

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：17501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23655203

研究課題名(和文)新しいアクセプター型黒鉛層間化合物の合成とその超伝導特性

研究課題名(英文) Synthesis of novel acceptor type graphite intercalation compounds and its superconductivity

研究代表者

豊田 昌宏 (Toyoda, Masahiro)

大分大学・工学部・教授

研究者番号：00290742

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：空気雰囲気下、350 oCで溶融した硫黄に24時間、ホスト材料であるグラファイトシート(GS)及び膨張黒鉛シート(ExGS)を浸漬し、S-GICの合成を試みたところ、ホスト材料、あるいはインターカレートである硫黄に相当しない新しいピークがXRDパターン上に確認でき、層間化合物の形成が示された。しかしながら、窒素雰囲気下、350 oCで48時間、グラファイトシート(GS)、膨張黒鉛シート(ExGS)及び熱処理した膨張黒鉛シート(Ht.ExGS)を溶融した硫黄に浸漬し、S-GICの合成を行ったところ、空気中での合成において認められた新しいピークの確認はできなかった。

研究成果の概要(英文)：Synthesis of S-GIC (graphite intercalation compounds) was carried out by soaking the graphite sheet (GS) and Exfoliated graphite sheets (ExGS) which is the host materials in the sulfur which melted at 350 oC for 24 h under air atmosphere. New peaks which did not correspond to host materials or the sulfur which is intercalated was able to confirm it on XRD pattern. Formation of the intercalation compounds were indicated. However, in the case of synthesis of S-GIC under inert atmosphere such as N₂, it was not carried out in the same conditions. The confirmation of new peaks recognized in the synthesis in the air was not possible in it.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：5403

キーワード：黒鉛層間化合物 アクセプタータイプ イオウ

新しいアクセター型黒鉛層間化合物の合成とその超伝導特性

1. 研究開始当初の背景

黒鉛の層間には、異種原子・分子・イオン等を挿入することが可能で、黒鉛層間化合物 (GIC : Graphite Intercalation Compound) を形成することができる。GIC生成には、層間に挿入されたインターカレートとホスト黒鉛との間に電荷移動を伴い、インターカレートから炭素層に電子が供与されるドナー型GIC、炭素層からインターカレートに電子が供与されるアクセター型GICに分けることができる。GICが形成されることにより、ホスト黒鉛と比較して、電気的、光学的及び磁気的な特性に著しい変化をもたらすことが可能で、その特徴を利用して様々な分野で応用が期待され、研究が急速に進められている [1, 2]。GICの主な応用としては、リチウムイオン電池の負極[3]、膨張黒鉛シート[4]、超伝導[5]等がある。黒鉛層間化合物の超伝導特性への応用としては、1965年に G. R. Hennig らによって、 KC_8 [5] で T_c (転移温度) = 0.15 Kが見出され、それ以降、研究が急速に進められ、特に1980年代に、H. Kamimuraらにより、高い T_c を求めて、GICの超伝導体検索が盛んに行われた[6]。しかしながら、当時の最高の T_c は LiC_2 での 1.9 K[7] に過ぎず、必ずしも高温での超伝導現象に結びつかなかったことから研究は沈滞した。最近、挿入原子をアルカリ金属ではなく、アルカリ土類金属であるCaに替え、 T_c の上昇が認められ[8, 9]、ドナー型Ca-GICで、11.5 Kの高い超伝導温度を示すことが報告された。本研究でも、Ca-GICの合成とその超伝導特性についての報告を行ってきた[10, 11]。一方で、さらなる高温超電導体の合成とその超伝導メカニズムの解明が必要とされている。

2. 研究の目的

本研究では、高温超電導体特性と期待される硫黄をインターカレートとした黒鉛層間化合物S-GICの合成を試みた。

3. 研究の方法

3.1 S-GIC層間化合物の合成

3.1.1 大気雰囲気下でのS-GIC合成

ホスト材料には、1 cm × 1 cm に切断されたグラファイトシート (GS) (EYGS 182310, Panasonic) を用いた。インターカレートには、硫黄粉末 (S) (純度 99 % 以上、キシダ化学) を用いた。

