カリウム-黒鉛層間化合物の簡易合成法

稲垣道夫*・志和池陽介*

(昭和58年1月24日受理)

Simple Synthesis of Potassium - Graphite Intercalation Compound KC_8

Michio Inagaki and Yosuke Shiwachi

Materials Science, Toyohashi University of Technology,
Tempaku-cho, Toyohashi, 440 Japan

種々の黒鉛層間化合物が合成され、その具体的な利用が検討されている¹⁾。なかでも、カリウム-黒鉛層間化合物は水素の分離²⁾や有機合成反応の触媒^{3,4)}として使われようとしている。さらに、この層間化合物はベンゼン、テトラヒドロフランなどの有機分子を黒鉛層間にとり込んで、カリウム-黒鉛-有機分子の三元層間化合物を作り⁵⁾、黒鉛層間化合物の新しい分野となろうとしている。このように、層間化合物それ自体が利用されたり、新しい化合物の原料として使われるためには、その化合物が簡単に、しかも大量に合成しうることも一つの重要な条件となる。

カリウム-黒鉛層間化合物の合成に関しては、Hérol⁶⁾が提案した Two-bulb method が一般に使われている。これは、ガラスアンブル中の一方に黒鉛原料、他方に金属カリウムを入れ真空熔封したのち、それぞれ別々の温度に保持し、カリウム蒸気を黒鉛側に送って反応させ、層間化合物を合成する方法である。黒鉛原料、金属カリウムそれぞれの温度と生成層間化合物のステージ次数の関係が明らかにされており、種々のステージ次数、特に高次の化合物を合成するためには、この方法によらなければならない。しかし、この方法はバッチ方式であって、大量の層間化合物の合成には必ずしも適していない。大量合成のためにガラスアンブルを大きくすれば、電気炉内の温度分布に不均一を生じ、ステージの異なった化合物が生成したり、時には部分的に金属カリウムが蒸着することさえある。

我々は、第1ステージ化合物の合成には250~300℃の温度で充分であり、しかも、黒鉛とカリウムに温度差を必要としないことに着目して、市販の高温乾燥器(最高温度300℃)を用いて合成をおこなっている。

Fig.1に反応管を模式的に示した。まず、D部を通して金属カリウム片をA部に入れ、次にC部に黒鉛原料を入れる。D部より減圧にしながら、A部をハンドバーナーで加熱して、A部の金属カリウムをB部に移動させる。この操作によって、反応時における酸化カリウムの生成を防ぎ、純粋なカリウム金属を反応に使うことができる。さらにA部とB部の中間を熔封してA部を取り除き、その後、D部を熔封する。このような反応管を何本も作り、それを250~300℃に設定した乾燥器中に並べ、保持することによって、金色の第1ステージ化合物を合成することができる。粉末試料の場合は、時々取り出して振とうし、粉末を攪拌することが反応を速め、均一な化合物を得るために必要である。合成後はこのまま室温で保管し、使用時にE部を切断して層間化合物を取り出す。我々は内径15~20mm、長さ150~200mmのバイレックスガラス管を用い、1g前後の天然黒鉛粉末を原料として、乾燥器を250℃に設定して合成をおこなっている。反応は速く、ほぼ一昼夜で金色の化合物となるが、均一な組成、構造とするため、攪拌を繰り返しながら3日以上保持することとしている。

合成した試料の化学分析はおこなっていないが、X線粉末図形は KC_8 として報告されているもの⁷⁾と全く一致しており、X線的に純粋な第1ステージ化合物が得られている。金属カリウムの量を少なくすることによって、濃

Fig. 1 Scheme of glass ampoule.

* 豊橋技術科学大学物質工学：豊橋市天伯町 〒440

青色の第2ステージ化合物を合成することも可能であるが、純粋な第2ステージ化合物を得るためには、金属カリウムと黒鉛原料を厳密に秤量することが必要となる。

KC₈は空気に触れると瞬時に反応して分解する。したがって、合成した試料の一部を使用し、残りを保存しておくことはきわめて困難である。我々の合成手順によると、一回毎の使用量を一つの反応管に入れ、それを多数本同時に合成するという便利さがある。しかし、乾燥器という広い容積内がほぼ均一な温度となるため、反応管内で温度差が生じていないので、カリウム蒸気が大過剰に存在する場合には、金属カリウムが反応管壁や黒鉛表面に蒸着する欠点があるので注意が必要である。カリウムと黒鉛の反応をより速くするためには、両者を混合することもよいが、過剰のカリウムが層間化合物と混在することとなる。Fig.1のように別の場所に置くことによって、これらの混在は避けることができ、しかも、B部で大半の残余カリウムはガラス壁に付着しているので、E部を開いて反応管を傾けた場合にカリウムが層間化合物中に落ちてくることもない。

本合成法を採用する過程で、内田幸次、中西めぐみ両氏の協力を得た。また、R. Setton 教授(CRSOCI, Or-léans)からは貴重な助言を得た。ここに記して謝意を表する。

文 献

- 1) 稲垣, 表面 **20**, 130 (1982)
- 2) 高橋, INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CARBON, 1982 Extended Abstracts, 220 (1982)
- 3) F. Beguin, R. Setton, *J.C.S. Chem. Comm.* **1976**, 611 (1976)
- 4) 伊藤, Synthesis Chemistry and Application Development of Graphite Intercalation Compounds (Nov. 1982, 豊橋)
- 5) F. Beguin, R. Setton, A. Hamwi, P. Touzan, *Mater. Sci. Eng.* **40**, 167 (1979)
- 6) A. Hérol, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **187**, 999 (1955)
- 7) JCPDS, No. 4-0221

「炭素繊維の新しい展開」セミナーテキスト

昭和58年2月28日, 3月1日の両日に開催された標記セミナーのテキストを希望者にお分け致します。

内 容

1. PAN系高伸度高強度炭素繊維 東レ㈱ 森 田 健 一
2. メソフェースピッチ系炭素繊維 九州工業技術試験所 山 田 泰 弘
3. 気相成長炭素繊維 信州大学工学部 遠 藤 守 信
4. 繊維状活性炭について 東邦ベスロン㈱三島工場 平 井 実
5. CFRPの航空機への応用 川崎重工業㈱ 政枝英雄, 小塩国次
6. CF/炭素複合材料 繊維高分子材料研究所 福 多 健 二
7. 炭素繊維補強セメント複合材(CFRC)の
開発・実用化現況について 鹿島建設㈱技術研究所 秋 浜 繁 幸
8. (パネルディスカッション)
炭素繊維工業の現状と今後の展望 アンケート集計結果

1部 4,000円(送料込み) 代金を添えてお申込み下さい。

申込先 〒113 東京都文京区湯島1-5-31 第一金森ビル
炭素材料学会事務局 電話 03-815-3988