていく事を示している。2,900℃処理においては3.36Åと単結晶グラファイトの3.354Åに近くなり、更に(004)，(006)回折線からも3.36Å，3.37Åと見積られ、単結晶に比べ層間距離は若干大きな値である。一方、(002)回折線から評価されるグラファイト微結晶の厚みは600Åであり、単結晶が1000Å以上であることに比較して小さな値となっており、微結晶の面方向の大きさも小さいと考えられる。実際2,900℃で処理されたフィルムに対する横磁気抵抗効果より決定されたキャリアの平均移動度は

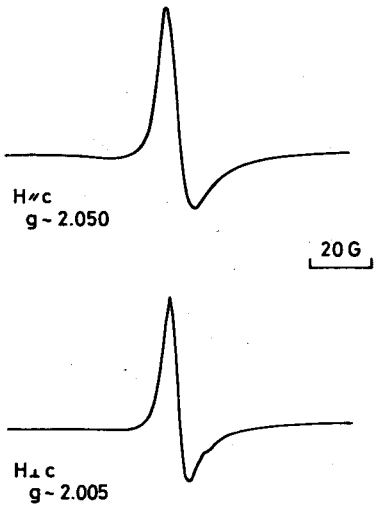

図2.22　2,900℃処理ポリパラフェニレンビニレンフィルムのESRシグナル

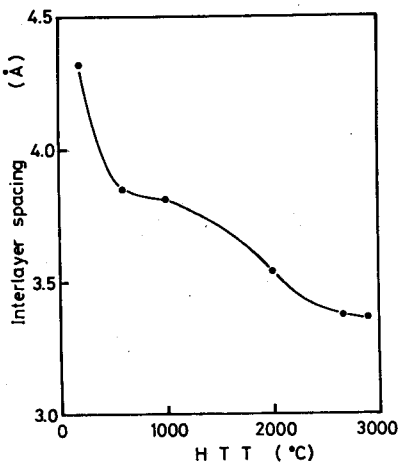

図2.23　熱処理による面間隔の変化

7,000 $cm^2/V\cdot s$ 程度であり、HOPGの場合での 1.2×10^4 $cm^2/V\cdot s$ と比べて小さい[1)]。これは微結晶のサイズが小さくキャリアの散乱が多いことを意味しており、両者からの結果は一致している。このことも、導電率の温度依存性においてはフォノン散乱と境界散乱を考える必要があるが、微結晶のサイズが小さいために境界散乱が多く、フォノン散乱による金属的温度依存性を覆いかくしているという考えを支持している。

また2,900℃で処理されたフィルムに対するX線回折においては（００ℓ）回折線のみが観測され、グラファイト層面がフィルム面に対して平行に配向している構造であることも明らかとなった。

以上の電気的・磁気的性質と構造に関する実験結果から、ポリパラフェニレンビニレンフィルムでは分子鎖中の欠陥は非常に少なく、かつベンゼン環がフィルム面に対し平行な構造を有していると考えられ図2.24に示す、大西らによって提案されているグラファイト化における分子鎖間結合モデルの理想的な結合が進行し易い高次構造となっていると言える。この様な高次構造は電解重合によって得られたポリパラフェニレンにおけるアモルファス状の構造とは対照的なものである。

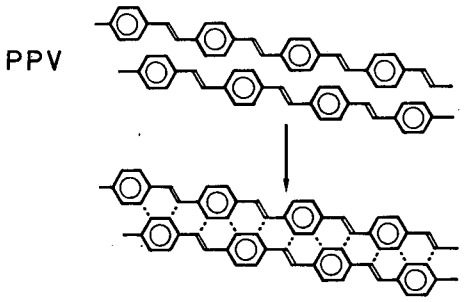

図2.24 ポリパラフェニレンビニレンの分子鎖結合モデル

2.5 結　言

本章では導電性高分子フィルムの炭化，グラファイト化における電気的・磁気的性質と構造に関する実験を行った。これより得られた知見を整理すると以下の様になる。

(1) 高温の熱処理によってポリナフチレン，ポリパラフェニレンでは１０桁以上の導電率の上昇がみられ、各々４０，５００S／cmまで増加する。ポリパラフェニレ

ンビニレンでは更に高く8,100S／cmにまで達することを見い出した。

(2) 電気的性質の熱処理温度依存性においてポリパラフェニレンビニレンでは2,000℃から2,650℃で1桁導電率が増大し、熱起電力は正から負の値へ反転することが見い出された。一方、ポリパラフェニレンにおいてはこの様な2,000℃～2,650℃の間での変化はみられなかった。

(3) ＥＳＲの測定ではポリパラフェニレンにおいては処理温度に関係なくg～2.003付近に対称な共鳴線が存在するが、ポリパラフェニレンビニレンでは2,650℃以上の処理によってg～2.050付近にシフトしダイソニアン型の共鳴線となることを見い出した。

(4) 分子構造的に分子鎖の結合によってグラファイト化が進行すると考えられる3種の導電性高分子フィルム即ち，電解重合法で得たポリパラフェニレン，ポリナフチレン及び触媒法による前駆体を処理することにより得たポリパラフェニレンビニレンについて各々熱処理効果を検討した結果、ポリパラフェニレン，ポリナフチレンは難グラファイト化物質の，一方、ポリパラフェニレンビニレンは易グラファイト化物質の特性を示すことを見い出した。

(5) 分子構造的にはグラファイト化が可能なものの、電解重合法によって得られるポリパラフェニレンにおいてはグラファイト構造の形成はみられない。これは電解重合のポリパラフェニレンでは、分子鎖の分岐，配向などの面からみれば非晶質と考えられることから、理想的なグラファイト化に伴う分子鎖間の結合は進行しないためである。一方ポリパラフェニレンビニレンでは分子鎖中の欠陥が少なく、また分子鎖の配向もグラファイト化には都合の良いものである。即ち、高分子フィルムの熱処理，固相重合によるグラファイトフィルムの合成には出発高分子フィルムの高次構造が極めて重要であることを示した。

(6) また、熱処理による炭化，グラファイト化の段階での電気伝導機構に対する検討では、未処理から６００℃までは三次元のバリアブルレンジホッピング伝導によっている。一方、８００℃以上で処理される場合には金属伝導が行われる領域

が形成されるが導電率の温度依存性はこの領域間のホッピングの影響を強く反映している。電気的性質は、この2つの伝導機構の重ね合わせによって説明できる。また、８００℃で初めて金属伝導が見い出されたことから６００～８００℃の間で一種の絶縁体一金属転移が起こっているものと言える。

(7) 2,900℃で処理されたポリパラフェニレンビニレンフィルムは導電率が２３０K付近で最大となる特異な温度依存性を持つことを見い出した。これはグラファイトの微結晶のサイズが小さく境界散乱が多いために、フォノン散乱による金属型の温度依存性が２３０K以下では覆いかくされていると考えた。

(8) ポリパラフェニレンビニレンでは高温の処理によって比較的良好にグラファイト化が進行する。2,900℃で処理されたフィルムでは単結晶グラファイトに類似した性質を示すものの、フィルム内において形成される結晶子のサイズが単結晶グラファイトに比べ小さく、構造的乱れが多いことがその性質に反映されている。

第2章 参 考 文 献

(1) A.W.Moore; *Chemistry and Physics of Carbon*, edited by P.L.Walker, Jr. and P.A.Thrower (Marcel Dekker Inc. New York, 1973) vol.11 p.69.

(2) H.B.Brom, Y.Tomkiewicz, A.Aviram, A.Broers and B.Sunner; Solid State Commun.35(1980)135.

(3) E.K.Sichel and T.Emma; Solid State Commun.41(1982)747.

(4) A.Brokman, M.Weger and G.Marom; Polymer 21(1980)1114.

(5) K.Tanaka, S.Yamanaka, T.Koike, T.Yamabe, K.Yoshino, G.Ishii and S.Yata; Phys.Rev.B32(1985)6675.

(6) H.Ueno and K.Yoshino; J.Phys.Soc.Jpn.55(1986)4384.

(7) K.Yoshino, H.Ueno, F.Uesugi and M.Satoh; J.Appl.Phys. 61(1987)1493.

(8) T.Ohnishi, I.Murase, T.Noguchi and M.Hirooka; Synth.Met. 14(1986)207.

(9) H.Ueno and K.Yoshino; Phys.Rev.B34(1986)7158.

(10) M.Satoh, M.Tabata, K.Kaneto and K.Yoshino; J.Electroanal. Chem.195(1985)203.

(11) M.Satoh, F.Uesugi, M.Tabata, K.Kaneto and K.Yoshino; J. Chem Soc.Chem.Cnmmun.(1986)550.

(12) I.Murase, T.Ohnishi, T.Noguchi and M.Hirooka; Polym.Commun. 25(1984)327.

(13) E.E.Loebner; Phys.Rev.102(1956)46.

(14) N.F.Mott and E.A.Davis; *Electronic Process in Non-crystalline Materials* (Clarendon, Oxford, 1979) 2nd ed.chap.2.

(15) J.J.Hausar; J.Non-Cryst.Solids 23(1977)21.

(16) D.F.Baker and R.H.Bragg; J.Non-Cryst.Solids 58(1983)57.

(17) J.M.Ziman, *Principle of the Theory of Solids*(Cambidge Univ.Press,Cambridge,1972) 2nd ed.chap.7.

(18) E.Fitzer, K.Mueller, W.Schaefer; *Chemistry and Physics of Carbon*, edited by P.L.Walker,Jr. and P.A.Thrower(Marcel Dekker Inc. New York,1971) vol.7 p.237.

(19) S.Mrozowski; Phys.Rev.85(1952)610.

(20) T.Takezawa, T.Tsuzuku, A.Ono and Y.Hishiyama; Philos.Mag. 19 (1969)623.

(21) G.Wagoner; Phys.Rev.118(1960)647.

第 3 章　グラファイトフィルムのアクセプタ型，ドナー型インターカレーションと電気的性質

3.1　緒　　言

グラファイトへのインターカレーションの現象は古くから知られていたが、形成された化合物（グラファイト層間化合物，Graphite Intercation Compound：以下ＧＩＣと略す）がかなり大気に対して不安定であるために、ほとんど物性研究の対象とはなっていなかった。ところがAsF_5やSbF_5をインターカレートしたグラファイトの導電率が銅をも上まわる場合があることがVogelらによって報告されたのをきっかけに[1,2]、様々なアクセプタやドナーのインターカレーションとその物性が調べられる様になった。しかし、その形成法，インターカラント及びステージ次数などの多様性から、まだ多くの構造や電気伝導などの物性面においての疑問が解決されぬままである。ＧＩＣの構造や物性はそのホスト材の結晶性に大きく依存するため、詳細な研究には良質のグラファイトが必要であり、このホストグラファイトとしては鱗片状の天然グラファイト，薄片状のＨＯＰＧあるいは小片状のSCKGが用いられてきた。

一方、最近、導電性あるいは絶縁性高分子を高温で熱処理することによって良質のグラファイトフィルムが得られる様になってきた[3〜5]。しかし、これらの高分子フィルムの熱処理から作られるグラファイトフィルムに対するインターカレーション効果については、ほとんど調べられていない。従ってグラファイトフィルム及びそのインターカレーションの基礎物性を解明することは、これらを応用する上で極めて重要である。

本章では比較的良好なグラファイト化性を有するポリパラフェニレンビニレンの熱処理によって得たグラファイトフィルムをホスト材として用い、数種のアクセプタ型及びドナー型のＧＩＣを形成し、その電気的性質について調べた結果について述べる[6,7]。特に、ドナー型の一つであるＮａ－ＧＩＣは、その形成が最も難しいため、形

成法と構造に関する報告[8]は以前よりなされていたが、著者らがグラファイトフィルムを用いて、初めてその電気的性質を報告している。[7]

3.2 試　料

インターカレーションのホスト材として用いたグラファイトフィルムは、高分子スルホニウム塩の水溶液をキャスティングして得られるフィルムを２００℃の真空中で処理して作られたポリパラフェニレンビニレンフィルムを[9]、2,900℃でアルゴン気流中にて１時間熱処理することによって得た。

本研究ではドナーとしてK及びNa をまたアクセプタとして$FeCl_3$及び$CuCl_2$をグラファイトフィルムにインターカレートしたものを試料として用いた。グラファイトフィルムへのインターカレーションは図3.1に示す様にグラファイトフィルム及びインターカラントをパイレックスガラス管中に真空封入し、各々適当な温度に加熱し、数日間保持する気相二温度法によって行った。[10,11]また、この時グラファイトフィルム及びインターカラントの温度を各々独立に制御することによって所望のステージとなる様にした。表3.1に本研究において形成したＧＩＣの形成条件をまとめておく。

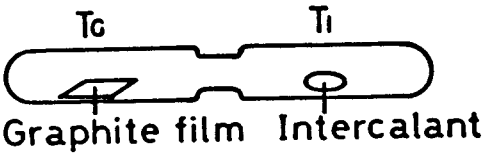

図3.1　気相反応によるＧＩＣの形成法

表3.1　ＧＩＣの形成条件

インターカラント	ステージ	TG (℃)	TI (℃)
$FeCl_3$	1	300	300
	2	350	300
$CuCl_2$	—	480	480
K	1	250	250
	2	300	250
	3	300	250
Na	—	400	400

3.3 実験方法

Kインターカレーションの導電率の測定は図3.2に示す様なあらかじめ４本のタングステン線を封止したセルを用い、このタングステン線に導電性塗料でグラファ

イトフィルムを取付け、このガラスセル中でインターカレーションを行った。その後直流四端子法によって導電率を測定した。また、他のＧＩＣの導電率の測定は形成されたＧＩＣの入っているガラス管を、水素，酸素を除去した純アルゴンで満たされたドライボックス中で開封し、導電率測定用セルの測定端子に導電性塗料で取付けた後ドライボックスより取出し、真空中で測定した。熱起電力も同様にアルゴン雰囲気中で測定用のセルにセットした後取出し、真空中で測定した。

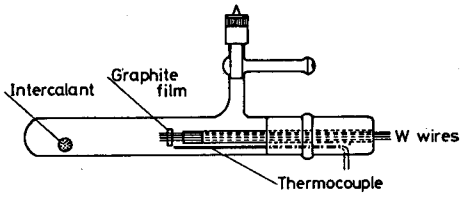

図3.2　Ｋ－ＧＩＣ形成用装置

Ｘ線回折による構造の解析は大気中で比較的安定な$FeCl_3$－ＧＩＣに対し、フィルムの状態でCuKα 線を用いたデバイーシェラー法によって、（００ℓ）回折線を得た。この（００ℓ）回折線群よりステージ構造及びそれに起因するｃ軸方向の繰返し周期（Ｉｃ）を決定した。また、ＧＩＣの化学組成はインターカレーション前後のフィルムの重量変化から決定した。

3.4　実験結果及び検討

3.4.1　構　　造

表3.2にグラファイトフィルム及び$FeCl_3$－ＧＩＣのＸ線回折の結果をまとめた。

表3.2　$FeCl_3$－ＧＩＣのＸ線回折による繰返し周期Ｉｃ

Stage	T_G (℃)	T_I (℃)	(00ℓ)	Ic(Å) Film	HOPG
1	300	300	001	9.36	9.41
			002	9.42	
			003	9.45	
2	350	300	001	12.63	12.76
			002	12.79	
			003	12.78	
			004	12.79	
Pristine			002	3.36	3.354
			004	3.36	
			006	3.37	

グラファイトフィルム及びインターカレートされたフィルムにおいては（00ℓ）回折線のみが回折パターンに現われ、この回折パターンはグラファイトの炭素六角網平面がフィルム面に平行に配列していることを示している。グラファイトフィルムにおいては2θ＝26.5°付近に非常にシャープな（002）回折線が得られる。この回折線より決定されるグラファイトの炭素六角網平面間の距離は3.36Åである。一方、さらに高角度側に存在する（004），（006）回折線からは、その層間距離は各々3.36Å，3.37Åであり、層間距離は単結晶グラファイトにおける3.354Åに比べ若干大きな値であるが、かなり高度にグラファイト構造が発達していると言える。一方、図3.3はステージ1 $FeCl_3$インターカレーションフィルムに対してCuK_α線を用いて得られたX線回折パターンの一例である。2θ＝26.5°付近にグラファイトの（002）回折線が残っているが、これはフィルムにおいて$FeCl_3$がインターカレートされた領域及び未だインターカレートされていない領域が存在しているものと考えられる。また、同一条件でステージ1となる様に$FeCl_3$をインターカレートしたフィルムに対して、重量増加法から決定された化学組成は$C_{11}FeCl_3$であった。この組成は天然グラファイトを用いたステージ1 $FeCl_3$－GICのC_7FeCl_3に比べ[10]$FeCl_3$の量が少ないことから、グラファイトフィルムへの$FeCl_3$のインターカレーションの進行はかなり遅く、比較的速くインターカレーションの進行するフィルムの表面近傍に比べ、内部への$FeCl_3$のインターカレーションが少し少ないものと考えられる。しかしながら、グラファイトの（002）回折線以外の回折線はすべてステージ1によるものと同定され、他のステージの混在による回折線は存在しておらず、このグラファイトフィルムをホストとした場合においては単一ステージ構造を持つGICが形成されることを示している。

