

## 層間化合物とその物性

—グラファイト・アルカリ金属層間化合物を中心として—

井	下	猛
上	村	洸
寿	栄	宏
田	沼	仁*
中	尾	一**
		憲 司*

最近層状構造をもつ物質の層間に異種の物質を挿入して層間化合物とよばれる新しい金属物質をつくる研究が盛んに行われている。母体となる層状物質もグラファイトや遷移金属カルコゲン化合物等数多く知られており、それに挿入しうる物質も原子、分子、有機錯体を含めて甚だ多いことから、その組合せによって実に多種多様の層間化合物をつくることができ、その物性は極めてバラエティに富んでいる。

本解説では、このような層間化合物の最近の研究の発展をふまえて、何故層間化合物は今日多大な関心を集めているのか、層間化合物はどのような特異な物性を示し、また特徴ある電子構造をもっているのか等の点を中心に、入門的解説を行う。特に本解説を通じて層間化合物の物性は未だ未開領域をかかえ探険の可能性を秘めた分野であることを強調したい。

### §1. 序論

#### インターラーションとは

最近グラファイト等の層状構造をもつ物質を母体として、その層間に異種の物質を挿入する研究が盛んに行われている。<sup>1~10)</sup> このことは母体となる層状物質の層間結合力が非常に弱く、容易に異種物質が層間を押し抜けで侵入できることによっているが、物性の立場から見ると、母体の物質とは物理的ならびに化学的性質が著しく異なる新しい物質の誕生という意味で、大きな話題となっている。

この層間に異種物質を挿入することをインターラーション (intercalation) といい、新しくできた化合物を層間化合物 (intercalation compound) と呼んでいる。母体となる層状物質は種々知られているが、現

東京大学理学部物理学教室

113 東京都文京区本郷 7-3-1

\* 筑波大学物質工学系

305 茨城県新治郡桜村天王台 1-1-1

\*\* 東京大学物性研究所

106 東京都港区六本木 7-22-1

在のところ主としてグラファイトと  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{VSe}_2$  等の遷移金属カルコゲン化合物が中心となっている。挿入物質は多種多様で一つの母体から作られる層間化合物は数十種類にも及ぶことがある。

#### ドナー型、アクセプター型化合物

グラファイト層間化合物を例にとって、どのような層間化合物がつくられるかみてみよう。この場合挿入物質は二つに大別される(第1表参照)。一つはアルカリ金属原子のようにイオン化エネルギーがグラファイトの仕事関数 (4.7 eV) より小さく、電子を母体に供給するものでドナーと総称されている。他はハロゲン分子、金属塩化物、有機分子や酸などで、その電子親和力がグラファイトの仕事関数より小さく、電子が母体から供給される型でアクセプターと言われている。一般に層間化合物では、母体と挿入物質との間には電荷移動が生じるのが普通であり、このことにより層間化合物が安定になると考えられている。

#### 層間化合物の特徴

グラファイト層間化合物を例にとって層間化合物の

第1表 グラファイトの層間に挿入可能なおもな物質.\*

ドナーノ	アルカリ金属	Li, Na, K, Rb, Cs
	アルカリ土類金属	Sr, Ba
ドナーノ?	希土類金属	Sm, Eu, Yb
	遷移金属	Fe, Co, Mn, Ni, Cu, Mo
アクセプター	ハロゲン	Br <sub>2</sub> , Cl, ICl, IBr
	酸	HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , SbF <sub>5</sub> , AsF <sub>5</sub> , etc.
	金属塩化物	CuCl <sub>2</sub> , CoCl <sub>2</sub> , MnCl <sub>2</sub> , AuCl <sub>3</sub> , FeCl <sub>3</sub> , etc.

\* この他に、例えばグラファイト・アルカリ金属層間化合物にさらにベンゼンのような有機分子を挿入することによって、三元層間化合物を合成することができる。

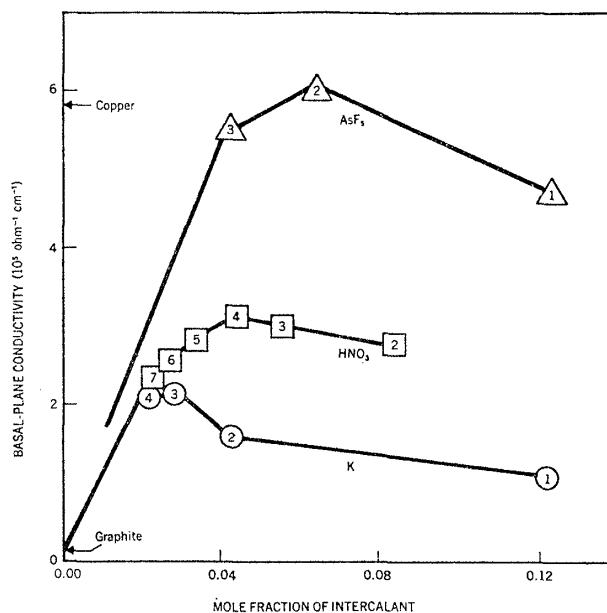
顕著な特徴をあげてみよう。まず第一に、挿入物質が定まった枚数のグラファイト層を隔てて、規則正しい積層をなして超格子型の化合物を作ることである。

これをステージの存在とよび、グラファイト層  $n$  枚毎に挿入物質の層が存在する化合物を第  $n$  ステージ化合物とよぶ。もっとも挿入物質の密度の高いものは第1ステージ化合物であり、現在のところ第10ステージ程度まで超周期が存在することが報告されている。

次にステージの存在に対応して物性が顕著に変化することも大きな特徴である。例えばグラファイトそのものは黒灰色で多少金属光沢をもっているが、アルカリ金属を層間に挿入すると挿入の程度によって色が著しく変化する。グラファイトの各層間にすべてアルカリ金属が入る第1ステージ化合物ではあざやかな金色となり、第2ステージ化合物では青色となる。

グラファイトは半金属であって、<sup>11)</sup> その層に沿った方向の電気伝導度は室温で  $2.5 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  であり、銅などの通常の金属の  $1/20$  程度である。ところが層間化合物になると第1図に示すように層内電気伝導度は飛躍的に増大する。特に AsF<sub>6</sub> 等の強酸との化合物では通常の金属よりも導電性が良くなるものもある。またグラファイトは異常に大きな反磁性を持っているが、層間化合物は常磁性を示す。<sup>\*</sup> グラファイトもアルカリ金属もそれ自身は超伝導体ではないが、第1ステージのグラファイト・アルカリ金属層間化合物は

\* Safran ら Bell 研究所のグループはグラファイト・アルカリ層間化合物でエネルギー帯間行列要素による異常に大きな常磁性的寄与を最近見出している (Nijmegen 国際会議 1979年 8月)。



第1図 代表的なグラファイト層間化合物の室温における層内電気伝導度を挿入物質の濃度(モル分率)に対して描いた図。図中の数字はステージ数をあらわす(文献5より転載)。

1K 以下で超伝導性を示すことも知られており、<sup>12)</sup> その超伝導性は最近再確認されている。<sup>13,14)</sup> グラファイトに限らず、MoS<sub>2</sub> のような他の層状物質についても (MoS<sub>2</sub> は絶縁体) アルカリ金属と層間化合物をつくると超伝導体となるから、<sup>15)</sup> それ自体超伝導体でない物質を合成して超伝導体をつくる試みに層間化合物は適しているように思われる。

#### 電荷移動

上記のような物性の顕著な変化は、グラファイトと

挿入物質との間の電荷移動がその主な原因になっている。つまり挿入物質との電子の授受の結果、母体のフェルミ準位が変化し、そのフェルミ面の形状が挿入前とは異なったものとなる。金属の電子的物性はこのフェルミ面の大きさと形状で支配されるから、層間化合物の物性が母体のそれと異なるのはむしろ当然のことといえよう。この意味で、層間化合物の物性を理解する上では、母体と挿入物質との間の電荷移動の機構を明らかにすることが重要になる。

