CuCl₂-およびFeCl₃-黒鉛層間化合物の合成条件とその安定性

大平雅彦**・寺井隆幸*・高橋洋一*

(昭和60年9月11日受理)

Stability and Preparation Condition of CuCl₂- and FeCl₃-Graphite Intercalation Compounds

Masahiko Ohira**, Takayuki Terai* and Yoichi Takahashi*

* Nuclear Engineering Research Laboratory, The University of Tokyo,
Tokai-mura, Ibaraki 319-11, Japan

** On leave from Fuji Carbon Manufacturing Co.
Sugaiki, Anjo-cyo, Anjo-shi, Aichi 446, Japan

The stability of CuCl₂- and FeCl₃-graphite intercalation compounds (GICs) was examined. CuCl₂- and FeCl₃-GICs were prepared from Grafoil strips by the “two-bulb” or “mixed” methods. The composition and the stage structure of the resultant GICs were determined by the weight-increase and X-ray diffraction measurements.

The stability of the GICs was examined by the two methods. Firstly, the GICs prepared were kept in the air at room temperature, and their degradation with time was followed up to 35 days by X-ray diffraction and electrical resistivity measurements. It was found that CuCl₂-GICs were rather stable and only a small change was found in both the resistivity and X-ray diffraction pattern, while a considerable degradation was observed on FeCl₃-GICs in a few days. The tests for the thermal stability of the GICs also showed the similar tendency. The degradation temperatures in the air and in the nitrogen atmosphere were determined as 310°C and 330°C for CuCl₂-GIC (1st stage), and about 300°C in both cases for FeCl₃-GIC (1st stage), respectively.

1. 緒 言

黒鉛層間化合物(以下 GIC と略記する)は、その形成により電気伝導度が著しく向上することから、新しい軽量電導材料としての応用が考えられている¹⁾。現段階で電導材料として可能性のあるものには、五フッ化アンチモン(SbF₅)²⁾、五フッ化ヒ素(AsF₅)³⁾をはじめ、塩化第二鉄(FeCl₃)⁴⁾や塩化第二銅(CuCl₂)⁵⁻⁷⁾などの GIC

があげられる。しかし、これらの化合物が実際に電導材料として用いられるためには、電導性が高いことは勿論であるが、大気中での安定性がどの程度であるか、というデータも極めて重要である⁸⁾。

FeCl₃-GIC については、一般に大気中での取り扱いが可能な化合物として知られているが、Schlöggl ら^{9,10)}は室温で不安定な化合物であると報告しており、その安定性を把握しにくいのが現状である。また CuCl₂-GIC については、大島ら^{5,7)}の研究により大気中で安定な化合物として知られているが、どのようなメカニズムによるものかはまだ明らかでない。

本研究では、CuCl₂-GIC と FeCl₃-GIC の安定性を

* 東京大学工学部附属原子力工学研究施設：〒319-11
茨城県那珂郡東海村白方

** 東京大学受託研究員((株)富士カーボン製造所：
〒446 愛知県安城市安城町管池 53-7)

できる限り明確に評価し、その安定化のメカニズムを探ることを目的とした。GICの安定性を調べる上では、試料の組成とステージ構造を明らかにし、またホストである黒鉛の性状が安定性に影響するため、原料炭素材について把握する必要がある。さらに、測定時の雰囲気、温度および測定時間も重要な要素となる。これらに留意して、 CuCl_2 -GIC および FeCl_3 -GIC を調製し、大気中での安定性を X線回折および電気抵抗率(ρ_a) 測定により追跡した。さらに、大気中および窒素雰囲気中にて TG-DTA 測定を行なった。

2. 実 験

2.1 出発原料

用いた原料炭素材は、Grafoil (Union Carbide 社, GTA 級) と天然黒鉛粉末 (日本黒鉛工業(株), CB-100) である。Grafoil は、厚さ 0.4 mm のシートから幅 2 mm、長さ 40 mm のたんざく状に切り出し、真空中で 4~5 時間、500°C に加熱し、不純物を取り除いた後、層間化合物合成用試料片とした。天然黒鉛粉末の粒径は、147 μm 以下(100 メッシュ以下)である。