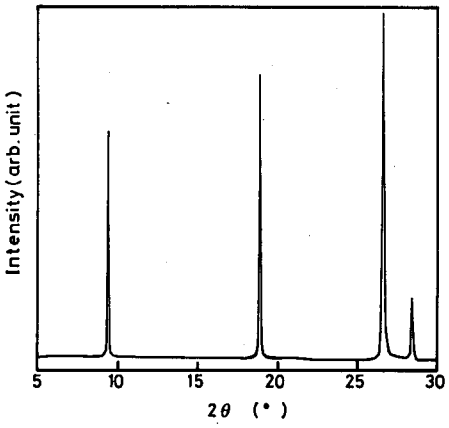

図3.3　ステージ1 $FeCl_3$－GICのX線回折パターン

また、X線回折によって得られた（00ℓ）回折線から計算されたステージ構造による超格子のC軸方向の繰返し周期 Ic の値をHOPGの場合[12]と比較して表3.2に示してある。最も低角度側に存在する（001）回折線を除いた（00ℓ）回折線より見積られた Ic はHOPGを用いた$FeCl_3$−GIC に極めて近い値となっていることがわかる。しかし、グラファイトフィルムを用いた場合の Ic はHOPGに比べわずかに大きな値となっている。これはインターカレーション前の層間距離がHOPGに比べ少し大きな値であることがインターカレーション後においても反映されているためと考えられる。

以上のX線回折による構造解析の結果、少なくともインターカレートされた領域においては単結晶グラファイトやHOPGに匹敵する良好な単一ステージ化合物がグラファイトフィルムをホスト材としても形成できることが明らかとなった。また、十分に反応時間をかけてインターカレーションを行うことによって均質なグラファイトフィルムへのインターカレーションを行うことが可能と考えられる。

一方、ドナー型のKインターカレーションにおいてはステージ1ではその化学組成はC_8Kと決定され、従来の結果と一致している。またNa インターカレーションにおいては$C_{62}Na$であり、気相反応によって高結晶性のホストグラファイトを用いた場合の最大組成$C_{64}Na$（ステージ8）にほぼ一致しており、均質なK及びNaインターカレーションが形成されていることが明らかとなった。

3.4.2 電気的性質

グラファイトフィルムをホストとした種々のGICの室温導電率の値を表3.3にまとめた。インターカラントの種類，ステージによってばらつきは存在するが、インターカレーションを行う前の8×10^3S/cmに比べ約1桁向上する。特にアクセプタ型の$FeCl_3$−及び$CuCl_2$−GIC では10^5S/cmを越えるFe，Ni 等の金属に匹敵する高導電率が得ら

表3.3 各種GICの室温導電率

インターカラント	導電率（S/cm）
$FeCl_3$	$8\times10^4\sim1\times10^5$
$CuCl_2$	1×10^5
K	$5\sim8\times10^4$
Na	6×10^4

れる。しかし、HOPGをホストとした場合において得られるステージ1 $FeCl_3$－GICでの1.1×10^5 S／cm、またステージ3K－GICでの2.5×10^5 S/cm の高導電率に比べグラファイトフィルムを用いたGICでは若干低い値である。この原因として、ホストグラファイトの導電率の差が反映されているものと考えられる。即ち、ホストグラファイトの結晶完全性の差によるものと言える。X線回折の結果からグラファイトフィルムにおける層間距離は少なくとも3.36Åか、それよりわずかに大きな値であり、HOPGの3.354Åよりも大きな値である。更にc軸方向のグラファイト微結晶の厚みは600Å程度と見積られ、HOPGの1000Å以上という値に比べ小さく[13]、またホストであるグラファイトフィルムでは比較的良好にグラファイト構造が発達しているものの、結晶子の大きさは小さく、その結晶完全性はHOPGに比べやや劣っている。この結果として、その導電率はグラファイトフィルムでは8×10^3 S/cmとHOPGの2.5×10^{4}S/cm に比べ少し低く、インターカレーション後も、この結晶完全性の差を反映するために、導電率はわずかに低い値となる。

K－GICの室温の導電率を、そのステージ次数に対してプロットしたものが図3.4である。図より明らかな様にインターカラントであるKの濃度が最大であるステージ1よりはむしろステージ2あるいはステージ3のKインターカレーションフィルムが高導電性を示す。この様な導電率のステージ依存性は$FeCl_3$インターカレーションにおいてもみられたが、Kインターカレーションにおいて最も顕著に現われる。この様な導電率のステージ依存性はHOPGを用いた場合にも報告されているが[14]、従来のシート状グラファイト（グラフォイル）では必ずしも、この様なステージ依存性は

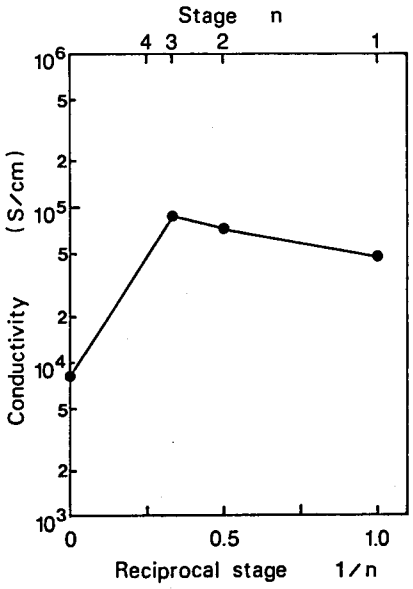

図3.4　K－GICにおける導電率のステージ依存性

報告されておらず、フィルム状グラファイトにおいては初めて見い出された。このステージ依存性の発現の原因として以下のことが考えられる。インターカラントが高濃度になるとともにキャリア濃度が増大する。一方、インターカラント濃度が高くなるに従い、キャリアの散乱が増加しキャリア移動度が低下する。このキャリア濃度及び移動度の兼合いによって低次ステージでは導電率が低下するものと予想されるが、ステージ次数によりインターカラントのイオン化率が変化している可能性もある。従って、各々のステージに対しキャリア濃度及びキャリア移動度を独自に決定することが必要である。

図3.5～3.7にはK－，$FeCl_3$－及び$CuCl_2$－GICの導電率の温度依存性をインターカレーション前のグラファイトフィルムの場合と比較して示す。インターカレーション前のフィルムはフォノン散乱及び境界散乱の複雑なキャリア

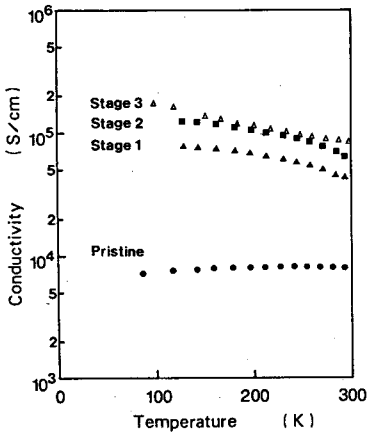

図3.5　K－GICにおける導電率の温度依存性

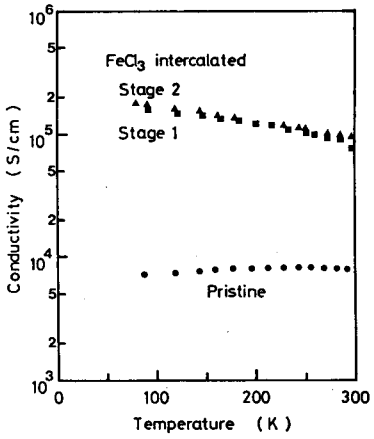

図3.6　$FeCl_3$－GICにおける導電率の温度依存性

の散乱機構を反映して、230K付近で導電率が最大となる特異な温度依存性を示す。一方、インターカレーション後ではインターカラントの種類、ステージ次数には関係なく、測定温度領域では温度の上昇とともに導電率が低下する金属的な温度依存性を示す様になる。しかし、図3.8は$FeCl_3$－GICの電気

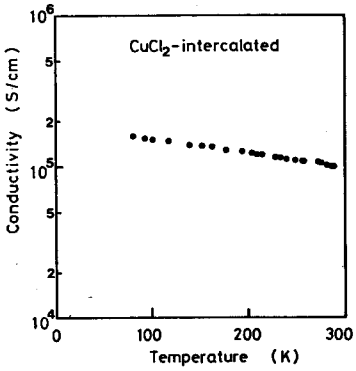

図3.7　$CuCl_2$－GICにおける導電率の温度依存性

抵抗率を普通目盛のグラフで示した例であるが、高温になるに従い上反り、即ち下に凹のカーブとなっている。この傾向は$FeCl_3$以外のＧＩＣにおいてもみられ通常の金属の様に電気抵抗率が温度に比例する電子－フォノン散乱のみによって説明することはできない。一方、高次の温度依存を与える散乱機構として電子－電子散乱がある。この場合、電気抵抗率はT^2に依存する。しかし、インターカレートしたグラファイトにおいて電子－電子散乱が存在しているとは断定できず、インターカレーションにおけるキャリアの散乱機横に関してはさらに詳細な検討が必要である。

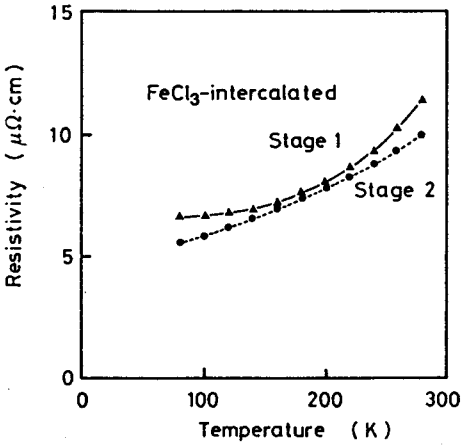

図3.8　$FeCl_3$－ＧＩＣにおける電気抵抗率の温度依存性

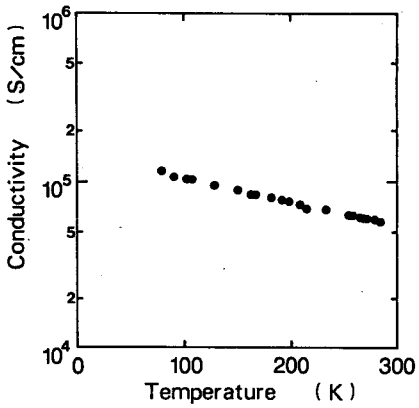

図3.9　Na－ＧＩＣ（$C_{62}Na$）における導電率の温度依存性

更に図3.9はNa－ＧＩＣの導電率の温度依存性である。このNa インターカレーションにおいては、その組織は$C_{62}Na$でありステージ８Na－ＧＩＣと考えられ、非常に低濃度インターカレーションである。それにもかかわらず、その室温導電率はステージ１或はステージ２のＫ－ＧＩＣ（C_8K，$C_{24}K$）とほぼ同等の高い導電率を有し、また他のＧＩＣと同様、金属的な温度依存性を示している。この様に非常に低濃度Na インターカレーションにおいても金属的特性が得られる。挿入されたインターカラントが完全にイオン化し、グラファイトπバンドに電子が注入される時、ステージ次数が下がるに従い、キャリア濃度は増大する。即ち、導電率は低次ステージほど高い導電率を示すと考えられるが、実際には低次ステージでは導電率は低下し、低次ステージではキャリア移動度の低下が示唆されている。ところがNa－

ＧＩＣではインターカラント濃度が低く、インターカレーションに伴う、グラファイト格子の損傷やＮａの層間侵入によるキャリア移動度の低下は低次ステージＫインターカレーションに比べれば少ない。その結果、キャリアの注入量が少なくても効果的に導電率の増加が引き起こされているものと思われる。

図3.１０はアクセプタ型の$FeCl_3$－，$CuCl_2$－ＧＩＣにおける熱起電力の温度依存性である。室温における熱起電力はインターカレーション前では－５μV/K と負の熱起電力を示すのに対し、インターカレーション後では正孔が主として伝導に寄与する様になり、２０～３０μV/K と正の比較的大きな値となっている。更に、その温度依存性は測定温度領域２００～３００Ｋではかなり弱い依存性である。この様な弱い温度依存性はＨＯＰＧをホストとするステージ２ $FeCl_3$ －ＧＩＣでも観測されている[15]。導電率の結果からは金属的な熱起電力とその温度依存性が予想される。即ち、伝導に寄与するキャリアに対応する符号を持ち、温度に比例する小さな熱起電力が観測されるはずであるが、実際アクセプタ型ＧＩＣにおいて観測された温度依存性は金属におけるものとは全く異っている。従って、金属的なキャリアの拡散による熱起電力以外に他の機構による熱起電力が重っていると考えられる。特に、グラファイトにおいてはその熱起電力と温度依存性はキャリア（電子，正孔）の熱拡散による金属的な熱起電力とキャリアとフォノンの相互作用によるフォノンドラッグ熱起電力を考慮することによって説明される[16]。インターカレーションにおいても、フォノンドラッグ効果による寄与を考慮する必要があると考えられる。

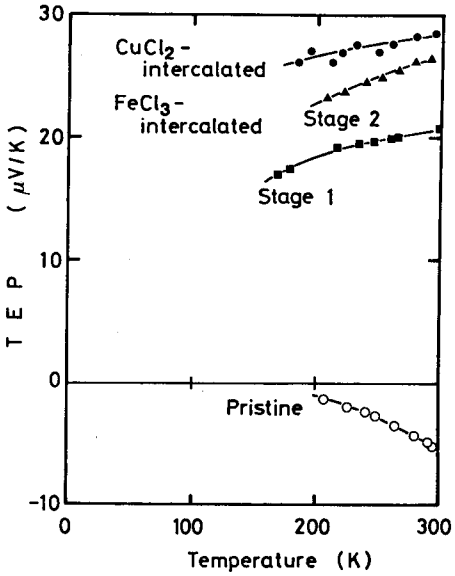

図3.１０　アクセプタ型ＧＩＣにおける熱起電力の温度依存性

一方、図3.１１はドナー型であるＫ－及びＮａ－ＧＩＣにおける熱起電力の温度依

存性である。室温における熱起電力では、グラファイトフィルムの弱い電子優勢の伝導による負の小さな値からインターカレーションによって、負の大きな値を示す様になる。これは、電子の伝導に対する寄与が正孔からの寄与に比べ極めて大きくなったことを反映している。また、K－GICの室温における熱起電力はステージ1，2ともに－23 μV/K と一致している。また、温度依存性はK－，Na－GICともにアクセプタ型の$FeCl_3$－，$CuCl_2$－GICの場合とは大きく異っており、測定温度領域で温度とともに増大するかなり強い金属的な依存性を示している。しかし、ドナーのインターカレーションによって、フェルミ準位はπ^*バンド中に大きく入り込むことから、キャリアの拡散による熱起電力はかなり小さな値となることが予想される。また、測定された温度依存性は0Kにおいて0 μV/K に外挿される直線ではない。即ち、温度に対して比例する温度依存性ではない事から、このかなり強い温度依存性は、キャリアの熱拡散による金属型の熱起電力では説明できず、他の機構による熱起電力をドナー型に対しても考慮する必要がある。そこでアクセプタ型，ドナー型ともにフォノンドラッグ効果による熱起電力を考慮して熱起電力の温度依存性について検討してみる。

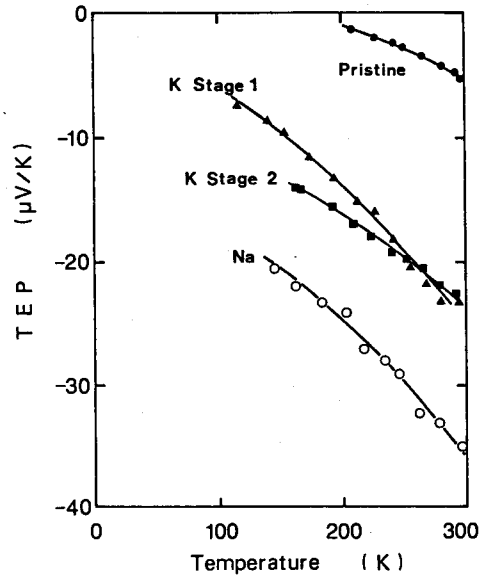

図3.11　ドナー型GICの熱起電力の温度依存性

フォノンドラッグ熱起電力は低温域ではT^3 に比例して増大し最大となった後減少し、デバイ温度においてはほとんど発生しない。グラファイトにおけるデバイ温度は室温に比べ十分に高く、インターカレーションにおいても、かなり高温であるものと考えられる。また、インターカレーションでは、伝導キャリアが完全に単一化されることから、キャリアが電子であるか正孔であるかによってその符号は勿論異なるが、拡散

熱起電力 S_d 及びフォノンドラッグ熱起電力 S_p は同一符号であり、この2種を加えると、実際に観測される熱起電力 S_t はおおむね図3.12の様になる。フォノンドラッグ熱起電力の最大となる温度付近でフォノンドラッグ熱起電力と拡散熱起電力が同程度の場合、観測される熱起電力 S_t が温度にあまり依存しない領域が存在することになる。アクセプタ型においてはこの領域が測定にかかっており、一方ドナー型ではこれより高温側の温度に大きく依存する領域が測定されているものとして、温度依存性が説明できる。このことはアクセプタ型，ドナー型ともに拡散熱起電力とフォノンドラッグ熱起電力の重畳であり、アクセプタ型ではフォノンドラッグ peak が室温近傍にあり、他方ドナー型では室温より低温にあることが示唆される。しかし、定量的な理解には各々のインターカレーションにおいて輸送パラメータ，キャリアとフォノンの相互作用の強さ或はデバイ温度等に関する詳細な検討が必要である。最近、杉原もアクセプタ型のインターカレーションに対する詳細な検討から、熱起電力は拡散及びフォノンドラッグ熱起電力の重畳であるとしている。[17]

