研 究

HOPG への BiCl_3 及び CuCl_2 インターカレーション

大槻 龍生, 大橋憲太郎

金沢工業大学, 〒921-8501 石川県石川郡野々市町扇が丘 7-1.

 BiCl_3 , CuCl_2 Intercalation into HOPG

Ryusei Otsuki and Kentaro Ohhashi

Kanazawa Institute of Technology, 7-1 Ohgigaoka Nonoichi-machi, Isikawa 921-8501, Japan.

Received September 15, 2006

SYNOPSIS

BiCl_3 and CuCl_2 reacted with HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) in the various conditions. In the reaction of BiCl_3 with CuCl_2 GIC, the only stage4 BiCl_3 GIC was obtained. In the reaction of CuCl_2 and BiCl_3 with HOPG, the coexistent substance of stage 2 or 4 BiCl_3 GIC and stage 2 or 4 CuCl_2 GIC was obtained. Composition of Cu and Bi was $\text{C}_{20}(\text{CuCl}_2)_{0.74}(\text{BiCl}_3)$ in the case of mol ratio $\text{CuCl}_2 : \text{BiCl}_3 = 6 : 1$ with the vacuum tube reaction, and was $\text{C}_{11.76}(\text{CuCl}_2)_{2.08}(\text{BiCl}_3)$ in the case of 3 : 1.

KEY WORDS

 CuCl_2 , BiCl_3 , HOPG, intercalation, X-ray diffraction

1 緒 言

グラファイト層間化合物 (graphite intercalation compounds: GIC) は多くの合成, 物性研究がなされている. グラファイトと一種類のインターカレートからなる二元系 GIC において主に行われてきたが, 二種類のインターカレートからなる三元系 GIC においても多くの三元系 GIC 合成 (FeCl_3 , AlCl_3 など)¹⁾ や GIC の空気中での安定性における研究²⁾ などが行われている. また一般に三元系 GIC は三種類に分類される³⁾. グラファイト中に二種類のインターカレートが分離した状態で共存する三元系 GIC, 一つのグラファイト層間に二種類のインターカレートが入り乱れて存在する GIC, さらにグラファイト層ごとに異なるインターカレートが周期的に存在する複層層間化合物が挙げられる. しかしまだ, 三元系 GIC のインターカレーション反応におけるインターカレートの挙動の詳細は明らかであるとは言えない.

そこで著者らは今回, 塩化ビスマス (BiCl_3) と塩化銅 (CuCl_2) をグラファイトと反応させ, それらのインターカレーション化合物の形成を様々な条件下で試み, その構造物性測定を行うことで, それらの GIC のインターカレーション状況の詳細を検討した.

実験は大きく分けて以下の二つが行われた.

① 二つのインターカレート (BiCl_3 , CuCl_2) を一方ずつ反応させ, 三元系 GIC の形成を試みる. この実験ではまず, 出発原料として CuCl_2 GIC を合成しておき, それを BiCl_3 と反応させた. CuCl_2 GIC の他に FeCl_3 GIC でも行っている. 本来金属塩化物 GIC の合成には, AlCl_3 など多くの場合で, Cl_2 ガスの共存とある一定以上の圧力が必要であることが分かっている^{4,5)}. CuCl_2 GIC や FeCl_3 GIC は自身の分解によって Cl_2 を発生させるため, Cl_2 ガスの導入が不要で, 合成が比較的容易であるため用いている. BiCl_3 は Cl_2 ガスの共存を必要とするインターカレートであるが, BiCl_3 インターカレーションの場合には BiOCl という安定相が存在し²⁾, BiCl_3 を空気中で加熱することにより酸素と反応し, BiOCl と Cl_2 が存在する条件下で, Cl_2 ガスの導入なしに BiCl_3 GIC の合成が可能となる. そのため BiCl_3 の反応は空気中で行っている.

② もう一つの実験では, 二つのインターカレート (BiCl_3 , CuCl_2) を両方同時に反応させ, 三元系 GIC の形成を試みる. 条件として真空封管, 空気中反応での比較, モル比 $\text{CuCl}_2 : \text{BiCl}_3 = 6 : 1, 3 : 1$ の比較を行っている.