反応物質には、市販の $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2 水塩) [小宗化学薬品(株), 特級] と市販の FeCl_3 (無水) [小宗化学薬品(株), 特級] を使用した。

2.2 試料の調製

CuCl_2 -GIC の調製^{5,11)} 内径 12 mm、長さ 60 mm および長さ 150 mm の 2 種類の反応容器(Pyrex 製)を用いて、それぞれ原料炭素材と $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とを混合した状態(混合法)と分離して置いた状態(Two-bulb 法)で反応させた。金属塩化物の GIC は過剰の塩素ガスを加えて調製する方法が一般的であるが、 CuCl_2 は 300°C で部

分的に分解し塩素を放出するため、本研究では過剰の塩素を加えず、これらの出発原料を真空中に排気しながら 120°C に加熱し塩化第二銅試薬中の結晶水および附着水を取り除いた後、そのままの真空中、あるいはヘリウムを 100 Torr 加えたヘリウム雰囲気中で反応容器を熔封し、これらを 480°C の電気炉中に置いて反応を始めた。従って、次の 4 つの異なる条件下で試料を調製した。

- i) 混合法, 真空中
- ii) 混合法, ヘリウム雰囲気中
- iii) Two-bulb 法, 真空中
- iv) Two-bulb 法, ヘリウム雰囲気中

反応時間は、混合法では 9~20 日間、Two-bulb 法では 5~30 日間とし、反応終了後室温まで自然冷却して反応容器から試料を取り出した。以上の反応条件を Table 1 に示す。

FeCl_3 -GIC の調製^{11,12)} 内径 12 mm、長さ 60 mm の大きさの反応容器に Grafoil と無水の FeCl_3 を混合した状態で入れ、真空中 120°C で加熱して附着水を除去した後そのままの真空中で熔封した。これを 300°C にて反応させた。反応時間は 3 日間とし、自然冷却後試料を取り出した。反応条件を Table 1 に示す。

2.3 試料の測定

各試料の組成は、大気中で原料炭素材試料及び生成層間化合物の重量測定を行ない、その増加量を挿入反応物質質量として算出した。ステージ構造については、X線回折($\text{CuK}\alpha$) 測定を行ない決定した。

次に大気にさらした後の変化を X線回折測定により、また全体的な経時変化を ρ_a 測定により追跡した。 ρ_a 測定は、Grafoil から合成した GIC 試料に金ペーストを用いて金線を接着して 4 端子法により行なった。 ρ_a は、

Table 1 Preparation conditions of CuCl_2 - and FeCl_3 -GICs

Sample No.	Original graphite	Reactant	Charge composition (C/ CuCl_2 or FeCl_3)	Preparation method	Atmosphere (Torr)	Reaction Period (day)
1	Grafoil	CuCl_2	4.9	Mix.	vac.	20
2	Grafoil	CuCl_2	4.9	Mix.	100 (He)	17
3	Grafoil	CuCl_2	9.8	Mix.	100 (He)	17
4	Grafoil	CuCl_2	25	Mix.	vac.	9
5	Grafoil	CuCl_2	<5	Two-bulb	vac.	30
6	Grafoil	CuCl_2	<5	Two-bulb	vac.	5
7	Grafoil	CuCl_2	<5	Two-bulb	100 (He)	30
8	Grafoil	CuCl_2	<5	Two-bulb	100 (He)	6
9	Natural graphite	CuCl_2	4.9	Mix.	vac.	22
10	Grafoil	FeCl_3	6.0	Mix.	vac.	3

Table 2 Characteristics of the prepared GICs

Sample No.	Intercalant	Composition (C/CuCl ₂ or FeCl ₃)	Stage	ρ_a ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)
1	CuCl ₂	5.1	1	155
2	CuCl ₂	5.8	1	168
3	CuCl ₂	10	2	176
4	CuCl ₂	25	2+3+G	336
5	CuCl ₂	24	2+3+G	318
6	CuCl ₂	75	3~5+G	460
7	CuCl ₂	16	2+3+(G)	194
8	CuCl ₂	77	3~5+G	479
9	CuCl ₂	—	1	—
10	FeCl ₃	5.5	1	(150)

