

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：32708

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24560830

研究課題名(和文) 超伝導性黒鉛層間化合物の新展開～CaC<sub>6</sub>の解析からMgCx等新化合物の創製へ～研究課題名(英文) New development of superconductive graphite intercalation compounds - Characterizations of CaC<sub>6</sub> and synthesis of MgCx -

研究代表者

松本 里香 (Matsumoto, Rika)

東京工芸大学・工学部・准教授

研究者番号：30338248

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：高い超伝導転移温度で注目を集めるカルシウム-黒鉛層間化合物(Ca-GIC)の特性を調べ、K-GIC等の従来から知られるGICと比較した。Ca-GICはK-GICよりもゼーベック係数が小さいなど金属的性質が強い。しかし、黒鉛結晶構造の乱れが大きいため、熱伝導率は低かった。また、生成過程で用いたリチウム(Li)が残存した場合、超伝導転移温度が低下することが判明した。

Ca-GICよりも高い超伝導転移温度が期待されるMg-GICの創製を試みたところ、ゼーベック係数測定より、極僅かにMg-GICが形成した兆候が観測された。しかし、構造変化等の明らかな変化は認められていない。

研究成果の概要(英文)：Calcium-graphite intercalation compound (Ca-GIC) has attracted attention because they transition into a superconducting state at higher temperature than other GICs. In this work, Ca-GIC is characterized and compared with conventional GICs such as K-GIC. The metallic character of Ca-GIC was enhanced and its Seebeck coefficient was small. Due to the degradation of its graphitic structure, the Ca-GIC had lower thermal conductivities than other GICs. Furthermore, when lithium from the synthesis of the Ca-GIC remained in the structure, its transition temperature decreased.

Magnesium-GIC (Mg-GIC) has not yet been synthesized, but it is expected to have a higher transition temperature than Ca-GIC. We attempted to synthesize Mg-GIC in this work. Based on the Seebeck coefficients of some of the products of reactions between Mg and graphite, Mg-GIC might have formed in a small area of the graphite. However, we could not confirm the change in structure expected from the formation of Mg-GIC.

研究分野：材料化学

キーワード：黒鉛層間化合物 炭素材料 超伝導 導電性材料

1. 研究開始当初の背景

近年、二ホウ化マグネシウム ( $MgB_2$ ) や金属ドープグラフェン ( $MxC_{60}$ ) 等において高い超伝導転移温度 ( $T_c$ ) が観測されたことから、軽元素をベースとした物質群が新たな高温超伝導体のターゲットとして浮上している。その中の1つが、カルシウム-黒鉛層間化合物 (Ca-Graphite intercalation compound; Ca-GIC) である。

黒鉛層間に金属原子等を挿入した GIC は、ホスト黒鉛に比べて金属的な性質を帯び、ホスト黒鉛の 10 倍程度の電気伝導性や超伝導性を発現する。しかし、超伝導性 GIC の  $T_c$  は極めて低く、これまでの GIC では 0.1~2 K 程度が主であった。ところが、2005 年に Ca-GIC (組成  $CaC_6$ ) の  $T_c$  が 11.5 K、Yb-GIC ( $YbC_6$ ) の  $T_c$  が 6.5 K が報告された。さらに、GIC の超伝導はグラフェン面上の  $\pi$  電子 (2D 電子) ではなく、層間電子 (3D 電子) に由来することが、実験および理論的に明らかにされた。

筆者は GIC の熱電材料としての応用を目指した研究の中で高機能発現を期待して Ca-GIC の物性評価を行った。その結果、Ca-GIC が従来から知られる GIC とは異なる性質を示すことが示唆された。たとえば、n 型 GIC である Ca-GIC は負のゼーベック係数をもつことが予想されるが、Ca-GIC の室温付近のゼーベック係数は正 (p 型) であった。さらに、Ca-GIC の異方性は従来型 GIC に比べ明らかに小さかった。さらに、ポリイミド由来の黒鉛シートから合成した Ca-GIC は  $T_c$  が 10.7 K であり、他の黒鉛をホストとした場合の 11.5 K より低く、 $T_c$  のホスト依存性が疑われた。