以上二つの実験で合成された試料を X 線回折測定, 熱重量分析測定 (TG 測定), 蛍光 X 線分析で評価し, それぞれ試料

の同定, 分解過程の挙動, Cu と Bi の組成比を調べた。

その結果, ①の CuCl_2GIC に対して BiCl_3 を反応させた場合は, 元々挿入されていた CuCl_2 は追い出され, BiCl_3 のみの GIC が形成されることが分かった。②の同時に反応させた場合は, CuCl_2GIC , BiCl_3GIC が共存した物質が得られることが分かった。今回の研究において, インターカレーション条件により様々なインターカレート挙動が得られることが分かった。

2 実験方法

①の実験方法を以下に記す。

はじめに真空封管によって CuCl_2GIC , FeCl_3GIC を合成した。Pyrex 管に高配向性熱分解黒鉛 (Highly Oriented Pyrolytic Graphite: HOPG) (ユニオンカーバイド社 ZYA タイプ) を CuCl_2 (キシダ化学 purity of 98%) 又は FeCl_3 (片山化学工業 purity of 98%) とともに, モル比が炭素: $\text{CuCl}_2 = 1:0.73$, 炭素: $\text{FeCl}_3 = 1:0.89$ (炭素: インターカレート = 5 mg: 50 mg) でステージ 1 構造を形成するのに十分な量を仕込み, 管を真空封管した。HOPG は薄片を両面テープで剥がし, アセトンに浸けてテープと切り離し, 1 mm×5 mm 角に切り分けて用いた。

Pyrex 管を 540°C で 48 h, 管状炉中で反応させ, 反応後試料を取り出し, アセトンで洗浄した。そして生成されたステージ 1 CuCl_2GIC , FeCl_3GIC 試料は次に Pyrex 管中で BiCl_3 (和光純薬 purity of 98%) と反応させた。GIC は約 2 mg, BiCl_3 は約 2 g 導入した。Pyrex 管はガスバーナーで加工し, Fig.1 のように穴を開け, 300°C のエアバス (Drying Oven DX41 yamato) 中で, 立てた状態で 20h 保持した。反応は大気圧下で行われるため, BiCl_3 量を多くし, 管の穴から BiCl_3 が全て出て行かないようにしている。ある程度 BiCl_3 が出て行くと穴は BiCl_3 でふさがり, 空気封管になると思われる。またこの反応は液相での反応となる。

Fig.1 The pyrex glass tube for BiCl_3 intercalation.

反応後試料を管から取り出し, アセトンで付着物を取り除いてから X 線回折測定 (マックスサイエンス XMP-18X), TG 測定 (マックスサイエンス TG-DTA 2010S) を行った。X 線回折用の試料は, 無反射板上にシリコングリスで適量貼り付けて用いた。熱重量分析の試料 (2 mg) は, アルミナを標準試料として N_2 ガス雰囲気中で, 20°C/min の速度, 室温から 800°C までの温度範囲で行われた。

②の実験方法を以下に記す。

まず HOPG と CuCl_2 , BiCl_3 を Pyrex 管内に導入した。インターカレートのモル比は $\text{CuCl}_2: \text{BiCl}_3 = 6:1, 3:1$ である。質量比ではそれぞれ 500 mg: 200 mg, 400 mg: 300 mg であり, HOPG 量とインターカレートの全重量の比は 50 mg: 700 mg である。