電流密度をかえた時の端子間電圧を10点測定し、その平均をとることにより算出した。

さらに、試料の耐熱性を調べるために、大気中で300°C、320°C、350°Cにそれぞれ1時間保持した後のX線回折図の変化、およびヘリウム雰囲気下で昇温した場合の ρ_a の温度依存性を調べたほか、TG-DTA測定を行った。TG-DTA測定条件は、大気中および窒素雰囲気中、昇温速度10°C/minである。

3. 結果と考察

3.1 反応条件と生成物

生成物 各反応条件で得られた生成物をTable 2に示す。また、代表的ないくつかのサンプルのX線回折図をFig. 1に示す。混合法を用い、CuCl₂の量が十分多い場合はFig. 1のNo. 1, No. 3の例に見られるようにほぼ単一相として第1ステージおよび第2ステージ化合物が得られた。しかし、それ以上の高次ステージ化合物は混合法でもTwo-bulb法によっても単一相では得られず、Fig. 1のNo. 4, No. 6に示したように黒鉛ピークの残る各ステージ化合物の混合物として得られた。

また、FeCl₃-Grafoilは第1ステージ化合物として得られた。反応時間から、FeCl₃-Grafoilの生成速度CuCl₂-Grafoilの生成速度より速いことがわかる。組成はC_{5.5}FeCl₃となったが、飽和組成はC_{8.06}FeCl₃として知られている。この違いは、大気中で重量測定をおこなったため、生成したGICの試料表面近傍での部分的な分解により生じたFeCl₃が水分を吸収し、生成物の重量を過大評価したことによるものと思われる。

反応条件の影響 Table 1に示したCuCl₂-GIC調製における反応条件の違いからは、真空とヘリウムの異なる雰囲気による影響は見られない。混合法によりほぼ単一

相の低ステージGICを得られたが、Two-bulb法では高次のステージ化合物(未反応黒鉛を含む)の混合物が得られたのみであった。以上よりTwo-bulb法では反応速度が著しく低いものと考えられる。

3.2 大気中室温での安定性

試料の電気抵抗率の経時変化 第1ステージのCuCl₂-Grafoil層間化合物(以下CuCl₂-Grafoil(1st)等と略記する)とFeCl₃-Grafoil(1st)の ρ_a の経時変化をそれぞれFig. 2およびFig. 3に示す。CuCl₂-Grafoil(1st)は大気にさらし1日後程度まで ρ_a が若干変化するが、その後一定値に近づく。これと比べて、FeCl₃-Grafoil(1st)は大気にさらした後 ρ_a が大きく変化し、1日後には2倍程度にまで大きくなり、その後も一定の割合で大きくなる。これらの結果から、CuCl₂-Grafoil(1st)の安定性はFeCl₃-Grafoil(1st)の安定性と比較するとかなり高いと言える。

試料の構造変化 Fig. 4の左側にCuCl₂-Grafoil(1st)の大気にさらした1時間後、3日後、7日後でのX線回折図を示す。第1ステージのピークにはほとんど変化はなく、3日後にはCuCl₂・2H₂Oのピークが現われ、このピークは7日後にも同程度に観測される。これは、試料表面に存在したCuCl₂が吸湿してCuCl₂・2H₂Oとなったためと思われる。

一方、右側に示したFeCl₃-Grafoil(1st)の場合は大気にさらした1時間後、2日後、8日後でのX線回折図から、第1ステージのピークが時間に伴い大きく変化し、生成したGICの分解が進んでいることがわかる。これらの結果は ρ_a の変化による結果とよく対応している。

さらに、CuCl₂-Grafoil(1st)の安定性について、CuCl₂-Grafoil(1st)のX線回折図におけるピーク強度の経時変化をFig. 5に示す。縦軸はチャート紙上のフ

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of CuCl_2 -Grafoil GICs.

Fig. 2 Changes of electrical resistivity of CuCl_2 -Grafoil GICs with time exposed in air.

Fig. 3 Changes of electrical resistivity of FeCl_3 -Grafoil GIC with time exposed in air.

Fig. 4 Change of X-ray diffraction patterns of CuCl₂- and FeCl₃-Grafoil GICs after exposure to the air.