さらに、Ca-GIC よりも高い  $T_c$  をもつ GIC として Mg-GIC が期待されているが、Mg-GIC の生成報告はいまだなされていない。

2. 研究の目的

Ca-GIC は K-GIC 等の従来から知られる GIC とは異なる特性を示す新型 GIC であることが明らかになりつつあり、GIC に関する既存の知識だけでは理解できないことが多い。よって、今後、さらに高い  $T_c$  をもつ GIC の創製に向けて Ca-GIC の性質を理解することが重要である。さらに、Mg-GIC の生成可能性についても明らかにする必要がある。

本研究では、(1) Ca-GIC の熱・電気輸送特性、および、ホスト黒鉛依存性、大気安定性等を正確に理解し、さらに、(2) Ca-GIC 以上に高い  $T_c$  を有する新規な GIC として期待される Mg-GIC の新規 GIC の合成を試みる。

3. 研究の方法

(1) Ca-GIC の特性評価

Ca-GIC ( $CaC_6$ ) 試料は Li-Ca 溶融合金法<sup>①</sup>により合成した。ステンレス反応管に Li 粒と Ca 粒を物質量比 3 : 1 の割合で入れ、真空下 350°C で溶かし、Li-Ca 合金を調製した。

その後、Ar 下でシート状黒鉛片 (PGS グラファイトシートまたは Grafoil) を加え、真空下 350°C で黒鉛試料の色が銀色に変色するまで加熱した。

生成した Ca-GIC 試料を大気下に取り出し、X 線回折 (XRD) 測定およびラマン分光測定により構造解析を行った。また、室温における電気伝導率、熱伝導率、ゼーベック係数、ホール係数、磁気抵抗測定を行った。電気伝導率に関しては超伝導性を確認するために、室温~4K までの温度依存性を測定した。室温における電気伝導率、磁気抵抗およびホール係数の測定値より、伝導キャリア (電子またはホール) 密度および移動度を計算した<sup>②</sup>。さらに、以上の測定を経時的に行うことで、Ca-GIC の大気安定性を確認した。

(2) Mg-GIC の合成

気相法およびメカノケミカル法による合成を試みた。気相法はシート状黒鉛片と Mg 粒を物質量比 C:Mg=6 : 1 でステンレス反応管に入れ、真空下および Ar 下で 400~800°C により 3 日間加熱した。メカノケミカル法は、天然粉末黒鉛と Mg 粒を用い、遊星型ボールミルで回転数および回転時間を変えて反応させた。反応容器およびボールはステンレス製のものを用いた。

反応後の生成物は大気下に取り出した後、X 線回折 (XRD) 測定、電気伝導率、熱伝導率、ゼーベック係数測定等を行い、Mg-GIC 生成の有無を確認した。粉末黒鉛を用いた場合は、Ar 雰囲気グローブボックス内で生成物と流動パラフィンを混ぜることで分解を防止し、XRD 測定のみ実施した。

4. 研究成果

(1) Ca-GIC の特性評価

PGS グラファイトシートをホストとした Ca-GIC の 4~300 K の代表的な試料の電気抵抗率測定結果を図 1 に示す。図 1 の 2 試料は同一ロットで合成した異なる試料片である。室温付近では、電気抵抗率  $\rho$  が  $2.1 \times 10^{-5} \sim 3.0 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$  (電気伝導率  $\sigma = 4.7 \times 10^4 \sim 3.4 \times 10^4 \text{ Scm}^{-1}$ ) であり、電気伝導率はホスト黒鉛のほぼ 10 倍であり、K-GIC や  $FeCl_3$ -GIC