ガラス管内は真空封管したものと大気圧下 (穴の開いた管) の二つのパターンで反応させた。反応はエアバス中で, 300°C で 20 h 行われた。

反応後, 試料を Pyrex 管から取り出し, X 線回折測定, TG 測定, 蛍光 X 線分析を行った。

3 結果及び考察

①の実験結果を以下に記す。

Fig.2 はインターカレートとして BiCl_3 を反応させた, HOPG, CuCl_2GIC , FeCl_3GIC の X 線回折パターンである。HOPG では反応後, ステージ 3 の BiCl_3GIC が形成され, CuCl_2GIC , FeCl_3GIC においてもそれぞれステージ 4, ステージ 3 の BiCl_3GIC が形成された。この結果から, CuCl_2 及び FeCl_3 と BiCl_3 との三元系 GIC は合成されず, CuCl_2 , FeCl_3 は全てグラファイト層から追い出され, BiCl_3 のみがインターカレーションされていることが分かる。このことから, CuCl_2GIC , FeCl_3GIC は空気中では比較的安定ではあるが, BiCl_3 液相との共存下では, デインターカレーションされやすい不安定な状態になるのではないかと考えられる。

Fig.3 は, (1) HOPG, (2) $\text{CuCl}_2\text{-GIC}$, (3) $\text{FeCl}_3\text{-GIC}$ を出発原

Fig.2 X-ray diffraction patterns of HOPG, $\text{CuCl}_2\text{-GIC}$, $\text{FeCl}_3\text{-GIC}$, reacted with BiCl_3 .

Fig.3 TG-DTA curve for each sample reacted by BiCl_3 .

料とした BiCl_3 GIC における熱重量分析の結果である。重量は約 200, 600 °C 付近で減少している。(2)において 550 °C から急激な減少がみられるが、これは加熱によってグラファイトの層面が開いてしまったため、蒸発物が一挙に飛び出してしまったためであると思われる。示差熱分析 (DTA) においては、700 °C 付近にそれぞれの試料において吸熱反応がみられた。(1)において重量は 53% (組成 $\text{C}_{23.3}\text{BiCl}_3$) 減少し、本来のステージ 3 BiCl_3 GIC の重量減少 57.8%⁴⁾ (組成 $\text{C}_{19}\text{BiCl}_3$) より若干少ない値であった。また (2)において重量は 42% (組成 $\text{C}_{36.3}\text{BiCl}_3$) 減少し、本来のステージ 4 BiCl_3 GIC の重量減少は 50.6%⁴⁾ (組成 $\text{C}_{25}\text{BiCl}_3$) であるため、かなり少ない。さらに (3)において重量は 28% (組成 $\text{C}_{67.6}\text{BiCl}_3$) 減少し、本来のステージ 3 BiCl_3 GIC の重量減少は 57.8%⁴⁾ (組成 $\text{C}_{19}\text{BiCl}_3$) であるため、同様にかなり少ない。これは、 BiCl_3 がデインターカレーションによって全て除去されていない可能性が考えられる。 BiCl_3 が全て除去されていないためと考えると、 BiCl_3 GIC が比較的安定で、デインターカレーションされにくいのではないかと考えられる。

②の実験結果を以下に記す。

Fig.4 はモル比 $\text{CuCl}_2 : \text{BiCl}_3 = 6 : 1$ で HOPG と反応させた試料の X 線回折パターンである。一番下のラインはホスト HOPG の回折パターンである。一番上のラインが Pyrex 管を真空封管 (non air) したもので、ステージ 2, 4 の CuCl_2 GIC、ステージ 4 の BiCl_3 GIC の回折ピークがみられる。二種のインターカレートが交互に配置された三元系 GIC の新規ピークはみられなかったが、それぞれの GIC が共存した物質が得られた。

ここで実験①との比較を行うと、①では GIC の共存物質は得られず BiCl_3 GIC のみだったのに対し、②では CuCl_2 GIC と BiCl_3 GIC が共存した物質が得られている。①での CuCl_2 は溶媒としての BiCl_3 に追い出され、全てデインターカレーションされていた。しかし②では、 CuCl_2 は本来 300 °C という反応しない温度での実験であったにもかかわらず、 BiCl_3

Fig.4 X-ray diffraction patterns of Samples reacted with $\text{CuCl}_2 : \text{BiCl}_3 = 6 : 1$. Fig.5 X-ray diffraction patterns of Samples reacted with $\text{CuCl}_2 : \text{BiCl}_3 = 3 : 1$.