Fig. 5 Changes of relative intensities of X-ray diffraction lines of CuCl_2 -Grafoil GIC after exposure to the air.

ルスケールを100%とした場合のピーク強度である。7日目まではほとんど実質的な変化は見られないが、35日後の測定では、ややピーク強度が小さくなり、極めてゆるやかであるが室温でも分解が進んでいるものと考えられる。

3.3 耐熱性

大気中および窒素雰囲気中での TG-DTA 測定結果を Fig. 6 に、ヘリウム雰囲気下での ρ_a の温度依存性を Fig. 7 に示し、 300°C 、 320°C 、 350°C で大気中に1時間保持した後の X 線回折図を Fig. 8 に示す。

大気中での耐熱性 大気中での TG-DTA 測定結果から、 CuCl_2 -Grafoil (1st) については 100°C 付近で小さな吸熱(試料表面の $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ からの脱水と考えられる)反応が見られるが、その後 310°C までは TG および DTA 曲線に変化がなく、 310°C 以上で重量減少と発熱反応が始まる。この発熱反応は2段階に起きている。最初の小さな発熱ピークは、Fig. 8 の X 線回折図に見られるような CuCl_2 と酸素との反応によるもの ($4\text{CuCl}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{OCl}_2 + 2\text{Cl}_2$) と思われ、次の大きな発熱反応は黒鉛の酸化によるものであろう。以上から、 CuCl_2 -Grafoil (1st) の大気中での熱分解温度は 310°C とするのが妥当であろう。 CuCl_2 -天然黒鉛(1st)についても測定を行なったが、ほぼ同じ結果が得られ、本実験で行なった2種類の炭素材の違いによる耐熱性の違いは見られなかった。これは原料炭素材の黒鉛化に大きな違いがないためであろう。

また、 FeCl_3 -Grafoil(1st)については Fig. 6 に示したように、 200°C 以上まで吸熱(試料表面の FeCl_3 水和物の脱水によると思われる)反応が起こり、引き続き発

(a). In air.

(b). In N_2 .

Fig. 6 TG-DTA diagrams of CuCl_2 - and FeCl_3 -Grafoil GICs.

熱(FeCl_3 の酸化と思われる)反応、吸熱(黒鉛層間からの FeCl_3 の蒸発)反応、発熱(Fe 化合物の触媒作用による黒鉛の酸化、または Fe 化合物の酸化と思われる)反応、発熱(黒鉛の酸化)反応と複雑な反応が観測される。TG 曲線の示す重量減少を考え合わせると、 FeCl_3 -Grafoil (1st) の大気中での熱分解温度は約 300°C とと思われる。

Fig. 7 Temperature dependence of electrical resistivity of CuCl₂-Grafoil GIC.

窒素雰囲気での耐熱性 窒素雰囲気での TG-DTA 測定結果を見ると, CuCl₂-Grafoil(1st) については 100°C 以下で小さな吸熱(試料表面の CuCl₂・2H₂O からの脱水)反応と 330°C から始まる吸熱(黒鉛層間からの CuCl₂ の蒸発)反応及びこの温度からの重量減少が観測される。また, Fig. 7 に示したようにヘリウム雰囲気での CuCl₂-Grafoil(1st) の ρ_a は 600K までは異常な変化はみられない。従って, 窒素雰囲気中での CuCl₂-Grafoil(1st) の耐熱温度は 330°C と思われる。

また, FeCl₃-Grafoil(1st) については DTA 曲線が山なりになっているが, 観測可能な反応としては 100-200°C での吸熱(脱水による)反応と 300°C 前後から始まる吸熱(黒鉛層間からの FeCl₃ の蒸発)反応である。これらのことから, FeCl₃-Grafoil(1st) の窒素雰囲気中での耐熱温度は約 300°C と考えられる。

4. 結 論

反応条件を変えて CuCl₂-GIC と FeCl₃-GIC を調製し, CuCl₂-Grafoil(1st), FeCl₃-Grafoil(1st) および CuCl₂-天然黒鉛(1st) を試料として, 大気中室温で

Fig. 8 Changes of X-ray diffraction pattern of CuCl₂-Grafoil GICs after the heat-treatment.