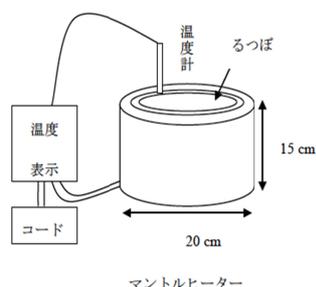


Fig. 1 Illustration of experimental equipment

実験方法 硫黄 - 層間化合物の合成は Fig. 1 に示すように、マントルヒーターの温度を 148 °C (硫黄の溶融温度) に設定し、そこにセラミックるつぼをセットしたのち硫黄を入れ、るつぼの蓋をし、硫黄を溶融させた。溶融後、グラファイトシート (GS) を浸漬し、るつぼの蓋をしたのち、所定の時間浸漬することにより S-GIC の合成を試みた。合成終了後、サンプルを取り出し、マイクロスペーテルでその表面上に付着する硫黄を取り除いた。サンプルコードは温度 - 出発原料 - 浸漬時間とした。サンプル同定には、X 線回折装置 (X ray diffraction, 理学電機株式会社 RINT-Ultima) を用いて行った。

溶融温度350 °CでのS-GICの合成

ホスト材料には、1 cm × 1 cm に切断されたグラファイトシート (GS) (EYGS 182310, Panasonic) および膨張黒鉛シート (Ex-GS) (PF-20 C0812069, 東洋炭素社製) を用いた。インターカレートには、硫黄粉末 (S) (純度 99 % 以上、キシダ化学) を用いた。

実験方法

実験装置は前述の合成実験と同じ装置を使用した (Fig. 1)。マントルヒーターの温度を 170 °C に設定し、そこにセラミックるつぼをセットしたのち硫黄を入れ、るつぼの蓋をし、硫黄を溶融させた。溶融後、ホスト材料を浸漬し、るつぼの蓋をし、マントルヒーターの温度を 350 °C に設定し、所定の時間浸漬することにより S-GIC の合成を試みた。合成終了後、設定温度を 150 °C に下げ、サンプルを取り出し、マイクロスペーテルでその表面上に付着する硫黄を取り除いた。サンプルコードは温度 - 出発原料 - 浸漬時間とし、Table 1 にまとめた。サンプルの同定には、X 線回折装置 (X ray diffraction, 理学電機株式会社 RINT-Ultima) を用いて行った。

Table 1 Preparation conditions of samples

Dipping temperature / °C	Host carbon	Dipping time / h	Sample code
350	グラファイトシート GS	1	350GS1
350	グラファイトシート GS	8	350GS8
350	グラファイトシート GS	24	350GS24
350	膨張黒鉛シート ExGS	1	350ExGS1
350	膨張黒鉛シート ExGS	8	350ExGS8
350	膨張黒鉛シート ExGS	24	350ExGS24

3.1.2 窒素雰囲気下で熔融温度

350 °C で S-GIC の合成

ホスト材料には、1 cm × 1 cm に切断されたグラファイトシート(GS) (EYGS 182310, Panasonic)、膨張黒鉛シート(ExGS) (PF-20 C0812069, 東洋炭素社製)および熱処理した膨張黒鉛シート(Ht. ExGS)を用いた。熱処理膨張黒鉛シートは、膨張黒鉛シート(ExGS) (PF-20 C0812069, 東洋炭素社製)を小型高温炉[00AG3617, (独)産業技術総合研究所]で電源装置[A55-1009, (独)産業技術総合研究所]によって2時間アルゴンガス置換を行ったのち、900 °Cまで30分間で昇温し、2500 °Cまで80分間で昇温し、その温度で30分保存したのち、自然保冷によって、室温まで冷却し得た。インターカレートには、硫黄粉末(S) (純度99%以上, キシダ化学)を用いた。

