

黒鉛層間化合物の色標本の作製

Preparation of Color Samples of Graphite Intercalation Compounds

松本里香, 大嶋正人, 山田勝実, 行谷時男, 實方真臣

Rika Matsumoto, Masato Oshima, Katsumi Yamada, Tokio Yukiya, and Masaomi Sanekata

東京工芸大学, 243-0297 神奈川県厚木市飯山南5-45-1

Tokyo Polytechnic Univ., 5-45-1 Iiyama-Minami, Atsugi-shi, Kanagawa 243-0297, Japan

概要

黒鉛層間化合物 (Graphite Intercalation compound; GIC) の中には、ホストの黒鉛とは異なり、金色や青色、緑色などの色を呈するものが多い。GICの色はGIC研究にとって重要な情報であるが、論文や教科書にGICの写真が掲載されることは少ない。よって、我々は、さまざまな有色のGICを合成し、合成方法、構造、特性等のデータをまとめた色標本を兼ねたデータベースの構築を始めた。また、GICの多くは大気下で不安定である。よって、より正確な情報を記録するために、大気非暴露環境における写真撮影、構造・物性評価を試みている。

1. はじめに

黒鉛 (Graphite) は黒色の層状物質である。黒鉛の層間の相互作用は弱いため、その層間にカリウム (K) やカルシウム (Ca) などの金属原子や塩化鉄 (FeCl₃) や硫酸 (H₂SO₄) などの分子等が挿入し、黒鉛層間化合物 (GIC) を形成する (Fig. 1)。GICの中には金色や青色等の有色のものも多い。この色変化は挿入物質 (インターカレート) と隣接する黒鉛層 (グラフェン面) との間の電子移動の結果であるため、GICの色の観察はGICの特性を議論する際にも重要となる。しかし、GICの色に関する情報は乏しく、カラー写真で色を示した例が少ない。GICはグラフェンやポストリチウムイオン電池などの先端研究に深く関係するため、現在、GIC研究は注目を集め、新しくGIC研究を始める研究者も増えている。よって、GICの色標本を作製し、情報を提供することは重要であると考えている。

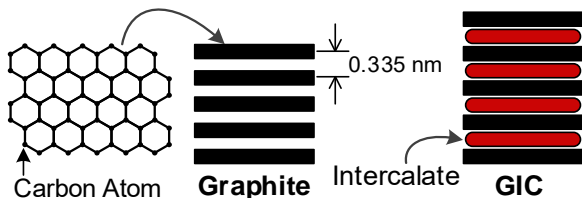


Fig. 1 Structural images of graphite and GIC.

本研究は、2019年度に始まり、さまざまなGICを合成し、カラー写真を撮影し、合成方法、構造、特性等と共に整理しようとしている。しかし、GICの多くは大気下で不安定であるため、大気下での実験では正確な構造解析や物性測定が難しかった[1, 2]。よって、最近2年間は「有色黒鉛層間化合物の大気非暴露環境における構

造・物性評価」と題し、大気非暴露環境における測定を行い、GIC本来の構造や特性を評価することを目指してきた[3, 4]。本発表では、大気非暴露測定の見直しを中心に、この4年間の主な成果を報告する。

2. 実験

2.1 合成

合成した主なGICをTable 1にまとめた。H₂SO₄-GICは液相法で合成したが、それ以外のGICはすべて気相法を用いた。気相法は黒鉛と反応物質をガラス反応管に真空下で封じ、加熱する。ホスト黒鉛にはポリイミド由来のシート状黒鉛であるPGS (Panasonic) を標準とし、その他、高配向性熱分解黒鉛 (HOPG) や天然粉末黒鉛を用いた。

Table 1 GIC samples and their reaction conditions.

Type	Reagents	Heating
AM-GIC	AM = K, Rb, Cs	200 °C, 1-3 d
Ca-GIC	Ca	500 °C, 3 d
K-Hg-GIC	K, Hg	210 °C, 7 d
FeCl ₃ -GIC	FeCl ₃	300 °C, 3 d
MoCl ₅ -GIC	MoCl ₅ (, MoO ₃)	300 °C, 3 d
CuCl ₂ -GIC	CuCl ₂	500 °C, > 14 d
CuCl ₂ -AlCl ₃ -GIC	CuCl ₂ , AlCl ₃	150 °C, > 6 h
AlCl ₃ -GIC	AlCl ₃ , C ₄ H ₄ ClNO ₂	115 °C, 24 h
H ₂ SO ₄ -GIC*	H ₂ SO ₄ , HNO ₃	r.t., >3d

2.2 色の記録

GICの色の記録は写真と反射スペクトルを用いる。写真はすべてのGICサンプルを同一環境・同一条件において撮影した。反射スペクトル測定には膜厚測定システム (F20, FLIMMETRICS) を用いた。

2.3 構造解析

X線回折およびラマンスペクトル測定を行った。X線回折は大気下、または気密ホルダーを用いてAr雰囲気下で測定した。ラマンスペクトルは密封セルを用いて大気非暴露で測定した。

2.4 物性測定

大気下またはAr雰囲気下で電気伝導率を四端子法で測定した。

3. 結果と考察

3.1 重アルカリ金属GIC

K-, Rb-, Cs-GICsに関して、それぞれステージ1およびステージ2構造 (Fig. 2) のサンプルを合成した。

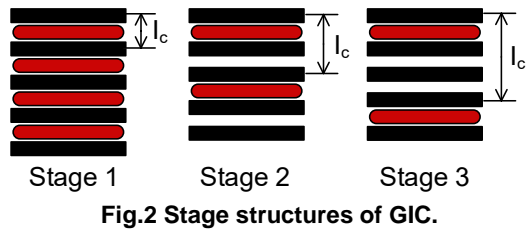


Fig.2 Stage structures of GIC.