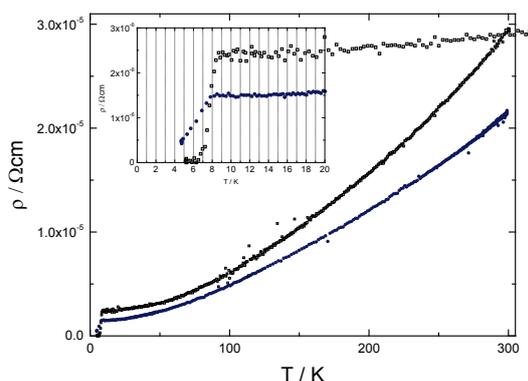


図 1 Ca-GIC の電気抵抗率の温度依存性

等の一般的な従来型 GIC とほぼ同じであった。また、 $T_c$  は 8 ~ 9 K であり、我々が磁化測定で確定した 10.7 K よりもさらに低かった。

本実験で用いた Ca-GIC の超伝導転移温度が低い理由は、Ca-GIC ( $CaC_6$ ) の単一構造ではないことに由来する。XRD パターンより、主構造は繰返し距離 ( $I_c$ ) が 0.46 nm のステージ 1 構造の Ca-GIC ( $CaC_6$ ) であったが、僅かに中間反応生成物である Li-GIC が残存していることが判明した。また、磁化測定に用いた  $T_c = 10.7$  K の Ca-GIC 試料に関しても、XRD パターンのピーク強度の測定値とモデル構造からの計算値の比較より、僅かに Li が含まれる三元系の Ca-Li-GIC であることが判明した。PGS グラファイトシートでは層間での Li と Ca の置換が他の黒鉛よりも遅く、Li が残存する傾向があるといえる。

Ca-GIC の大気下安定性を調べるために、XRD パターンを経時的に測定した。その結果、ピーク強度は徐々に低下し、大気接触 1 週間後では、ほぼ乱層構造と見られるパターンのみとなり、Ca-GIC の安定性が低く、Ca が層間から脱離していることが示唆された。従来型の K-GIC の場合、PGS グラファイトシートをホストとすると、分解 (K の脱離) が遅く、ステージ 2、ステージ 3、ステージ 4 の順に高ステージ構造への遷移が観測されたが、Ca-GIC の場合は、ステージ 1 のまま乱層構造化することが分かった。これより、Sr-や Ba-GIC といった他のアルカリ土類金属-GIC と同様に、Ca-GIC がステージ 1 構造のみしか形成しない可能性が高いと考えている。

表 1 には、PGS をホストとした Ca-GIC の室温における電気および熱特性値を、比較用の K-GIC と PGS の値とともにまとめた。ゼーベック係数は熱起電力の発生に関する物性値であり、黒鉛では小さく ( $< 10 \mu VK^{-1}$ )、GIC では  $\pm 30 \mu VK^{-1}$  程度に大きくなる。しかし、Ca-GIC のゼーベック係数  $S$  は金属のように小さく ( $\approx 0 \mu VK^{-1}$ )、K-GIC 等の従来型 GIC とは明らかに異なる。 $T_c = 6.5$  K の Yb-GIC のゼーベック係数も小さいという報告があるので<sup>3)</sup>、これは  $T_c$  の高い新型 GIC の特徴であるといえる。Grafoil シートをホストとした場合は、 $+3 \mu VK^{-1}$  前後の正の値をとる試料もあった。PGS をホストとした場合は、ゼーベック係数は小さな負の値を示すが、ホール係数は正、負どちらの値も観測された。ホール係数の符号はゼーベック係数の符号と同様に伝導キャリアの種類を反映する。Ca-GIC のゼーベック係数およびホール係数の符号、つまり、室温における Ca-GIC の伝導キャリアの種類に関してはまだ結論が出せていない。よって、本件に関しては検討を継続する。

Ca-GIC の熱伝導率はホスト黒鉛の 1/10 程度にまで低下しており、K-GIC と比較しても 1/3 程度である。この Ca-GIC の低熱伝導率は、Li と Ca 原子の置換を経る合成方法に由来する結晶構造の乱れ、および、大気下における Ca の脱離に由来する結晶構造の乱れが原因

