ソフトプロセスによる黒鉛層間化合物の合成

Synthesis of graphite intercalation compounds by a soft process

安部武志♦

Takeshi Abe♦

1. はじめに

黒鉛は炭素六角網目平面が弱いファンデルワールス力により積層しているため、その層間に多くの原子、分子が挿入され黒鉛層間化合物 (Graphite Intercalation Compounds, 以下 GIC と略記) を形成することが知られている。挿入される物質をインターカレート (intercalate) と呼び、典型的なインターカレートには、アルカリ金属、ハロゲン、酸、金属塩化物などが知られている。GIC は高い電子伝導性を示すことから、その電子物性を中心に構造、格子動力学、磁性などが調べられている。また、小型携帯機器用電源として不可欠なリチウムイオン電池の負極ではリチウムイオンの挿入脱離、すなわち、リチウム-GIC の生成・分解反応を利用し、充放電反応が生じている。このように GIC は基礎研究から実用面での研究開発の対象になっており、これまでに数多くの研究がなされてきている。これらについては総説や最近出版された GIC に関する書籍を参照されたい^{1)~4)}。

GIC の合成法には種々知られており、インターカレートの蒸気と黒鉛を接触させることにより GIC を作製する気相法、液相中に存在するインターカレートを黒鉛と反応させる液相法、もしくは、一部の GIC では固相／固相の接触により作製可能なものも存在する。ここでは低温で GIC を作製する、いわゆる、ソフトプロセスによる GIC 合成法について紹介する。

2. アルカリ金属-GIC の合成

アルカリ金属-GIC を液相から合成する手法として2種類ある。1つは化学的な手法であり、他方は電気化学的手法である。まず、前者について述べる。いわゆる溶液法と呼ばれる化学的手法によりアルカリ金属-GIC を合成する場合、実験はグローブボックスで行うことが好ましいが、簡易グローブバック中もしくは大気中でも可能である。実際、筆者が学生のときは大気中で行っていた。

アルカリ金属-GIC を合成する場合、メトキシプロパン (MP) もしくはメトキシブタン (MB) などの有機溶媒 2ml を気密性の高いバイアル瓶 (シリコンパッキン付のスクリュ管、マイティバイアルなど) に入れ、0.5mmol のナフタレンもしくはフェナントレンを有機溶媒に溶解させる。これにアルカリ金属を加えると、アルカリ金属-有機溶媒-ナフタレンの錯体が生成し、濃青色の溶液となる。大気中で行う場合、有機溶媒中に保存してあ

るアルカリ金属の少量の固まりを流動パラフィンの中にすばやく入れ、アルカリ金属の表面に流動パラフィンをコートすることによってアルカリ金属の酸化を抑制する。はさみでアルカリ金属の固まりをさらに細かく切断し、すばやくナフタレンが溶解した有機溶媒の中に入れる。バイアル瓶の蓋をよく閉め、さらにシールテープ (バルカー® など) を巻くことによって溶液の酸化を防ぐことができる。これにより1カ月程度、溶液は酸化されず濃青色を保つことが可能である。アルカリ金属の切断面は酸化膜に覆われていないため、そこからアルカリ金属がイオンとして溶媒中に溶け出す。溶液の色が十分に濃青色になったことを確認 (大気中で行う場合は、濃青色になるまで数時間程度要する場合もある) した後、黒鉛を速やかに入れ、上述と同様の操作を行うことにより気密性を保つ。筆者が行っていたときにはフレーク状の天然黒鉛を用いていたため、黒鉛をステンレスメッシュに包み、これを溶液中に浸漬させていた。高配向性熱分解黒鉛 (HOPG) やグラフォイルなどではステンレスメッシュに包む必要はないが、黒鉛表面にアルカリ金属が付着する場合があるため、この場合もステンレスメッシュ中に保持するほうが望ましい。図1にバイアル瓶を用いた反応管の概略図を示す。

黒鉛を溶液中に浸漬させた後はバイアル瓶をそのまま静置させてもよいが、反応をできるだけ促進させるために常にバイアル瓶を撈拌するほうがよい。血液を採取したときに凝固を防ぐための撈拌器 (ミックスローターなど) を購入していれば、その上にバイアル瓶を設置し、1~7日程度撈拌することによって目的の GIC を得ることができる。大きめのバイアル瓶を用い、スターラーを用いてもよい。