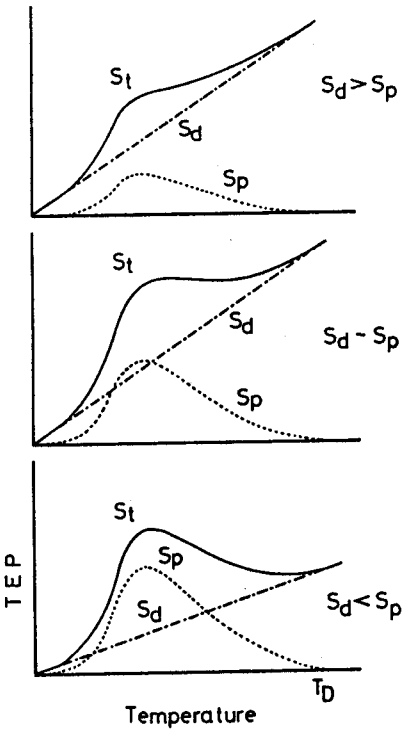

図3.12　拡散熱起電力（S_d）とフォノンドラッグ熱起電力（Sp）の重畳モデル

3.5　結　　言

従来、グラファイトインターカレーションのホストとして単結晶，HOPG或はSCKGが用いられ、その物性が調べられてきた。一方、本研究では基礎的に、また応用上極めて興味深い高分子フィルムの熱処理によって得られるグラファイトフィルムをインターカレーションのホストとして数種のアクセプタ型及びドナー型インターカレーションを行い、その構造と電気的性質に関する実験により、いくつか

の重要な知見が得られた。主な知見を要約すると次の様になる。

(1) X線回折の結果から、グラファイトフィルムをホストとした場合、単一ステージ構造による（00ℓ）回折線のみが見い出され、単一ステージ構造を有するＧＩＣが形成されることを示した。また、ステージの形成に伴うｃ軸方向の繰返し周期（Ｉｃ）について検討した結果、グラファイトフィルムを用いた$FeCl_3$インターカレーションにおいてステージ１，２に対し、各々Ｉｃ＝9.42，12.79Åに対応する良好な超格子が形成されることを見い出した。

(2) インターカレーションによって、その導電率はほぼ一桁向上し、特にアクセプタ型の$FeCl_3$－及び$CuCl_2$－ＧＩＣでは10^5S/cmにも達し、Ｆｅ，Ｎｉなどの金属並の導電性を示すことが明らかとなった。しかし、この導電率はＨＯＰＧを用いた場合に比べわずかに低く、これはグラファイトフィルムの結晶完全性がＨＯＰＧに比べ若干劣っていることに起因しているものと考えられる。

(3) Ｋ，$FeCl_3$インターカレーションでは、インターカラント濃度が最高のステージ１よりもむしろステージ２或はステージ３において高い導電性を示すことを見い出した。これは、ステージ次数によってキャリア移動度が変化しているためと考えられる。

(4) グラファイトフィルムを用いて初めてＮａ－ＧＩＣの電気的特性を調べた結果Ｎａは極めて低濃度でありながらステージ１或は２のＫ－ＧＩＣと同程度の6×10^4 S/cmという高い導電率と金属的な温度依存性を持つことを見い出した。これはキャリア濃度の増大がＫインターカレーションに比べて少なくても、インタカレーションに伴うキャリアの移動度の低下が少ないことによって補償されているものと考えられる。

(5) 導電率の温度依存性は、インターカレーション前の複雑なものからインターカラントの種類にかかわらず、金属的なものとなることを、また抵抗率の温度依存性からは通常の金属においてみられる温度に比例する電子－フォノン散乱以外による散乱機構が存在していることが示された。

(6) 熱起電力は、アクセプタ型，ドナー型とも、そのキャリアが正孔或いは電子であることに対応する符号を示すが、その温度依存性は、アクセプタ型とドナー型で異っている。しかし、いづれの場合も金属的なキャリアの拡散による熱起電力以外にフォノンドラッグ熱起電力の寄与を考えることによって説明できる。

(7) 導電率や熱起電力の測定結果は、インターカレーションによって極めて高い導電性の合成金属フィルムが得られるが、その導電機構は単純な金属モデルでは理解できない事を示している。

第3章 参 考 文 献

(1) F.L.Vogel; J.Mater.Sci. 12(1977)982.

(2) G.M.T.Foley, C.Zeller, E.R.Falardeau and F.L.Vogel; Solid State Commun.24(1977)371.

(3) H.Ueno and K.Yoshino; Phys.Rev.B34(1986)7158.

(4) T.Ohnishi, I.Murase, T.Noguchi and M.Hirooka; Synth.Met. 14(1986)207.

(5) M.Murakami, K.Watanabe and S.Yoshimura; Appl.Phys.Lett. 48(1986)1594.

(6) H.Ueno and K.Yoshino; Phys.Rev.B36(1987) in press.

(7) H.Ueno, K.Nogami and K.Yoshino; Phys.Rev.B36(1987) in press.

(8) D.Berger, B.Carton, A.Metrot and A.Herold; *Chemistry and Physics of Carbon*, edited by P.L.Walker, Jr. and P.A. Thrower(Marcel Dekker Inc.,New York,1975)vol.12 p.1.

(9) I.Murase, T.Ohnishi, T.Noguchi and M.Hirooka; Polym.Commun. 24(1984)327.

(10) J.G.Hooley and M.Bartlett; Carbon 5(1967)417.

(11) D.E.Nixon and G.S.Parry; J.Phys.D1(1968)291.

(12) T.C.Chieu, G.Timp, M.S.Dresselhaus, M.Endo and A.W.Moore; Phys.Rev.B27(1983)3686.

(13) A.W.Moore; *Chemistry and Physics of Carbon*, edited by P.L.Walker,Jr. and P.A.Thrower(Marcel Dekker Inc.New York 1973)vol.11 p.69.

(14) M.S.Dresselhaus and G.Dresselhaus; Adv.in Phys.30(1981)139.

(15) J.Heremans, J.P.Issi, I.Zabala-Martinez, M.Shayegan and M.S.Dresselhaus; Phys.Lett.84A(1981)387.

(16) T.Takezawa, T.Tsuzuku, A.Ono and Y.Hishiyama; Philos.Mag. 19(1969)623.

(17) K.Sugihara; Phys.Rev.B28(1983)2157.

第 4 章　グラファイトフィルムへのアクセプタ型，ドナー型インターカレーションと光学的性質

4.1　諸　　言

ＨＯＰＧにインターカレートした場合には、その電気的性質、特に導電率とその温度依存性において金属的な振舞いを示すのみならずその他の性質においても金属的挙動を示すことも明らかになってきている。たとえば、グラファイトは金属光沢を有する黒色であることは良く知られた事実であるが、インターカレーションでは、インターカラントの種類やステージ次数の状態によって、その色が様々に変化することも知られており、特にステージ１のアルカリ金属（Ｋ、Cs、Rb）－ＧＩＣではあざやかな金色へと劇変する。この色の変化はグラファイトへのインターカレーションによって金属的挙動が電気的性質のみならず、光学的性質にも反映されていることを示している。

このＧＩＣにおける光学的性質に関する先駆的な研究としては、Hennigが単結晶グラファイト及びそのＧＩＣの光学吸収を測定し、インターカレーションによってドルーデ的な吸収スペクトルへと変化することを報告したものが挙げられる[1)]。また、光学反射においてもＨＯＰＧを用いたいくつかのアクセプタ型、ドナー型のＧＩＣにおいて、金属的なプラズマ端が現われることが報告され、ドルーデパラメータの導出とＧＩＣの電子状態に関連した議論がなされている[2,3)]。しかし、それらは、数種のアクセプタ型、ドナー型に対して個々になされているだけであり、系統的な統一した解釈がなされるに至っていない。

本研究では、グラファイトフィルムを用いたアセクセプタ型及びドナー型のGICの光学的性質、すなわち、光学反射の測定からＧＩＣの金属性と電子状態について検討し、また電気的性質との相関について考察を行った[4,5)]。

4.2 試　料

高分子スルホニウム塩水溶液のキャスティングとそれに続く熱処理によって得られたポリパラフェニレンビニレンフィルム[6]を高純度アルゴンガス気流中で1時間2900℃で熱処理することにより作られるグラファイトフィルムをホストとして用いた[7]。気相二温度法によってアクセプタ型の$FeCl_3$－GIC及びドナー型のK及びNa－GICを形成し、実験に供した。

4.3 実験方法

$FeCl_3$－GIC及びNa－GICは、ガラス封管中で形成した後、純アルゴンで満たされたドライボックス中で、光学反射測定用の方形ガラスセル中に移した後、再びセル内を真空にして測定を行った。一方、K－GICは非常に水分及び酸素に対して敏感であり、試料表面で脱インターカレーションが起こりやすい。これを防ぐためにあらかじめ方形ガラス部分を取付けたガラス封管中でKのインターカレーションを行い、その後方形ガラス部分より光学反射の測定を行った。

反射率の測定は図4.1のブロック図に示した方法で行った。即ち、タングステンランプを光源として用い、分光した無偏向光を2重構造のオプティカルファイバーによって試料に照射した。反射光を再びオプティカルファイバーを通し、PbSディテクターにより電気信号とし、ロックインアンプを通して、記録した。また、蒸着アルミニウム及び黒体を基準試料として用いて、反射率を測定した。

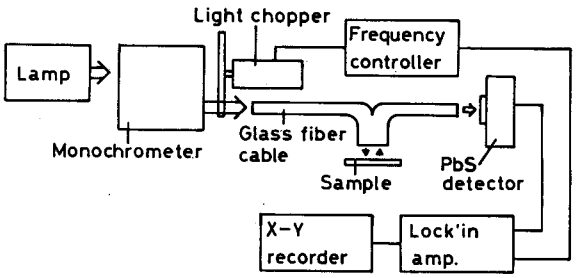

図4.1　光学反射スペクトル測定系

4.4 実験結果及び検討

グラファイトフィルム及びアクセプタ型のステージ1 $FeCl_3$－GICの光学反射

スペクトルを図4.2に示す。金属光沢を有する黒色のグラファイトフィルムの反射スペクトルは測定エネルギー領域においては、反射率は40%程度でほぼ平坦であるが、エネルギーの増大とともに徐々に低下していく。このグラファイトフィルムの反射スペクトルはToftらによって得られた単結晶グラファイトの場合とよく一致したものである[8]。一方、ステージ1 $FeCl_3$－GICにおいては1eV付近で反射率が急激に低下する典型的な金属の反射スペクトルを示す。即ち、この反射率の急激な低下が、フリーキャリアのプラズマ共鳴に関連したプラズマ端と言える。また、1.2eV付近で反射率が最も低くなった後、エネルギーが増大するに従い、反射率は徐々に増加し、可視領域での反射率が高くなり、このために、ステージ1では青緑色を提する様になるものと言える。

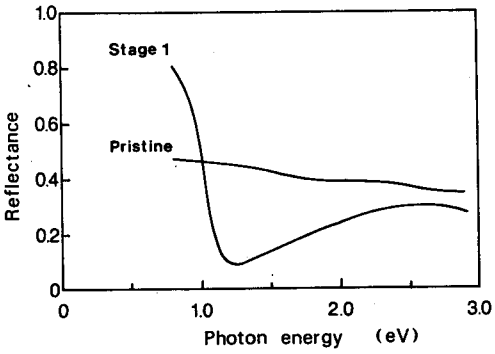

図4.2　グラファイトフィルム及びステージ1 $FeCl_3$－GICの反射スペクトル

一方、Kインターカレーションでの反射スペクトルを図4.3に示すが、ステージ1 $FeCl_3$インターカレーションの場合と同様、明瞭なプラズマ端が現われる。ステージ2 K－GICでは1.5eV付近にプラズマ端が存在し、反射率が最低となった後、$FeCl_3$ の場合と同様、再び反射率は増加し、その結果外観は青色を提する様になる。更に、ステージ1では、プラズマ端はステージ2の場合と比較して、約1eV高エネルギー側にシフトし、2.5eV付近に観測され、また、その色も金色となる。これはステージ次数が下がることにより、K濃度すなわちキャリア濃度の増加に対応し、$\omega_p=\sqrt{4\pi ne^2/m^*}$ で決ま

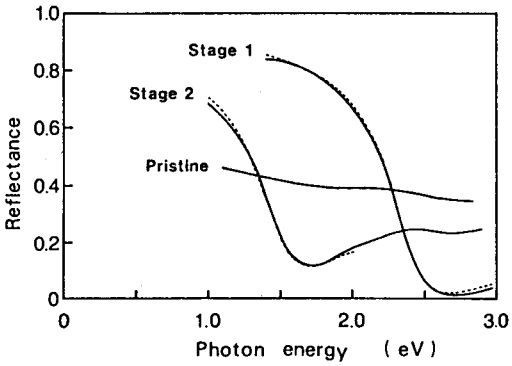

図4.3　K－GICの反射スペクトル
（実線：実験値、点線：理論値）

るプラズマ周波数が大きくなったことを示している。

もう一つのドナー型であるNa－GICでは図4.4に示す様に反射率は30％程度へ低下するもののエネルギーに対しかなり平坦なスペクトルであり、$FeCl_3$或はK－GICにおいて観測される様なプラズマ端は存在しない。これはインターカラントであるNaの濃度が$FeCl_3$或はKインターカレーションに比べかなり低いために、完全な金属状態とはなっていないものと考えられる。その一方、6×10^4S／cmと、ステージ1あるいは2Kインターカレーションと同等の高い導電率は、キャリア濃度が低い分を、インターカレーションに伴うキャリア移動度の低下が少ないことによって補償していることによるものとして理解できる。

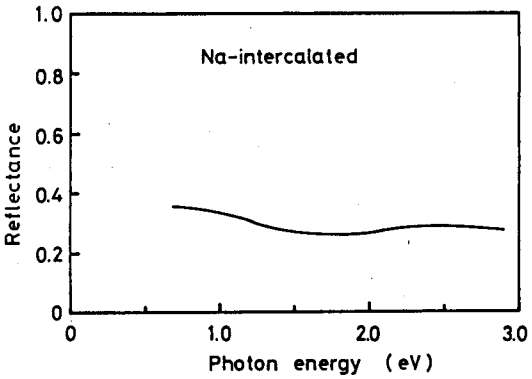

図4.4　Na－GICの反射スペクトル

一般に誘電定数εは次式で示される。

$$\varepsilon = \varepsilon_{core} + \varepsilon_{free} + \varepsilon_{inter} \qquad (4.1)$$

ε_{core} ：芯誘電定数

ε_{free} ：フリーキャリアからの寄与による誘電定数

ε_{inter} ：バンド間遷移からの寄与による誘電定数

ドルーデモデルに従えば誘電定数εは次式で表わされる。

$$\varepsilon = \varepsilon_{core} + \varepsilon_{free} = \varepsilon_0 - \sum_{i=1}^{n} \frac{\omega_{pi}^2}{(\omega^2 + i\omega/\tau_i)} \qquad (4.2)$$

i ：キャリアの種類

ω_{pi} ：プラズマ周波数

τ_i ：キャリアの散乱時間

また、反射率Rは次式で表わされる。

$$R = \frac{1 + |\varepsilon| - \sqrt{2(|\varepsilon| + Re\,\varepsilon)}}{1 + |\varepsilon| + \sqrt{2(|\varepsilon| + Re\,\varepsilon)}} \qquad (4.3)$$

明瞭にプラズマ端が観測された$FeCl_3$－及びK－GICの反射スペクトルを（4.2）及び（4.3）式を用いて再現することによって決定したドルーデパラメータε_0、ω_{pi}、τ_i を表4.1、4.2にまとめた。更に、光の周波数と直流においてキャリアの散乱時間が同じである場合には、導電率σ_0は

$$\sigma_0 = \sum_{i=1}^{n} \omega_{pi}^2 \tau_i / 4\pi$$

で表わされ、ドルーデパラメータより直流導電率を見積ることができる。

表4.1　ステージ1 $FeCl_3$－GICのドルーデパラメータ

ε_0	12.8	$10+i\,1.7$
ω_p（eV）	4	3.5
τ　（s）	4.0×10^{-15}	3.3×10^{-14}
σ_0	1.3×10^{4}	8.2×10^{4}
σ_{dc}	8×10^{4}	

表4.2　K－GICのドルーデパラメータ

	ステージ1		ステージ2	
	1キャリア	2キャリア	1キャリア	2キャリア
ε_0	7.4		11.7	
ω_{pi}（eV）	6.6	5.7	5.3	4.5
		3.3		2.8
τ_i　（s）	2.1×10^{-15}	1.6×10^{-15}	1.6×10^{-15}	1.1×10^{-15}
		1.1×10^{-14}		6.6×10^{-14}
σ_0	1.9×10^{4}	8.0×10^{4}	9.0×10^{3}	1.1×10^{5}
σ_{dc}	5×10^{4}		7×10^{4}	

$FeCl_3$－、K－GICともに、単純に一種のキャリアを考慮した場合では、反射スペクトルは比較的良く再現されるものの、計算されたσ_0は実測された直流導電率σ_{dc}には全く一致しない。またこの時、キャリアの散乱時間は10^{-15}sのオーダーであり、インターカレーションによって散乱確率は増大し、散乱時間は短くなることは予想されるものの、純グラファイトにおける散乱時間が10^{-11}～10^{-12} sであること[9]に比べ3、4桁短くなり従って、導電率の不一致は散乱時間の過少評価によっているものと考えられ、単純な1キャリアドルーデモデルでは、その反射スペクトルは説明できないことになる。純グラファイトでは、詳細なバンド構造の計算がなされており[10~12]、いくつかのバンド間遷移が存在することが示されている。そのために、誘電定数εに大きな虚数部が存在することがTaftらによって明らかにされている[8]。πバンドにおいては、アクセプタ型の$FeCl_3$のインターカレーションによって、バンドの重なりの中央にあったフェルミ準位は下がり、バンド間遷移の閾値は大きくなり、バンド間遷移は抑止される方向に進む。しかしフェルミ準位の降下量によっては、反射スペクトルの測定されたエネルギー領域内でも、バンド間遷移の影響が含まれる。このバンド間遷移の存在を含めた場合、その誘電定数は（4.1）式である。しかし、ε_{inter}はGICの詳細なバンド構造が明らかでないため、その寄与を完式化することは困難である。ここでは問題を単純化するためε_{inter}を周波数に依存しない一定量として取扱ってみる。この場合$\varepsilon_{inter}=\varepsilon_1+i\varepsilon_2$として（4.3）式に加える。その結果として実際の反射スペクトルの再現においてはε_0を複素数とすることによって実現される。