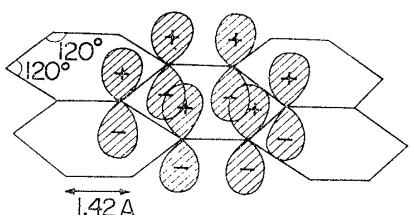
#### 応用面での重要性

以上述べたように層間化合物は、挿入物質の多様性、種々のステージの存在に応じてバラエティーに富んだ物性を示すが、最近では応用面からも極めて有用な物質として注目されている。すなわち、 $SbF_5$ ,  $AsF_5$  等の分子を挿入したグラファイト層間化合物が銅より高い伝導率を示すことに注目して導体として利用する試み、層間空間の大きい吸着面積を利用した水素の吸蔵<sup>10)</sup> 層間を活性空間として利用する触媒<sup>10)</sup> 更には小型で軽量しかも鉛蓄電池の数倍にも及ぶ蓄電能力をもつ携帯用2次電池の開発等<sup>17~18)</sup> の例を挙げることができる。

## §2. グラファイト層間化合物の様相

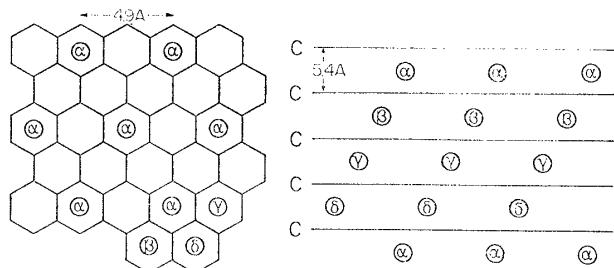
### 結晶構造

母体のグラファイトでは、炭素原子の4個の価電子のうち3個が  $sp^2$  混成軌道( $\sigma$  軌道)をつくり、その強い共有結合で六方蜂の巢格子からなる層を形成する\*



第2図 グラファイト層内の  $\pi$  軌道と  $\sigma$  軌道。斜線は炭素の  $2p_z$  軌道をあらわす。これらの軌道が重なることによって生じた  $\pi$  バンドの波動関数は層に沿って広がっており、従って  $\pi$  電子は層内をかなり自由に動くことができる。一方、炭素の  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  の各軌道は混成の結果互いに  $120^\circ$  の角をなして局在した  $sp^2\sigma$  軌道を作り、これがグラファイトの六方蜂の巢型構造をもたらす。

\* グラファイトに限らず、多くの層状物質は層内について、 $sp^2\sigma$  軌道により六方蜂の巢格子をつくる。

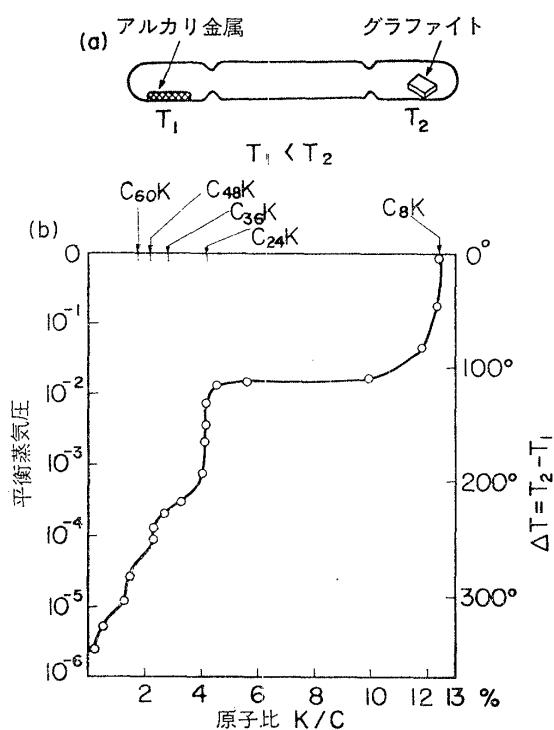


第3図  $C_8K$  の結晶構造。左は層を上から見た図、右は層を横から見た図。 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  によって異なるカリウム層を示した。

(第2図参照)。残りの1個の価電子は層に垂直にのびる軌道上にあり、これは層に沿ってかなり自由に運動できると思われている。隣り合った層どうしの結合は弱いファン・デル・ワールス力によっているために、層内での最近接原子間距離が  $1.42\text{\AA}$  であるのに対し、層間距離は  $3.35\text{\AA}$  と大きくなっている。通常この広い間隙はファン・デル・ワールス・ギャップと呼ばれる。このファン・デル・ワールス・ギャップ中に挿入物質が入ると、グラファイト層間の距離は広がる。その広がり方は挿入物質の種類に応じて異なり、 $10\text{\AA}$  以上に及ぶ場合もある。1例としてカリウム原子が挿入された場合の結晶構造を図に示す。<sup>1)</sup> 第3図は第1ステージのカリウム・グラファイト層間化合物に対応し、カリウム原子は上下に炭素のいない位置を占める。カリウムはその層内で、炭素8個に1個の割合で稠密六方格子を形成している。一つの層内でカリウムの入りうる位置は  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  と4通りあり(図参照)、カリウム層の積層の順序は、各層内でカリウムの占める位置で層を表わすことにすれば  $\alpha\beta\gamma\delta\alpha\beta\gamma\delta\dots$  と4層周期になっている。このように層間化合物の対称性が挿入物質の原子配列によってきることは、層間化合物の大きな特徴であろう。

### 合成法<sup>19,20)</sup>

これらの化合物はふつうアルカリ金属の蒸気反応法によって作成され、そのステージ数は原理的には金属蒸気圧によって制御される。実際には第4図(a)に示すように、アルカリ金属を温度  $T_1$  に保ち、その温度での飽和蒸気圧  $P_0(T_1)$  に固定したままグラファイト側の温度  $T_2(\geq T_1)$  を変化させて、作成すべき化合物の平衡蒸気圧  $P_c(T_2)$  を制御することにより望みのステージ化合物を得る方法がとられる。このような不均



第4図 (a) グラファイト・アルカリ金属層間化合物を合成するための蒸気反応法。(b) グラファイト・カリウム層間化合物の平衡蒸気圧。カリウムの250°Cにおける飽和蒸気圧に対する平衡蒸気圧の比を示してある。

一温度系では  $P_c(T_2)=P_0(T_1)$  であるが、これを等温系 ( $T=T_1$ ) での化合物の平衡蒸気圧  $P_c(T_1)$  に変換すると、 $P_c(T_1)/P_0(T_1)=(P_0(T_1)/P_0(T_2))^{T_2/T_1}$  となる。第4図(b)はこの平衡蒸気圧比と組成の関係を示したもので、第1, 2, 3および4ステージ化合物では、蒸気圧の変化に対して組成の変化の殆どない領域があり、化合物の存在が明らかであるが、それ以上のステージ化合物は単一相として得ることは困難である。

#### インターカレーションのカイネティックス、構造相転移

層間化合物生成のカイネティックス、つまり挿入原子がどのようにグラファイトの層間にいくかということは興味深い。グラファイトの表面層をつき抜けるのは困難なので、面に垂直な端面から層間にいくが、このときまず表面層直下の層に入り、その影響下で次の層間にいくらしい。そしてグラファイトの上下の表面層が他の物質で覆われると、もはや端面から入れないという実験もある。<sup>21)</sup>

またグラファイト層間化合物では、層間化合物のも

つ超格子の温度による変化に対応した構造相転移がX線・電子線回折の実験により報告されている。<sup>22~24)</sup> またこれと関連して、電気伝導度<sup>25, 26)</sup>や比熱にも異常が認められているが、詳しい構造の決定は充分になされていない。構造相転移の内容としては、挿入原子層間の秩序-秩序あるいは秩序-無秩序転移、および挿入原子層内の原子配列の秩序-無秩序あるいは秩序-無秩序-液体転移が指摘されている。