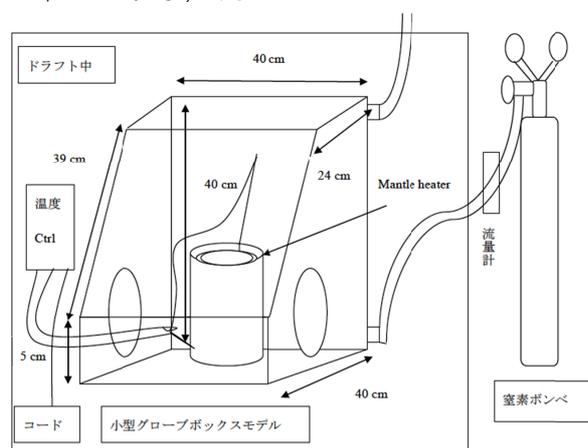


Fig. 2 Illustration of experimental equipment

実験方法

予め小型グローブボックス中にサンプルを取り出すためのピンセット、サンプル瓶を準備し、Fig. 2に示すように硫黄を入れたセラミックるつぼをマンテルヒーターにセットした。グローブボックスの中の空気は窒素ガスを4時間150 ml/minの条件で流すことにより置換した。るつぼの蓋をした状態で、温度コントロール装置(Fig.2. 温度 Ctrl)を170 °Cに設定し、硫黄を完全に熔融させた。熔融後、そこにホスト材料を浸漬し、蓋をした状態で、マンテルヒーターの温度を350 °Cに設定し、48時間保持することにより硫黄 - 黒鉛層間化合物の合成を試みた。合成終了後、設定温度を150 °Cに下げ、セラミックピンセットでサンプルを取り出し、マイクロスペーテルでその表面上に付着する硫黄を取り除いたのち XRD (X ray diffraction, 理学電機株式会社 RINT-Ultima) 測定を行った。測定条件は2.3に記す。サンプルコードは温度 - 出発原料 - 浸漬時間とし、Table 2にまとめた。また、これらのサンプルを空気に168時間放置し、再度

XRD 測定を行った。この時のサンプルコードはサンプル表記の後に Air とした。

Table 2 Preparation conditions of samples

Dipping temperature / °C	Host carbon	Dipping time / h	Sample code
350	グラファイトシート GS	48	350GS48
350	膨張黒鉛シート ExGS	48	350ExGS48
350	熱処理した膨張シート Ht.ExGS	48	350Ht.ExGS48

3.2 炭素・硫黄・酸素等の副反応物

3.2.1 炭素化されたポリイミド・硫黄の生成物

黒鉛と硫黄を高温で反応させ、GICの形成を試みた際に、炭素・硫黄等の副反応生成物の可能性も考えられることから、この可能性について検討した。実験は炭素化されたポリイミドフィルムを350 °Cで熔融させた硫黄に浸漬し、炭素化されたポリイミドフィルムと硫黄の反応生成物について確認を行った。

炭素化されたポリイミドフィルム及び硫黄粉末(S) (純度99%以上, キシダ化学)を用いた。炭素化されたポリイミドフィルム (Polyimide) は、ポリイミドフィルム (Polyimide) (東レ・デュポン株式会社)を電気炉[(株)いすず製作所 . KRB-24HH]で2時間アルゴンガス置換を行ったのち、1000 °Cまで3時間で昇温し、その温度で30分保持し、自然保冷によって、室温まで冷却し得た。

実験方法

実験装置は先述の実験と同じ装置を使用した (Fig. 1)。副反応生成物の確認は先と同様に、大気雰囲気下で、170 °Cに設定したマンテルヒーターにセラミックるつぼをセットし、硫黄を入れ、るつぼの蓋をし、硫黄を熔融させた。熔融後、炭素シートを浸漬し、マンテルヒーターの温度を350 °Cに設定し、4時間、副反応生成物の合成を行った。サンプル名は炭素シートを CP (Carbonized Polyimide)、硫黄を S (Sulfur) 及び合成物を CPS (Carbonized Polyimide + Sulfur) とした。サンプル同定は、X 線回折装置 (X ray diffraction, 理学電機株式会社 RINT-Ultima) を用いて行った。