ステージ1 $FeCl_3$－GICに対して、このバンド間遷移を加えた1キャリアモデルによって反射スペクトルを再現した場合、図4.5の点線に示す様にスペクトルは比較的良く再現される。また、その時のドルーデパラメータも表4.1に示

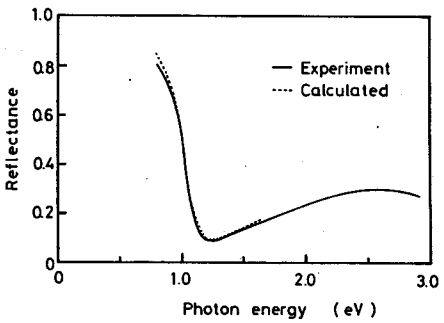

図4.5　ステージ1 $FeCl_3$－GICにおける反射スペクトルの実験値（実線）と理論値（点線）

してあるが、散乱時間は単純なモデルに比べ1桁大きくなり、また導電率も実測値と一致する結果が得られ、バンド間遷移が存在している可能性が高い。

一方、ドナー型のKインターカレーションでは、キャリアは電子に単一化され、フェルミ準位は上昇し、バンド間遷移は抑止される方向に進む。更に、ドナー型はアクセプタ型に比べ、電荷移動が大きいとされており、フェルミ準位の上昇量は大きいと考えられ、バンド間遷移の可能性は少ない。また、Inoshitaらはステージ1K－GICのバンド構造の計算を試みた結果二次元的な円筒状のフェルミ面と三次元的な球状のフェルミ面の2種のフェルミ面が存在するとしており[13]、性質の異った2種のキャリアの存在の可能性を指摘している[3]。従って、Kインターカレーションでは、バンド間遷移を考えるよりはむしろ複数のキャリアの存在を考えることが妥当と考えられる。2種類のキャリアの存在を考えたドルーデモデルによって反射スペクトルを再現することによって決定されたドルーデパラメータを1キャリアモデルと比較して表4.2に示してある。1種のキャリアの散乱時間は大きな値を示しており、導電率も実測値とよい一致を示し、2種のキャリアが存在しているものと言える。

また、有効質量がステージ1と2での差がほとんどないと考えれば、ステージ1と2のキャリア濃度の比は2種類のキャリアに対してともにほぼ1.5でであることから、ステージ1ではステージ2に比べキャリア濃度が高い。しかし、実測された導電率は図4.6に示す様に、キャリア濃度が低いにもかかわらずステージ2はステージ1に比べ高導電率を示す。このことは、平均キャリア移動度がインターカレーショ

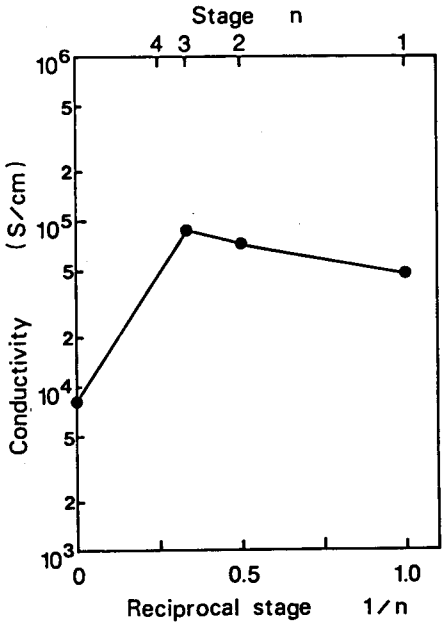

図4.6 K－GICにおける導電率のステージ依存性

ンの進行とともに低下することを意味している。また、K－GICは$FeCl_3$－GICに比べプラズマ周波数ω_pが大きく、キャリアの濃度が高いものと考えられるが、実測された導電率は$FeCl_3$－GICの方が高く、このことから、アクセプタ型ではキャリア移動度の低下が少ないことでアクセプタ型の高導電性が説明できる。ただし、この解釈は、有効質量が低次ステージでは大差ないとの仮定によるものであり、実際に有効質量がどの程度であるかを詳細に調べる必要がある。

以上の結果から図4.7に示す様にインターカレーションによるバンド構造の変化を考え、基本的にはフェルミ準位の上下によって、電気的・光学的性質を説明することができる。即ちアクセプタ型ではインターカレーションによってキャリアは正孔に単一化され、フェルミ準位は下がるがその降下量は少い。従ってバンド間遷移の閾値は、極めて大きな値とはならず、反射スペクトルを測定した比較的低エネルギーによっても、$\pi-\pi$遷移或いは$\pi-\pi^*$遷移が存在すると考えられ、そのバンド間遷移は光学反射においても反映されている。他方、Kインターカレーションでは、性質の異った2種類のキャリア（電子）が存在している。これは、金属カリウムの価電子の存在するK_{4s}バンドのエネルギーがグラファイトのバンドに対して高い位置にあるのではなく、グラファイトのπ、π^*バンドの重なりのすぐ上にあり各々が重なっており、Kが完全にイオン化していないため、その重なり中にフェルミ準位が存在すると考えると理解できる。この時、グラファイトのバンドには、純グラファイト同様に二次元的性質の強い電子が存在している。またK_{4s}バンドには、金属カリウムにおける三次元的性質を持つ電子が存在し、この2種のキャリアが、電気的・光学的性質に寄与していることによって説明できる。しかし、Carverはステージ1Csインターカレーションでは Cs は約

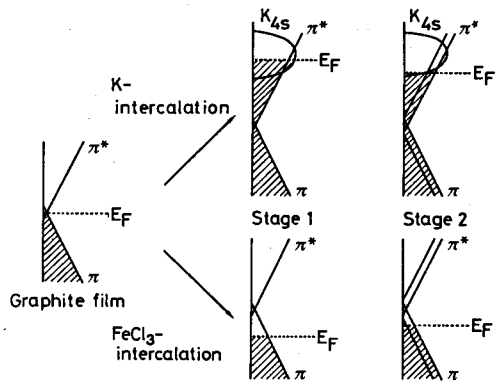

図4.7　インターカレーションによる電子状態の変化モデル

６０％がイオン化し、またステージ２では１００％イオン化していると報告しており[14]、特に、ステージ２Ｋインターカレーションではバンド間遷移の寄与が大きい可能性も否定はできず、更に詳細な検討が必要である。そのためには、インターカレーションの正確なバンド構造の計算やバンド間遷移の誘電定数への寄与を定式化することが必要であり今後の検討課題である。

4.5 結　言

数種のアクセプタ型及びドナー型のＧＩＣに対し、その光学的性質を調べ、その電子状態について考察した。以下に得られた知見をまとめる。

(1) アクセプタ型の$FeCl_3$－ＧＩＣに対する反射スペクトルにおいて、青緑色を提するステージ１では、1eV 付近に明瞭なプラズマ端が観測され、また可視域において反射率が増加することを見い出した。一方、ドナー型のＫ－ＧＩＣにおいてはステージ１では金色を、ステージ２では青色を提する様になり各々、2.5 eV、1.5 eV に金属的なプラズマ端が存在することを見い出した。更に、もう一つのドナー型であるNa－ＧＩＣではプラズマ端は観測されなかった。

(2) ドルーデモデルによる解析において$FeCl_3$－ＧＩＣではバンド間遷移を考慮することによって、またＫ－ＧＩＣでは２種のキャリアの存在を考えることにより、反射スペクトルはよく再現される。また、この時のドルーデパラメータより計算される導電率は実測値と比較的良い一致を示すことを見い出した。

(3) ドルーデモデルによる解析により、アクセプタ型の$FeCl_3$インターカレーションではフェルミ準位が下がり、バンド間遷移の閾値は増大するものの、抑止されずにインターカレーション後も存在し、プラズマ反射に重畳していることが明らかとなった。一方Ｋインターカレーションではフェルミ準位が上がり、キャリアは電子に単一化されるが、性質の異った２種の電子が存在している。この２種の電子は、グラファイトのπバンドにおける二次元的性質によるものと、K_{4s} バンドにおける三次元的なものである可能性がある。

(4)　ステージ1ではステージ2よりも導電率が低下するのは、プラズマ周波数の測定から、キャリアの濃度よりもむしろキャリアの平均移動度の低下が原因であることが示された。またアクセプタ型がドナー型よりも高い導電率を示すことも、平均移動度がアクセプタ型ではドナー型に比べ低下の度合が小さいことによると理解できる。

(5)　Naインターカレーションでは Na 濃度が$FeCl_3$或はKインターカレーションに比べ低い。即ち、キャリア濃度が低いためにプラズマ端は観測されない。その一方、高い導電率はキャリア移動度が他のインターカレーションに比べ高いことによっていると考えられ、Naインターカレーションでは、$FeCl_3$及びKインターカレーションの様に完全な金属状態ではないと考えられる。

(6)　光学的性質と電気的性質との対応から、ここで形成したグラファイトフィルムを用いたＧＩＣの電子状態はグラファイトのバンド構造の枠組みでフェルミ準位を上下することによってある程度系統的に説明することが可能である。

参 考 文 献

(1) G. R. Hennig ; J. Chem. Phys. 43(1965)1201.

(2) L. R. Hanlon , E. R. Falardeau and J. E. Fischer ; Solid State Commun. 24(1977)377.

(3) M. Zanini and J. E. Fischer ; Mater. Sci. Eng. 31(1977)169.

(4) H. Ueno and K. Yoshino , Phys. Rev. B36(1987) in press.

(5) H. Ueno , K. Nogami and K. Yoshino , Phys. Rev. B36(1987) in press.

(6) I. Murase , T. Ohnishi , T. Noguchi and M. Hirooka , Polym. Commun. 25(1984)327.

(7) H. Ueno and K. Yoshino ; Phys. Rev. B34(1986)7158.

(8) E. A. Taft and H. R. Philip. ; Phys. Rev. 138(1965) A197.

(9) N. J. Luiggi and W. Barrets ; Phys. Rev. B34(1986)2863.

(10) J. C. Slonczewski and P. R. Weiss ; Phys. Rev. 109(1958)272.

(11) J. W. McClure ; Phys. Rev. 108(1957)612.

(12) J. W. McClure ; Phys. Rev. 119(1960)606.

(13) T. Inoshita , K. Nakao and H. Kamimura ; J. Phys. Soc. Jpn. 43(1977)1237.

(14) G. P. Carver ; Phys. Rev. B2(1970)2284.

第 5 章　電気化学的インターカレーションとその電気的・光学的性質

5.1　諸　　言

ＧＩＣの形成プロセスやその物性に関する研究はこれまで数多くなされてきたが、そのほとんどは、気相反応によるインターカレーションによるものである。[1] 一方、多くの導電性高分子へのドーピングの手法として良く知られている電気化学的なドーピングと同様の手法によってもグラファイトへのインターカレーションを行うことが可能であることも報告されている。[2,3] この電気化学的な方法でインターカレーションを行えば、グラファイトの電極電位を制御することにより、ステージ次数を容易に制御でき、グラファイトの種類とは関係なく一定の組成やステージ次数のＧＩＣが形成できると考えられている。ところが、この電気化学的インターカレーションに関する研究では、溶液系、形成プロセスやステージ等の構造に関するものがほとんどであり、詳細な電気的性質や光学的性質などについてはほとんど調べられていない。また気相反応によるインターカレーションとの相違などの点からも、その物性に関する興味は大きい。

一方、電気化学的なインターカレーション－脱インターカレーションのサイクルが可能であることから、応用面からも大きな興味がもたれ、特に二次電池としての性能評価等がなされている。[4] 更に、インターカレーションによって、グラファイトに色などの変化が起こるので[5]光学素子への応用も考えられる。しかし、実用上も意味のある、フィルムを用いての具体的な光機能素子としての立場からの研究はほとんどない。

本研究では以上の様な観点から、グラファイトフィルムを用いて、電気化学的インターカレーションを行い、その電気的性質を調べた。[6] また、これまで目視による色の変化は報告されていたが、著者らは *in－situ* 法によって初めて光学反射を測定し、ドナー型ではプラズマ端が明瞭に現われることを見出した。更にインターカ

レーション－脱インターカレーションにおける可逆的な色の変化を利用した光学素子についての基礎的な特性を調べ実用の可能性について検討した結果について述べる。[7)]

5.2 試　料

高分子スルホニウム塩を経由して作られたポリパラフェニレンビニレンフィルム[8)]を２９００℃で１時間アルゴンガス気流中で熱処理することによって得たグラファイトフィルムを試料として用いた。[9)]

5.3 実験方法

電気化学的インターカレーションは図5.1に示す様なセルを用いて行った。アクセプタ型のインターカレーションは、電解質として十分に真空乾燥した$LiAsF_6$あるいは$LiBF_4$を用い、これをプロピレンカーボネイト（ＰＣ）中に溶かした電解液中に、試料電極としてグラファイトフィルムをまた対向電極及び参照電極としてＬｉ板を浸した電解セルで行った。その後試料電極と対向電極間に適当な電圧を印加し、試料電極を酸化することによって陰イオンのAsF_6^-あるいはBF_4^-がグラファイトフィルムにインターカレートされる。この時インターカレーションにより、グラファイトフィルムの化学ポテンシャルが上がり、印加電圧とバランスする様になるまで電流が流れるので、この電荷量よりAsF_6^-或はBF_4^-のインターカレートされた量が見積られる。一方ドナー型のインターカレーションには、電解質として$LiAsF_6$、$KAsF_6$、$NaBF_4$のいづれかをジメチルスルホオキシド（ＤＭＳＯ）に溶かしたものを電解液として用いた。また、対向電極として白金線を用いて、試料電極であるグラファイトフィルムを還元することにより、電解質として用いたアルカリ金属塩の陽イオンであるアルカリ金属がフィルム

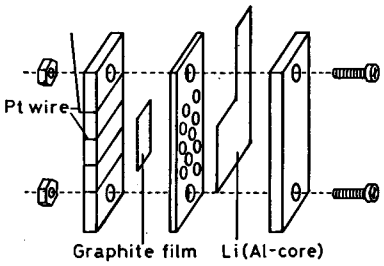

図5.1　電気化学的インターカレーション用セル

中にインターカレートされる。電気的性質はアルゴンで満たされたドライボックス中でインターカレーションを行い、その後電解セルより取出し、電解液を除去し、導電率又は熱起電力測定用セルに移して測定した。アクセプタ型ＧＩＣの光学反射は試料を同様にドライボックス中で光学測定用セルに移した後、真空下で測定した。一方、ドナー型の *in-situ* での光学反射及び光機能素子としての基礎特性の測定は、図 5. 2 に示す様なセルをドライボックス中で構成した後密封し、ドライボックスより取出して行った。反射スペクトルの測定は既に図 4. 1 に示した系によって行った。また、光応答特性は図 5. 3 に示す光学系及びファンクションジェネレータ、アンプを組合わせ、反射光の応答波形をストレージスコープに記録して行った。

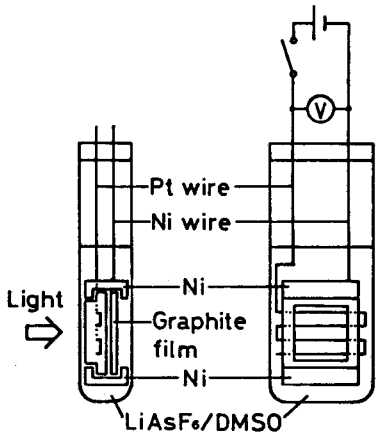

図5.2　*in-situ* 反射スペクトル測定用電解セル

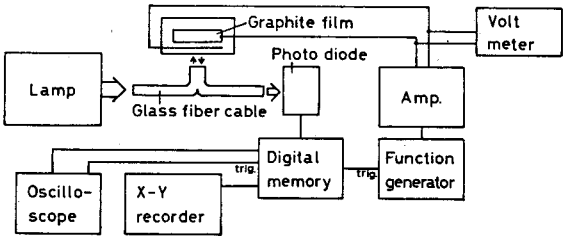

図5.3　反射光の応答速度測定系

5.4　実験結果及び検討

5. 4. 1　電気的性質

図 5. 4 は電気化学的に AsF_6^- 及び BF_4^- をインターカレートしたフィルムの導電率の温度依存性である。AsF_6^- －ＧＩ·Ｃでは弱い金属的温度依存性を示すものの、室温付近での導電率は 4×10^4S／*cm* であり、気相反応によってインターカレートしたフィルムが 10^5S／*cm* 程度にまで導電率が向上することに比べ、低い値である。

特に同じ構成元素であるAsF_5を気相でインターカレートした場合では4.5×10^5 S／cmを示すことが報告されており[10]、それに比べた場合一桁も低い値である。また、BF_4^-を電気化学的にインターカレートした場合では3×10^4 S／cmとさらに低く、温度依存性も半導体的なものである。更に電気化学的なドナー型のK－及びLi－GICにおいても、その導電率は各々$2\times10^4\times4\times10^4$ S／cmまでにしか上昇しない。このことは、電気化学的インターカレーションでは、気相反応によって形成されたGICに比べ、キャリア濃度が低いかあるいは移動度が低いことが予想され、気相反応によって形成された低次ステージのGICの様に完全な金属状態とはなっていないものと考えられる。

