

# Ca 層間化合物 (CaC<sub>6</sub>) の合成と層間の Ca の電子状態についての研究 Synthesis of Ca-intercalation compounds (CaC<sub>6</sub>) and study on electronic state of Ca in CaC<sub>6</sub>

豊田昌宏\*, 但野直秋, 新井保彦

大分大学 工学部 応用化学科, 〒870-1192 大分市旦野原 700 番地

Masahiro Toyoda\*, Naoaki Tadano and Yasuhiko Arai

Applied Chemistry, 700 Dannoharu, Oita, 870-1192, Japan

## 1 はじめに

黒鉛は面内方向に炭素 - 炭素間の強い共有結合によって結合され, 炭素層間は弱い van der Waals 力によって積層されている. この層間は, 結合力が弱いことから, 他の原子または他の分子の挿入が容易であり, 挿入によりできた化合物が黒鉛層間化合物 (Graphite Intercalation Compounds): GIC となる. GIC は, 挿入された層間物質種により, その物質から黒鉛への大量の電荷移動が生じ, 電荷密度は飛躍的に増加する. このような電荷移動によって電氣的, 光学的及び磁氣的に著しい変化をもたらすことができ, 出発原料である黒鉛とは異なる新しい性質をもつ化合物の合成が可能となる. 黒鉛の場合, 層間に挿入することのできる物質はきわめて多岐にわたり, その種類によって GIC の特性は大きく影響される. アルカリ金属, アルカリ土類金属などの層間物質では電子濃度が増加し (ドナー型), ハロゲン, 金属塩化物及び硝酸等の酸などでは正孔濃度が増加する (アクセプター型) ことが知られている. また, アルカリ金属を層間物質とした GIC, KC<sub>8</sub> は 0.15 K で, 超伝導性を示す事が報告されている. 近年, 溶融したリチウム-カルシウム合金中に黒鉛材料を浸漬することで, カルシウム-GIC (Ca-GIC) が形成されるとの報告がされ, これまで合成されてきたアルカリ金属-GIC と比較して高い超伝導転移温度 (T<sub>c</sub> = 11.5 K) を示す超伝導体であることが明らかとなっている[1, 2]. この超伝導特性を示す Ca-GIC を合成し, その層間での Ca の電子状態を XAFS を用いて観察し, 超伝導の機構の解明の一助とすることを目的とする

## 2 実験

### 2.1 実験試料

ホスト炭素材料には, 2.5 mm × 2.5 mm × 0.75 mm 及び 5 mm × 2.5 mm × 0.75 mm に切った高

配向性熱分解黒鉛 HOPG ; ZYA grade 及び ZYB grade (いずれも NT-MDT 社製)を用いた. また, ゲスト試料にはリチウム (本城金属製, リチウムフォイル) 及びカルシウム (和光純薬工業株式会社製, 99.5%, 粒状) を用いた

### 2.2 Li-Ca 溶融合金浸漬法による Ca-GIC の合成

Li-Ca 溶融合金浸漬法により Ca-GIC 合成を行った. Ca-GIC 合成に使用する Li-Ca 溶融合金の調製は, 高純度アルゴン (純度 99.999 %, 太陽日酸製) 雰囲気下のグローブ Box(株式会社美和製作所, 1ADB-3-OT) 内にて, カルシウム及びリチウムの原子割合が Li / Ca = 3 となるようそれぞれ秤量し, 合金量をホスト材料の重量の約 5 倍程度とし, ステンレス製の反応容器に Li を投入し完全に溶解させた後に Ca を投入し, 350 °C まで加熱して Ca を溶解させた. この Li-Ca 合金に ZYA 及び ZYB を完全に浸漬させ, 一定時間保持した後, サンプルを Swagelock 反応管に移した. その反応管を反応温度 350 °C で加熱することで Ca-GIC の合成を行った. 合成した各サンプルのサンプルコードは, (ホスト炭素材料) \_ (反応時間)\_(番号) とした.

### 2.3 XAFS 測定

XAFS 測定は, 高エネルギー加速器研究機構放射光施設 (KEK-PF) の BL-27A にて行った. XAFS 測定用フォルダの準備は, 38 mm × 9 mm × 1 mm 程度に切断したアルミ板に直角に 2 枚のアルミ板をカーボンテープを用いて固定し, その上にサンプルを並べ, カーボンテープを用いて接着した.

## 3 結果および考察

### 3.1 XRD 測定による化合物の同定

Fig. 1 に反応時間及び合金量を変えて合成したサンプル ZYA\_960, ZYB\_960, ZYA\_1500,

ZYB\_1500\_1, ZYB\_1500\_2 の XRD パターンを示す. ZYA\_960 では,  $2\theta = 19.7^\circ$ ,  $40.0^\circ$ ,  $86.0^\circ$  にピークが確認され, これらのピークはそれぞれ stage1  $\text{CaC}_6$  の 001, 002 及び 004 回折線に相当し, また,  $2\theta = 6.5^\circ$  付近に stage4  $\text{LiC}_6$  の 001 回折線に相当するピークがわずかに確認され,  $2\theta = 8.8^\circ$  付近に黒鉛-リチウム-カルシウムの三元系からなる  $\beta$ -phase の 001 回折線に相当するピークがわずかに確認されたものの ZYA\_960 ではほぼ単相の stage1  $\text{CaC}_6$  を形成していることが確認された. ZYB\_960 でも, 同様の回折線が確認され, 単相の stage1  $\text{CaC}_6$  を形成していることが確認された.