### §3. グラファイト層間化合物の電子状態と電子的性質

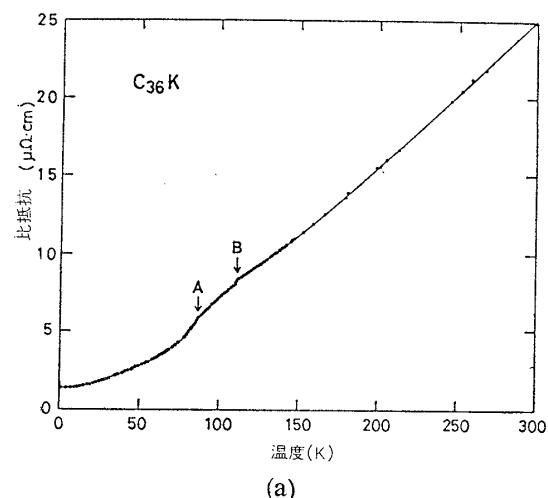
#### 3-1 電子的性質

##### 電気伝導度

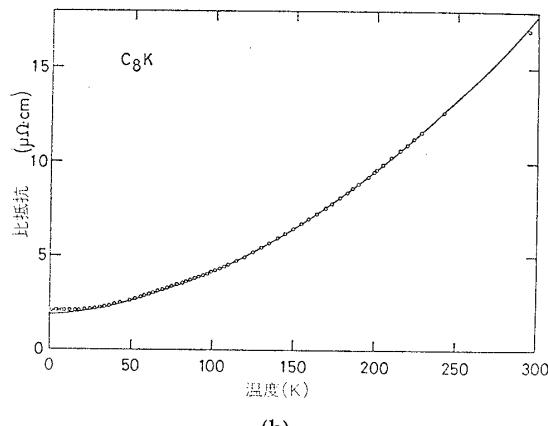
種々のグラファイト・アルカリ金属層間化合物の、層方向( $a$ 方向とよぶ)および層に垂直方向( $c$ 方向とよぶ)における電気伝導度を第2表に挙げる。<sup>27~30)</sup> また第5図に $a$ 方向の比抵抗の温度変化を $C_{88}K$ と $C_8K$ とについて示す。<sup>20)</sup> 明らかに層間化合物は異方的な金属のふるまいをしており、第1ステージ化合物ではその異方性がグラファイトより小さく、第2ステージ以上では大きいのが顕著な特徴である。 $C_8K$ の比抵抗の温度変化は  $\rho=\rho_0+aT+bT^2$  の形でよく表わされる。 $T^2$  の項が明瞭に見られる事は通常の金属と異なる点であり、興味深い。

第2表 種々のグラファイト・アルカリ金属層間化合物の層方向( $\sigma_a$ )および層に垂直方向( $\sigma_c$ )の電気伝導度(文献27~30)。

	$\sigma_a (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$			$\sigma_c (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
	300K	77K	4.2K	300K
グラファイト	$2.5 \times 10^4$	$3.8 \times 10^4$		$\sim 10$
$C_8K$	$1.1 \times 10^5$	$1.0 \times 10^6$	$2.4 \times 10^7$	$3.2 \times 10^3$
$C_8Rb$	$1.0 \times 10^5$	$8.6 \times 10^5$	$1.2 \times 10^7$	
$C_8Cs$	$1.0 \times 10^5$	$7.9 \times 10^5$		
$C_{24}K$	$1.7 \times 10^5$	$1.1 \times 10^6$		$1.5 \times 10^2$
$C_{24}Rb$	$1.5 \times 10^5$	$5.8 \times 10^5$		
$C_{36}K$	$2.1 \times 10^5$	$1.1 \times 10^6$	$4.2 \times 10^6$	
$C_{36}Cs$	$1.2 \times 10^5$	$4.6 \times 10^5$	$9.5 \times 10^5$	
$C_8Li$	$1.0 \times 10^5$			



(a)



(b)

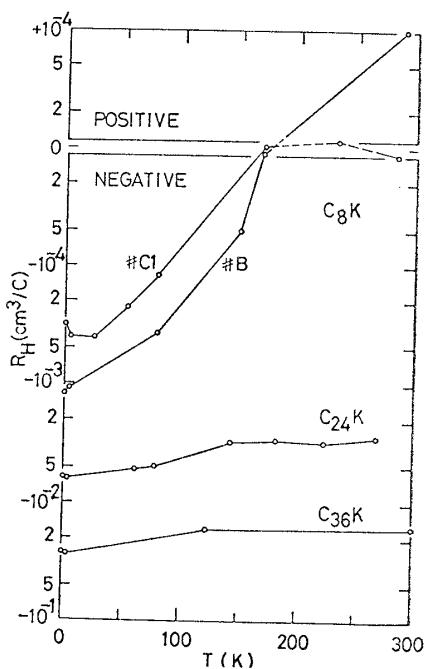
第5図  $C_{36}K$  (図(a)) および  $C_8K$  (図(b)) の層方向における比抵抗の温度変化(文献26)。図(a)中のA, Bで示した構造は構造相転移に対応していると考えられる。

### ホール係数

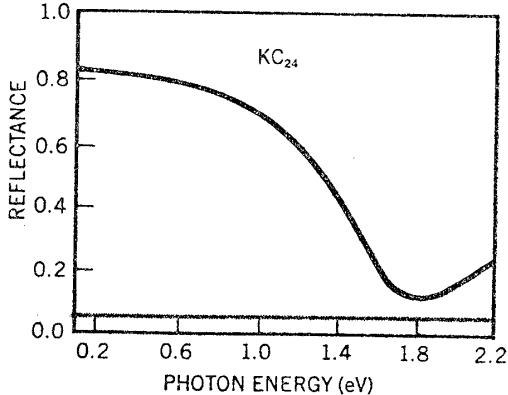
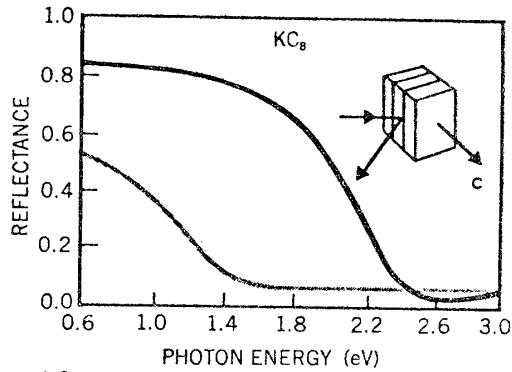
次にホール係数の温度依存性を第6図に掲げる。<sup>26)</sup>これから分かるように、第2ステージ以上の化合物ではホール係数は負でほぼ一定であるが、第1ステージ化合物ではホール係数は高温での正の値から低温での負の値に変わっている。このことは、第2ステージ以上では電子が電気伝導を担っているが、第1ステージ化合物では、特に高温で、電子の他に正孔も寄与していることを示している。

### 反射率

第7図に層間化合物による光の反射率を示す。<sup>5)</sup>図で太い線は層に垂直に光が入射するとき、つまり光の電場ベクトルが層に平行な場合の反射率で、やや細い



第6図 第1～第3ステージのグラファイト・カリウム層間化合物のホール係数(文献26)。(図の#C1, #Bは試料の違いをあらわす。)



第7図 第1, 第2ステージのグラファイト・カリウム層間化合物の光反射率(文献5より転載)。太い線は電場ベクトルが層に平行な場合、やや細い線は電場ベクトルが層に垂直な場合を示す。

線は光の電場ベクトルが層に垂直な場合をあらわしている。それぞれの場合に対応して電場ベクトル方向に動きうる電子が反射率に寄与するから、第7図の結果より層内を動く電子の数はステージが大きいほど少ないこと、また第2ステージ以上では層に垂直方向に動く電子の寄与が無いことがわかる。