4. 研究成果

4.1 S-GIC 層間化合物の合成

4.1.1 大気雰囲気下での S-GIC の合成 融温度 350 °C での S-GIC の合成

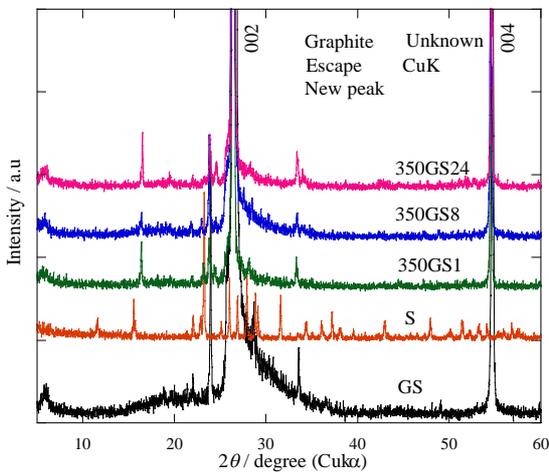


Fig. 3 XRD patterns of sample intercalated sulfur

Fig. 3 に、出発原料であるグラファイトシート GS、硫黄 S と空気雰囲気下で 350 °C で溶融した硫黄にグラファイトシート GS を 1 時間浸漬した 350GS1、8 時間浸漬した 350GS8 および 24 時間浸漬した 350GS24 の XRD パターンを示す。350GS1 においては $2\theta = 16.5^\circ, 24.5^\circ, 28.3^\circ$ および 33.5° 付近に、350GS8 においては $2\theta = 16.5^\circ, 19.5^\circ, 28.3^\circ$ および 33.5° 付近に新しいピークが確認された。これらのピークはいずれも出発原料である硫黄、宿主材黒鉛に相当するピークではないことから、新しい反応生成物が示唆され、また、その反応生成物は長時間反応させるほど、ピークの強度も大きくなったことから、生成が進んでいると考えられた。

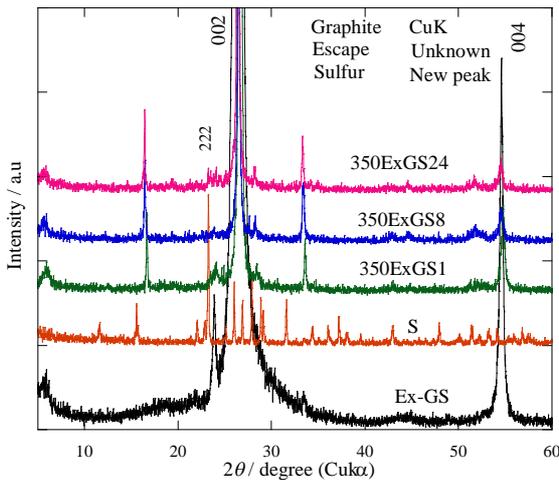


Fig. 4 XRD patterns of sample intercalated sulfur

Fig. 4 に、出発原料である膨張黒鉛シート ExGS、硫黄 S と空気雰囲気下で 350 °C で溶融した硫黄に ExGS を 1 時間浸漬した 350ExGS1、8 時間浸漬した 350ExGS8 および 24 時間浸漬した 350ExGS24 の XRD パターンを示す。いずれのサンプルにおいても、 $2\theta = 16.5^\circ, 28.3^\circ, 33.5^\circ$ および 51.7° 付近に出発原料である硫黄、宿主材の黒鉛には認められないピークが確認されたことから、新しい反応生成物が示唆された。しか

しながら、新しく認められたいずれのピーク強度には大きな差異がないことから、生成は反応処理時間に依存せず、浸漬初期に反応が完了したと考えられた。また、宿主材 GS と比較した場合、ExGS を用いた場合の方がピークがクリアであったことから、これは出発原料である ExGS の方で反応が進みやすいと考えられた。GS は ExGS より結晶性が高い、従って、GIC の形成を考えた場合、GS の層間に異種原子が容易に挿入し、GIC が形成されやすいと考えられるが、ExGS で浸漬処理した場合の方が反応が進みやすかったことから、必ず GIC の形成に至っていないと考えられた。

層間化合物の繰り返しパターンを計算し、近似しているピーク位置を確認したところ、近似しているものは $2\theta = 16.7^\circ$ のピークだけで、繰り返し周期も認められないことから、S-GIC 層間化合物の形成に至らなかったと判断した。ただし、 d_s の計算は、ハロゲン系アクセプタータイプ黒鉛層間化合物の計算式を用いた。硫黄が必ずハロゲンと同様に挿入するとは限らないことから、計算の求め方を検討する必要がある。

4.1.2 窒素雰囲気下での S-GIC の合成

Fig. 5 に、出発原料であるグラファイトシート GS、膨張黒鉛シート ExGS、熱処理した膨張黒鉛シート Ht.ExGS、硫黄 S と窒素雰囲気下で 350 °C で溶融した硫黄にそれらを 48 時間宿主材を浸漬した 350GS48、350ExGS48 及び 350Ht.ExGS48 の XRD パターンを示す。宿主材で