ZYA\_1500 では,  $2\theta = 19.7^\circ$ ,  $40.0^\circ$ ,  $86.0^\circ$  にピークが確認され, これらのピークは stage1  $\text{CaC}_6$  の 001, 002 及び 004 回折線に相当したものの,  $2\theta = 24.0^\circ$  に確認されたピークは stage1  $\text{LiC}_6$  の 001 回折線に相当し,  $2\theta = 6.5^\circ$  付近に stage4  $\text{LiC}_6$  の 001 回折線に相当するピークが確認され, また,  $2\theta = 8.8^\circ$  付近に黒鉛-リチウム-カルシウムの三元系からなる  $\beta$ -phase の 001 回折線に相当するピークが確認されたことから ZYA\_1500 では, stage1  $\text{LiC}_6$ , stage4  $\text{LiC}_6$  及び  $\beta$ -phase を含むと考えられた. ZYB\_1500\_1 も,

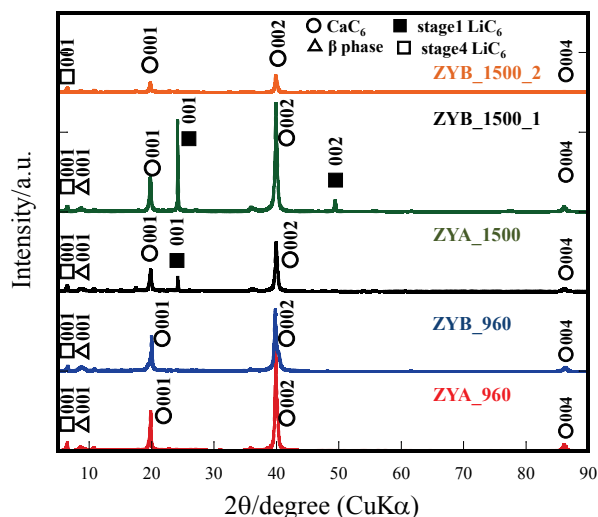


Fig. 1 XRD pattern of Ca-GIC samples.

stage1  $\text{LiC}_6$ , stage4  $\text{LiC}_6$  及び  $\beta$ -phase を含むことが考えられた. また, ZYB\_1500\_2 では, ほぼ単相の stage1  $\text{CaC}_6$  を形成していることが確認された. 960 h の反応時間で単相の stage1  $\text{CaC}_6$  を形成したことから, 960 h 以上の反応時間で  $\text{CaC}_6$  形成ができると考えられた.

### 3.2 $\text{CaC}_6$ サンプルの XANES スペクトル

Fig. 2 に合成した各 Ca-GIC サンプルと Ca-metal (Ca-deposition) の XANES スペクトルを示す. いずれのサンプルでも 4060 eV 付近に, Ca の吸収端が確認された. stage1  $\text{CaC}_6$  が単相で形成した ZYA\_960, ZYB\_960 及び ZYB\_1500\_2 のスペクトルは, 約 4070 eV 付近にピークが確認されたが, stage1  $\text{LiC}_6$  を含んだ ZYA\_1500 及び ZYB\_1500\_1 のスペクトルは約 4070 eV 付近にピークが確認されなかった.

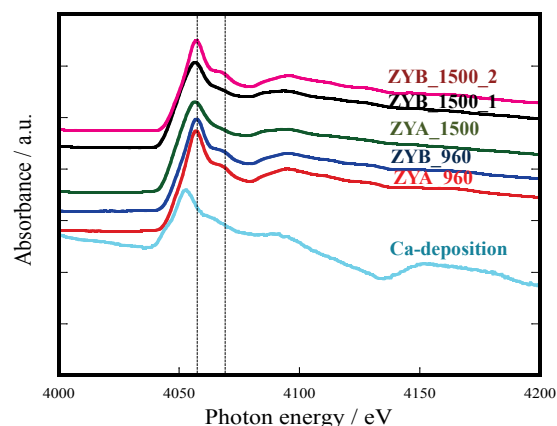


Fig. 2 XANES spectra of samples.

一方, 真空蒸着処理して作製された Ca (Ca-metal) の XANES スペクトルと比較したところ, そのスペクトルは類似しており, stage1 の単相を示す  $\text{CaC}_6$  の層間中の Ca の電子状態は金属結合性に近いことが推察された. 通常, 層間化合物を形成した際には, 層間物質から黒鉛への大量の電荷移動が生じる. この際, 層間物質の電子状態はイオン性であると考えられるが,  $\text{CaC}_6$  の Ca の電子状態は, 金属結合性に類似していると考えられた. このことから, 通常層間化合物が示すイオン結合性及び共有結合性とは異なった Ca の電子状態が,  $\text{CaC}_6$  の高い超伝導転移温度に影響を与えたと考えられた. また,  $\text{CaC}_6$  サンプルの吸収端は Ca-metal と比較してわずかに高エネルギー側にシフトしている. 層間の Ca の金属結合性に類似していると考えられる電子状態が完全な金属結合性の状態ではないが故に, わずかに電子が黒鉛層に移動したことにより, 吸収端がわずかに高エネルギー側にシフトしたと考えられた.

### 4 まとめ

$\text{CaC}_6$  の XAFS 測定から,  $\text{CaC}_6$  中の Ca の電子状態は Ca-metal と類似しており, 層間化合物の

形成に多く認められるイオン結合性,あるいは共有結合性のそれとは異なった電子状態であることが考えられ,この電子状態が  $\text{CaC}_6$  の高い超伝導転移温度に影響を与えたと考えられた.

参考文献

- [1] C. Herold, N. Emery, J. Mareche and P.Lagrange , *TANSO* **233**, 166-173 (2008).
- [2] M. Toyoda, A. Takanaka, Y. Takano, N. Akuzawa, A. Yoshida and Y.Kaburagi, , *TANSO* **233**, 148-150 (2008).

\* toyoda22@oita-u.ac.jp