メトキシブタン、メトキシプロパンを用いた場合、ナトリウムを除く、すべてのアルカリ金属で二元系のアルカリ金属-GIC を合

図1 反応管の概略図

♦ Corresponding Author, E-mail: abe@elech.kuic.kyoto-u.ac.jp
京都大学大学院工学研究科：〒615-8510 京都市西京区京都大学桂
Department of Energy & Hydrocarbon Chemistry, Kyoto University : KyotodaigakuKatsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, Japan

(平成 18 年 5 月 9 日受理, 平成 18 年 5 月 15 日採択)

図2 アルカリ金属-ナフタレン-メトキシプロパン錯体中で黒鉛を浸漬させて合成したGICのX線回折パターン：st1, st2, P.E.はそれぞれステージ1, 2およびポリエチレンのピークを表し、ピーク上の数字は00 l 回折線を示す

表1 アルカリ金属-有機溶媒の組み合わせと生成するGIC

溶媒	Li	Na	K	Rb	Cs
THF	T	T	T	T	T
2-MeTHF	B	B	B	B, T	B, T
MP	B		B	B	B
MB	B		B	B	B
DME	T	T	T	T	B
DEE	T	T	B, T	B	B
DBE	B		B	B	B

THF：テトラヒドロフラン, 2-MeTHF：2-メチルテトラヒドロフラン, MP：メトキシプロパン, MB：メトキシブタン, DME：1,2-ジメトキシエタン, DEE：1,2-ジエトキシエタン, DBE：1,2-ジブトキシエタン

成することができる⁵⁾。次に得られた試料についてX線回折測定を行う場合の操作を記す。

X線回折測定について大気中でサンプルホルダーに設置する必要がある場合、速やかに操作する必要がある。溶液中に浸漬した黒鉛を含んだステンレスメッシュを取り出し、流動パラフィン中に浸漬させ、上述と同様に酸化分解をできるだけ抑制させる。ステンレスメッシュからサンプルを取り出し、ポリエチレンフィルム(20 μ mのものが望ましい)2枚の中にサンプルを設置し、ヒートシーラーによりサンプルをポリエチレンフィルム中に封入する。X線回折測定用のガラスホルダーにポリエチレンフィルムを貼り付け、測定を行う。この操作でサンプルの酸化分解を抑制することができる。グローブボックス中でX線回折用気密ホルダーにサンプルを設置できれば望ましいが、本手法でも測定は十分に可能である。

反応時間を7日間としたときのX線回折パターンを図2に示す。

ポリエチレンフィルム内に封入する際には鮮やかな金色のサンプルを確認でき、いわゆるステージ1アルカリ金属-GICの生成が認められる⁶⁾。X線回折パターンからはステージ1GICにステージ2のものが混在していることがわかる。気密ホルダーにより

図3 代表的な三元系GICであるステージ2 Li-THF-GICの模式図

測定した場合は、ステージ1GICのみが得られていることから、測定中に若干分解したと考えられる。

メトキシブタン、メトキシプロパンではナトリウム-GICを得ることができなかったが、2-メチルテトラヒドロフラン(2-MeTHF)を用いることによりナトリウム-GICを得ることができる。

アルカリ金属と有機溶媒の組み合わせによっては、溶媒とアルカリ金属イオンが黒鉛に挿入した三元系アルカリ金属-有機溶媒-GICが合成される。表1には本手法で用いることができる代表的な有機溶媒と得られるGICの種類を示した。表中のBは二元系、Tは有機溶媒も挿入した三元系を示す⁵⁾。ここで二元系とは侵入種がアルカリ金属のみであり、これと黒鉛からなるGICを示し、三元系ではさらに有機溶媒が挿入したGICを示す。例えば、リチウムイオンにテトラヒドロフランが溶媒和した三元系Li-THF-GICでは図3のようにリチウムイオンに対し、テトラヒドロフランが正四面体位置にくるように配位した構造になっていることが報告されている⁷⁾。表1からわかるようにアルカリ金属と有機溶媒の組み合わせによっては二元系と三元系の混在したGICが得られる。この手法で用いた溶液は還元性の強いものであるため、実験が終了した後に速やかに処理することが望ましい。具体的には溶液を大きめのビーカーに移し、可燃性のものが周囲にないことを確認してから、メタノールを適量加えることによって溶液は無色透明となる。残存するアルカリ金属もアルコキシドとなる。この溶液は有機廃液として処理すればよい。