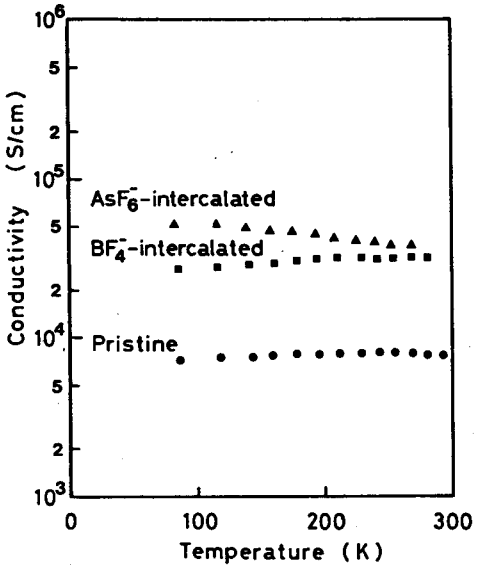

図5.4　電気化学的に形成されたGICにおける導電率の温度依存性

図5.5は電気化学的AsF_6^-－GICの熱起電力の温度依存性であるが、室温では約＋20μV／Kであり比較的大きな正の値を示し、また測定温度領域では、ほとんど温度に依存していない。この温度依存性は気相反応によって形成した$FeCl_3$-あるいは$CuCl_2$－GICの場合と一致しており[11]、金属的な拡散熱起電力とフォノンドラッグ熱起電力の重畳として理解できる。

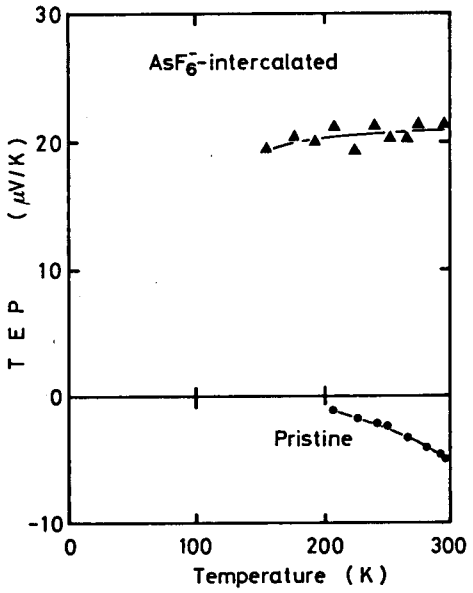

図5.5　電気化学的に形成されたGICにおける熱起電力の温度依存性

気相でAsF_5をインターカレートした場合、その組成は$C_{8n}AsF_5$（n＝ステージ

次数）で表わされ、インターカラントの約２０～４０％程度がイオン化していると考えられている[1]。一方、電気化学的なAsF_6^-インターカレーションにおいてはインターカレーション時の電荷量より、その組成は$C_{16}AsF_6$と見積られる。従ってインターカラントがすべてイオン化しているものと考えれば、電気化学的インターカレーションにおいては、かなりの高導電性が期待されるにもかかわらず実測された導電率が極めて低いこととは対照的な結果である。

グラファイトフィルム及び電気化学的なAsF_6^-－ＧＩＣにおいて磁場をフィルム面に垂直に印加した場合のＥＳＲシグナルを図5.6に示した。グラファイトフィルムでは、g～2.050付近にダイソニアン型の共鳴線が存在するが、AsF_6^-－ＧＩＣではg～2.005付近に移り、線型はダイソニアン型が維持されるが線幅の狭化が起こり、非対称性も少し強まる。このことは、AsF_6^-のインターカレーションによっても、伝導キャリアが増加し、半金属のグラファイトから、金属性が強くなっているものと考えられる。一方、ＨＯＰＧを用いて気相で形成されたAsF_5－ＧＩＣでは、非対称性はグラファイト自体とほとんど変化しないが、線幅は0.5Ｇへと著しい狭化が報告されている[12]。これは電気化学的なAsF_6^-インターカレーションでは、電荷は気相法のAsF_5インターカレーションに比べ多くが局在しているためと考えられる。

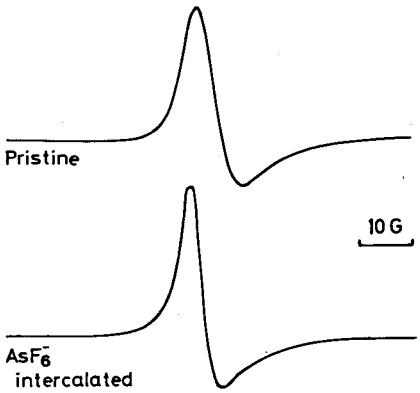

図5.6　グラファイトフィルム及び電気化学的AsF_6^-－ＧＩＣのＥＳＲシグナル

藤井らは$LiClO_4$／プロピレンカーボネイトの電解液系によって電気化学的にClO_4^-をインターカレートした場合、実際に形成されたインターカレーションは、ClO_4^-、$LiClO_4$及びプロピレンカーボネイトが同時に層間内に取込まれているとしている[2]。またドナー型インターカレーションにおいても有機溶媒（ジメチルスルホオキシド）が層間内に取込まれる[3]。

これらのことは、電気化学的なインターカレーションによって挿入されたインタ

ーカラントは完全にイオン化し、電子あるいは正孔のすべてがグラファイト層に移るのではなくその多くが層間内に残っているものと考えられる。従って、電気伝導に寄与する伝導キャリアの数は挿入インターカラント量に比べかなり少なく、導電率の上昇は制限され、期待された程の高導電性は実現されない。また、電荷が層間内に残る原因として、インターカレーション時に層間内に取り込まれる有機溶媒はかなり極性が強いことから、電荷はこの有機溶媒の影響を受けて局在していると考えることが妥当であろう。また、電気化学的にインターカレートされた試料を真空中で約１００℃に加熱することにより導電率が急激に低下する現象もみられることから、インターカラントとグラファイト層との相互作用と比べて、インターカラントと有機溶媒との相互作用が強く、低温の加熱によって有機溶媒のみならずインターカラントも同時に層間外に引き出されるものと考えられ、このことも電荷がある程度有機溶媒に局在していることを支持しているものと考えられる。

5.4.2　光学的性質

電気化学的にAsF_6^-をインターカレートしたフィルムの光学反射スペクトルを図5.7に示す。気相反応によって形成したステージ１$FeCl_3$－ＧＩＣが１eV付近に、またステージ１、２Ｋ－ＧＩＣでは各々2.5 eV、1.5 eVにプラズマ端が明瞭に現われることを明らかにした[11,13]。ところが電気化学的にAsF_6^-をインターカレートした場合においては測定領域にプラズマ端は現われないが、反射率は１０％程度にまで減少しており、測定領域より低エネルギー側（＜0.8 eV ）にプラズマ端が存在しているものと考えられる。従って、電気化学的インターカレーションにおいてはキャリア濃度が低いことを示唆しており、電気伝導及びＥＳＲの結果と一致している。

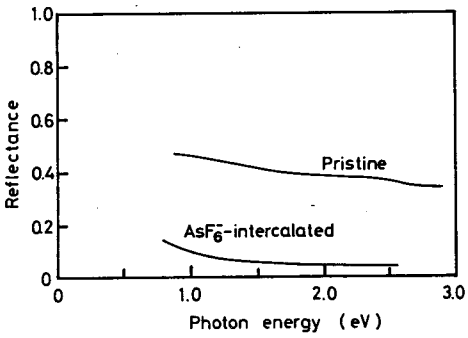

図5.7　AsF_6^-—GICの反射スペクトル

一方、電気化学的なドナーのインターカレーションの場合、Ｌｉでは緑色に、Ｋ、

Na では青色に変色がみられ、図 5.8 及び図 5.9 にその反射スペクトルを *in-situ* で測定した結果を示す。Li－ＧＩＣの場合は、1.3 eV 付近に、K－GIC

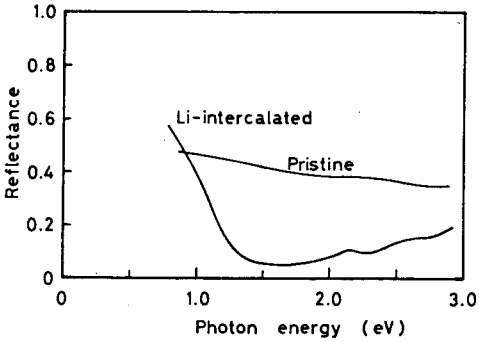

図5.8　電気化学的Li－GICの反射スペクトル

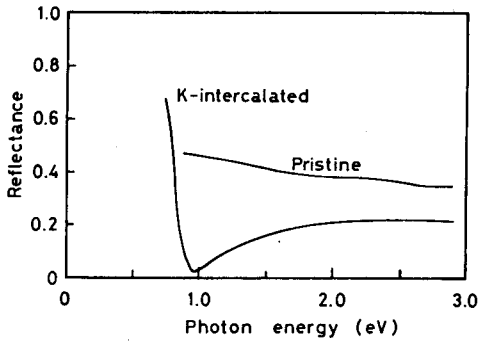

図5.9　電気化学的K－GICの反射スペクトル

では 0.8 eV 付近にプラズマ端が現われる。しかし、気相反応で形成されたステージ１Ｋ－ＧＩＣでは金色で 2.5 eV に、ステージ２Ｋ－ＧＩＣでは青色で 1.5 eV にプラズマ端が存在していることに比べ低エネルギー側でありキャリア濃度が低いことが原因と考えられる。実際電気化学的なＬｉ－及びＫ－ＧＩＣの室温での導電率は 4×10^4、2×10^4 S／*cm* であり、気相法のＫインターカレーションよりも低い値である。Ｌｉ－及びＫ－ＧＩＣの反射スペクトルから第４章と同様の手法により、ドルーデパラメータを決定した結果を表 5.1 に示す。ドルーデパラメータによって計算される導電率はバンド間遷移を含む１キャリアモデル及び２キャリアモデルによって実測値と比較的良い一致が得られる。しかし電気化学的インターカレーションの場合、挿入されたＬｉあるいはＫはすべてイオン化していると考えられるため、Li_{2s} バンドあるいは K_{4s} バンドからの寄与による３次元的性質を持つキャリア（電子）の存在は考え難い。更にＬｉ、Ｋはすべてイオン化するものの、これらのインターカレーションではステージ２でありまた溶媒の層間侵入とそこでの電荷の局在が示唆されている。従って、グラファイトのπバンドに注入されるキャリア数が少なく、フェルミ準位の上昇量が気相法に比べ少ないと考えられ、そのバンド構造は図 5.１０の様になっているものと推定される。このことより電気化

学的ドナー型インターカレーションでは2キャリア伝導よりも、バンド間遷移が低エネルギー域で影響を及ぼしていると考えることが妥当と言える。

表5.1　電気化学的GICのドルーデパラメータ

Li インターカレーション			
ε_o	5.8	$2.4+i1.2$	4.9
ω_p (eV)	3.0	1.8	2.6
			1.5
τ_i (s)	1.4×10^{-15}	2.3×10^{-14}	9.9×10^{-16}
			6.6×10^{-14}
σ_o	2.7×10^{3}	1.5×10^{4}	3.2×10^{4}
σ_{dc}	3.8×10^{4}		
Kインターカレーション			
ε_o	8.7	$8.0+i0.8$	8.7
ω_p (eV)	2.6	2.5	2.0
			1.7
τ_i (s)	4.9×10^{-15}	7.9×10^{-15}	3.3×10^{-15}
			6.6×10^{-14}
σ_o	6.8×10^{3}	1.0×10^{4}	4.2×10^{4}
σ_{dc}	1.7×10^{4}		

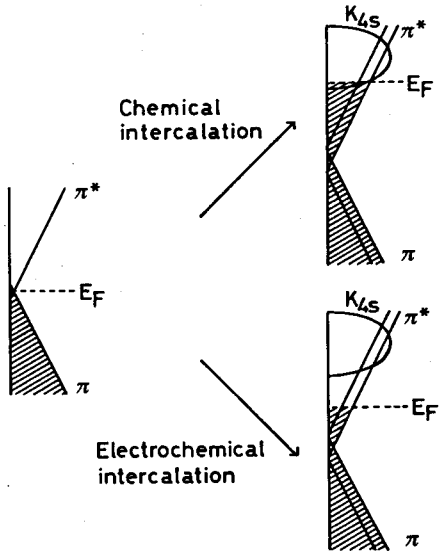

図5.10　電気化学的インターカレーションによる電子状態の変化

5.4.3　光学素子への応用

電気化学的なアクセプタ型インターカレーションではグラファイトフィルムの色の変化はなく、図5.7に示した様に、その反射スペクトルにおけるプラズマ端はかなり低エネルギー側に存在するものと考えられる。一方ドナー型のインターカレーションでは図5.8、図5.9に示した様に明瞭なプラズマ端が0.8、1.3 eVに現われ、またフィルムの色が、Liでは緑に、Kでは青色へとインターカラントの種類によって変化することを前節で明らかにした。この電気化学的インターカレーションによる変色を利用したエレクトロクロミック素子の提案は以前よりなされていたものの、その光学的な面からの基礎的な特性はこれまで全く調べられていなかった。筆者らは、前節で *in-situ* 反射スペクトルの測定を行った結果について述べたが、本節ではこの色の変化を利用したエレクトロクロミック素子を構成し、*in-situ* 測定により電気化学的インターカレーションに伴う、反射光強度の変化を調べ、その応答時間等について検討した結果について述べる。

白金電極に対し－3.5 Vのパルス電圧をグラファイトフィルムに連続的に印加した時の1.1 eVの反射光強度の時間変化をKインターカレーションの場合について図5.11に示した。－3.5 V印加時においては電気化学的なインターカレーションに伴い反射光強度は速やかに減少し、一定値に落着く。一方、回路短絡により、脱インターカレーションが進行し、再び反射光強度は増大する。即ち電圧印加－短絡の繰返しによるインターカレーション－脱インターカレーションのサイクルが可能であり、かつ反射光強度も可逆的に変化しており、その変化の応答時間は比較的短時間である。K以外の他のアルカリ金属（Li、Na）においても同様である。このパルス電圧印加による反射光

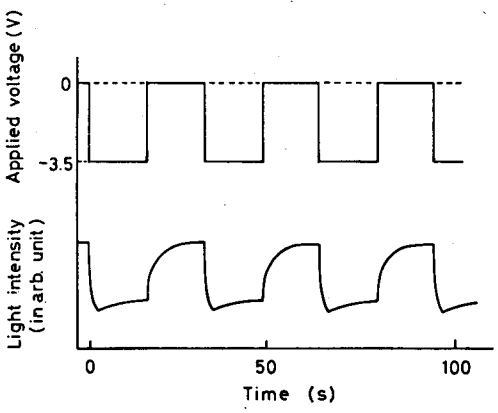

図5.11　電気化学的Kインターカレーションに伴う反射光（1.1 eV）強度の変化

の応答波形は、光の波長、印加電圧に依存する。反射光強度の変化量は、図5.8、図5.9に示した反射スペクトルを反映して、反射率が最も低くなるエネルギーの光に対して変化量は最大となる。

また、反射光強度の応答は、インターカレーションを行う電圧にも大きく依存する。図5.12はLiインターカレーションの場合の可視領域の反射光強度の応答波形を、電極間に印加した電圧をパラメータとして示したものである。印加電圧の増大とともに反射光強度の変化は大きくなる。このことは、印加電圧の増大とともに層間に挿入されるインターカラント（アルカリ金属）量が増大し、可視域の光の反射が低下していくことに対応している。従ってインターカレーション電圧を高くすることによって高感度での動作を行うことが可能である。

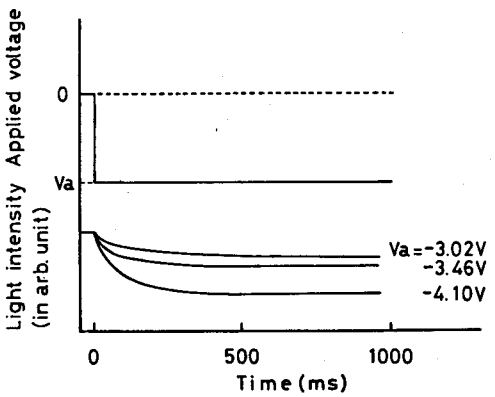

図5.12　電気化学的Liインターカレーションに伴う反射光（可視光）強度の変化の電圧依存性

更に図5.13、図5.14はLi及びKインターカレーションに伴う反射光強度の応答の応答時間の印加電圧依存性である。図5.12の結果より、反射光強度の変化は約1秒後にはほぼ飽和に達するため、1秒後の変化量に対して、80%に達した時間を応答時間としてプロットしたものである。Li、Kともにその応答時間は電圧が高くなるとともに短くなっており、インターカレーションに伴い黒から緑あるいは青へ数100msから数10msで変化しているものと考えられる。特に－4VでKをインターカレートした場合約50msとかなり高速で応答している。また、Kインターカレーションの

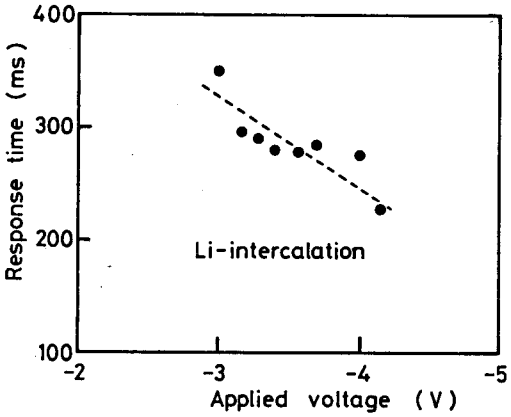

図5.13　Liインターカレーションに伴う反射光強度の応答時間

場合、Ｌｉインターカレーションに比較して応答速度は速い。Ｌｉイオンは**K**イオンに比べそのイオンの大きさは小さく、容易にグラファイト層間に挿入すると考えられることは非常に対照的な結果であり、インターカラントのグラファイト層間への侵入、拡散の律速はイオンの大きさではなく他にあると考えられる。