### NMR ナイト・シフト

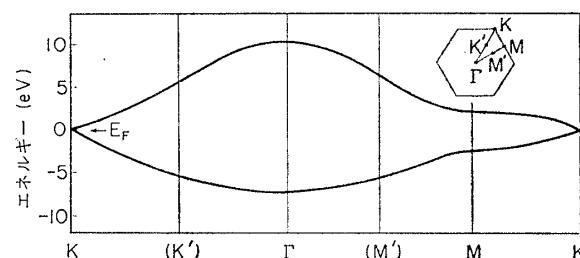
アルカリ原子からグラファイト層への電荷移動の程度を知るための実験として、Cs 化合物の NMR がある。<sup>31)</sup> Cs の核スピン ( $I=1/2$ ) による共鳴線のナイト・シフトが測定されているが、ナイト・シフトは Cs の原子核の位置での Cs の 6s 電子の波動関数の値に依存するので、これにより Cs に 6s 電子がどの程度残っているかがわかる。実験からは、第1ステージ化合物  $C_8Cs$  では約 60% の電荷が移動しており、第2ステージ以上の化合物では 100% 移動して Cs は  $Cs^+$  になっているという結果が得られている。

### 3-2 バンド構造

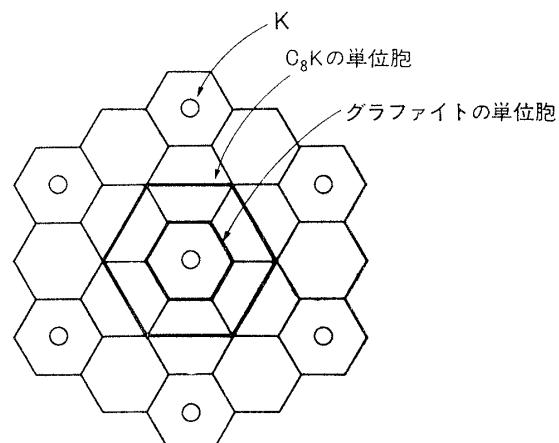
#### ブリュアン域の折返しによるバンド構造の簡単な導き方

層間化合物では、§2 の結晶構造でみたように、母体結晶の層間距離が挿入原子層の存在によってさらに大きくなる。この点に注目して層間化合物のバンド構造の定性的特徴をごく簡単に導くことができる。このことを第1ステージ化合物  $C_8K$  を例にとって易しく説明してみよう。その基本になるのは母体の層状結晶のバンド構造、すなわち今の例の場合にはグラファイトのバンド構造である。

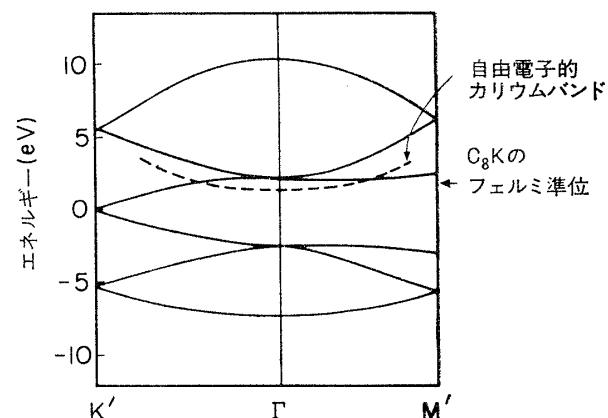
純粋なグラファイトのバンド構造については、これまで多くの計算がなされてよくわかっている。<sup>11)</sup> そのフェルミ準位は  $\pi$  電子軌道のつくる  $\pi$  バンド内にある。 $C_8K$ においては、隣り合うグラファイト層間の間隔は 5.4 Å で、純粋なグラファイトの場合に比べてはるかに広がっているので、グラファイトのバンドについては一層だけの場合、つまり第8図に示すような2次元  $\pi$  バンドをもちいてよからう。<sup>32)</sup> ところで、カリウム原子が挿入されることにより層内の単位胞の大きさが純粋なグラファイトのそれより大きくなる(第9図参照)。つまりグラファイトの単位胞は炭素原子を2個含んでいたが、 $C_8K$  では 8 個含んでおり単位胞の面積は 4 倍になっている。このことに対応して  $C_8K$  では、逆格子の単位胞、すなわちブリュアン域はグラ



第8図 2次元グラファイトの  $\pi$  バンド(文献32)。K, M はグラファイトのブリュアン域の対称点,  $K'$ ,  $M'$  は  $C_8K$  のブリュアン域の対称点をあらわす。



第9図 2次元グラファイトの単位胞と  $C_8K$  の単位胞。



第10図 実線は第8図に示したグラファイト・バンドを  $C_8K$  のブリュアン域中に折返したもの。点線はカリウムの 4s 軌道による自由電子的バンドをあらわす。

ファイトの 1/4 の大きさになる。従ってグラファイトのつくる 2 次元バンドをこの  $C_8K$  の小さいブリュアン域内に折返さなければならない(第10図参照)。

次に、こうして求めたグラファイトのバンドにカリウム原子の  $4s$  電子のつくるバンドを重ね合わせる。ここで注意しておくことは、カリウム原子の配置を3次元的に眺めると純粹なカリウム金属のそれと殆ど違わないために、カリウムのバンドは3次元自由電子的であるということである。これら二つのバンドを重ね合わせる際に問題になるのは、グラファイトのバンドとカリウムのバンドとの相対位置(エネルギー差)である。これは後に述べるように、経験的にもまた自己無撞着なバンド計算によっても決定されている。このようにして得られた  $C_6K$  のバンドの概略を第10図に与える。

ここに述べたブリュアン域の折返しによってバンド構造を求める手続きは、フォノンの分散関係を求める際にもまったく同様に適用できることを注意しておこう。

定量的な計算によるバンド構造とフェルミ面

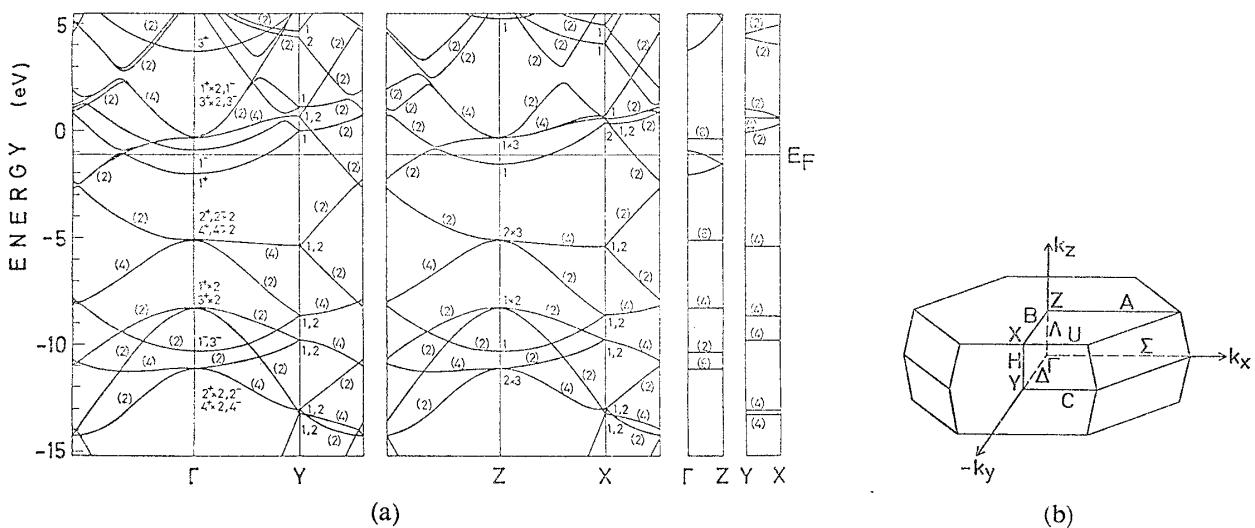
$C_8K$  の定量的なバンド構造は、井下ら<sup>33)</sup>によって初めて計算された。この計算は LCAO (linear combination of atomic orbitals) 法で行われ、グラファイトのバンドとカリウムのバンドとの相対位置は経験的なパラメーターとして扱われた。このパラメーターは、 $C_8K$  と同型の  $C_8Cs$  における Cs のナイト・シフトを K のそれと同じであるものとして ( $C_8K$  の NMR の測定は未だない)，その値を再現するように定めた。最近大野ら<sup>34)</sup>は  $C_8K$  のバンドを経験的パラメーターを