の安定性および耐熱性について検討した。ここで得られた結果を要約すると次のようである。

(1) 試料調製において、異なる雰囲気(真空中またはヘリウム 100 Torr)による影響はみられなかったが、混合法と Two-bulb 法とを比較すると混合法による反応の方が速いことがわかったので、真空中で混合法によりほぼ単一相の CuCl_2 -Grafoil (1st), FeCl_3 -Grafoil (1st), CuCl_2 -天然黒鉛 (1st) および CuCl_2 -Grafoil (2nd) を調製した。

(2) 大気中室温において CuCl_2 -GIC は相当に安定であり、調製後 7 日を経ても、X 線回折図および電気抵抗率にはさしたる変化は認められない。一方、 FeCl_3 -GIC の場合は分解が徐々に進行し、 CuCl_2 -GIC に比較して安定率が低いことがわかった。

(3) 大気中での CuCl_2 -Grafoil (1st) と FeCl_3 -Grafoil (1st) の熱分解温度は、それぞれ 310°C 、約 300°C であり、窒素雰囲気中での CuCl_2 -Grafoil (1st) と FeCl_3 -Grafoil (1st) の熱分解温度は、それぞれ 330°C 、約 300°C と推定された。

参 考 文 献

- 1) 稲垣, 表面, **20** (1982) 130.
- 2) たとえば T. E. Thompson, E. R. Falardeau and L. R. Hanlon, *Carbon*, **15** (1977) 39.
- 3) たとえば G. M. T. Foley, C. Zeller, E. R. Falardeau and F. L. Vogel, *Solid State Commun.*, **24** (1977) 371.
- 4) M. Endo, T. C. Chieu, G. Timp and M. S. Dresselhaus, *Synth. Met.*, **8** (1981) 251.
- 5) H. Oshima, J. A. Woollam, A. Vavrouian and M. B. Dowell, *Synth. Met.*, **5** (1983) 113.
- 6) H. Oshima, J. A. Woollam and A. Vavrouian, *J. Appl. Phys.*, **53** (1982) 9220.
- 7) H. Oshima, V. Natarajan, J. A. Woollam, A. Vavrouian, E. J. Haugland and T. Tsuzuku, *Jap. J. Appl. Phys.*, **23** (1984) 40.
- 8) 高橋, 第13回炭素材料に関する夏季セミナーテキスト, (1983) p. 45.
- 9) R. Schlögl, P. Bowen, G. R. Millward and W. Jones, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **79** (1983) 1793.
- 10) R. Schlögl, W. Jones and H. P. Boehm, *Synth. Met.*, **7** (1983) 133.
- 11) 大橋, 辻川, 炭素, **1978** [No. 95] 154.
- 12) K. Ohhashi, S. Simotori, I. Tsujikawa and H. Inokuchi, *Synth. Met.*, **3** (1981) 289.

学 振 117 委 員 会 第 188 回 提 出 資 料

学振117委員会第188回会議が昭和61年2月7日(金), 8日(土)に主婦会館において開催された。各分科会には下記の資料が提出され、活発な討論が行われた。

- 117-188-A-1 低温処理炭素の002 X線回折バンドの線幅と電子顕微鏡002格子像との対応 (武蔵工大) 菱山幸宥ほか
- 117-188-A-2 気相成長羽毛状炭素繊維の熱処理による配向構造の変化 (長崎大工) 江頭 誠ほか
- 117-188-A-3 縮合多環多核芳香族 (COPNA) 樹脂の加熱による縮合多環芳香族の成長 (群馬大工) 大谷杉郎ほか

- 117-188-B-1 低温度処理炭素の振動スペクトル(II) (九工大) 中溝 実
- 117-188-B-2 H_2SO_4 -GICの酸化・還元反応 ボルタムメトリー (大工試) 塩山 洋ほか
- 117-188-C-1 実炉内における黒鉛材料の水蒸気腐食に関する試算 (原研) 黒沢 武ほか
- 117-188-C-2 高温ガス炉用微粒等方性黒鉛の疲労強度に及ぼす空気酸化の影響 (原研) 石山新太郎ほか