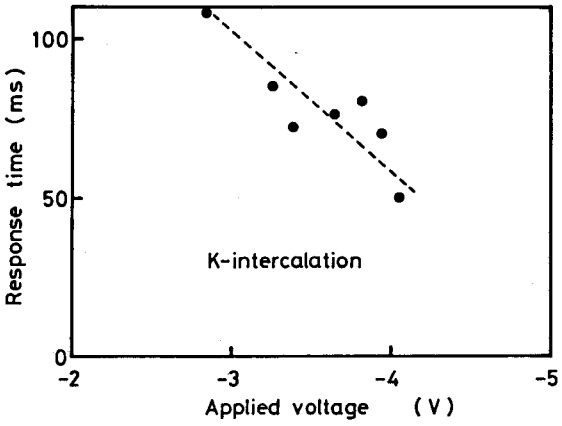

図5.14　Kインターカレーションに伴う反射光強度の応答時間

図5.11に示す様にインターカレーション時に比べ脱インターカレーション時の反射光強度の応答は遅いが、これは脱インターカレーションを回路短絡によって行っているためであり、インターカレーション時と同様、脱インターカレーションにおいても電圧依存性が存在していることが予想される。従ってアクセプタ型インターカレーションが進行しない程度に逆方向の電圧を印加することで脱インターカレーションの応答は改善することが可能と言える。インターカレーション、脱インターカレーションともにより高い電圧で動作することによって高速化を計ることが可能であるが、電圧を高くした場合、電解液系での副反応による劣化やフィルムの劣化によりサイクル寿命が短くなるなどの問題が生じる。しかし、これは実用化素子に対する検討、具体的には素子構成、駆動方法等の工夫によって改善されるものと考えられる。

また、本実験では、グラファイトフィルムを作用極として用いたため、その色の変化は黒⇌青あるいは緑であったが、あらかじめ気相法のインターカレーションによって、他の色に変化させたフィルムを作用極として用い、その脱インターカレーション－再インターカレーションを電気化学的に行うことによって色を変化させることができれば色の選択範囲を拡大することが可能となる。この点に関しては今後検討する必要がある。特に気相法で形成されたステージ１Ｋ－ＧＩＣは金色であり、

ステージ2では青である。この状態を電気化学的に切り換えることが可能となれば極めて興味深いエレクトロクロミック素子としての応用が期待できる。

5.5 結　言

本章では、電気化学的手法により、アクセプタ型及びドナー型のインターカレーションを行い、その電気的・光学的性質について調べ、その電子状態について考察を行った。また、ドナー型インターカレーションにおける変色を利用したエレクトロクロミック素子への応用についても検討を行った。以下に得られた主な知見をまとめた。

(1) 電気化学的インターカレーションにおいて、その導電率は2～4×10^4S/cmであり、気相反応によって形成されたGICに比べ導電率は期待される程の上昇はみられない。これはインターカレーション時にグラファイト層間内にインターカラントのみならず、溶媒も同時に取込まれるために、多くの電荷は、グラファイト層面に移動せず、溶媒に局在するため、伝導キャリアの濃度が、インターカラント量に比べあまり増加しないためと考えられる。

(2) キャリア濃度の増加が少ないことは光学反射スペクトルにおいても反映され、アクセプタ型のインターカレーションではプラズマ端は測定エネルギー領域には存在せず、かなり低エネルギー側に存在するものと考えられる。

(3) ドナー型のLi－GICにおいては1.3 eVにK－GICでは0.8 eVにプラズマ端が存在することを見い出した。しかし、このプラズマ端の位置は気相反応によるものより低エネルギー側にシフトしている。

(4) 電気化学的にドナーをインターカレートした場合の反射スペクトルの解析では、バンド間遷移を考慮することにより、反射スペクトルが良く再現され、ドルーデパラメータから計算される導電率も実測値と一致することを見い出した。このことから2種のキャリアが存在する気相反応とは異なり、低エネルギーで可能なバンド間遷移が存在していることが明らかとなった。

(5)　電気化学的なドナーのインターカレーションに伴う色の変化を利用したエレクトロクロミック素子の基礎特性を調べた結果、その応答速度は数１００ms～数10ms で印加電圧に依存することを明らかにした。また、インターカラントを変えることにより色を選択でき、エレクトロクロミック素子として応用の可能性があることが明らかとなった。

(6)　イオンの大きさがＬｉよりも大きいＫにおいて、インターカレーションによる反射光の応答が速いことを見い出した。特にＫを－４Ｖでインターカレーションを行った場合には５０ｍｓで応答することを明らかにした。

参 考 文 献

(1) M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus ; Adv. in Phys. 30(1981)139.

(2) Y. Takada, R. Fujii and K. Matsuo ; 炭素 114(1983)120.

(3) N. Okuyama, T. Takahashi, S. Kanayama and H. Yasunaga ; Physica 105B(1981)298.

(4) J. S. Dunnig, W. H. Tiedeman, L. Hsueh and D. N. Bennion ; J. Electrochem. Soc. 119(1972)1697.

(5) P. Pfluger, H. U. Kunzi and H.-J. Guntherodt ; Appl. Phys. Lett. 35(1979)771.

(6) H. Ueno, K. Nogami and K. Yoshino ; Repts. Prog. Polym. Phys. Jpn. 30(1987)485.

(7) H. Ueno, K. Nogami and K. Yoshino ; 投稿中.

(8) I. Murase, T. Ohnishi, T. Noguchi and M. Hirooka ; Polym. Commun. 25(1984)327.

(9) H. Ueno and K. Yoshino ; Phys. Rev. B34(1986)7158.

(10) T. Ohnishi, I. Murase, T. Noguchi and M. Hirooka ; Synth. Met. 18(1987)497.

(11) H. Ueno and K. Yoshino ; Phys. Rev. B36(1987) in press.

(12) S. K. Khanna, E. R. Falardeau, A. J. Heeger and J. E. Fischer ; Solid State Commun. 25(1978)1059.

(13) H. Ueno, K. Nogami and K. Yoshino ; Phys. Rev. B36(1987) in press.

第 6 章　グラファイトファイバーへの インターカレーションと電気的・光学的性質

6.1　諸　　言

グラファイトの形状は粉末、フィルム、ファイバーなど種々に亘っており、その形状に応じ利用されている。その中でも 2,500～3,000℃で作られたグラファイトファイバーは軽量、高強度、高弾性という良好な機械的性能や比較的高い導電性を有していることから、主として複合材料のフィラーとして航空・宇宙分野を中心に幅広く用いられている。また、他にも種々の特徴を持つことからその応用は多種多様であり、重要な工業材料としてその地位を確立している。このグラファイトファイバーへさらに高い機能性を賦与する手法の一つとして、グラファイトファイバーへのインターカレーションが考えられる。

これまで、インターカレーションのホスト材としては、主として天然グラファイトやＨＯＰＧが対象とされ、その物性が調べられ、多くの機能応用が提案されている。[1] ところが、グラファイトは金属の様に溶融加工できず、目的に応じた形状のグラファイトをホストとして、ＧＩＣを形成し、またその物性を調べる必要がある。特にインターカレーションの最大の特徴である高導電性を合成金属導体として用いる場合、ファイバー状のホスト材が必要不可欠であり、この観点から特に、グラファイトファイバーへのインターカレーション、即ちグラファイトファイバーインターカレーション化合物（Graphite Fiber Intercalation Compound：以下ＧＦＩＣと略す）が注目されている。また、基礎物性においてもファイバーという形状の効果がどの様に反映されるかについても興味深い。

しかしながら、ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）やピッチなどの有機前駆体の紡糸と、熱処理によって作られる市販の有機前駆体系グラファイトファイバーでは、そのグラファイトの結晶性に問題がある。インターカレーションにおいては、結晶完全性の低いホストグラファイトでは良好なステージ構成が形成されず、金属

的な導電性は得られない。即ち、市販のグラファイトファイバーは乱層構造炭素であり、完全なグラファイトの三次元構造が形成されておらず、それをホストとしたインターカレーションにおいては、良好なステージ化合物の形成や金属並の導電率を得ることは期待できない。そこで、グラファイトファイバー中で最もグラファイトの三次元構造が発達した気相成長法によって得られるグラファイトファイバーは様々な興味深い性質を示し、インターカレーションのファイバー状ホストとして最適とみなされており、このファイバー及びそのＧＦＩＣは基礎・応用上極めて興味深い。[2~5]

本章では、この高結晶性の気相成長グラファイトファイバーをホストとして用いて、ドナー型及びアクセプタ型のＧＦＩＣを形成し、その電気的・光学的性質を調べた結果について述べる。[5,6] 特にインターカレーションファイバーの光学反射は筆者によって初めて測定された。

6.2 試　料

試料として用いた気相成長グラファイトファイバーは遠藤、小山らによって開発された方法によって作られたファイバーである。[7~9] 即ち、ベンゼンと水素の混合ガスを約 1,１００℃で気相熱分解し、超微粒鉄の特殊な触媒効果を利用して作られた気相成長カーボンファイバーをグラファイト抵抗炉によって、Ａｒ 気流中にて２８００℃以上で１５分間熱処理することによって得られる。この気相成長グラファイトファイバーは、中心に一本の中空チューブを有しその周りにグラファイトの炭素六角網平面が年輪状に配列した特殊な構造を有することが明らかにされている。[7] また、図 6.1 及び図 6.2 に気相成長カーボンファイバー及びそれを 2,８００℃で処理して作られた気相成長グラファイトファイバーのＸ線回析パターンを示すが、(002)

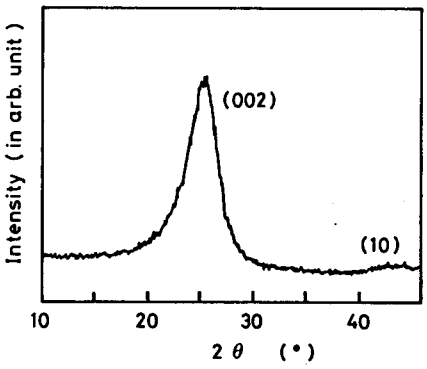

図6.1　気相成長カーボンファイバーのＸ線回折パターン

回折線から見積られる層間距離は3.48Åから3.36Åとなり、単結晶グラファイトの値に極めて近くなる。さらに、高角度側にはグラファイトのＡＢＡＢ……型の積層構造、すなわち、グラファイトの三次元構造に由来する(112)回折線が存在することも確認された。このＸ線回折から、気相成長カーボンファイバーを２８００℃で処理することによって得られたグラファイトファイバーは、極めて高い結晶完全性を有していることが明らかである。図6.3は気相成長カーボンファイバーの導電率の熱処理温度依存性であるが[3)]、典型的な易グラファイト化物質の特徴を示している。2,８００℃で処理して得られるグラファイトファイバーの導電率は1.3×１０^4 S/cmと単結晶グラファイトの面内導電率の値に極めて近い値であり、ファイバー状のグラファイトでは最高のものである。これらのことから、気相成長グラファイトファイバーは、インターカレーションのファイバー状ホストとして最適であると言える。

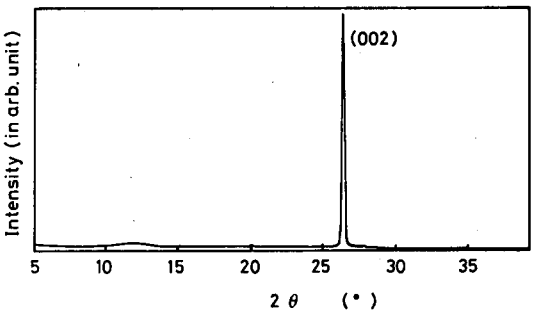

図6.2　気相成長グラファイトファイバーのＸ線回折パターン

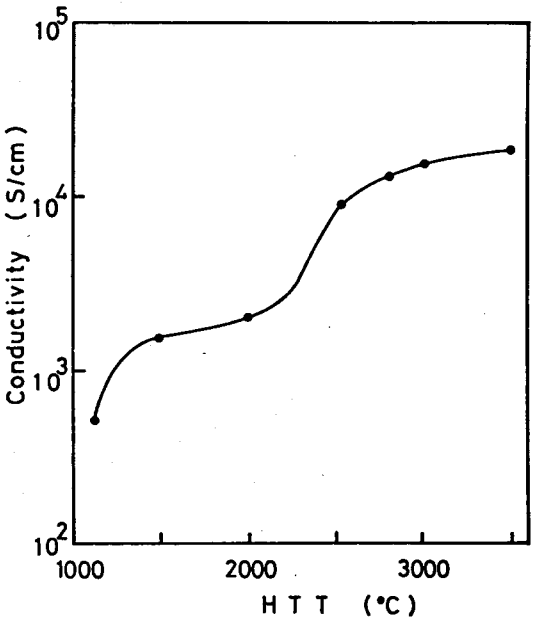

図6.3　気相成長カーボンファイバーにおける導電率の熱処理温度依存性

この気相成長グラファイトファイバー、及び有機前駆体ファイバーの中では比較的グラファイト構造の発達したメソフェースピッチ系グラファイトファイバー（ユニオンカーバイド社製、層間距離3.４０Å）、ＰＡＮ系グラファイトファイバー（セラニーズ社製、層間距離3.４２Å）をインターカレーションのホストファイバ

ーとして用いた。

6.3 実験方法

試料グラファイトファイバーへのインターカレーションはガラス管中にファイバー及びインターカラントを真空あるいは適当なガスを入れて封じ、通常の気相二温度法によって行った。またインターカラントはドナーとしてKを、アクセプタとしては$FeCl_3$を用いた。

導電率等の電気的性質の測定はすべてファイバー軸に沿った方向について行った。導電率の測定は直流四端子法により、また熱起電力は、ファイバーを直接温度測定用の熱電対に導電性塗料で取付け、この熱電対を熱起電力測定端子として併用し測定した。光学反射は、ファイバーを微結晶が大きく損傷を受けない程度に粉砕した後、赤外吸収測定用錠剤成型器を用いてペレットに成型し、このペレットにインターカレーションを行い、第4章と同様の手法によって測定した。

6.4 実験結果及び検討

6.4.1 構造及び電気的性質

$FeCl_3$をインターカレートした気相成長グラファイトファイバーのX線回折パターンの一例を図6.4に示す。グラファイトの(002)面による回折線は完全に消え、$FeCl_3$－GFICの形成に伴う(00ℓ)回折線群が出現している。この(00ℓ)回折線群より、このFeCl₃－GFICはステージ2であることが同定されると共に、ステージ2以外のステージによる(00ℓ)回折線は全く存在していないことが明らかとなった。また、重量変化によって決定されたこのステージ2 $FeCl_3$－GFICの組成は$C_{12.1}FeCl_3$

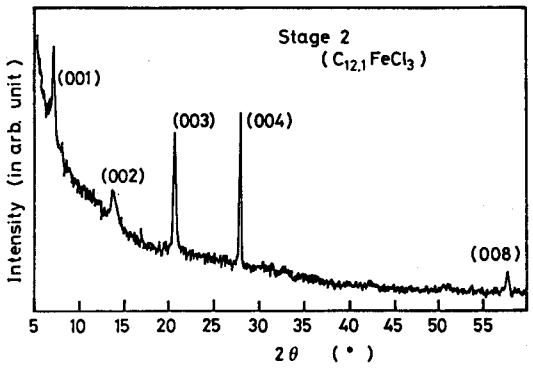

図6.4 $FeCl_3$–GFICのX線回折パターン

であり、天然グラファイトを用いて形成されるステージ2 $FeCl_3$−GICの組成[10]とほぼ一致する。このことは、気相成長グラファイトファイバーをホストとした場合、完全な単一ステージ化合物を形成することが可能であることを示している。また、同様にステージ1及びステージ3においてもほぼ完全な単一ステージ構造を有する$FeCl_3$インターカレーションが形成された。表6.1は、ステージ1〜3までの

表6.1　$FeCl_3$−GFICの繰返し周期Ic

Stage	Strongest (00ℓ)line	Ic〔Å〕 Fiber	HOPG
1	003	9.42	9.41
2	004	12.78	12.76
3	005	16.15	16.11

$FeCl_3$インターカレーションにおける最強の(00ℓ)回折線及びその回折線より決定されたステージ構造によるc軸方向の繰返し周期(Ic)である。各ステージともにその繰返し周期はHOPGを用いて形成された場合によく一致しており、良好なステージによる超格子が形成されていることを示している。これらのX線回折による結果から、従来の市販の有機前駆体系グラファイトファイバーでは良好な単一ステージ化合物を形成することができないのに対し、気相成長グラファイトファイバーをホストとして用いれば良好な単一ステージ構造を有するGFICの形成が可能であることが示された。

表6.2　気相成長グラファイトファイバーを用いたK−GFICの導電率

ステージ	導電率(S/cm)
Pristine	1.3×10^4
1	6.3×10^4〜1.3×10^5
2	1.0×10^5〜1.4×10^5
3	1.1×10^5〜2.0×10^5

表6.2に、気相成長グラファイトファイバーを用いたK－GFICの室温導電率の値を示した。第3章で述べたグラファイトフィルムを用いたインターカレーション同様ステージ1よりもむしろ高次ステージ側で高い導電率を示す。更に、その導電率は、インターカレーション前の1.3×10^4S／cmに対し、インターカレーションによって一桁以上増大し、各ステージともに10^5S／cmを越えるものであり、極めて高い導電性を有している。本研究において最高2×10^5S／cmにまで達する導電率がKインターカレーションによって得られ、Ni、Coなどの金属に匹敵する値を示した。