もちいずに計算し直した。ここではカリウム原子からグラファイト層への電荷移動の効果をポテンシャルの中にとり込み、グラファイトとカリウムのバンドの相対位置を自己無撞着に決定している。大野らの結果を第11図に示す。これは前に述べた概略的なバンド構造を再現している。

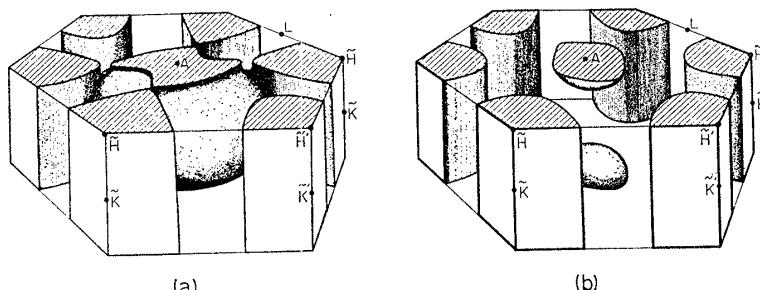
次にこのバンド構造から得られる  $C_8K$  のフェルミ面を第12図に示す。これは今までの物質には見られない特徴を示している。つまりブリュアン域の端にグラファイトのバンドから成る三角柱状のフェルミ面(2次元的なフェルミ面)と、ブリュアン域の中心に主としてカリウムバンドから成る球状のフェルミ面(3次元的フェルミ面)とが存在する。このように性格も次元性もまったく異なる二つのタイプのフェルミ面の存在、つまり2種の異なる伝導電子の存在が  $C_8K$  の大きな特徴である。

これらのフェルミ面の体積は純粹なグラファイトのそれよりもはるかに大きいので、層間化合物が通常の金属と同じ程度の電気伝導度をもつとしても不思議はない。また3次元的なフェルミ面の存在から、電気伝導度の異方性がグラファイトより小さくなっていることも理解される。

アルカリ層間化合物については低温で電子比熱が測定され、特に第1ステージ化合物については、フェルミ準位で大きな状態密度をもつことが水谷ら<sup>35)</sup>によって示されたが、この事実はフェルミ準位附近にグラフ



第11図  $C_8K$  に対する自己無撞着なバンド計算の結果(文献 34 より転載). 隣り合った K 原子層が互いにずれているために、ブリュアン域は単純六方格子ではなく、図(b)のような複雑な形になる.



第12図  $C_8K$  のフェルミ面(文献33より転載). 伝導帶は二つあって、図の(a), (b)はそれぞれ下伝導帶、上伝導帶に対応している。(見やすいように、ブリュアン域は単純六方域にとり直してある。)

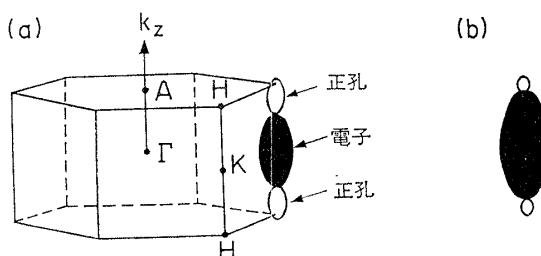
タイトのバンドとカリウムのバンドが共存していることで説明される。

最後に、フェルミ面の断面積の極値( $A_m$ )は、強磁場下での帯磁率のド・ハース振動の周期( $A(1/H)$ )と、 $A(1/H)=2\pi e/\hbar c A_m$ の関係で結ばれているので、ド・ハース-ファン・アルフェン効果あるいはド・ハース-シュブニコフ効果の実験はフェルミ面を直接検証するのに役立つ。最近の樋口らによる $C_8K$ についてのド・ハース-ファン・アルフェン効果の実験<sup>26)</sup>では、ブリュアン域の端の柱状フェルミ面(第12図参照)の大きさと合致する振動が観測されている。(球状のフェルミ面に対応する振動はまだ確認されていない。)

なお $C_8K$ 以外にも、 $C_6Li$ のバンド構造がHoltzwarthら<sup>38,37)</sup>によりKKR法をもじいて計算されていることも付記しておこう。

### 3-3 高ステージアルカリ金属層間化合物の電子状態

第2ステージ以上の層間化合物のバンド計算はまだ行われていないが、この場合にはアルカリ原子からグ



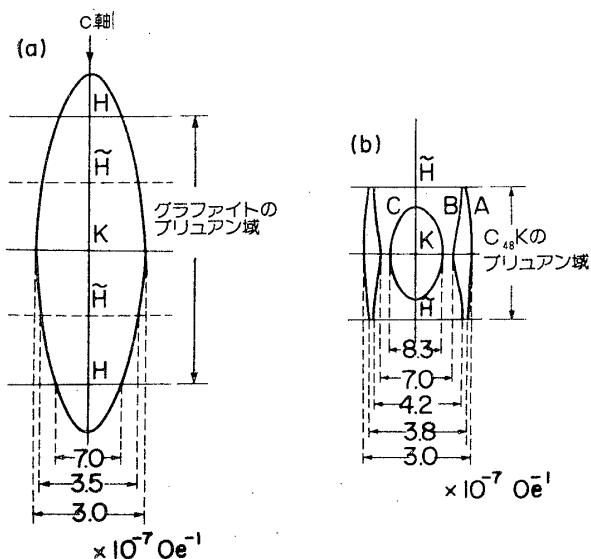
第13図 (a) 3次元グラファイトのフェルミ面。正孔的フェルミ面と電子的フェルミ面が存在する。(b) ドナーを少量含んだグラファイト層間化合物のフェルミ面。さらにドナー濃度が増加すると正孔的フェルミ面は消失し、電子的フェルミ面のみになる。

ラファイト層へ電荷が完全に移動していることを考えると、グラファイトのバンド構造をもとにしたリジッドバンド模型から出発するのが順当であろう。つまり純粋なグラファイトのバンド構造は高ステージの層間化合物を形成しても不变で、挿入されるアルカリ原子はそのフェルミ準位を上昇させることにのみ寄与するというモデルである。純粋なグラファイトでは、第13図(a)に示すようにブリュアン域の端に沿って細長い電子と正孔のフェルミ面が存在する。

挿入するアルカリ原子の濃度が小さい場合には、第13図(b)に示すようにグラファイトの電子のフェルミ面が肥大し、正孔のフェルミ面は縮小し、さらにアルカリ原子の濃度がある程度増加すると電子のフェルミ面のみが残ることになる。Dresselhausら<sup>38)</sup>はこの模型で稀薄化合物の伝導現象を解析しているが、その結果アルカリ原子からグラファイト層への電荷移動の程度が10%以下という非常に小さな値を結論している点に問題が残っている。

樋口らは第4ステージ化合物 $C_{48}K$ などのド・ハース-ファン・アルフェン効果の測定結果を説明するため、上述の考え方方に加えてc軸方向の超格子による折返しをとり入れたフェルミ面模型を構築した。<sup>28)</sup> すなわち $C_{48}K$ ではグラファイト層の周期は4枚ずつ、つまり純グラファイトの2倍になっていることから、c軸方向のブリュアン域は1/2の厚さになり、第14図のようなブリュアン域の折返しと新しいエネルギー・ギャップの出現により5種類の極値断面積が生ずる。この数は観測された周期の数と一致し、その断面積の値も実験と定量的にある程度の一致を示す。また第14図(b)のようなフェルミ面については、層に平行な磁場の下で開いた軌道を描く電子の存在が予想される。事実磁気抵抗はこの磁場方向を中心として純粋なグラファイトには見られない極大を示し、<sup>28)</sup> 開いた軌道の存在を示唆する。

ただしこの模型でフェルミ面の囲む全体積を計算すると、収容される電子数は挿入されたアルカリ原子の21%となって、この場合もまた完全イオン化から遠い値となる。高ステージ化合物で残りの電子がなぜ伝導やド・ハース-ファン・アルフェン効果に関与していないのかという点は明らかになっていない。



第14図  $C_{48}K$  のフェルミ面模型(文献26). (a) リジッド・バンドの計算値.(フェルミ面の断面積をド・ハース周期で示した.) (b)  $C_{48}K$  のフェルミ面模型とド・ハース周期の実験値.