次に電気化学的手法によるアルカリ金属-GICの合成について示す。電気化学的手法の場合、筆者は大気中で実験を行った経験がないが化学的手法で行った場合と同様に酸化分解を抑制する工夫をすることにより、大気中でも実験は可能であろう。以下はすべてグローブボックス中、アルゴン雰囲気下で行った内容である。

電気化学的手法であるためセルが必要となる。GICの合成のみに着目するのであれば二電極式セルで十分であり、また、ステージ1GICのみを合成する場合、電位や電流を制御する電気化学装置は必要ない。まずは、二電極式セルを用いたステージ1Li-GICの簡易合成法を紹介する。この場合、セルも非常に簡単に作製することができる。バイアル瓶を用意し、この中に電解液を適量入れる。電解液にはエチレンカーボネート(EC)、ジエチルカーボネート(DEC)を体積比1対1で混合した溶媒に1mol dm⁻³ LiClO₄を溶解させたものを購入する(実験室レベルの量であればキシダ化学より購入可能である)。この電解液は溶媒と電解質塩をそれぞれ購入して作製することができるが、過塩素酸塩を有機

溶媒に溶解させる操作を伴うため、あまりお薦めはできない。研究室で作製する場合であれば、過塩素酸塩の代わりに LiCF_3SO_3 （もしくは高価であるがイミド塩）を用いるほうがよい。シリコンを適切な大きさに加工し、バイアル瓶の蓋とする。このシリコン栓にニッケル線を2本貫通させ、一方のニッケル線の先端にはリチウム金属を他方の先端には黒鉛を設置する。リチウム金属は柔らかいのでニッケル線の先端とリチウム金属をピンセットではさみ、少し圧をかけて押さえることによって簡単に設置できる。記載するまでもないが、参考までに図4に二電極式セルの概略図を示す。黒鉛側はニッケル線の先端を少し工夫し、黒鉛を装着できるようにする。できるだけ電流が均一に黒鉛に流れるようにするために筆者は上述と同様、ステンレスメッシュに黒鉛を包み設置していた。リチウム金属と黒鉛を十分に電解液に浸漬させ、シリコン栓上にある2本のニッケル線を短絡させる。これにより黒鉛電極とリチウム金属が同じ電位になり、電解液中のリチウムイオンが黒鉛中に挿入する。グレードZYHのHOPG（6mm×6mm×1mm）を用いた場合でも2～3日でステージ1 Li-GICが生成する。

この手法ではステージの制御ができない。そこで電気化学装置を用いることによって電位を制御し、ステージ数を変えることができる。ただし、後述するように大部分のリチウムイオンの黒鉛への挿入はリチウム金属に対して100～250mVの範囲で生じ、単一なステージを得ることができる電位範囲を決めることが難しいため、均一なステージ2～4 Li-GICを得るには試行錯誤が必要である。電気化学装置は電位制御できるものであればそれほど高価なものはいらない。例えば、ポテンシostat HA151（北斗電工社製）で十分である。先ほどの二電極式セルでは、リチウム金属が先端にあるニッケル線には対極（C E）と参照極（R E）の線を繋ぎ、黒鉛側のニッケル線に作用極（W E）の線を繋ぐ。この状態で開回路の電位を測定すると約3Vの電位を示す。ここから電位を250mV以下の適当な電位にステップさせる。用いる黒鉛の粒径により電位をステップさせてから保持する時間が異なってくるので、どの程度の時間保持すればよいかを記載することはできない。ここからは実験を繰り返し、設定電位と得られるステージを調べる必要がある。電位とLi-GICのステージについては、小槻らの論文⁸⁾により丁寧に調べられている。