図6.5は、3種類のグラファイトファイバー及びステージ1の形成条件でKをインターカレートした場合の導電率の温度依存性である。有機前駆体系であるメソフェースピッチ系及びPAN系のグラファイトファイバーでは、その室温導電率は各々、6.7×10^3、2.5×10^3S／cmと低く、またその温度依存性も温度の上昇とともに導電率が増加する半導体的なものであり、グラファイトの結晶性が悪いことを反映している。メソフェースピッチ系及びPAN系のファイバーの室温導電率はインターカレーションによって、各々、3.3×10^4、6.7×10^3S／cmと向上するものの、インターカレーション前に対し、2～5倍と気相成長ファイバーに比べその度合が小さく、更にインターカレーション後の導電率の温度依存性も依然として半導体的な活性化型である。

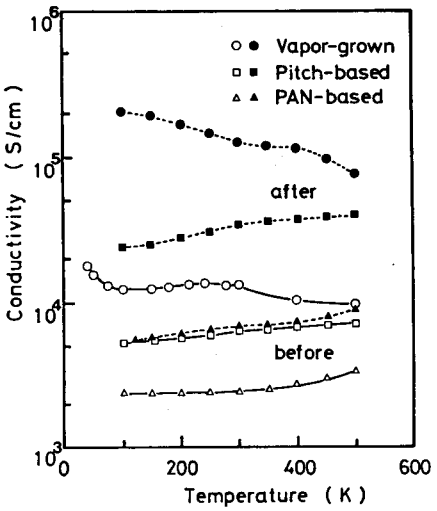

図6.5　K－GFICの導電率の温度依存性

一方、気相成長グラファイトファイバーでは、250K付近に極大を示し、さらに液体窒素温度付近より低温では、金属的な依存性を有し、極めて特異な振舞いを示す。最近この温度依存性に関して、キャリアの散乱機構が従来のバルク状グラファ

イトにおけるフォノン散乱と、結晶粒界での境界散乱のみでは説明できず、さらに別の散乱機構が存在していることが指摘されている[11]。しかし、この気相成長グラファイトファイバーにおけるK－GFICは、金属並の導電率を示すとともに、その温度依存性は測定温度領域で完全に金属的な温度依存性を示す様になる。

更に、図6.6は気相成長グラファイトファイバーにアクセプタとして$FeCl_3$をインターカレートした場合の導電率の温度依存性を示す。Woollamらは、メソフェースピッチ系のグラファイトファイバーを用いて、アクセプタ型の$CuCl_2$－GFICを形成した場合、大気中で安定で7.8×10^4 S／cmを示すが、温度依存性は極めて弱い金属的なものであったことを報告している[12]。一方、気相成長グラファイトファイバーを用いた$FeCl_3$－GFICは、K－GFICと同様、1.4×10^5 S／cmと高い導電率を示すとともに、強い金属的な温度依存性を示す。また、K－GFICが大気中で急激に分解し導電率が低下するのに対し、$FeCl_3$-GFICでは大気中でも比較的安定に高導電率を示した。

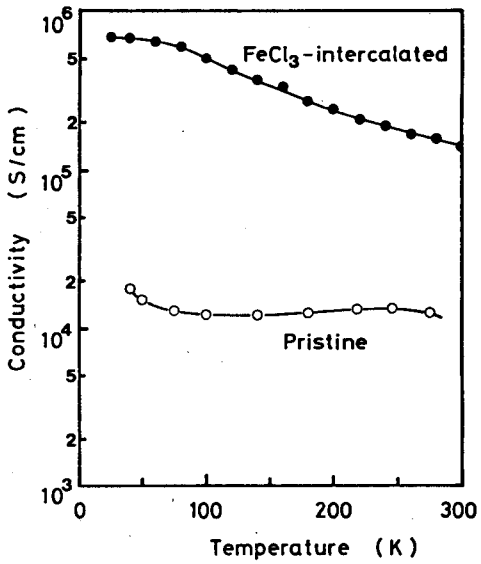

図6.6　気相成長グラファイトファイバーを用いた$FeCl_3$－GFICの導電率の温度依存性

また、気相成長ファイバーのK－及び$FeCl_3$－GFICでは、電気抵抗率ρにおいてその温度依存性は、上反りのカーブとなり、高次の温度依存を示すキャリアの散乱機構が存在していることを示している。

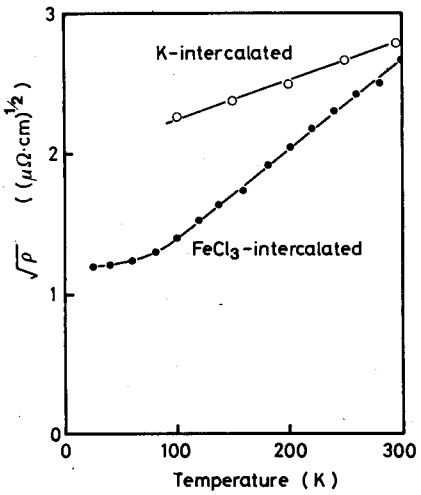

図6.7　気相成長グラファイトファイバーを用いたGFICの$\sqrt{\rho}$－Tプロット

この温度依存性は図6.7に示す様に、１００K以上では$\sqrt{\rho}$－Tにおいて比較的良く直線関係を示す。このことは、１００K以上の温度においては温度Tに比例する通常の金属にみられるフォノン散乱に加えて、T^2 に依存する抵抗率を与える散乱機構が同時に働いていることを示唆している。T^2 に依存する抵抗率を与える散乱機構としては、電子散乱が知られているが、インターカレーションにおいても存在しているかは、詳細に調べる必要がある。

図6.8、図6.9に気相成長ファイバー及びそのK－、$FeCl_3$－GFICの熱起電力の温度依存性を示す。インターカレーション前のファイバーの熱起電力の温

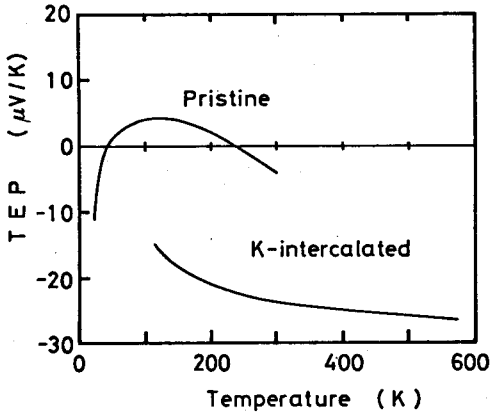

図6.8　K－GFICにおける熱起電力の温度依存性

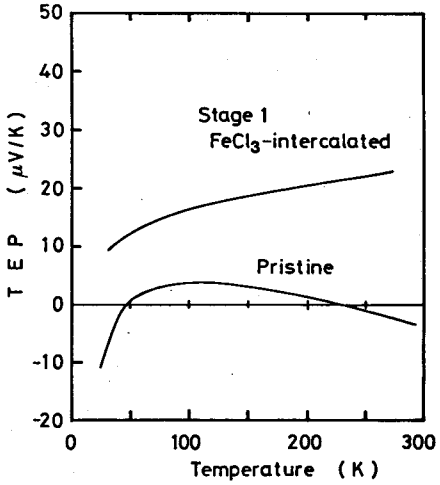

図6.9　$FeCl_3$－GFICにおける熱起電力の温度依存性

度依存性は単結晶グラファイト或いはHOPGのそれと一致しており、以下の様に説明される[13]。５０K以下での負の比較的大きな値から正への値へと急激な符号の反転が観測されるがこれは、低温で大きな負のフォノンドラッグ熱起電力が徐々に減少し、また伝導キャリアとして正孔が優勢となることを反映している。１００Kより高温における正の最大とそれに続くゆるやかな減少、正から負への反転は、ほぼ同数存在する異符号であるキャリアの電子と正孔の各々の移動度μ_e、μ_hの比（$\alpha=\mu_e/\mu_h$)が温度によって変化する結果として説明される。２３０K以下では$\alpha<1$で正孔の寄与が大きく、２３０K以上では$\alpha>1$となって伝導キャリアとして電子が優勢であることによっている。一方、K或いは$FeCl_3$ をインターカレートし

たファイバーでは、ドナー型、アクセプタ型で熱起電力の符号は異なるが、その温度依存性は２００K以上では温度にあまり依存しない。この温度依存性はアクセプタ型のグラファイトフィルムへのインターカレーションに見られたものと同じである。即ち、インターカレーションにおいては、キャリア濃度が増大することによって金属型の拡散熱起電力は小さいと考えられ、インターカレーションファイバーにおいても金属型の拡散熱起電力とフォノンドラッグ熱起電力の重畳によるものと考えられる。またこの時K、$FeCl_3$インターカレーションともに、室温付近でフォノンドラッグ熱起電力が最大となっているものと予想され、特にグラファイトフィルムを用いたKインターカレーションでは、フォノンドラッグ熱起電力の最大が室温より低温側にあることとは対照的な結果である。この原因は現在の段階では不明であるが、フォノンドラッグ効果は、その物質の結晶性に大きく依存することから、ファイバーとフィルムにおける結晶性の差がK－GFICの熱起電力に大きく反映された可能性がある。

図6.１０に気相成長グラファイトファイバー及びそのK－GFICにおける横磁気抵抗効果の磁場依存性を示す。この結果から、ファイバーの形状を考慮して全キャリア濃度及び平均キャリア移動度を評価したところ、全キャリア濃度は1×10^{19} cm^{-3}からKインターカレーションによって5×10^{20} cm^{-3}にまで増大する。一方平均キャリア移動度は9000cm^2/V・sから1500cm^2/V・sと1/6にまで減少する。このことから導電率の上昇はKインターカレーションにより、グラファイトのπバンドへの電子の注入によってキャリア濃度（電子濃度）が５０倍にも増大することによっていると言える。また、平均キャリア移動度がインターカレーションによってホストグラファイトファイバーの値から大きく低下すること

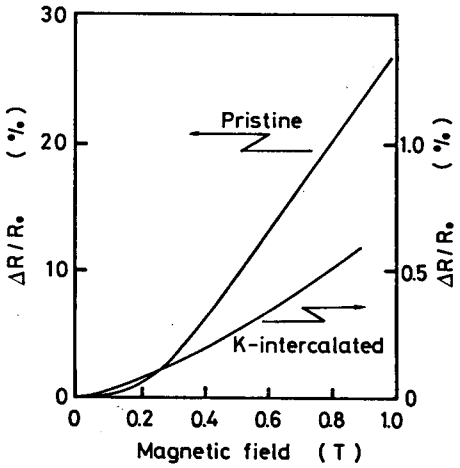

図6.１０　気相成長グラファイトファイバー及びそのK－GFICにおける横磁気抵抗効果の磁場依存性

は、層間内に新たに原子が挿入されることによりキャリアの散乱が増えることと、インターカレーションに伴いグラファイト格子が損傷を受けることが原因であろう。

気相成長グラファイトファイバーとそのK－GFICの透過型電子顕微鏡による格子像を図6.11に示すが、ホストファイバーの層面が極めて長く平滑であるのに対し、Kインターカレーションによって、この層面は極めて短くなり、また配向にも乱れが生じる。このことはグラファイト格子が損傷を受け、キャリア移動度が低下することを示している。一方図6.12は$FeCl_3$インターカレーションの場合であるが、Kインターカレーションとは異なり、層面はあまり短くならず、インターカレーションによって損傷も受けていないので、移動度の低下はあまり大きくないものと考えられる。逆にKインターカレーションの様な大きなキャリア濃度の増加がないことを示している。更に、導電率の温度依存性においては、$FeCl_3$－GFICがK－GFICに比べ強い金属的な温度依存性していることは、構造欠陥による温度に依存しないキャリアの散乱が少ないことを反映しているものと考えられる。

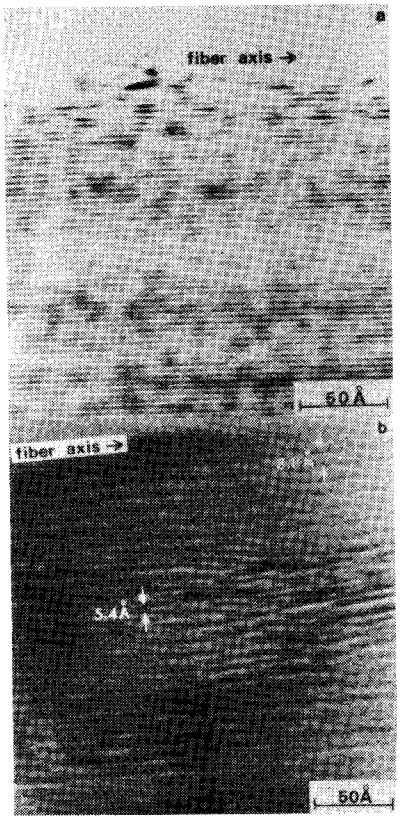

図6.11　気相成長グラファイトファイバー(a)及びそのK−GFIC(b)の格子像

図6.12　$FeCl_3$−GFICの格子像

6.4.2　光学的性質

ペレット成型した気相成長グラファイトファイバー及びそのＧＦＩＣの光学反射スペクトルを図6.１３に示した。気相成長グラファイトファイバーでは、反射率はエネルギーの増大とともに徐々に減少する。この傾向は単結晶グラファイトや第４章で取り上げたグラファイトフィルムの場合と一致している[14,15]。他方、気相成長グラファイトファイバーをホストとしたインターカレーションにおいても、ステージ１Ｋインターカレーションでは金色を、ステージ１$FeCl_3$インターカレーションでは青緑色を提する様になり、その光学反射スペクトルにおいては各々2.5 eV、1.0 eVにプラズマ端が観測される。このプラズマ端の存在する位置は、第４章で取上げたグラファイトフィルムを用いたインターカレーションの場合とよく一致している[14,15]。ただし、絶対反射率は、測定対象物であるペレット表面の状態に大きく左右され、特にインターカレートされたペレットの表面状態は、さらに悪くなるため、図に示されたグラファイトファイバー及びそのＧＦＩＣの絶対反射率は正確な値ではない。従って、ドルーデパラメータの決定による定量的な議論はできないが、定性的な解釈は可能である。

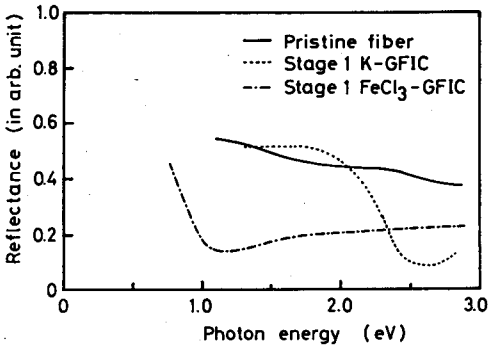

図6.１３　ＧＦＩＣの反射スペクトル

図6.１３において、反射率が最低となるエネルギーが、グラファイトフィルムを用いた場合と一致していることから、誘電定数εにおいて、フリーキャリア以外からのすべての寄与による誘電定数ε_0が同じであると、プラズマ周波数ω_pは一致する。また、有効質量においても大きな差はないと考えられるので、プラズマ周波数ω_pはキャリア濃度の関数として考えられる。即ち、プラズマ周波数ω_pはほぼ一致しており、キャリア濃度もほぼ同じであるものと考えられる。ところが、ステージ１Ｋインターカレーションにおいて実測された導電率は、グラファイトファイバーでは1.3×10^5 S／cmであり、グラファイトフィルムでの5×10^4 S／cmに比

べ大きな値となっている。即ち、グラファイトファイバーを用いた場合の高い導電性は、キャリアの移動度がフィルムを用いた場合に比べ高いことによっているものと考えられる。ファイバー及びフィルム中のグラファイト微結晶は、インターカレーションに伴う損傷によって小さくなるが、インターカレーション後もファイバー及びフィルムにおける微結晶の大小関係には変化がなく、また微結晶の配向も高いと考えられる。この点に関しては更に詳細な検討が必要である。また、プラズマ周波数ω_pはグラファイトフィルムの場合と同じと考えられ、ステージ１Ｋ－ＧＦＩＣでは6.6ｅＶ、ステージ１$FeCl_3$－GFICでは3.5ｅＶであり、キャリア濃度はＫ－ＧＩＣの方が高いことを示しているが、実測される導電率は$FeCl_3$、Ｋともに1.3～1.4×10^5Ｓ／cmと一致している。このことは$FeCl_3$において移動度が大きいことを意味しており、前節で考察及びＴＥＭの観察結果と一致する。

6.5 結　言

本章では、従来とは異った形態のグラファイトである気相成長グラファイトファイバーを取り上げ、そのインターカレーション効果と電気的・光学的性質を調べた。その結果得られた主な知見をまとめると次の様になる。

(1) 気相成長グラファイトファイバーをホストとしたＫ及び$FeCl_3$インターカレーションでは、従来の有機前駆体系グラファイトファイバーでは実現することのできない良好な単一ステージ化合物を形成することが可能であることを見い出した。更に、従来のファイバーでは得ることのできない10^5Ｓ／cmを越える極めて高い導電率を示すことを明らかにした。

(2) 気相成長グラファイトファイバーを用いたＫ－ＧＦＩＣでは、キャリア濃度は５×$10^{20}cm^{-3}$とインターカレーション前の５０倍にも増加する一方、移動度は１５００cm^2/V·sと1/6に減少することを見い出した。また高い導電性は、この大幅なキャリア濃度の増加によっている。

(3) 格子像の直接観察によりドナー型ではグラファイト格子が大きく損傷を受け

るのに対し、アクセプタ型では、その損傷が少ないことを見い出した。またアクセプタ型の高い導電性は、損傷が少ないことから、キャリアの移動度の低下が少ないことによっていることを明らかにした。

(4) 熱起電力は、アクセプタ型、ドナー型によって符号は異なるが、２００K以上ではともにあまり温度に依存しないことを見い出した。このことはグラファイトフィルムとは異なり、アクセプタ型、ドナー型ともにフォノンドラッグ熱起電力のピークが室温近傍にあることを示している。

(5) 光学反射においては、グラファイトフィルムと同じ位置、即ちステージ１ $FeCl_3$－ＧＦＩＣでは1.0 eVに、ステージ１Ｋ－ＧＦＩＣでは2.5 eVにプラズマ端が現われることを見い出した。このことから、気相成長グラファイトファイバーを用いたインターカレーションにおける高い導電性は、このファイバーの持つ高い結晶完全性により、インターカレーション後もフィルムに比べ高いキャリア移動度を保っていることによっていると考えられる。

参 考 文 献

(1) M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus; Adv in Phys. 30(1981) 139.