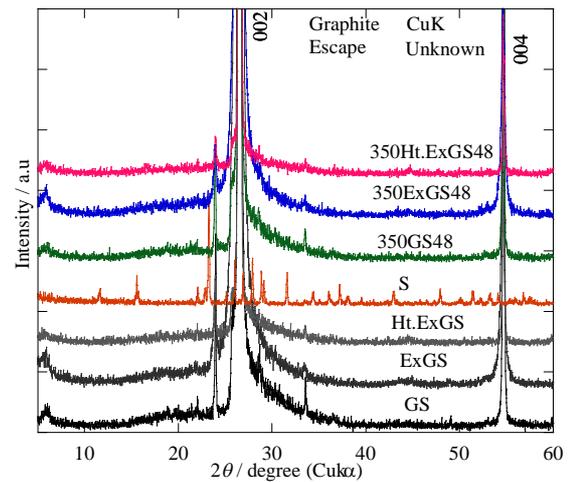


Fig. 5 XRD patterns of sample intercalated sulfur あるグラファイトシート GS、膨張黒鉛シート ExGS およびそれを熱処理した膨張黒鉛シート Ht.ExGS、いずれのサンプルにおいても、 $2\theta = 6^\circ$ 付近にエスケープピーク、 $2\theta = 26.5^\circ, 54^\circ$ および 87° 付近に黒鉛 002、004 及び 006 回折線に相当するピークが確認された。窒素雰囲気下で浸漬処理した 350GS48、350ExGS48 及び 350Ht.ExGS においても、出発原料である宿主材のピークしか確認できず、空気中での合成において認めら

れた新しいピークの確認はできなかった。

故に、窒素雰囲気下で処理した場合には、GIC、あるいは新しい生成物が形成されなかった。このことから、空气中で合成したサンプルの新しいピークは S-GIC のピークではなく、350 °C で大気雰囲気下の条件下での副反応生成物ピークだと考えることができる。一方、硫黄、炭素、大気(N, O, H)間での副反応生成物の可能性について考えたところ、Fig. 4 において認められた新しいピークの強度は理論強度と一致するものではなかった。このことから、このピークの検討が必要となっている。

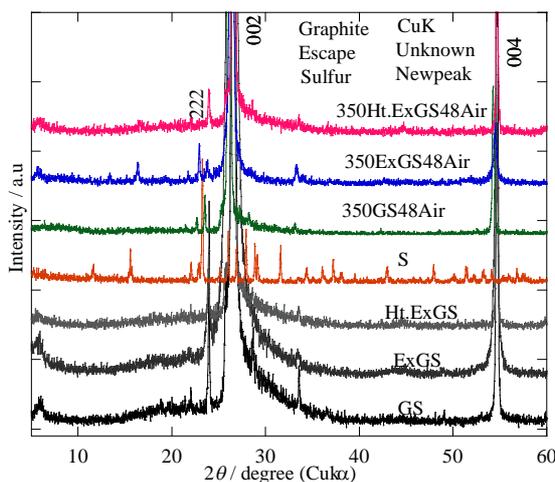


Fig. 6 XRD patterns of sample intercalated sulfur

Fig. 6 に、出発原料であるグラファイトシート GS、膨張黒鉛シート ExGS、熱処理した膨張黒鉛シート Ht.ExGS、硫黄 S と窒素雰囲気下で 350 °C で 48 時間合成した 350GS48、350ExGS48 及び 350Ht.ExGS48 を 168 時間空气中に放置したサンプル、350GS48Air、350ExGS48Air 及び 350Ht.ExGS48Air の XRD パターンを示す。350GS48Air 及び 350Ht.ExGS48Air においては、新しいピークが確認されなかったものの、350ExGS48Air においては、空气中で処理した場合と同様の新しいピークが $2\theta = 16.5^\circ$ および 33.5° 付近に確認された。このことから、形成された新しいピークは空気の影響を受けることが考えられ、また、この影響はホスト材である ExGS を用いた場合のサンプルのみに確認された。いずれのホスト材も黒鉛化度が異なるだけであることから、ExGS のみが特別に硫黄と反応する原因が考えられず、これらの新しいピークは硫黄のピークの可能性も示唆された。この根拠として、窒素雰囲気下で 1 時間、24 時間及び 48 時間 ExGS を浸漬したサンプルを 168 時間空气中に静置した 350ExGS1Air、350ExGS24Air 及び 350ExGS48Air のいずれのサンプルにおいても、浸漬時間に依存せず、浸漬時間が 1 時間及び 48 時間処理したサンプルにおいて空气中で処理したサンプルと同様にピーク $2\theta = 16.5^\circ$ および 33.5° 付近に新しいピークが確認されたことからである。2