図4 二電極式セルの概略図

ここで記載したLi-GICの合成法と同様にほかのアルカリ金属-GICの合成も可能であると考えられる。ただし、電解液については市販のものがいないため事前に調製する必要がある。この場合、電解質塩には MCF_3SO_3 （M：アルカリ金属）を用いればよいが、リチウム塩のように溶解度が高くはなく、 1mol dm^{-3} とすることは難しく、できるだけ溶解させた電解液を用いる。また、対極、参照極にアルカリ金属を用いることができればよいが、リチウム金属ほど柔軟性はないため、ニッケル線に設置することが難しいことも容易に推測できる。この場合、後述の三電極式セルを用いることによって、これらの問題点は解決できるかもしれない。

三電極式セルを用いたLi-GICの合成について記載する。リチウムイオン電池の基礎研究を精密にする場合には用いるセルに工夫がいるが、合成という観点から言えば、比較的簡易な三電極式セルで十分である。二電極式セルで用いたセルを利用し、これにニッケル線をもう1本貫通させ、その先端にリチウム金属を付けることにより三電極式セルとすることができる。このときの注意点であるが、参照極にはできるだけ電流が流れないようにする必要があるため、参照極の先端のリチウム金属は対極のリチウム金属に対して非常に小さいものを使用する。作用極（黒鉛電極）に流れる電流を考えて、対極のリチウム金属はできるだけ大きくする。また、参照極のリチウム金属は作用極に近づけたほうがよい。三電極式セルであるため、電気化学装置からの配線については二電極式セルとは異なり、参照極、対極をそれぞれ別のニッケル線に繋ぎ、同様に電位を走査すればよい。また、定電流を流し、電位変化をプロットすることによっていわゆる充放電曲線を得ることもできる。図5に三電極式セルを用いたときの充放電曲線を示す。リチウム金属に対して約1Vの部分に電位平坦分が認められる。この電位では電解液の還元分解が生じ、リチウムイオン伝導性で電子伝導性のない不動態被膜（いわゆるSolid Electrolyte Interface, SEI）が形成されている。SEIの詳細については以前炭素誌で解説したのでそちらを参照していただければ幸いである⁹⁾。約200mVの電位より電位平坦部が3つ認められる。詳細は割愛するが電位平坦部は二相共存領域であるので2つのステージ構造が混在している領域である。したがって、電位がなだらかに変化し

図5 黒鉛電極の典型的な充放電曲線

A: 銀線、B: サンプルホルダー、
C: Pt メッシュ、D: 電解液、
E: 参照液、F: 黒鉛

図6 三電極式セル

Fig. NG7 / 1M LiBF₄-PC / Pt
Sweep range : -0.442 ~ 1.2 V
Scan rate : 0.1 mV s⁻¹

図7 1mol dm⁻³LiBF₄/PC中での黒鉛のサイクリックボルタモグラム：作用極には平均粒径7μmの天然黒鉛を使用(NG7)

ているところでサンプルを取り出すことによって、均一なステージ構造のものが得られる。

次にリチウム以外のアルカリ金属を用いるときの三電極式セルについて簡単に記載する。ただし、筆者はこれから記載するセルでリチウム以外のアルカリ金属イオンの黒鉛への挿入実験を行ったことがないので参考程度にしてください、自分で工夫されたほうがよいと思われる。ただし、このセルを用いて、後述のアニオンの黒鉛への挿入脱離反応を詳細に調べているために、セルの構成は問題ない。図6にそのセルの概略図を示す。

ここで工夫すべきポイントは参照極である。BAS社製のサンプルホルダーを購入する（サンプルホルダーについては<http://www.bas.co.jp/index.php?1439>を参照されたい）。この先端はバイコールガラス（液は混ざらないがイオンの通過はできる）よりできている。このサンプルホルダー内に用いるアルカリ金属イ

オンを溶解させた電解液に0.01もしくは0.1mol dm⁻³トリフルオロスルホン酸銀（AgCF₃SO₃）を溶解させた溶液を注入する。この溶液に銀線を入れることによって、Ag⁺/Ag（Ag + e⁻ = Ag）に対して電位を取ることができる。ただし、銀を用いるので遮光することが必要である。この銀電極の電位であるが、リチウム金属基準に対して約3.6 V程度であることが知られている。対極は白金メッシュを用いることが望ましいが、ニッケルメッシュでも問題ないと思われる。このセルを用いてBF₄⁻アニオンを黒鉛に挿入脱離させたときのサイクリックボルタモグラムを図7に示した。