(2) T. C. Chieu, M. S. Dresselhaus and M. Endo; Phys. Rev. B26 (1982)5867.

(3) T. C. Chieu, G. Timp, M. S. Dresselhaus, M. Endo and A. W. Moore; Phys. Rev. B27(1983)3686.

(4) M. Endo, T. C. Chieu, G. Timp, M. S. Dresselhaus and B. S. Elman; Phys. Rev. B28(1983)6982.

(5) 遠藤、上野、稲垣、電気学会論文誌 105A(1985)329.

(6) H. Ueno, K. Yoshino and M. Endo; submitted.

(7) T. Koyama, M. Endo and Y. Onuma; Jpn. J. Appl. Phys. 11(1972) 445.

(8) M. Endo, K. Komaki and T. Koyama; International Symposium on Carbon 1982 Toyohashi, Extended Abstract p. 515.

(9) M. Endo and H. Ueno; Materials Research Society Symposium on Intercalated Graphite1984, Boston Extended Abstract p. 177.

(10) J. G. Hooley and M. Bartlett; Carbon 5(1967)417.

(11) M. Z. Tahar, M. S. Dresselhaus and M. Endo; Carbon 24(1986)67.

(12) H. Ohshima, J. A. Woollam, A. Yavrouian; J. Appl. Phys. 53(1982)9220.

(13) M. Endo, I. Tamagawa and T. Koyama; Jpn. J. Appl. Phys. 16(1977)1771.

(14) H. Ueno and K. Yoshino; Phys. Rev. B36(1987) in press.

(15) H. Ueno, K. Nogami and K. Yoshino; Phys. Rev. B36(1987) in press.

第７章　結　　論

新素材として注目される新しい形態のフィルム状及びファイバー状のグラファイトを取り上げた。本研究は、これらのグラファイトにさらに高い機能性を賦与し得るインターカレーションを行い、電気・電子・エネルギー材料として利用するために、その基礎的性質を調べ、基礎・応用上の知見を得ることを目的としている。

本研究では導電性高分子フィルムの熱処理によって作られるグラファイトフィルム及び気相成長グラファイトファイバーを取り上げた。導電性高分子フィルムの炭化、グラファイト化過程における挙動またグラファイトフィルム及びグラファイトファイバーの構造とそれらの電気的・磁気的・光学的性質ならびにインターカレーション効果に関する研究によって得られた結果を総括し、要約すると以下の様になる。

(1)　導電性高分子フィルムの熱処理による電気的・磁気的性質の変化を調べた結果、ポリパラフェニレン、ポリパラフェニレンビニレンはともに2,０００℃までは、同様の変化を示す。一方2,６５０℃以上の処理によってポリパラフェニレンビニレンにおいて、ポリパラフェニレンではみられない変化が存在することを見い出した。

(2)　炭化、グラファイト化における電気的・磁気的性質及び構造の変化から、電解重合法によって得られたポリパラフェニレンは難グラファイト化物質の特性を、化学重合法によって得られたポリパラフェニレンビニレンは易グラファイト化物質の特性を示すことを明らかにした。

(3)　ポリパラフェニレンは分子構造的にはグラファイト化が可能と考えられるものの、実際にはグラファイト構造が形成されず乱層構造炭素となる。これは、電解重合によって作られるポリパラフェニレンは分子鎖の分岐や配向などの乱れが多く存在し、アモルファス状と考えられ、理想的な分子鎖間の結合が進行しないためである。他方、化学重合によって作られるポリパラフェニレンビニレンは分子鎖の欠陥が少なく、また分子鎖の配向も平面的に炭素六員環を形成するのに都合が良いものであ

ると考えた。

(4) 即ち、高分子フィルムの熱処理によってグラファイトフィルムを固相重合で作る場合、出発高分子フィルム内でのモルフォロジーや分子鎖の配向など高次構造が極めて重要であることを指摘した。

(5) 炭化、グラファイト化段階における高分子フィルムの電気伝導において、６００℃までは三次元のバリアブルレンジホッピング伝導が、また、８００℃以上ではバリアブルレンジホッピング伝導と金属伝導の両方が働いていることを明らかにした。この場合、炭化、グラファイト化によって作られる領域内でのみ金属伝導が行われ、この領域間でホッピングが起っていると考えた。

(6) ８００℃で処理することによって初めて金属伝導が行われることから、６００～８００℃の間で一種の絶縁体－金属転移が起こることを見い出した。

(7) 2,９００℃で処理されたポリパラフェニレンビニレンフィルムは単結晶グラファイトに類似した電気的・磁気的性質を示し、グラファイトフィルムとなるが、構造的な乱れの影響がかなりあることを明らかにした。

(8) ポリパラフェニレンビニレンにより作られるグラファイトフィルムをインターカレーションのホストとして用いた場合、良好な単一ステージ構造が形成され、$FeCl_3$－ＧＩＣにおいて、ステージ１、２に対し、9.４２、１2.７８Åの良好な超格子構造がインターカレーションによって形成されていることを見い出した。

(9) アクセプタ型のインターカレーションによって導電率は10^5Ｓ／cmを超え、Ｆｅ、Ｎｉなどの金属並の導電性を示すことを明らかにした。また、アクセプタ型、ドナー型ともに、その温度依存から合成金属フィルムとなることを示した。更に、温度依存性から、キャリアの散乱機構は、抵抗率が温度に比例する電子－フォノン散乱以外のものも存在していることを指摘した。

(10) ドナー型の一つであるＮａインターカレーションでは、そのインターカラント濃度がかなり低いにもかかわらず、高導電率と金属的な温度依存性を示すことを見い出した。これは注入されるキャリア量が少なくても、インターカレーションに

伴うグラファイト格子の損傷等が少なく、他のインターカレーションに比べキャリア移動度の低下が少ないためと考えた。

(11) インターカレートされたグラファイトフィルムの熱起電力は、アクセプタ型、ドナー型に対応し、正負の符号を示すが、その温度依存性は金属的な拡散熱起電力によるものとは異っていることを示した。また、この温度依存性は、純グラファイトの場合と同様、金属的なキャリアの拡散熱起電力及びフォノンドラッグによる熱起電力の両方の寄与によるものと考えた。

(12) アクセプタ型のステージ1 $FeCl_3$インターカレーションによってフィルムは青緑色に変化し、またドナー型のKインターカレーションによりステージ1では金色に、ステージ2では青色に変化する。また光学反射の測定により、各々1.0、2.5、1.5 eVにプラズマ端が現われることを見い出した。

(13) 光学反射スペクトルの解析では、アクセプタ型の$FeCl_3$インターカレーションではバンド間遷移の存在を、ドナー型のKインターカレーションでは2種のキャリアの存在を考えることにより、反射スペクトルが比較的良く再現された。また、この時ドルーデパラメータより計算される導電率は、実測値とよい一致を示すことも見い出した。

(14) アクセプタ型の$FeCl_3$インターカレーションでは、キャリアの注入により、フェルミ準位が下がり、バンド間遷移の閾値は大きくなるものの、インターカレーション後においてもバンド間遷移が比較的低エネルギーで起っている可能性を指摘した。一方、ドナー型のKインターカレーションでは、2種の性質の異なるキャリアが存在しており、それは、グラファイトのπバンドにおける2次元的な電子及びKの価電子である4Sバンドからの寄与による3次元的性質を示す電子と考えた。

(15) アクセプタ型、ドナー型のいづれのインターカレーションにおいても、その電子状態は、大枠ではグラファイトπバンドにおけるフェルミ準位の上下によって説明できると考えた。

(16) 直流導電率がステージ1ではステージ2よりも低下するのは、プラズマ周波

数の値より、キャリアの平均移動度の低下が原因であることを示した。また、アクセプタ型がドナー型よりも高導電性を示すこともキャリアの平均移動度の差によって説明できることも明らかにした。

(17) 電気化学的にインターカレーションを行った場合、導電率の上昇は気相反応の場合に比べ小さいことを見い出した。これは、インターカレーション時に溶媒も同時に層間内に取り込まれ、そこに電荷が局在し、注入されるキャリア量が少ないためと考えた。

(18) 電気化学的なインターカレーションによっても、ドナー型では気相反応の場合と同様に光学反射においてプラズマ端が現われることを見い出した。しかし、Liをインターカレートした場合ではプラズマ端は1.3 eVに、Kの場合では0.8 eVに存在し、気相反応の場合に比べ低エネルギー側にシフトしている。このことは気相反応に比べキャリア濃度が低いことを示している。

(19) 電気化学的にドナーをインターカレートした場合、気相反応の様に2種類のキャリアは存在せず、バンド間遷移が比較的低エネルギーで光学反射に影響を与えていると考えた。

(20) インターカレーションに伴う色の変化は、電気化学的なインターカレーション－脱インターカレーションによって可逆的に行えることを見い出した。また、その応答速度も比較的速く、インターカラントの種類によって色の選択が可能であることから光学素子への応用の可能性を示した。

(21) 気相成長グラファイトファイバーをインターカレーションのホストとして用いた場合、極めて良好なステージ構造とそれによる超格子が形成できることを見い出した。

(22) 気相成長グラファイトファイバーを用いたインターカレーションでは、アクセプタ型、ドナー型ともに10^5 S／cmを越える金属並の導電性を得ることができ、特にアクセプタ型の$FeCl_3$インターカレーションではその高導電率は大気中においても安定に得ることができた。

㉓　気相成長グラファイトファイバーのインターカレーションによる高導電性は、インターカレーション前に比べ５０倍にも及ぶキャリア濃度の増大によることを明らかにした。また、アクセプタ型ではドナー型に比べインターカレーションに伴うグラファイト格子の損傷が少ないことを見い出し、これが導電性にも反映されていることを指摘した。

㉔　インターカレーションファイバーの光学反射を初めて測定した結果、フィルムの場合と同じ位置にプラズマ端が存在することを見い出した。更にこのことより、ファイバーを用いたインターカレーションによる極めて高い導電性は、気相成長グラファイトファイバーの極めて高い結晶完全性により高い移動度がインターカレーション後も保たれているためであることを明らかにした。

以上の様に本研究によって新素材として注目されている新しい形態のグラファイトと、そのインターカレーション効果に対し、基礎・応用上の重要な知見を数多く得ることができた。

謝　　辞

本論文を結ぶにあたり、御懇切な御教示と御指導を賜った大阪大学藤井克彦教授に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

本研究を直接御指導頂き、研究の遂行、論文作成にあたり、御懇篤な御教示と御指導ならびに公私に亙り、常に心あたたまる励ましと数多くの御助言を頂いた大阪大学吉野勝美助教授に衷心より深く感謝の意を表わします。

筆者が大阪大学大学院工学研究科に在学中御指導を賜った大阪大学白藤純嗣教授、平木昭夫教授、鈴木胖教授、山中龍彦教授、加藤義章教授、黒田英三教授、中島尚男教授に深く感謝の意を表わします。

筆者が信州大学在学以来、公私に亙り御指導と多くの御助言ならびに励ましの御言葉を頂いた信州大学遠藤守信助教授に深く感謝の意を表わします。

実験の遂行に際し終始、御指導、御教示を頂いた大阪大学金藤敬一助教授ならびに数々の御指導、御鞭撻を頂いた奈良高等工業専門学校京兼純助教授に深く感謝の意を表わします。

実験の一部について御協力頂いた大阪府立産業技術総合研究所浜田糾氏、日東電工㈱森内孝彦氏、上田善一氏に深く感謝の意を表わします。

直接実験、解析等に御協力頂いた現在松下電器㈱林重徳氏、三菱電機㈱瀧口透氏、修士課程野上綱氏に深く感謝の意を表わします。更に実験の過程において種々の有益な御討論を頂いた博士課程具轄本氏、尾崎雅則氏、朴大熙氏ならびに御協力頂いた第四講座の諸先輩、諸氏に深く感謝の意を表わします。また著者が信州大学修士課程在籍時にお世話になった、信州大学の諸先生ならびに遠藤研究室の諸氏に深く感謝の意を表わします。

最後に著者が研究を遂行するにあたり、並ならぬ理解と援助をくれた両親に心から感謝します。

研　究　業　績

学会誌発表論文

1. 高結晶性グラファイトファイバ・カリウムインターカレーションの電気物性
   電気学会論文誌　105A(1985)329
2. Electrical conductivity and thermoelectric power of highly graphitizable poly(p-phenylene vinylene) films
   Physical Review B 34 (1986) 7158
3. Electrical conductivity and thermoelectric power of heat-treated poly(p-phenylene) films
   Journal of Physical Society of Japan 55 (1986) 4384
4. Electrical properties of heat-treated poly(p-phenylene) and polynaphthylene films
   Reports on progress in Polymer Physics in Japan 29 (1986) 451
5. Photoconductivity and carrier transport in poly(p-phenylene vinylene) film
   Synthetic Metals 17 (1987) 657
6. Electrical conductivity and thermoelectric power in polyacenic materials
   Synthetic Metals 18 (1987) 515
7. Enhancement of electrical conductivity of poly(p-phenylene) and polynaphthylene films by heat treatment
   Journal of Applied Physics 61 (1987) 1493
8. Chemical and electrochemical doping in graphitized poly(p-phenylene vinylene) films

Reports on Progress in Polymer Physics in Japan
30 (1987) 485

9. Properties of $FeCl_3$-intercalated graphite film prepared from heat-treatment of poly(p-phenylene vinylene) film
Physical Review B 36 (1987) Nov. 印刷中

10. Electrical conductivity and optical reflectance of potassium-intercalated graphitized poly(p-phenylene vinylene) films
Physical Review B 36 (1987) Nov. 印刷中

11. In-situ optical reflectance studies in electrochemically intercalated graphite films and characteristics of color switching cell utilizing the change of plasma reflection
Journal of Applied Physics 投稿中

12. Electrical conductivity and optical reflectances of intercalated highly ordered benzene-derived graphite fibers
Japanese Journal of Applied Physics 投稿中

その他の発表論文

1. Anisotropic electrical and optical properties of elongated poly(p-phenylene vinylene) film
Technology Reports of the Osaka University 37 (1987) 111

2. パイロリティク高分子とインターカレーション効果
大阪大学超電導工学実験センター報告　第6巻　(1987)　印刷中

学　会　発　表

1. 高結晶性グラファイトファイバーのインターカレーション
－電気物性を中心として－

第１０回炭素材料学会年会　昭和５８年１２月

2. 高結晶性グラファイトファイバーを用いた$FeCl_3$インターカレーションの構造

第４５回応用物理学会学術講演会　昭和５９年１０月

3. $FeCl_3$およびK－黒鉛層間化合物の窒素ガス吸着法による表面積および空孔径分布

第１１回炭素材料学会年会　昭和５９年１２月

4. 流動する超微粒金属によって得られる気相成長炭素繊維の構造

第３２回応用物理学関係連合講演会　昭和６０年４月

5. ポリフェニレンビニレンの電気的光学的性質

日本物理学会秋の分科会　昭和６０年１０月

6. 導電性高分子の熱起電力と熱処理およびドーピング効果

日本物理学会第４１回年会　昭和６１年３月

7. 導電性高分子の熱起電力　－ポリセレノフェン等－

昭和６１年電気学会全国大会　昭和６１年４月

8. ポリパラフェニレン、ポリパラフェニレンビニレンの電気伝導、熱起電力と熱処理効果

日本物理学会秋の分科会　昭和６１年９月

9. 導電性高分子の熱処理効果

昭和６１年電気関係学会関西支部連合大会　昭和６１年１１月

10. 熱処理ＰＰＶのｐ型、ｎ型ドーピング

日本物理学会第４２回年会　昭和６２年３月

11. 熱処理高分子の性質とドーピング効果

昭和６２年電気学会全国大会　昭和６２年４月

12. パイロリティク高分子の電気的・磁気的性質とドーピング効果

日本物理学会秋の分科会　昭和６２年９月

13. 熱処理ポリパラフェニレンビニレンのドーピングと光学的性質

日本物理学会秋の分科会　昭和６２年９月

14. グラファイトフィルムとそのインターカレーションの電気的・光学的性質

昭和６２年電気関係学会関西支部連合大会　昭和６２年１１月

国際学会発表

1. Growth and application of vapor-grown carbon fiber

Materials Research Society 1984 Fall meeting,

Boston　昭和５９年１１月

2. Electrical conductivity and thermoelectric power in polyacenic materials

International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, Kyoto　昭和６１年６月

3. Photoconductivity and carrier transport process in poly (phenylene vinylene) film

International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, Kyoto　昭和６１年６月

研究会、シンポジウム発表

1. 導電性高分子の熱処理効果　ポリアセン系高分子

電気学会電気絶縁材料研究会　昭和６１年８月

2. 導電性高分子の熱処理と電子物性

第１９回電気絶縁材料シンポジウム　昭和６１年１０月

3. グラファイトフィルムの電気化学的インターカレーションと機能性

電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会　昭和６２年１２月