

# 超伝導性の発現が期待される新規な黒鉛層間化合物の合成

東京工芸大学 工学部工学科 松本里香

Synthesis of Novel Graphite Intercalation Compounds Expected to Exhibit Superconductivity

Rika Matsumoto

Faculty of Engineering, Tokyo Polytechnic University

黒鉛層間に Mg 原子が挿入した Mg-GIC は超伝導性発現の期待が持たれるが、未だ合成報告のない GIC である。本研究では、Mg-GIC の気相法による合成を、複数の黒鉛材料を用いて試みた。その結果、明らかな Mg-GIC の形成には至らなかった。しかし、GIC 形成を意味するゼーベック係数の増大や、Mg-GIC が分解して生じたと考えられる MgO が検出されるなど、Mg-GIC の部分的かつ僅かな形成の可能性が示された。

Mg-GIC, which is formed by the intercalation of Mg atoms into the interlayers of graphite, has been expected to exhibit superconductivity. However, the synthesis of Mg-GIC has not been reported thus far. In this study, the synthesis of Mg-GIC using a vapor method with various types of graphite materials was attempted. Although complete Mg-GIC was not formed, some signs for the partial and slight formation were observed: large Seebeck coefficients and the formation of MgO in air.

## 1. 緒論

黒鉛層間に金属原子やハロゲン分子等を挿入した黒鉛層間化合物(Graphite Intercalation Compound: GIC)は、挿入した物質と黒鉛層の間で電荷移動が生じるためホスト黒鉛に比べて金属的な性質を帯び、ホスト黒鉛の10倍程度の導電性や超伝導性を発現する。しかし、超伝導性 GIC の転移温度  $T_c$  は極めて低く 0.1~2 K 程度であった。ところが、2005 年にカルシウムを挿入した Ca-GIC で  $T_c = 11.5$  K が、イッテルビウムを挿入した Yb-GIC で  $T_c = 6.5$  K が報告された<sup>1,2)</sup>。さらに、未解明のままであった GIC の超伝導発現機構も解明され<sup>3,4)</sup>、それに伴い、より高い  $T_c$  を有する GIC も理論計算により示された<sup>5)</sup>。

一方、マグネシウム原子が挿入した Mg-GIC も Ca-GIC との化学的類似性から超伝導性発現が期待され<sup>5)</sup>、さらに、超伝導性以外にも水素吸蔵材料や二次電池への応用可能性があり、合成実現が待たれる GIC の1つである。ただし、Mg-GIC の合成は未だに報告がない。

GIC 研究の歴史は長く、これまでに100種類以上の挿入物質が知られているが、反応進行を決める要因は複雑で、反応予測のできる理論は確立していない。よって、ある物質が黒鉛と GIC を形成するか否かの判断は実験に委ねられている。よって、本研究では、超伝導性の発現が期待されながら、未だ合成されていない Mg-GIC の合成を検討した。

## 2. 実験方法

ホスト黒鉛には、ポリイミド由来の柔軟性黒鉛シート(PGS, Panasonic 製, 厚さ 0.1

mm, 5 mm × 25 mm にカット)、天然黒鉛由来の膨張黒鉛シート (Grafoil, UCAR 製, 厚さ 0.3 mm, 5 mm × 25 mm にカット)、天然黒鉛粉末 (SNO15, SEC カーボン製, 粒径 15 μm)、石油コークス (東海カーボン製, 熱処理温度 1000°C) を用いた。

Mg-GIC の合成は気相法で行った。基本的な反応装置を Fig.1(a) に示す。通常の気相法では、Fig.1(b) のように真空封管したガラス管を用いるが、Mg はガラスと反応するため、加熱部分にはステンレス管を用いた。反応管内を Ar で置換した後、必要量の Mg 粒 (純度 99.9%) とホスト黒鉛を入れ、8 Pa 以下まで真空引きをした。その後、450~800°C で 48 または 72 時間、管状電気炉で加熱した。さらに、Fig.1(b) のガラス管を Fig.1(a) のステンレス管に入れ、二重管とした実験も行った。ただし、Mg の必要量は、Mg-GIC が Li-GIC や Ca-GIC と類似の  $MgC_6$  の飽和組成を持つとして算出した。反応生成物は大気下に出した後、X線回折 (Rigaku, Mini Flex 300)、電気伝導率およびゼーベック係数測定を行い、Mg-GIC 形成の有無を確認した。

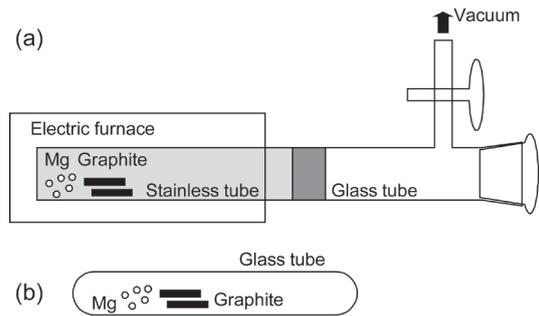


Fig. 1 Reaction tubes for GIC synthesis using a vapor method.