アニオンの黒鉛への挿入に対応する酸化ピークと脱離に対応する還元ピークが明瞭に認められている。ただし、電解液はプロピレンカーボネート（PC）に1mol dm⁻³のLiBF₄を溶解させている。図7の横軸の電位に3.6 Vを加えるとアニオンの黒鉛への電気化学挿入反応はリチウム金属に対して約4.5 V近傍から生じることがわかり、この結果は過去の論文とも良い一致を示している¹⁰⁾。

3. 硫酸-GICの合成

硫酸-GICについても化学的手法と電気化学的手法の2種類により合成が可能である。硫酸-GICについては合成法およびその物性について詳細に解説されている¹¹⁾ため、ここではごく簡単に合成法を記載するだけにとどめる。まず、化学的手法について記す。市販の濃硫酸を購入し、これに硝酸、クロム酸などの酸化剤を滴下する。筆者はクロム酸を主に用いていたが、6価クロムであるため現在ではあまりお勧めできない酸化剤である。後処理のことも考慮すると硝酸を用いるほうがよい。適当な量の硝酸を硫酸に加え、この溶液に黒鉛を浸漬するだけで硫酸-GICが生成する。硝酸と硫酸の混合比によって、黒鉛を酸化する能力が異なるために得られる硫酸-GICのステージ数が異なる。これについては、稲垣、岩下による詳細な研究がある¹²⁾。彼らの研究では黒鉛電極を18mol dm⁻³硫酸中に浸漬させ、電位が一定になった後に酸化剤である硝酸を滴下し、反応時間に対して電位変化を測定している。硝酸／黒鉛のモル比を16.3, 3.3, 0.33, 0.17とし、電位がほぼ一定となった後にX線回折測定によりステージ数を決定している。その結果、モル比が16.3, 3.3ではステージ1, 0.33ではステージ2, 0.17ではステージ3であった。硝酸を酸化剤として用い、ステージを制御する場合に非常に参考になる結果である。

次に電気化学的合成法について記載する。電気化学的手法については上述の参考文献¹¹⁾に詳細に記載されている。藤井らは硫酸-GICの電気化学的特性を検討する際に水銀／塩化水銀電極を用いている。ここでは、できるだけ簡易な合成として、白金電極を参照極として用いた場合の合成法を記載する。Li-GICを合成するときにサンプル瓶とシリコン栓により三電極式セルを作製した。このセル構成と同様にし、3本のニッケル線を白金線とすることによりセルを構築する。作用極には白金線の先端に黒鉛を設置する。濃硫酸を用いるため、上述したステンレスメッシュは使用できない。白金メッシュで黒鉛を包む、もしくは、HOPGかグラフォイルなどを用い、白金線の先端に設置する。対

図8 硫酸-GIC合成用三電極式セル

極には白金メッシュを用いるか、できるだけ表面積を稼ぐように白金線を螺旋状にしたものを使用する。参照極の白金線は特に工夫する必要はない。参考までに、このときの三電極式セルの概略を図8に示す。

セルを組んだ直後に開回路電位を測定するとPt線に対して $-0.1 \sim -0.2\text{V}$ 程度の電位を示す。そこでPt線に対して電位を正の方向に掃引すると 0.7V 近傍の電位から硫酸の黒鉛への挿入する様子が肉眼でも観察できる。黒鉛への硫酸の挿入と同時に対極では激しい水素発生が生じる。Pt線に対して 1.0V 程度の電位で保持するとステージ1 硫酸-GICを得ることができる。硫酸-GICの生成反応はLi-GICの生成と比較して非常に速い。筆者は作用極にHOPGを用い、電位掃引速度を 100mV/s まで上げたことがあるが、 100mV/s でも硫酸の挿入脱離が可能であった。硫酸-GICのステージ数を電気化学的に制御することも上述のLi-GICのときと同様に可能である。電気化学装置を用い、非常に小さな電流を流し、時間に対する電位の変化を測定する。電位平坦部から電位平坦部の間になだらかに変化する電位領域があれば、そこで電流をとめ、サンプルを取り出し、X線回折測定を行えば均一なステージ構造を有する硫酸-GICが理屈のうえでは生成しているはずである。電極に対して電流が均一に流れていない場合は、黒鉛の場所によってステージが異なるのでセルを構築するときは注意を要する。

