セシウム-アクリロニトリル-黒鉛三元層間化合物の合成

吉岡隆幸**, 松本里香*, 高橋洋一*, 阿久沢 昇***

(平成12年9月28日受理, 平成12年11月14日採択)

Synthesis of Ternary Cesium-Acrylonitrile-Graphite Intercalation Compound

Takayuki Yoshioka**, Rika Matsumoto*, Yoichi Takahashi* and Noboru Akuzawa***

The sorption isotherm and the desorption behavior of acrylonitrile (AN) into CsC_{24} at 300 K were investigated. The maximum amounts of acrylonitrile sorbed, AN/Cs, was 1.2~1.4, and the sorption-desorption process was irreversible.

The stage structure of the resulting ternary compound, after exposure to air, was determined by X-ray diffraction and Raman shift measurements and was confirmed to be mainly ternary stage-2 structure with $lc=1.00$ nm. The change of XRD patterns of the compound with time was not so significant, while the electrical conductivity decreased rapidly. The heat-treatment of the sample gave little effect for the stabilization of the ternary compound.

KEYWORDS : Intercalation, Alkali metal, Acrylonitrile

1. 緒 言

黒鉛層間化合物 (GIC) は軽量でかつ高い電気伝導率を有する材料として注目されているが、黒鉛にアルカリ金属をインターカレートした層間化合物 (AM-GIC) は一般に大気中で不安定である。

一方、AM-GIC (特にステージ2以上の高ステージ) は、その空隙にさまざまな有機分子を取り込むことができることがよく知られており^{1)~3)}、われわれは CsC_{24} にエチレンを吸収させた系では高い電気伝導率を維持しながら大気中で比較的安定であることを見出している^{4)~7)}。これは、層間のナノスペースにおいてエチレンが二次的反応 (オリゴメリゼーション) を起こしCsの拡散、層間よりの放出を抑制するためと考えられる。有機分子の重合度が増せば、さらにGICの大気中安定性が改善されるものと推察される。

本研究では、二元系ステージ2の CsC_{24} に重合性の高いアクリロニトリル (以後ANと表記) を気体接触法により反応させ、その吸収挙動を調べるとともに、XRDおよびラマン分光測定、電気伝導率の測定を行い、合成された三元系GICの評価を行った。

2. 実 験

2.1 試 料

ホストの黒鉛にはグラフォイル (UCAR社製; GTA級) を

用いた。サイズ $0.4 \times 5.0 \times 3 \sim 5$ (mm³) の短冊状に切り出し、真空中、約1173Kで熱処理を施して揮発成分を除去した。Csは添川理化学(株)製 (純度99.95%), CsC_{24} に吸収させるANは東京化成工業製 (純度99%) を用い、それぞれ蒸留精製して実験に供した。

上記のグラフォイル、Csを CsC_{24} の組成比になるよう秤量、採取し、パイレックスガラス管中でTwo-bulb法により反応させ、その後約700Kで均質化熱処理して、青色の光沢を持つ二元系ステージ2GICを合成した。合成した試料は2組 (それぞれA、Bと表記する) であり、その組成は、反応に用いたガラス管に付着し残留したCs量を補正すると、試料Aは $\text{CsC}_{27.0}$ 、試料Bは $\text{CsC}_{24.2}$ であった。

2.2 ANの吸収実験

合成した CsC_{24} 試料へのANの吸収は、気体接触法によりパイレックスガラス管で行った。 CsC_{24} 試料部の温度を300Kに、AN部およびガス溜め部などを室温 (<300K) に保ったのち、AN蒸気を系内およびガス溜めに導入し、この時のANの蒸気圧を測定する。反応開始後の圧力の時間変化および気温を測定し、AN吸収量を系の容積と反応前後の圧力変化から気体の状態方程式を用いて算出した。ANの圧力の時間変化が認められなくなった (平衡蒸気圧に達した) 後、系内にAN蒸気を補充し、次の平衡圧までのAN吸収量を同様に測定する。