を溶媒として、 CuCl_2 のグラファイトへのインターカレーションが行われていた。つまりこのことから、溶媒としての BiCl_3 の働きには、①の場合の挿入された CuCl_2 を追い出す働きと、②の場合の CuCl_2 の挿入を促進するという働きの間方を持っていると推測される。

Fig.4 における上から二番目のラインは、空気中反応 (air) させた場合で、ステージ 2 の BiCl_3 GIC、 CuCl_2 GIC の回折ピークがみられた。また、特定できていないが、ステージ 4 と思われる新たな GIC のピークもみられた。ステージ数は最強線 00 l に対し l から 1 を引いた数で決めた。それらのピークをステージ 4 と考えると、インターカレート厚みは 2.6 Å となり、その大きさは原子レベルであるため、 CuCl_2 もしくは BiCl_3 が一部空気と反応し、分解されたものがインターカレーションされているのではないかと考えられるが、特定できず、推測の域を出ない。

Fig.5 はモル比 $\text{CuCl}_2 : \text{BiCl}_3 = 3 : 1$ で HOPG と反応させた試料の X 線回折パターンである。一番上のラインが Pyrex 管を真空封管 (non air) したもので、ステージ 4 の CuCl_2 GIC、

Fig. 6 TG-DTA curve for each samples reacted by CuCl_2 and BiCl_3 .

BiCl_3 GICの回折ピークがみられた。6:1の場合と同様に、それぞれのGICが共存した物質が得られた。上から二番目のラインは、空气中反応(air)させた場合で、ステージ2の BiCl_3 GIC、 CuCl_2 GICの回折ピークがみられ、また6:1の場合と同様に、特定できないステージ4ピークもみられた。

Fig.6はモル比 $\text{CuCl}_2:\text{BiCl}_3=6:1, 3:1$ で、真空封管(non air)空气中反応(air)させた試料のTG測定であり、1000°Cまでの昇温による熱重量減少から分解過程の挙動を調べている。 CuCl_2 GICのみにおける重量減少は400°C、600°C付近で起こることが分かっている⁶⁾。また BiCl_3 GICのみの場合の重量減少は200°C、600°C付近で起こることは①の実験におけるTG測定結果からみてとれる。

Fig.6ではまず(a)真空封管(non air)と(b)空气中反応(air)を比較する。その結果、(b)の方が400°C以前の熱重量減少が(a)より大きかった[(a) 11%, (b) 31%]。 BiCl_3 の重量減少は200°C付近でおこるため、 BiCl_3 のインターカレーション量は(a)より(b)の方が多いことを示し、これはX線回折結果とも一致する。真空封管の場合にはステージ4 BiCl_3 GIC、空气中反応の場合はステージ2 BiCl_3 GICが形成されていた。

本来インターカレートが BiCl_3 のみの場合の真空封管反応では、 Cl_2 ガスの導入なしでインターカレーション反応は行われない。しかし CuCl_2 を共存させたこの実験では、 BiCl_3 のインターカレーションは行われている。これは溶媒としての BiCl_3 が、 CuCl_2 のインターカレーション反応を促進させる反面、入った CuCl_2 を追い出し自らが入るといふ、他のインターカレートへのデインターカレーション効果も伴っているからではないかと考えられる。

インターカレートが BiCl_3 のみの場合の空气中反応においては、 Cl_2 ガスの導入なしでインターカレーション反応が行われた(Fig.3(1))。これは、 BiCl_3 が酸素と反応し Cl_2 ガスが発生したことによると考えられるが、 BiCl_3 のみの場合のインターカレーション反応において真空封管より空气中反応の方が、反応は起こりやすい結果となった。そのため CuCl_2 を共存させたとしても、空气中反応の方が BiCl_3 のインターカレーション

Table 1 X-ray intensity ratio for X-ray Fluorescence Spectrometry.

mol ratio		
$\text{CuCl}_2:\text{BiCl}_3$	6:1	3:1
X-ray intensity ratio		
Cu:Bi	0.31:1	0.88:1