$= 16.5^\circ$ 及び 33.5° 付近のいずれのピークも硫黄の面心斜方晶構造の 200 及び 242 回折線のピークに相当することが、明らかになった。しかしながら、これらのピーク強度は理論強度とは必ずしも一致しなかったことから、副反応生成物のピークの可能性も考えられた。

4.2 炭素・硫黄・酸素等の副反応物

4.2.1 炭素化されたポリイミド・硫黄の生成物

Fig. 7 に炭素化されたポリイミドフィルム CP (Carbonized polyimide)、硫黄 S 及び大気雰囲気下で 350 °C で 1 時間溶解した硫黄に炭素化ポリイミドフィルムを浸漬させ得られたサンプル CPS (Carbonized polyimide+Sulfur) の XRD パターンを示す。CPS では、 $2\theta = 6.4^\circ, 16.5^\circ, 20.3^\circ, 24.2^\circ, 28.3^\circ$ 及び 33.5° に出発原料である硫黄及び炭素化されたポリイミドフィルムでは認められないピークが確認できた。これらのピークの $2\theta = 16.5^\circ, 28.3^\circ$ 及び 33.5° 付近のピークは、大気雰囲気

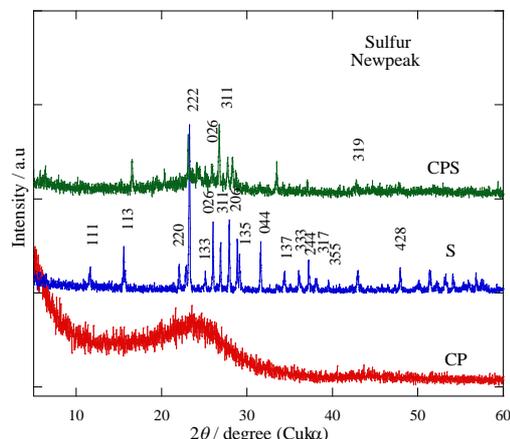


Fig. 7 XRD patterns of samples

下で溶解した硫黄に 1 時間グラファイトシート GS 及び膨張黒鉛シート ExGS を浸漬し合成したサンプルのピークと同じ位置であることが確認された。したがって、大気雰囲気下で黒鉛と硫黄の反応生成物は炭素と硫黄の反応生成物と同じだということが考えられた。しかしながら、これらのピークの強度は理論強度と一致するピークを有する化合物がなく、この副反応生成物の検討がまだ明らかになっていない。

結言

本研究により以下のことが明らかとなった。

- ・大気雰囲気下で 148 °C で溶解された硫黄にグラファイトシート GS を浸漬した場合、GIC の合成に至らなかった。
- ・大気雰囲気下で 350 °C で溶解された硫黄にグラファイトシート GS を 24 時間浸漬した場合、出発原料である GS 及び硫黄に確認されない新しいピークが $2\theta = 16.5^\circ, 19.5^\circ, 24.5^\circ, 28.3^\circ$ および 33.5° 付近に認められた。また、出発原料である膨張黒鉛シート ExGS で処理した場合

においても $2\theta = 16.5^\circ, 28.3^\circ, 33.5^\circ$ および 51.7° 付近に新しいピークが認められた。このことから、新しい生成物が示唆された。

一方、窒素雰囲気下、 350°C で溶融された硫黄にグラファイトシート GS、膨張黒鉛シート ExGS 及び熱処理した膨張黒鉛シートを 48 時間浸漬した場合、いずれのサンプルの XRD パターンにおいても、出発原料であるホスト材、硫黄しか確認されず、空気中での合成において認められた新しいピークの確認はできなかった。しかしながら、これらのサンプルを空気中に 168 時間放置したところ、ExGS を浸漬したサンプルにおいては空気中処理したサンプルと同様のピーク ($2\theta = 16.5^\circ, 28.3^\circ$ および 33.5° 付近) が確認された。