### 3. 結果と考察

#### 3.1 Mg-GICの合成

Fig. 2 は本研究に先立ち行われた我々の先行実験の結果である。ホスト黒鉛は PGS、反応時間は 72 時間である。反応生成物の外観に大きな変化はなく、X線回折パターンもホストとなる PGS と同じであり、電気伝導率にも変化は見られなかった。しかし、Fig.2 のように、ゼーベック係数は反応温度 600°C 付近のサンプルのいくつかで、GIC 形成を示唆する大きな値を観測した。我々は、これまでの他系の GIC の合成経験より、僅かな挿入の場合、構造や電気伝導率に変化がなく、ゼーベック係数のみ増加する例を確認している。よって、本研究では、この先行実験を基に反応条件を決め、実験を行った。

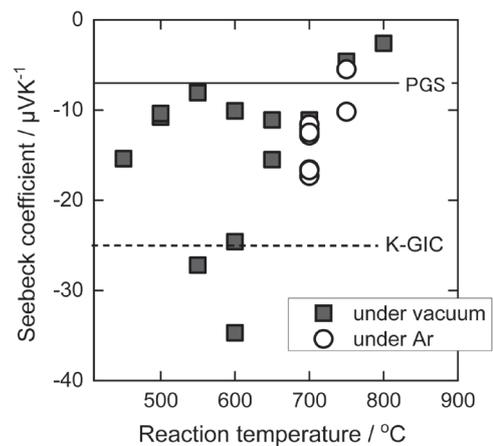


Fig. 2 Seebeck coefficient of the reaction products for Mg-GIC in the previous work.

GIC の形成挙動および特性はホストとする黒鉛に大きく依存する。よって、本研究では複数のホスト黒鉛を用いている。ホスト黒鉛を PGS とした場合の反応生成物のゼーベック係数を Fig. 3、Grafoil をホストとした場合を Fig. 4 に示す。いずれもホスト黒鉛に近い値となり、GIC 形成を示唆する大きな値を示すものはなかった。反応温度を 450°C ~ 1000°C、反応時間を 72 および 48 時間と条件を追加したが、ゼーベック係数に変化はなかった。また、これら生成物の X線回折図はホスト黒鉛と同じであり、また、電気伝導率もホスト黒鉛と同等の値であった。

Mg-GIC の形成では、Mg 原子が黒鉛結晶端から侵入し、その後内部に拡散する必要が

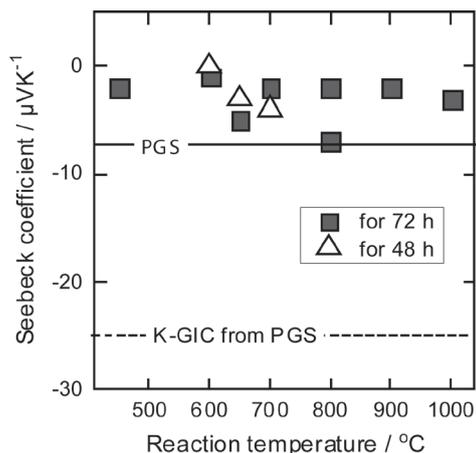


Fig. 3 Seebeck coefficient of the reaction products for Mg-GIC prepared from PGS.

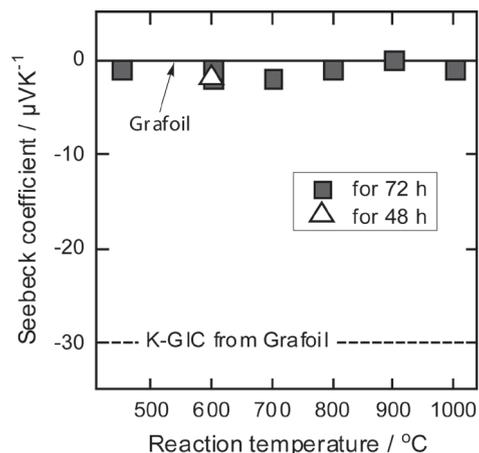


Fig. 4 Seebeck coefficient of the reaction products for Mg-GIC prepared from Grafoil.

ある。よって、反応を速めるために、結晶端の露出が多い粉末黒鉛(SNO)を用いて実験を行った。ホスト黒鉛と反応生成物のX線回折図をFig. 5に示す。しかし、いずれもMg-GICの形成は認められず、Mgの酸化物や窒化物が生じていた。しかし、PGSやGrafoil等のシート状黒鉛を用いた場合に酸化物や窒化物が観測されなかったことを考慮すると、大気下に取り出した際にMg-GICの層間から脱離したMgが酸化した可能性もある。また、反応管を8 Pa以下まで真空引きをしていることから、反応中に酸化した可能性も考えにくい。一方、大気接触後に、黒鉛層間ではなく、黒鉛粉末表面に付着していたMgが酸化した可能性もある。

Fig.6(c)は、熱処理温度1000°Cの石油コークスをホストとした場合の反応生成物のX線回折図である。石油コークスは黒鉛構造が発達していないため、27°付近の鋭い黒鉛ピークは生じないが(Fig.6(a))、僅かでもGICを形成した場合は、このブロードなピークがシフトすることが観測されている<sup>6)</sup>。しかし、Fig.6(c)ではピークシフトが見られないため、GICの形成はないと考えられる。ちなみに、Fig.6(c)ではMgも観測されているが、Fig.5のようなMgの酸化物や窒化物は観測されなかった。

Mg-GICの形成が進まない理由として反応管内のMgの蒸気圧の不足が考えられる。

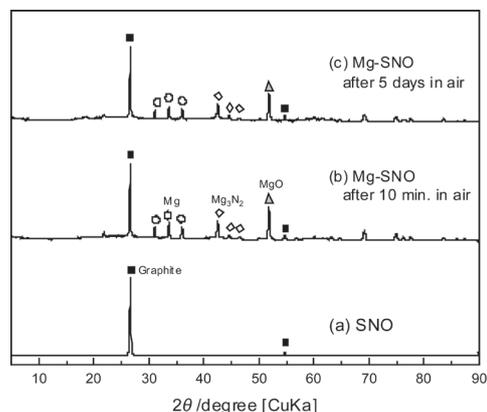


Fig. 5 XRD patterns of (a) SNO, (b) the reaction product of Mg and SNO, and (c) the product after 5 days in air.

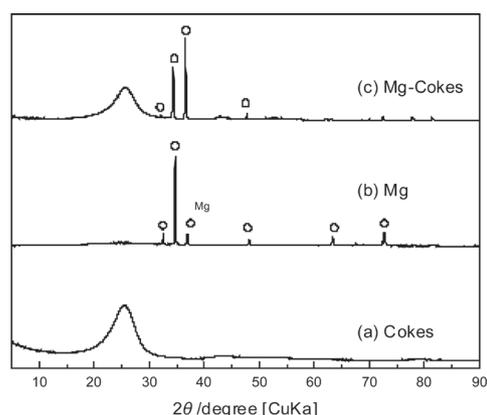


Fig. 6 XRD patterns of (a) cokes, (b) Mg, and (c) the reaction product for Mg and cokes.

Fig.1 (a)では反応管内に温度勾配が生じるため、発生した Mg 蒸気が冷温部へ移動してしまい、反応に十分な蒸気圧で黒鉛と接していないと推察される。よって、Fig.1 (b)のガラス管を Fig.1(a)のステンレス管内に入れることで、反応中のガラス管の破損に備えることとした。PGS および SNO を用いて、650℃で 72 時間加熱したが、反応生成物の X 線回折図は宿主黒鉛と同じであり、Mg-GIC の形成は確認できなかった。

#### 4. 結論

超伝導性の発現が期待される Mg 黒鉛層間化合物(Mg-GIC)の合成を試みた。その結果、明確な Mg-GIC 形成を確認することはできなかった。ただし、先行実験で確認したゼーベック係数の増大や、粉末黒鉛を宿主とした場合の Mg-GIC 形成の可能性を考慮すると、黒鉛表面のみ等の部分的な GIC が形成した可能性は否定できない。よって、今後、黒鉛小片または極めて薄い薄層黒鉛を用いることで、反応進行を確認する必要があると考えている。

#### 謝辞

本研究は、平成 29 年度日本板硝子研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

#### 参考文献

- 1) N. Emery, C. Hérold, M. d' Astuto, V. Garcia, C. Bellin, J. Maréché, P. Lagrange, G. Loupiau, Phys. Rev. Lett., 95, 087003 (2005).
- 2) T. E. Weller, M. Ellerby, S. S. Saxena, R. P. Smith, N. T. Skipper, Nat. Phys., 1, 39-41 (2005).
- 3) K. Sugawara, T. Sato, T. Takahashi, Nat. Phys., 5, 40-45 (2008).
- 4) H. Okazaki, R. Yoshida, K. Iwai, K. Noami, T. Muro, T. Nakamura, T. Wakita, Y. Muraoka, M. Hirai, F. Tomioka, Y. Takano, A. Takenaka, M. Toyoda, T. Oguchi, T. Yokoya, Physica C, 469, 1041-1044 (2009).
- 5) Y. Takada, J. Phys. Soc. Japan, 78, 013703 (2009).
- 6) N. Akuzawa, R. Nakajima, M. Yamashita, M. Tokuda, Ch. Ozaki, K. Ohkura, Y. Soneda, Light Mater. 2003, 611-616 (2003).