と考えている。

表 2 は、PGS をホストとした Ca-GIC のホール係数および磁気抵抗の測定値より算出したキャリア密度および移動度である。Ca-GIC の電気伝導率は K-GIC と同程度であるが、キャリア (電子またはホール) 密度は大きく、移動度が小さい傾向がある。Ca-GIC の移動度が小さい理由は、熱伝導率が小さい理由と同じく、結晶性の乱れが影響していると推察できる。

以上のように、Ca-GIC は K-GIC 等の従来型 GIC と比較し、ゼーベック係数が小さいなど、金属的性質が強まっていると理解することができる。その一方で、Li-Ca 溶融合合金法で合成する限り、黒鉛の結晶性が低下するため、キャリア移動度が小さく、電気伝導率や熱伝導率は制限される。また、本合成法では、ホスト黒鉛により、Li が残存する傾向が強く、超伝導転移温度の低下をもたらしている。今後、K-GIC 等と同様の気相法で合成した Ca-GIC ( $CaC_6$ ) の物性測定を行い、キャリア移動度の低下が、Ca-GIC に固有の物性なのか、合成方法に起因する性質なのかを明確にする必要がある。

表 1 室温における Ca-GIC の電気伝導率  $\sigma$ 、ゼーベック係数  $S$ 、熱伝導率  $\kappa$

	$\sigma / Scm^{-1}$	$S / \mu VK^{-1}$	$\kappa / Wm^{-1}K^{-1}$
PGS	$4.3 \times 10^3$	-4.6	500
K-GIC	$4.0 \times 10^4$	-27	150
Ca-GIC	$3.7 \times 10^4$	-1.1	66

表 2 Ca-GIC のキャリア密度  $n$  と移動度  $\mu$

	$\sigma / Scm^{-1}$	$n / cm^3$	$\mu / cm^2V^{-1}s^{-1}$
PGS	$4.6 \times 10^3$	$2.5 \times 10^{18}$	6300
K-GIC	$3.9 \times 10^4$	$8.7 \times 10^{20}$	280
Ca-GIC	$3.8 \times 10^4$	$1.4 \times 10^{21}$	170
	$6.9 \times 10^4$	$1.2 \times 10^{21}$	38

## (2) Mg-GIC の合成

PGS グラファイトシートと Mg を気相法で反応させた生成物のゼーベック係数  $S$  の測定結果を図 2 に示す。ばらついてはいるが、生成物のゼーベック係数は黒鉛の値よりも大きく、K-GIC の値に近づいている。一方、生成物の XRD パターンには、Mg-GIC 形成に由来す

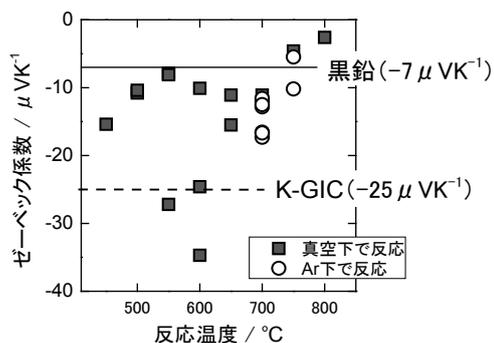


図 2 PGS と Mg の反応生成物のゼーベック係数

る変化は認められず、また、電気伝導率および熱伝導率の値はホストとなる黒鉛の値と相違なかった。しかし、筆者はゼーベック係数の変化がGICの形成を最も敏感に反映することを確認している。例えば、極めて微量のKを含む希薄K-GICでは、XRDパターンや電気伝導率に変化は生じないものの、ゼーベック係数は $-30 \mu \text{VK}^{-1}$ と大きくなった。よって、図2はMgが微量にインターカレーションした証であると考えている。

Mg-GIC形成の確証を得るため、ゼーベック係数に変化が生じた試料の反応条件を基に、合成実験と生成物の評価を繰り返したが、XRDパターンにMg-GIC形成のピークを確認することはできなかった。