新しいピークの同定について検討したところ、 $2\theta = 16.5^\circ, 33.5^\circ$ 及び 51.7° のピークが硫黄の面心斜方晶構造の 200, 242 及び 173 回折線に対応するものの、これらのピーク強度が硫黄の理論強度とは必ずしも一致しないことから、新しいピークは副反応生成物のピーク、あるいは空気中での形成された層間化合物の可能性も考えられた。しかしながら、この検討がまだ明らかになっていない。

5. 主な発表論文

[雑誌論文] (2 件)

- 1) M. Toyoda, Y. Ohuchi, T. Wada, T. Kinumoto, T. Tsumura, Synthesis of novel acceptor-type graphite intercalation compounds using an electrochemical process, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **73**, 1414-1416(2012).
- 2) 大内康裕, 竹中麻美, 衣本太郎, 津村朋樹, 豊田昌宏, ピッチ系炭素繊維のインターカレーション挙動の検討, *炭素*, **255**, 237-244(2012)

[学会発表] (2013 年に限定 5 件)

- 1) 炭素繊維のディインターカレーション挙動の検討, 衛藤恭平, 大内康裕, 衣本太郎, 津村朋樹, 豊田昌宏, 日本化学会第 94 春季年会, 3/27-3/30, 名古屋大 東山キャンパス.
- 2) Ca-黒鉛層間化合物の Ca の層間中での電子状態について, 曾我部健太, 衣本太郎, 津村朋樹, 豊田昌宏, 第 40 回炭素材料学会年会, 12/3 ~ 12/5, 京都教育文化センター
- 3) 電気化学的手法を用いた黒鉛材料へのドナータイプのインターカレーション挙動, 中村昂, 衣本太郎, 津村朋樹, 豊田昌宏, 第 50 回化学関連支部合同九州大会, 7/6, AIM ビル.
- 4) ピッチ系炭素繊維へのインターカレーションに関する研究, 上田悟司, 大内康裕, 衣本太郎, 津村朋樹, 豊田昌宏, 日本学術振興会炭素材料第 117 委員会,

117-307-B-1, 9/13, 東京工業大学.

5) Discussion of intercalation behavior for the pitch-based carbon fibers, Y. Ouchi, S. Ueda, A. Takenaka, T. Kinumoto, T. Tsumura, M. Toyoda, 17th International Symposium on Intercalation Compounds, (May 12-16). Sendai.

[その他]

謝辞

本研究は、挑戦的萌芽研究(H23 ~ H25)の助成にて行われた。ここに謝意を表します。

参考文献

- [1] 高橋洋一, 阿久沢昇, 遠藤守信, 稲垣道夫ら, 黒鉛層間化合物(炭素材料学会編)(1990)5-14, 77-86, リアライズ社.
- [2] 阿久沢昇ら, 新炭素材料入門(炭素材料学会編)(1996)8-9, 91-98, 117-122, リアライズ社.
- [3] Y. Ishii, *Tanso* **225** (2006)382-390.
- [4] M. Toyoda, *Tanso* **233** (2008)157-165.
- [5] G. R Hennig, *J. Chem. Phys.* **43** (1965)1201-1206.
- [6] H. Kamimura, *Phys. Today*, **40** Vol.40, No.12 (1987) 64-71.
- [7] I. T. Belash, A. D. Bronnikov, O. V. Zharikov, and A. V. Pal'nichenko, *Solid State Commun.* **69**(1989)921-923.
- [8] N. Emery, C. Herold and P. Lagrange, *J. Solid State Chem.* **178**(2005)2947-2952.
- [9] C. Herold, N. Emery, J-F. Mareche and P. Lagrange, *Tanso* **233**(2008)166-173.
- [10] A. Takenaka, T. Tsumura, M. Toyoda, *Tanso* **233**(2008)148-150.
- [11] H. Okazaki, R. Yoshida, K. Iwai, K. Noami, T. Muro, T. Nakamura, T. Wakita, Y. Mraoka, M. Hirai, F. Tomioka, Y. Takano, A. Takenaka, M. Toyoda, T. Ogushi, T. Tokoya, *PHYSICA C* **469** (2009) 1041-1044.

<http://www.appc.oita-u.ac.jp/inorgchem/toyoda/top.html>

研究組織

(1) 研究代表者

豊田昌宏 (Toyoda Masahiro)

大分大学・工学部・教授

研究者番号: 00290742