硫酸以外のその他の酸についても電気化学的合成法が可能である。簡易に合成する場合は上述のセルを用い、Pt線に対して黒鉛電極を正の電位に保持してやればよい。また、上述したように定電流を流し、電位変化を追うことによって、ステージ変化も観察できるはずである。

4. その他のGICのソフトプロセスによる合成

上述以外にもソフトプロセスにより合成できるGICは多く知られている。例えば、塩山らは塩化鉄-GICの電気化学的合成法について詳細に報告している¹³⁾。また、臭素、一塩化ヨウ素など

は液体であり、これに黒鉛を浸漬することによってハロゲン-GICの合成ができる。

これまでソフトプロセスによるGIC合成が報告されていない系でも化学的および電気化学的手法を用いてGIC合成が可能と考えられる。上述では化学的と電気化学的手法を分けて記載したが、ケミストリーは同じである。基本的に黒鉛をいかに還元する、もしくは酸化するかに帰結できる。したがって、化学的手法では還元剤、酸化剤の選択が重要であり、電気化学的手法では外部電源によって作用極の黒鉛に電子を注入もしくは抽出することによって黒鉛を還元および酸化させている。したがって、電解液を容易に作製できる場合であれば電気化学的手法によりGIC合成が可能となる。注意すべきはGICの生成がどの電位で生じるかである。電解液はその電位で安定である必要がある。電解液の作製が困難な場合は、化学的手法を用い、適切な還元剤、酸化剤を用いることによってGIC合成が可能となる。

5. おわりに

ソフトプロセスによる黒鉛層間化合物の合成について概説し、特に電気化学的手法を用いた合成法を中心にそのセルとともに紹介をした。今後、黒鉛層間化合物を合成してみたいという学生さんや研究者の方々に参考になれば幸いである。筆者も興味あるGICがまだ多くあり、ソフトプロセスで合成しようと考えている。今後、どこかで紹介できればと思っている。

なお、化学的手法に関する黒鉛層間化合物の合成については筆者が京都大学原子エネルギー研究所(現 京都大学エネルギー理工学研究所)で水谷保男先生から6年間にわたって教えていただいた内容であり、改めて感謝の意を表したい。

文 献

- 1) 炭素材料学会編, 黒鉛層間化合物(1990) リアライズ社.
- 2) 渡邊信淳編著, グラファイト層間化合物(1986) 近代編集社.
- 3) Graphite Intercalation Compounds and Applications (T. Enoki, M. Suzuki, and M. Endo), (2003), Oxford University Press.
- 4) M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Adv. Phys.* **30** (1981) 139-326. (GICの総説として最も引用されており, 最近, *Adv. Phys.* **Vol.51**, No.1 (2002) 1-186として再掲載され, pdfファイルとして入手できる).
- 5) Y. Mizutani, T. Abe, M. Inaba and Z. Ogumi, *Synthetic Metals* **125** (2001) 153-159.
- 6) ステージは侵入種(インターカレート)と侵入種の間に存在する黒鉛層の数で定義される。したがって, ステージ1では黒鉛層全層間に侵入種が存在し, ステージ2では1層おきに存在する。
- 7) F. Beguin, B. Gonzalez, J. Conard, H. Estrade-Szwarcokopt and D. Guerard, *Synth. Met.* **12** (1985) 187-193.
- 8) T. Ohzuku, Y. Iwakoshi and K. Sawai, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 2490-2498.
- 9) 小久見, 安部, 稲葉, 鄭, *TANSO* **2002** [No.203] 136-140.
- 10) アニオンの黒鉛への電気化学的挿入反応は1970年代から研究されている。最近の例では, J. Seel and J. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 892-898.
- 11) 文献2) のpp.281-342参照
- 12) M. Inagaki, N. Iwashita and E. Kouno, *Carbon* **28** (1990) 49-55.
- 13) H. Shioyama, M. Crespin, R. Setton and F. Beguin, *Carbon* **29** (1991) 1055-1056.