アルカリ金属GICは大気下で極めて不安定であり、特にステージ1構造は大気下では正確な構造を測定できなかった[4]. Fig. 3は、PGSをホストとしたステージ1構造のK-GICの大気非暴露(ガラスセル内)での写真である。K-GICは大気非暴露では金色をしているが、大気曝露と同時に速やかにステージ2構造の青色へ、さらに黒鉛の黒色へと変化した。Fig. 4はK-GICを大気下、Ar下(露点-50°C)、純Ar下(露点-65°C; 酸素濃度 0.15 ppm)に取り出して3分後に測定したXRD図である。大気下やAr下ではステージ2や3構造が現れている。これは層間からKが脱離、つまりGICの分解が生じたことを表している。一方、純Ar下では分解は生じず、ステージ1構造を4時間経過後も維持していた。

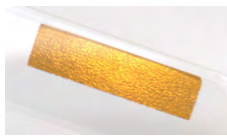


Fig. 3 Photo of stage 1 K-GIC prepared from PGS.

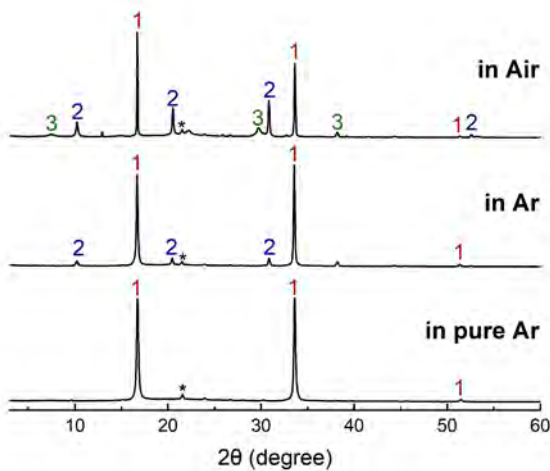


Fig. 4 XRD patterns of stage 1 K-GICs prepared from PGS after 3 min. exposure to atmospheres; 1~3 : stage numbers, * :holder.

各GICのステージ1と2構造のGICのラマンスペクトルと反射スペクトルを大気非暴露で測定した [1,2].

PGSをホストとしたステージ1構造のK-GICの電気伝導率を大気下と純Ar下で測定した。ホストであるPGSの電気伝導率が $4.8 \times 10^3 \text{ Scm}^{-1}$ であるのに対し、大気接

触30分以内の測定で $3.7\text{-}5.4 \times 10^4 \text{ Scm}^{-1}$ (平均 $4.3 \times 10^4 \text{ Scm}^{-1}$)、純Ar下では $3.2 \times 10^4 \text{ Scm}^{-1}$ であり、純Ar下での値は大気下よりも低かった。ただし、測定数が少ないので、今後再現性を確認する必要がある。また、大気下測定とは異なり、純Ar下では4時間経過後も電気伝導率は変化しなかった。

3.2 金属塩化物GIC

金属塩化物GICはアルカリ金属GICに比べて安定性が高く、大気下での構造および物性測定が可能である。一方、色は深青色～深緑色と暗く (Fig. 5 左)、さらに、合成中に発生する塩素ガスによりサンプル表面に膨らみが生じることが多く、反射スペクトル測定が難しい。また、 CuCl_2 -GICはPGSをホストに用いた場合、反応が極めて遅かった。また、GIC形成も表面のみに限定され、明瞭な色変化も観察されなかった (Fig. 5 右)。

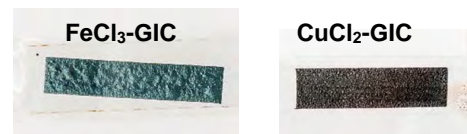


Fig. 5 Photos of FeCl_3 - and CuCl_2 -GICs from PGS.

3.3 アルカリ土類GIC

Ca-GICやSr-GICは気相法ではPGS表面近傍にしか形成しなかった。色変化は鮮明であり、ステージ1構造はアルカリ金属GICよりも赤色味の少ない金色であった [4]。ただし、ステージ1以外の構造は合成できない。

4. まとめ

代表的な有色GICを合成し、その色を正しく記録するために写真撮影および反射スペクトル測定を行った。さらに、構造解析や物性測定を行い、色を軸としたGICのデータベースの構築を進めている。大気下でのGICの分解を防ぐための大気非暴露環境での測定方法も構築した。今後は、Li-GIC等の未着手のGICの合成・測定を行い、発表する予定である。

謝辞

本研究の一部はJSPS科研費JP 21H05234の助成を受けたものです。また、実験にご協力頂いた阿久沢昇 東京高専名誉教授に感謝します。

参考文献

- [1] 松本里香, 大嶋正人, 山田勝実, 行谷時男, 實方真臣, 第46回炭素材料学会年会 (オンライン, 2020.12).
- [2] R.Matsumoto, M. Oshima, K. Yamada, T. Yukiya, M. Sanekata, 3rd International Symposium for Color Science and Art 2020-2021(Online, 2021.03).
- [3] 松本里香, 大嶋正人, 山田勝実, 行谷時男, 實方真臣, 第47回炭素材料学会年会 (オンライン, 2021.12).
- [4] R.Matsumoto, M. Oshima, K. Yamada, T. Yukiya, M. Sanekata, 3rd International Symposium for Color Science and Art 2022(Online, 2022.03).