### 3-4 電荷分布

以上の模型ではアルカリ原子から供給された電子は挿入原子層からの距離にかかわらず、どのグラファイト層にも均一に分布するものと仮定してきた。ところが挿入原子層は電子がいなくなつて正に帶電するから、グラファイト層に移動した電子の大部分はクーロン力によって、挿入原子層に隣接したグラファイト層上に引きよせられていると思われる。

最近、Batallan ら<sup>39)</sup>は、電子が挿入原子層に隣接する両側のグラファイト層上にのみ局在するものとし、この三つの層の組を単位とする2次元電荷分布を考え、それに自由電子模型を適用している。彼らは実際には  $SbCl_5$  のような強酸が挿入されるアクセプター型の場合を扱う。正孔が丁度第1ブリュアン域全部を満たし

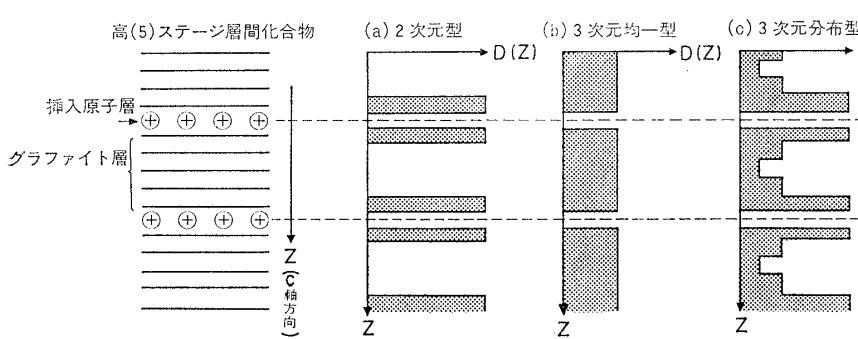
ていて、格子の周期性を考慮するとブリュアン域の端に電子と正孔のフェルミ面ができると考える。これは完全2次元模型なのでステージ数に無関係となる。彼らはこの模型に基づいて磁気熱量子振動の実験結果を説明している。但し振動の周期は実験と量的には一致していない。

以上述べた電荷分布についての Batallan ら<sup>39)</sup>の2次元型模型および Dresselhaus ら<sup>38)</sup>や樋口ら<sup>20)</sup>の3次元均一型模型に対応する電子分布を第15図に示す。実際には両者とも極端であって、同図(c)の3次元分布型の模型がよいと思われる。この点に関して、Pietronero ら<sup>40)</sup>は簡単化した模型に基づいて、トマス・フェルミ型の電荷分布を計算し、挿入原子層の近くでは電荷密度は距離の4乗に比例し、遠くでは指数関数的に減少することを示している。

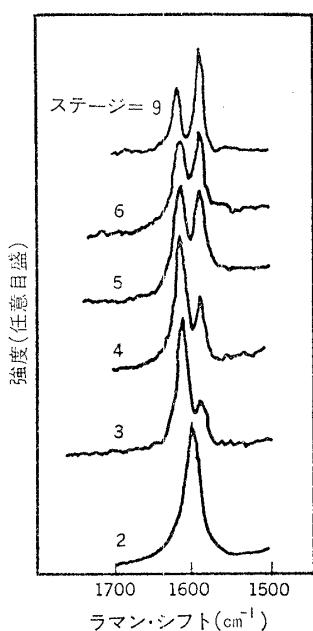
電荷分布がグラファイト層について非均一に分布していることは、Solin<sup>41)</sup>によるグラファイト Rb 化合物のラマン散乱の実験によつても示唆されている。第16図に示すように、第2ステージ化合物では1本であったラマン線が第3ステージ以上の化合物では2本になり、新しいラマン線の位置は純粋なグラファイトのそれとほぼ一致している。このことは、第3ステージ以上の化合物ではグラファイト層に少なくとも2種類あって、一つはその両側ともにグラファイト層であるのに対し、他の種類は片側がグラファイト層で他の側が Rb 層に接しているという事実に対応していると思われる。

### 3-5 層間化合物の凝集力

層間化合物の形成にはどういう凝集力が関与しているのであろうか。個々の場合についてイオン結合性、共有結合性、金属結合性等の機構が考えられている。例えば Salzano ら<sup>42)</sup>はアルカリ化合物に対して完全



第15図  
高ステージ化合物の電子分布  $D(Z)$  模型。図はドナー型化合物の場合を示す。(a)は電子が挿入原子層に隣接したグラファイト層上のみにあるとしたモデル(文献39)。(b)はすべてのグラファイト層上に電子が均一に分布していると考えたモデル(文献26, 38)。現実には(c)に示したように、(a), (b)の中間的状況が実現していると思われる。



第16図 第2～第9ステージのグラファイト・ルビジウム層間化合物に対するラマン散乱の測定結果(文献41)。

イオン化を仮定して静電エネルギーを計算し、化合物の生成反応熱の測定値に近い値を得ている。また Holtzwarth ら<sup>37</sup>は  $C_8Li$ について、彼らのバンド計算をもとに共有結合性の寄与も大きいと結論している。先に述べた電荷移動やそれによる各層の電荷分布が凝集力に主要な役割を果していることは確かであるが、系統的な研究はまだ行われていない。

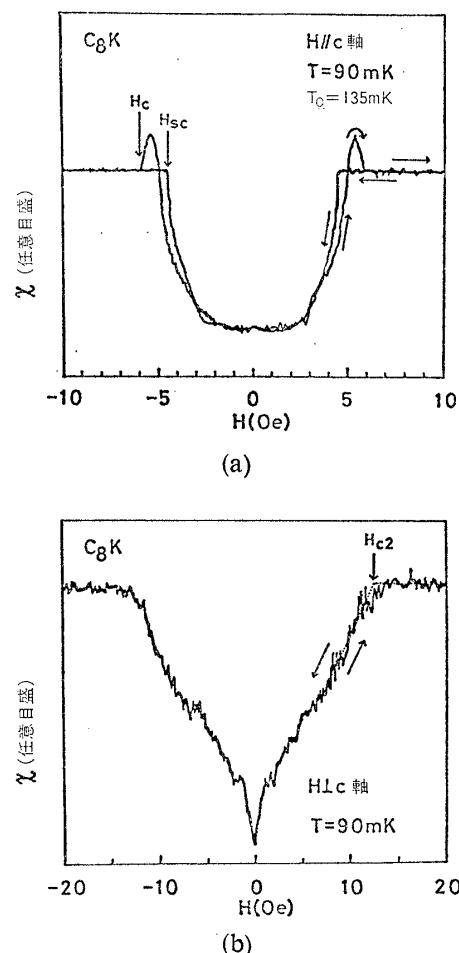
このことと関連して興味ある問題も多い。(i) 高ステージ化合物の存在：高いステージ数の層間化合物が存在することは、層に垂直方向に数十Åのような遠くにまで及ぶ相互作用があり、超格子構造を作ることを意味しているが、その微視的機構は明らかではない。(ii)挿入物質の幾何学：鎖状分子や平板状分子は母体の層間に横向きに入ると限らず、わざわざ層間隔を広げるよう縦向きに入ることもある。(iii)挿入物質のダイナミックス：挿入物質がどのように層間に侵入するか。またステージ数は熱処理によって変るが、その際挿入物質がどのように再配置をするかということなど。