吸収実験終了後、装置内を減圧として試料からのAN脱着実

* 中央大学理工学部応用化学科: 〒112-8551 東京都文京区春日1-13-27

* Department of Applied Chemistry, Chuo University: 1-13-27, Kasuga, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8551, Japan

** 新潟大学大学院自然科学研究科材料生産開発科学専攻: 〒950-2181 新潟市五十嵐二の町8050

** Graduate School of Science and Technology, Niigata University: 8050, 2-nocho, Ikarashi, Niigata 950-2181, Japan

*** 東京工業高等専門学校物質工学科: 〒193-8610 東京都八王子市栢田町1220-2

*** Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo National College of Technology: 1220-2, Kunugida, Hachioji, Tokyo 193-8610, Japan

験を行い、その後 10^{-3} Torrの真空中で放出ガスのないことを確かめてから試料を大気下に取り出した。

2.3 三元系GICのキャラクタリゼーション

生成した三元系GIC試料について、大気下でX線回折(XRD)測定を行うとともに、その経時変化を測定した。XRD測定は、CuK α 線、 $0.033^\circ \text{ s}^{-1}$ の走査速度で、 2θ が $5 \sim 80^\circ$ の範囲を走査した。

また、四端子法により、293Kでの試料の電気伝導率およびその経時変化を測定した。

3. 結果と考察

3.1 吸収挙動と試料の構造

Fig.1に試料A, Bに対するAN吸収アイソサームを示す。吸収開始からある一点の圧力下で平衡に達するまでに三日から一週間ほどを要し、一つの試料のアイソサームを完成するのに一ヶ月強の期間を要した。ANの導入圧力が室温における純ANの平衡蒸気圧(約13kPa)以下であり、試料部との圧力勾配が小さいこともあるが、Cs-エチレン系と比較すると反応は非常に遅い。三元系と平衡のANの圧力が約11kPaに達したときのANの吸収量(最大吸収量)は試料A, BについてそれぞれAN/Cs=1.2および1.4となった。また、脱着は確認されず反応は不可逆であった。これより、大気下に取り出したときの三元系試料A, Bの組成は、それぞれCsC $_{27.0}$ (AN) $_{1.2}$ およびCsC $_{24.2}$ (AN) $_{1.4}$ である。

Fig.2にこのようにして合成した三元系試料BについてのXRDパターンを示す。大気下に取り出してから10分後の測定では繰り返し距離 $l_c=1.00\text{nm}$ (後述のように、三元系ステージ2構造と推定される。T2と表記)と $l_c=0.68\text{nm}$ (三元系ステージ1を示すと思われるピーク、T1)が観察された。また、 $l_c=0.96\text{nm}$ に相当するピークも観察されたが、これは二元系ステージ2の文献値(0.94nm ⁹⁾)よりやや大きく、多分部分的にANが挿入された構造と思われる。なお、このピークは一日後には消失した。

ステージ2構造を想定した $l_c=1.00\text{nm}$ については、Fig.2に

Fig.1 Sorption isotherms of CsC $_{27.0}$ (sample A) and CsC $_{24.2}$ (sample B) -acrylonitrile system at 300 K. ●, sorption; ○, desorption of sample A; ■, sorption; □, desorption of sample B.

見られるように(003), (006)の回折ピークが観測されるのみで、Cs-エチレン-黒鉛三元系の場合⁵⁾のように、(001), (002)が明瞭に観察されているわけではない。また、(003)主ピークは宿主黒鉛($l_c=0.674\text{nm}$)の(002)回折ピークに近いので、この三元系試料がたしかにステージ2構造であることを確かめる必要がある。このため、この試料を大気下で試料容器中に保存したものを、その後(18ヶ月後)にラマン分光により検討した。その結果は、その他の三元系試料の結果とともに別途報告⁹⁾したが、大気下に長期間放置した後でも、Bouding layerに対応する(1605 ± 1) cm^{-1} のピークがかなりの強度で認められ、ステージ2構造の存在をはっきり支持するものと考えられる。