また、粉末黒鉛とMg粒を機械的に攪拌するメカノケミカル法も試みたが、いずれの反応条件においても、Mg-GICの形成を確認することはできなかった。

以上のように、現段階では、Mg-GICの形成を判断することは難しいが、少なくともMgインターカレーションの兆候はあると判断している。今後、Mgのインターカレーションの促進方法、および、微量インターカレーションの検出方法を検討する必要がある。1つは微小サイズの黒鉛片を用いることで、反応促進を狙えると考えている。それと同時に、Mg-GIC ( $\text{MgC}_6$ ) の構造安定性等を計算化学の手法を用いて検討し、Mg-GICの形成可能性を検討する必要がある。

#### <引用文献>

- ① N. Emery *et al*, Phys. Rev. Lett., Vol. 95 (2005) 087003
- ② 松本里香, 炭素, Vol. 2003 (2003) 174-178
- ③ A. Akrap *et al*, Phys. Rev. B, Vol. 76 (2007) 045426

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8件)

- ① 松本里香, 炭素材料による熱電発電とその可能性, 炭素, 査読有, 2016, Vol. 2015, 62-68  
DOI: 10.7209/tanso.2015.264
- ② R. Matsumoto, Y. Okabe, Electrical conductivity and air stability of  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{MoCl}_5$ , and  $\text{SbCl}_5$  graphite intercalation compounds prepared from flexible graphite sheets, Synth. Met., 査読有, 2016, Vol. 212, 62-68  
DOI: 10.1016/j.synthmet.2015.11.033
- ③ R. Matsumoto, Y. Okabe, N. Akuzawa, Thermoelectric properties and performance of n-type and p-type graphite intercalation compounds, J. Electron. Mater., 査読有, 2015, Vol. 44, 399-406  
DOI: 10.1007/s11664-014-3409-61
- ④ R. Matsumoto, Investigation of the high, stable electrical conductivity in graphite intercalation compounds

prepared from flexible graphite sheets, Synth. Met., 査読有, 2014, Vol. 198, 107-112

DOI: 10.1016/j.synthmet.2014.09.037

- ⑤ Y. Gotoh, K. Tamada, N. Akuzawa, R. Matsumoto, M. Fujishige, K. Takeuchi, M. Endo, Y. Soneda, T. Takeichi, Galvanomagnetic properties of air-stable and highly conductive potassium-intercalated graphite sheet, J. Phys. Chem. Solids, 査読有, 2013, Vol. 74, 1875-1878

DOI: 10.1016/j.jpccs.2013.08.00

- ⑥ Y. Gotoh, K. Tamada, N. Akuzawa, M. Fujishige, K. Takeuchi, M. Endo, R. Matsumoto, Y. Soneda, T. Takeichi, Preparation of air-stable and highly conductive potassium-intercalated graphite sheet, J. Phys. Chem. Solids, 査読有, 2013, Vol. 74, 1482-1486

DOI: 10.1016/j.jpccs.2013.05.010

- ⑦ R. Matsumoto, R. Matsumoto, M. Arakawa, H. Yoshida, N. Akuzawa, Alkali-metal-graphite intercalation compounds prepared from flexible graphite sheets exhibiting high air stability and electrical conductivity, Synth. Met., 査読有, Vol. 162, 2012, 2149-2154

DOI: 10.1016/j.synthmet.2012.10.010

- ⑧ R. Matsumoto, N. Akuzawa, Y. Okano, T. Iwashita, R. Matsumoto, Y. Soneda, Superconductive  $\text{CaC}_6$  prepared from flexible graphite sheets, Solid State Commun., 査読有, Vol. 152, 2012, 767-770  
DOI: 10.1016/j.ssc.2012.01.049

[学会発表] (計 33件)