量は多くなると考えられ、Fig.6において(a)より(b)の方の重量減少が多い結果になったことと一致する。

Fig.6において、次に(a)モル比 $\text{CuCl}_2:\text{BiCl}_3=6:1$ と(c)モル比 $\text{CuCl}_2:\text{BiCl}_3=3:1$ を比較すると、(c)の方が200°C付近での重量減少が大きかった。1000°Cの時点での熱重量減少は(a)が38%で、(c)が50%であった。このことより、 BiCl_3 量の割合が大きいモル比3:1の方が、 BiCl_3 のインターカレーション量が多いことが考えられる。

Table 1では真空封管した試料における、蛍光X線分析から得られたX線強度比を表に示した。モル比 $\text{CuCl}_2:\text{BiCl}_3=6:1$ の試料のX線強度比はCu:Bi=0.31:1で、モル比 $\text{CuCl}_2:\text{BiCl}_3=3:1$ の試料のX線強度比はCu:Bi=0.88:1であった。この強度比から試料の組成を算出した。(炭素重量[mg]/炭素分子量[g/mol])/(インターカレート重量[mg]/インターカレート分子量[g/mol])の式より、 $\text{CuCl}_2:\text{BiCl}_3=6:1$ の試料の組成は $\text{C}_{20}(\text{CuCl}_2)_{0.74}(\text{BiCl}_3)$ 、 $\text{CuCl}_2:\text{BiCl}_3=3:1$ の試料の組成は $\text{C}_{11.76}(\text{CuCl}_2)_{2.08}(\text{BiCl}_3)$ であった。 CuCl_2 に対し BiCl_3 量の割合を増やした $\text{CuCl}_2:\text{BiCl}_3=3:1$ の試料は、6:1の試料より BiCl_3 が多くインターカレーションされたことが組成からも分かる。また、 BiCl_3 が溶媒となり、 CuCl_2 も3:1の試料のほうがよりインターカレーションされやすくなることが組成からも分かる。

4 結 言

CuCl_2 GIC、 FeCl_3 GICにたいして BiCl_3 を反応させた実験①では、 CuCl_2 及び FeCl_3 と BiCl_3 との三元系GICは合成されず、それぞれステージ4、ステージ3の BiCl_3 GICが形成されたことが分かった。

CuCl_2 と BiCl_3 を同時に反応させた実験②においては、ステージ2又は4の CuCl_2 GIC、 BiCl_3 GICがそれぞれ共存した物質が得られることが分かった。また真空封管の場合より空气中反応の方が、 BiCl_3 のインターカレーション量は大きくなることが分かった。モル比 $\text{CuCl}_2:\text{BiCl}_3=6:1$ の試料の組成は $\text{C}_{20}(\text{CuCl}_2)_{0.74}(\text{BiCl}_3)$ で、 $\text{CuCl}_2:\text{BiCl}_3=3:1$ の試料の組成は $\text{C}_{11.76}(\text{CuCl}_2)_{2.08}(\text{BiCl}_3)$ であることが分かった。

謝 辞

X線回折、蛍光X線分析をとらせて頂いた石川県工業試験場に深く感謝いたします。

文 献

- 1) R.C.Croft: Quart.Rev., **14**, 1(1953).
- 2) J.Walter, H.Shioyama and Y.Sawada: "Long Time Exposition of BiCl_3 -Graphite Intercalation Compound to The Environment", International Symposium of Carbon, IP10-09 (1998)530-531.
- 3) H.Shioyama and K.Tatsumi: "Preparation of Graphite Bi-intercalation Compounds", TANSO, **159**(1993)207-221.
- 4) P.Behrens, V.Woebis, K.Jopp and W.Metz: "Synthesis and Characterization of The Graphite Intercalation Compounds of Bismuth Trichloride", Carbon, **26**(1988)641-646.
- 5) N.Watanabe, K.Ohhashi, et al.: Graphite Intercalation Compounds, Kindai Henshu, Chapter 3, (1985)165-224.
- 6) R.Otsuki and K.Ohhashi: "Temperature Dependences of Resistivity of CuCl_2 , FeCl_3 Intercalation Compounds of Graphite Carbon Fiber", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **52** (2005)928-931.