#### §4. グラファイト・アルカリ金属層間化合物の超伝導

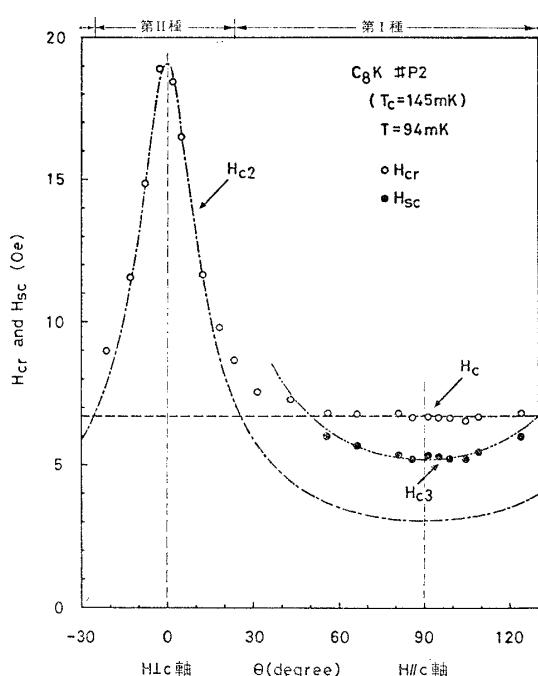
第1ステージのアルカリ金属化合物  $C_8M$  ( $M=K$ ,

$Rb$ ,  $Cs$ ) が超伝導を示すことは、1965年に Hannay ら<sup>12</sup>により発見され大きな関心を集めめた。グラファイトもアルカリも単体での超伝導は知られていないからである。最近、小池ら<sup>13</sup>はド・ハース振動を観測しうる程度の良好な試料で、 $C_8K$  化合物の超伝導を観測したが、その  $T_c$  は約10個の試料で 128～150 mK に分布した。一方、Hannay らの  $T_c$  は  $C_8K$  で 390 mK,  $C_8K_{1+x}$  で 550 mK と一致しない。また小林ら<sup>14</sup>のグラフォイルをもちいた  $C_{8.8}K$  の  $T_c$  は 125 mK と報告されている。このように  $T_c$  の測定値が広範囲に亘り試料に依存することは通常の金属間化合物とは異なっている。

小池らの微分帶磁率による超伝導転移の観測結果を第17図に示す。著しい特質として(a) 図の  $H//c$  軸の



第17図  $C_8K$  の超伝導状態における帯磁率-磁場曲線。  
(a) は磁場が層に垂直( $c$  軸に平行)な場合、  
(b) は磁場が層に平行( $c$  軸に垂直)な場合に  
対応(文献13)。



第18図  $C_8K$  の超伝導状態における臨界磁場の磁場角度依存性の実験結果(文献13). 破線はこれを異方的なギンズブルグ・ランダウモデルで整理した結果.

場合では転移が過冷却と履歴を示して第I種超伝導と見なすことができるのに対し、(b) 図の  $H \perp c$  軸の場合には可逆的で第II種超伝導の様相を示している。このように磁場の方向によって第I種になったり第II種になったりするものは現在のところ他に見いだされていない。臨界磁場  $H_c$  の磁場角度依存性を第18図に示す。試みに異方的なギンズブルグ・ランダウ理論で整理すると図の破線のようになり、磁場の層面からの傾き角  $\theta$  が  $25 \sim 90^\circ$  では第I種、 $0 \sim 25^\circ$  では第II種と見られる。ギンズブルグ・ランダウパラメーターは  $\kappa_{\parallel} = 0.32$ ,  $\kappa_{\perp} = 1.5$  と得られ、それぞれ  $1/\sqrt{2}$  より小、大、すなわち第I種、第II種となる。 $H_{c2}$  の破線から有効質量比  $\epsilon^{-2} = m_{\parallel}/m_{\perp} = 22$  ( $H_{c2}(\theta) = H_{c2\parallel}/\sqrt{\sin^2 \theta + \epsilon^2 \cos^2 \theta}$  による) が得られる。井下<sup>43,44)</sup>によると、 $C_8K$  の超伝導はグラファイトバンド内電子の対凝縮によって起るが、ここで述べた異方的振舞もこの考え方で矛盾なく説明できる。

なお、フェルミ面が  $C_8K$  とだいぶ異なる  $C_6Li$ についての超伝導の探索は興味深い問題である。また高ステージ化合物やアクセプター化合物での  $10\text{ mK}$  以

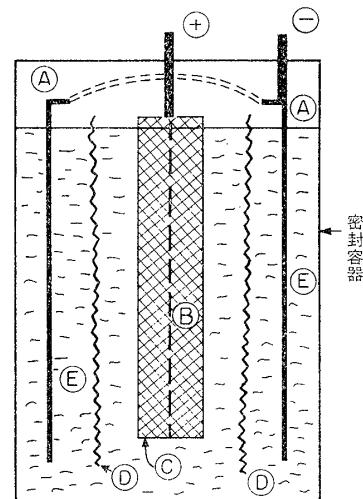
下までの超伝導の有無の検証も無意味ではないであろう。

超伝導とは離れるが、第12図のブリュアン域の端にある三角柱的なフェルミ面は、 $c$  面内の断面の稜線に互いに平行な部分が少なくないことから、 $MX_2$  型遷移金属カルコゲナイトでみられるような<sup>45)</sup> フェルミ面の nesting による電荷密度波の発生の可能性も考えられる。ただし発生温度は極めて低いように思われる。

## §5. 層間化合物の実用への可能性、小型で軽量な蓄電池の開発

層間化合物の実用の可能性について最近興味あるアイディアがいくつか出され、これが刺激となって層間化合物に関する基礎、応用両面からの研究が再び活発となり、今日の研究の大きな発展につながったといえよう。紙数の関係から実用の可能性についてすべてを紹介することはできないが、最近 Exxon の研究所などで活発に研究されている電池への応用について簡単にふれておこう。<sup>17,18)</sup>

電池としてはリチウムのインターライションを利用する方法が有望視されており、母体としてはグラフ



第19図 リチウムのインターライション電池の概念図。④は Li 金属筒、②は  $TiS_2$ ,  $VSe_2$  などの層状(母体)結晶の粉をホットプレスしたものの、③はステンレススチールまたは Ni スチールのメッシュ(⑤)の粉をサポートするためのもの)、⑥は多孔質のテフロンやポリプロピレンなどでできている隔壁、⑦は電解質: 非水溶液 ( $LiClO_4$  (イオン結晶) をテトラハイドロフロン  $C_4H_8O$  に溶かしたもの)。

タイトではなく  $TiS_2$ ,  $VSe_2$  などの層状結晶をもちいると安定で効率の良い電池を生ずる可能性が指摘されている。第19図にこの場合の2次電池の概念図を示す。この図では Li 金属を陰極、また層状結晶を粉にしてステンレススチールのメッシュにホットプレスしたものを陽極とし、 $LiClO_4$ をテトラヒドロフロンに溶かした非水溶液を電解質として容器に密封してつくられた電池が示されている。層間化合物をつくることによって安定化するので、電解質中の Li が陽極の層状物質中にインターラートしていく過程が放電過程に相当する。そして第1ステージの Li 層間化合物がつくれた時に放電は完了する。勿論この過程で陰極の Li は電解質中に溶けていく。次に外部の直流発生装置につないで充電をしてやれば、上記の逆過程がおこってもとの状態に戻る。Exxon で報告されている  $LiVSe_2$  電池についてその特性を挙げれば、充放電を2000回以上くり返した後のエネルギーの蓄電能力が  $10 \text{ mA/cm}^2$  で  $455 \text{ Wh/kg}$ 、電圧が  $2\sim 2.5 \text{ V}$  であった。日常使用されている鉛蓄電池の場合、エネルギー密度が実用値で  $30\sim 40 \text{ Wh/kg}$  (理論値は  $180 \text{ Wh/kg}$ )、電圧は  $500\sim 3000$  回の充放電サイクルで  $1.8\sim 2.2 \text{ V}$  であるから、蓄電能力・安定性・小型軽量性という点でリチウムのインターラートを利用した電池の方がはるかに優れているといえる。将来鉛電池に代って実用に供される日も遠くはないのではなかろうか。

## § 6. 結 語

グラファイトを母体とした場合に、インターラートによって生じる層間化合物の物性について、その概略の紹介を試みた。今後の問題点を整理してみると、(i) 母体結晶と挿入物質の相互作用、とくにステージ数をもった定比化合物をつくる凝集機構、(ii) 挿入物質がどのように侵入するか、また侵入後の姿勢や格子構造の解明、さらに規則-不規則転移や挿入物質の溶融等の相変態の研究、(iii) 吸着等の層間活性空間の性質の探究、(iv) 電荷移動の程度とグラファイト層への電荷の分布状態、それに関連して電子構造の理論とその実験的検証、(v) 電池をはじめとする応用面への可能性の探究などである。