- ① R. Matsumoto, Y. Okabe, S. Okubo, Y. Kubota, Synthesis of air-stable and highly electrically conductive graphite intercalation compounds, Carbon2016, 2016/07/12, ペンシルバニア (アメリカ)
- ② 松本里香, 岡部裕介, 大久保舜, 窪田悠希, ポリイミド由来の黒鉛シートをホストとした黒鉛層間化合物のキャラクタリゼーション, 第42回炭素材料学会年会, 2015/12/4, 関西大学 (大阪)
- ③ R. Matsumoto, Y. Okabe, S. Okubo, Y. Kubota, Synthesis of air-stable and highly electrically conductive graphite intercalation compounds, Carbon2015, 2015/7/13, ドレスデン (ドイツ)
- ④ 松本里香, 岡部裕介, 阿久沢昇, 大久保舜, 窪田悠希, ポリイミド由来の黒鉛シートをホストとした高導電性黒鉛層間化合物の合成, 第41回炭素材料学会年会, 2014/12/10, 大野城まどかぴあ (福岡)
- ⑤ 松本里香, 黒鉛層間化合物の電気電子材料への応用を探る, 第52回炭素材料学会夏

季セミナー，招待講演，2014/8/26, 岩沼屋  
コンベンションセンター（仙台）

⑥ 松本里香，岡部裕介，阿久沢昇，PGS グラ  
ファイトシートおよび PGS をホストとした  
GIC の電子密度および移動度の解析，第 40  
回炭素材料学会年会，2013/12/3，京都教育  
文化会館（京都）

⑦ R. Matsumoto，Y. Okabe，N. Akuzawa，  
Thermoelectric properties of n-type and  
p-type graphite intercalation compounds，  
ICT2013，2013/7/2，神戸国際会議場（神戸）

⑧ R. Matsumoto，Y. Okabe，M. Arakawa，H.  
Yoshida，N. Akuzawa，Graphite  
intercalation compounds prepared from  
flexible graphite sheets exhibiting high  
air stability and electrical  
conductivity，ISIC17，2013/5/15，仙台国  
際センター（仙台）

⑨ 松本里香，グラファイトインターカレ  
ーション化合物の超伝導性と熱電特性，第 46  
回化合物新磁性材料研究会，招待講演，  
2013/3/15，筑波大学（茨城）

⑩ 岡部裕介，松本里香，阿久沢昇，金属塩  
化物-黒鉛層間化合物の熱電特性と熱安定  
性，第 39 回炭素材料学会年会，2012/11/28，  
長野市生涯学習センター（長野）

⑪ 阿久沢昇，玉田耕治，松本里香，曾根田  
靖，押田京一，炭素材料へのカリウムイン  
ターカレーションとステージング，第 39 回  
炭素材料学会年会，2012/11/30，長野市生  
涯学習センター（長野）

⑫ Tang Chye Sin，阿久沢昇，玉田耕治，松  
本里香，曾根田靖，押田京一，アルカリ金  
属黒鉛層間化合物による水素吸着，第 39 回  
炭素材料学会年会，2012/11/28，長野市生  
涯学習センター（長野）

⑬ 後藤夢実，玉田耕治，阿久沢昇，松本里  
香，曾根田靖，希薄なカリウムをインター  
カレーションしたグラファイトフィルムの  
電子輸送特性，第 39 回炭素材料学会年会，  
2012/11/28，長野市生涯学習センター（長  
野）

⑭ R. Matsumoto，Y. Okabe，N. Akuzawa，  
Thermoelectric properties of GICs and  
their possibility for use as  
thermoelectric materials，Carbon 2012，  
2012，クラクフ（ポーランド）

〔図書〕（計 1 件）

① R. Matsumoto，Recent advances in  
superconductive graphite intercalation  
compounds，Nova Science Publishers，  
“Recent Advances in Superconductivity  
Research” edited by Christopher B. Taylor，  
2013，75-83  
ISBN: 978-1-62618-407-7

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本 里香 (MATSUMOTO, Rika)  
東京工芸大学・工学部・准教授  
研究者番号：30338248

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし