

沖野不二雄・東原秀和

目的別テーマ：炭素系ナノ材料の創製，物性・構造と機能発現に関する研究

17年度研究テーマ

16-1-14：ナノカーボンアロイ複合材料の作製および応用

- カップスタック型カーボンナノチューブと AsF_5 , AsF_5+F_2 , O_2AsF_6 との反応による層間化合物の合成及びその構造 —

ABSTRACT

Cup-stacked carbon nanotubes (Cup-CNTs) have a fibrous structure with piled-up conical cups made of graphene layers. Although Cup-CNTs have many open channels on the inside and outside of the tube walls, it is not certain whether the nanotubes can form intercalation compounds similar to those of graphite. In this study, Cup-CNTs were used as host material and the intercalation reactions of Cup-CNTs were carried out using AsF_5 , AsF_5+F_2 , and O_2AsF_6 . It was found that heat-treated Cup-CNTs with higher graphitization degree readily forms intercalation compounds with AsF_5+F_2 , and that the solid-phase reaction of Cup-CNTs with O_2AsF_6 depends grossly on temperature.

研究目的

グラファイト層間化合物 (GICs) は、GICs の二次元性を反映して二次元の電子系となり、通常の金属と異なる特異な性質を示したり、超電導を発現する物質もある。カーボンナノチューブ (CNTs) では、アルカリ金属、ハロゲン等を CNTs のナノスペースにドーピングしたという報告はあるが、金属ハロゲン化合物をゲスト種とする層間化合物の合成の報告はほとんどない。本研究で用いるカップスタック型カーボンナノチューブ (Cup-CNTs, 株GSI クレオス社製) は、Fig. 1 に示すようにカップが積み重なった構造をしている。またチューブ壁の内外表面に多くのオープンチャンネルを持っているのが特徴的である。この Cup-CNTs 特有のオープンチャンネルを、インターカレーション反応の挿入サイトとして有効利用できるのではないかと考えた。そこで本研究では、Cup-CNTs および高温処理を行った Cup-CNTs をホストとし、 AsF_5 , AsF_5+F_2 , または O_2AsF_6 と反応させることによって、ヘキサフルオロ砒素酸イオン (AsF_6^-) がインターカレーションした層間化合物の合成を試みた。

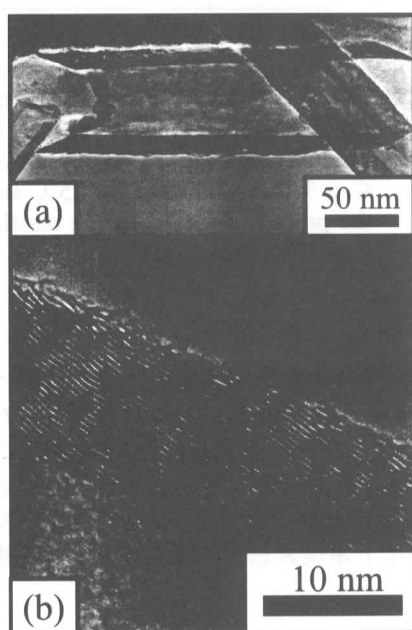


Fig. 1. TEM images of Cup-pristine.

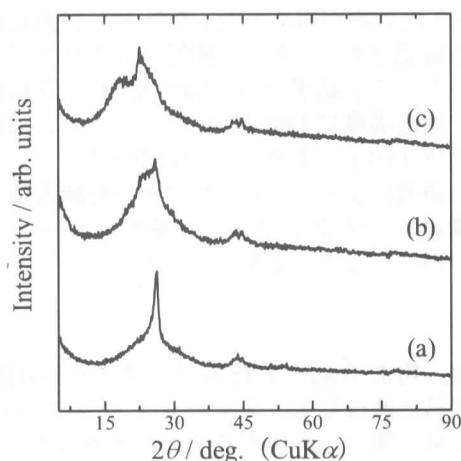


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (a) Cup-pristine, (b) the product obtained by the reaction of Cup-pristine with AsF_5 and (c) the product obtained by the reaction of Cup-pristine with AsF_5+F_2 .

一年間の研究内容と成果

実験に用いた Cup-CNTs には、水分などを取り除くために 1200℃、60 分間熱処理を行った試料 (Cup-pristine)、結晶性を高めるために高温電気炉を用いて 3000℃、5 分間熱処理を行い、その後 1200℃、60 分間熱処理を行った試料 (Cup-3000) の二種類を用意した。

Cup-pristine と AsF_5 又は AsF_5+F_2 との反応の生成物の XRD 図を Fig. 2 に示す。図より、 AsF_5 単体ガスとの反応では 002 回折線がブロードになり、さらに AsF_5 と F_2 の混合ガスとの反応では 002 回折線が低角側にシフトしていることが確認できるが、依然ピークはブロードなままで、指数付けが行えるような層間化合物は合成できなかった。

Cup-3000 と AsF_5 又は AsF_5+F_2 との反応の生成物の XRD 図を Fig. 3 に示す。図より、 AsF_5 単体ガスとの反応で 22° 付近に新たなピークが確認されたが、Cup-pristine 同様指数付けが行えるような層間化合物は合成できなかった。そして AsF_5 と F_2 の混合ガスとの反応では 11.2°、34.3° に新たなピークが確認され、Cup-3000 の 002 回折線のピークは完全に低角側にシフトしていた。ここから得られた c 軸繰り返し距離 I_c 値は 7.84 Å となり、挿入種が全グラフェン層間に入った stage-1 化合物が得られた。また 18° 付近には AsF_6^- の層間における超格子構造を示唆するブロードなピークも確認され、 AsF_6^- が層間でネスリングしていることがわかった。また試料の重量増加によりこの層間化合物の組成比を計算したところ、 $\text{C}_{14.8}\text{AsF}_6$ となり、これはグラファイトをホスト材料とする AsF_6^- がネスリングした stage-1 層間化合物の組成比、 $\text{C}_{14}\text{AsF}_6$ とほぼ同様の値であることがわかった。Fig. 2 と Fig. 3 の結果より、層間化合物の合成は試料の黒鉛化度に大きく依存すると考えられる。

反応温度を制御した時 (25℃、40℃) の Cup-3000 と O_2AsF_6 の反応の生成物の XRD 図を Fig. 4 に示す。図より、反応温度 25℃ の場合、Cup-3000 の 002 回折線の低角側へのシフトは見られるが、他に新たなピークは見られなかった。また未反応の O_2AsF_6 のピークも確認され、反応は進行途中であることがわかる。反応温度 40℃ の場合、 O_2AsF_6 は Cup-3000 とほぼ完全に反応し、11.6°、35.2° に新たなピークが確認され、ここから得られた c 軸繰り返し距離 I_c 値は 7.65 Å となる stage-1 化合物が得られた。また 16° 付近にはブロードなピークも確認され、 AsF_6^- が層間でネスリングしていることがわかった。この結果から、Cup-3000 と O_2AsF_6 との反応において、反応温度は Cup-3000 と O_2AsF_6 との反応性に大きく影響を及ぼす因子であることがわかった。

この研究によって、アクセプターを挿入種としたステージング構造を示すグラファイト系ナノカーボン材料の層間化合物が得られることを始めて示した。

展望

以前、粉末 O_2AsF_6 と粉末グラファイトの固相反応は、両者の混合・攪拌が効果的に行われれば、室温で容易に進行して、ステージ 1 グラファイト層間化合物 C_xAsF_6 が得られることを明らかにしたが、その結果を常には再現することができなかった。今回の研究によって、粉末 O_2AsF_6 と Cup-CNTs の固相反応は反応温度に大きく依存することがわかった。このことより、 O_2AsF_6 とグラファイトとの反応も室温付近の温度に大きく依存することがわかってきた。今後、 O_2AsF_6 とグラファイトおよび Cup-CNTs との反応の温度依存性を調べることによって、 O_2AsF_6 とグラファイト系炭素材との反応性、反応速度、反応機構、反応熱力学を解明する。

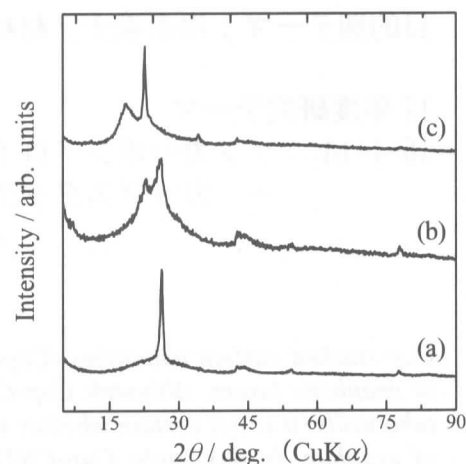


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of (a) Cup-3000, (b) the product obtained by the reaction of Cup-3000 with AsF_5 and (c) the product obtained by the reaction of Cup-3000 with AsF_5+F_2 .

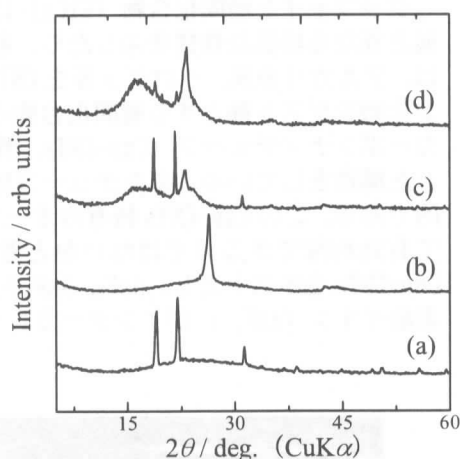


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of (a) O_2AsF_6 , (b) Cup-3000, (c) the product obtained by the reaction of Cup-3000 with O_2AsF_6 at 25°C and (d) the product obtained by the reaction of Cup-3000 with O_2AsF_6 at 40°C.