3.2 経時変化

Fig.2に三元系試料BのXRDパターンの経時変化を、Fig.3に試料Aについての電気伝導率の経時変化を示す。XRDパターンは特にT2ピークに関しては長期間にわたって変化が少なくこの構造は大気下で安定のように思われる。一方、電気伝導率の経時変化は、一ヶ月の間に急激に値が減少して約 $3 \times 10^3 \text{Scm}^{-1}$ に収束し、Cs-エチレン系のように長期間高電気伝導率を維持することはできなかった。

Fig.2 Time dependence of X-ray diffractogram for CsC $_{24.2}$ (AN) $_{1.4}$ (sample B). ●, $l_c=1.00\text{ nm}$ (T2); ▲, $l_c=0.68\text{ nm}$ (T1); ■, $l_c=0.96\text{ nm}$.

Fig.3 Time dependence of electrical conductivity at 293 K. ○, CsC $_{27.0}$ (AN) $_{1.2}$ (sample A); ■, CsC $_{24.2}$ (AN) $_{1.4}$ (sample B after heat treatment).

以上のように、XRDパターン的には著しい変化は示さないが、電気伝導率は急激に低下することから、この三元系GICでは層間におけるANの重合はあまり進行していないか、重合はしても層間のCsを取り囲むだけのネットワークが発達していないものと考えられる。

なお、高温下でのANの重合促進効果を期待して、三元系試料Bについて323Kで150時間、真空中で熱処理をしたのちに同様にXRDおよび電気伝導率の経時変化の測定を行ったが、XRDの結果は熱処理前の試料とほとんど変わらなかったのに対して、電気伝導率は、Fig.3に示すように熱処理をしなければ試料Aと同様に時間の経過とともに急激に低下し、期待した安定化効果はまったく見られなかった。

4. 結 言

二元系ステージ2のCsC₂₄に300Kでアクリロニトリル (AN) を吸収させ三元系GIC CsC₂₄ (AN)_{1.2~1.4}を合成した。生成した三元系化合物は真空中でもANの脱着は見られず、反応は不可逆であった。XRD、ラマン分光の測定結果よりこの三元系は、主として $l_c=1.00\text{nm}$ のステージ2構造をとるものと考えられた。XRDパターンの経時変化はわずかであるが、電気伝導率は時間の経過とともに急激に低下した。323Kでの熱処理を施した試料も時間の経過とともに電気伝導率は急激に低下し、Cs-エチレン系のような長期間安定な三元系GICを得ることはできなかった。

謝 辞

本研究の遂行に協力頂いた中央大学卒業研究学生奥村聡史君に謝意を表す。また、本研究は、日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業の研究プロジェクト「炭素材料中への機能性ナノおよびミクロスペースの創製」(JSPS-RFTF96R11701)の一環として行われたものである。

文 献

- 1) K. Watanabe, T. Kondow, M. Soma, T. Onishi and K. Tamaru, *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **333** (1973) 51-67.
- 2) L. Bonnetain, P. Touzain and A. Hamwi, *Mat. Sci. Eng.* **31** (1977) 45-51.
- 3) M. Goldmann, H. Pilliere and F. Beguin, *Syn. Met.* **34** (1989) 59-65.
- 4) Y. Takahashi, K. Oi, T. Terai and N. Akuzawa, *Carbon* **29** (1991) 283-285.
- 5) H. Pilliere, Y. Takahashi, T. Yoneoka, T. Otosaka and N. Akuzawa, *Syn. Met.* **59** (1993) 191-199.
- 6) N. Akuzawa, S. Kondou, Y. Kaburagi, Y. Hishiyama and Y. Takahashi, *Carbon* **31** (1993) 963-968.
- 7) Y. Takahashi, *TANSO* **1993** [No.160] 301-311 [in Japanese].
- 8) M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Adv. in Phys.* **30** (1981) 175.
- 9) R. Matsumoto, Y. Takahashi and N. Akuzawa, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **340** (2000) 43-48.