母体となる層状物質としては、グラファイトや遷移金属カルコゲン化合物のほかに、 $FeOCl$ ,  $Zr(HPO_4)_2$ , 粘土(モンモリロナイト)等かなりの数知られており、

それぞれに挿入しうる物質としては原子、分子、有機錯体もふくめて数もバラエティも甚だ多く、その組合せによって極めて多彩な性質が見いだされつつある。

半導体も金属も、オーソドックスな研究はほぼやり尽された感なきにしもあらずである。それに反して、典型的な半金属および金属であるグラファイトとアルカリ金属からつくられた化合物は、本解説で述べたように、非常に特異な物性を示し、また未知な部分も極めて多い。インターラートの物性は未だ新鮮で魅力に富んだ分野であることを強調しておきたい。

最後に、この解説を書くにあたって資料を提供して下さった樋口行平氏、小池洋二氏、大野隆央氏に対して、深く感謝する次第です。

## 文 献

解説の性格上、文献を網羅的に挙げることはしませんでしたので、詳しい文献が必要な方は以下の1, 4, 7, 9, 10に挙げられている文献を参照して下さい。また最新の研究成果については1979年8月にオランダ Nijmegen で開催された層状物質とその層間化合物に関する会議のプロシーディングズ (*Physica B*, 1980年2月刊行予定) を参照されることをおすすめします。

グラファイト層間化合物に関するおもなレビューとして以下の 1~10 があります。

- 1) W. Rüdorff: *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1** (1959) 225.
- 2) F. R. Gamble and T. H. Geballe: *Treatise on Solid State Chemistry*, ed. N. B. Hannay (Plenum, New York, 1976) Vol. 3, p. 89.
- 3) L.B. Ebert: *Ann. Rev. Mat. Sci.* **6** (1976) 181.
- 4) *Proc. Franco-American Conf. Intercalation Compounds of Graphite, La Napoule, France, 1977* (Elsevier-Sequoia, 1977). これは Mater. Sci. & Eng. **31** (1977) としても刊行されています。
- 5) J. E. Fischer and T. E. Thompson: *Phys. Today* **31** (1978) No. 7, 36.
- 6) J.E. Fischer: *Comments Solid State Phys.* **8** (1978) 153.
- 7) *Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures, Vol. 6, Intercalation Compounds*, ed. F. Levy (D. Reidel, Dordrecht, 1979).
- 8) 相馬光之、大西孝治: 応用物理 **46** (1977) 277.
- 9) 水谷宇一郎、近藤 保: 金属物理セミナー **2** (1977) 245.
- 10) 稲垣道夫: 炭素 No. 94 (1978) 106.
- 11) J. W. McClure: *The Physics of Semimetals*

- and Narrow-Gap Semiconductors*, ed. D. L. Carter and R. T. Bate (Pergamon Press, Oxford, 1972), p. 127.
- 12) N.B. Hannay, T.H. Geballe, B.T. Matthias, K. Andres, P. Schmidt and D. MacNair: Phys. Rev. Lett. **14** (1965) 225.
- 13) 小池洋二, 田沼静一, 寿栄松宏仁, 繩口行平: Tech. Rep. I.S.S.P. Ser. A, No. 978 (1979). J. Phys. Chem. Solids に投稿中。
- 14) M. Kobayashi and I. Tsukikawa: J. Phys. Soc. Jpn. **46** (1979) 1945.
- 15) R.B. Somoano, V. Hadek and A. Rembaum: J. Chem. Phys. **58** (1973) 697.
- 16) グラファイト層間化合物の応用面, ことに水素の貯蔵と触媒作用については文献9, 10を要領よくまとめられています。
- 17) M.S. Whittingham: Mat. Res. Bull. **13** (1978) 959.
- 18) M.S. Whittingham: Prog. Solid State Chem. **12** (1978) 41.
- 19) A. Herold: Bull. Soc. Chim. (France) **187** (1955) 999.
- 20) G.R. Hennig: Prog. Inorg. Chem. **1** (1959) 125.
- 21) J.G. Hooley: Mater. Sci. & Eng. **31** (1977) 17.
- 22) G.S. Parry: Mater. Sci. & Eng. **31** (1977) 99.
- 23) D.D.L. Chung, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus: Mater. Sci. & Eng. **31** (1977) 107.
- 24) R. Clarke, N. Caswell and S.A. Solin: Phys. Rev. Lett. **42** (1979) 61.
- 25) D.G. Onn, G.M.T. Foley and J.E. Fischer: Mater. Sci. & Eng. **31** (1977) 271.
- 26) H. Suematsu, K. Higuchi and S. Tanuma: Tech. Rep. I.S.S.P. Ser. A, No. 927 (1978). J. Phys. Soc. Jpn. に投稿中。
- 27) J.J. Murray and A.R. Ubbelohde: Proc. Roy. Soc. A **312** (1969) 371.
- 28) A.R. Ubbelohde: Proc. Roy. Soc. A **327** (1972) 289.
- 29) D. Guérard, G.M.T. Foley, M. Zanini and J.E. Fischer: Nuovo Cimento B **38** (1977) 410.
- 30) D. Guérard: Thesis, University of Nancy (1974).
- 31) G.P. Carver: Phys. Rev. B **2** (1970) 2284.
- 32) G.S. Painter and D.E. Ellis: Phys. Rev. B **1** (1970) 4747.
- 33) T. Inoshita, K. Nakao and H. Kamimura: J. Phys. Soc. Jpn. **43** (1977) 1237.
- 34) T. Ohno, K. Nakao and H. Kamimura: J. Phys. Soc. Jpn. **47** (1979) 1125.
- 35) U. Mizutani, T. Kondow and T.B. Massalski: Phys. Rev. B **17** (1978) 3165.
- 36) N.A.W. Holtzwarth, S. Rabii and L.A. Girifalco: Phys. Rev. B **10** (1978) 5190.
- 37) N.A.W. Holtzwarth, L.A. Girifalco and S. Rabii: Phys. Rev. B **10** (1978) 5206.
- 38) M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and J.E. Fischer: Phys. Rev. B **15** (1977) 3180.
- 39) F. Batallan, J. Bok, I. Rosenman and J. Melin: Phys. Rev. Lett. **31** (1978) 330.
- 40) L. Pietronero, S. Strässler, H.R. Zeller and M.J. Rice: Phys. Rev. Lett. **41** (1978) 763.
- 41) S.A. Solin: Mater. Sci. & Eng. **31** (1977) 153.
- 42) F.J. Salzano and S. Aronson: J. Chem. Phys. **47** (1967) 2978.
- 43) H. Kamimura, K. Nakao, T. Ohno and T. Inoshita: Physica B (1980) 2月号。
- 44) 井下 猛: Thesis, University of Tokyo (1980).
- 45) 例えば J.A. Wilson, F.J. DiSalvo and S. Mahajan: Adv. Phys. **24** (1975) 117.

## 行事予定 (199ページよりつづく)

開催月日	名 称	開催地	会誌卷号 世話人1名
9/15~19	第3回固体電解質国際会議	東京	34-3, 11
9/22~26	8th Int. Vacuum Congr., 4th Int. Conf. Solid Surfaces, 3rd European Conf. Surface Science	Cannes	34-7
10/1~4	日本物理学会: 1980年秋の分科会(素粒子論, 素粒子実験, 原子核理論, 原子核実験, 宇宙線以外の分科)	福井	34-9*
10/3~6	日本物理学会: 1980年秋の分科会(素粒子論, 素粒子実験, 原子核理論, 原子核実験, 宇宙線)	福島	34-9*
10/8~11	第7回 CODATA 国際会議	京都	34-9
11/18~21	Int. Symp. Space Geodesy and Its Applications	Cannes	35-2

この他、1980~1981年開催の物理関係国際会議については本誌34巻(1979) 6号538ページをご覧ください。