

# グラファイト・カリウム・セシウム及びグラファイト・カリウム・水素三元系層間化合物の合成と構造

京大理 小林本忠・兼岩進治・辻川郁二

カリウムグラファイト層間化合物 $C_xK$ は超伝導に転移し、グラフォイルを母体としたものでは $8.6 \leq x \leq 9.4$ で125 mK、HOPGを母体としたものでは $8.0 \leq x \leq 14.7$ で約150 mKの転移温度 $T_c$ を持つ<sup>1)</sup>。我々は超伝導への影響をみるために、グラファイト・カリウム・セシウムとグラファイト・カリウム・水素三元系層間化合物を合成し、その物性を調べている。

## (1) $C_8Cs_yK_{1-y}$

この三元系化合物を合成した目的は2つある。1つは $T_c$ を上昇させることである。この三元系の常磁性磁化率が $y \sim 0.5$ で極大を持つことが報告されていることから<sup>2)</sup>この付近で $T_c$ 上昇が期待される。このためグラ

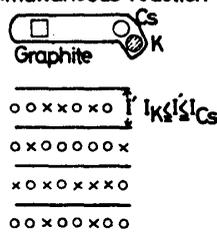
フォイルを母体とし、Cs、K金属を図1の(1)の様にパイレックスガラス管中に真空封入し、約5日間280°C~300°Cに加熱し合成した。推測される構造はCs、K原子がランダムに層間に分布しているものである。この方法で合成した

$C_{8.8}Cs_{0.36}K_{0.64}$ のX線回折の結果が図2に示される。組成は生成時の重量増加及び原子吸光分析によって決定した。

(I)、(II)は同時に生成した試料の別の部分の結果であることを意味する。試料は表面をアピエゾンNグリースで覆い、試料セルの面に層間が平行になるように張り付け、上から薄いポリエチレンのフィルムで覆った。従って回折線の(00l)が強調されている。図2にはそれら被覆物の回折線もまじるが30°~34°付近をみるとカリウムグラファイト層間化合物の層間距離からセシウムグラファイト層間化合物のそれに対応する位置に幅広いピークを持ち、きちんとしたステージ構造をつくりださないことがわかる。またもう一つの目的は擬二次元超伝導体への期待であ

### o Synthesis

#### (1) Simultaneous reaction



#### (2) From high stage Cs-GIC

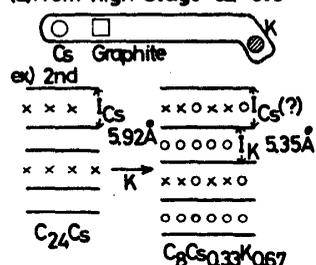


図 2

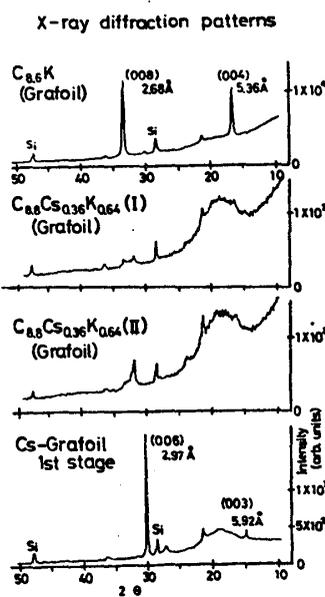
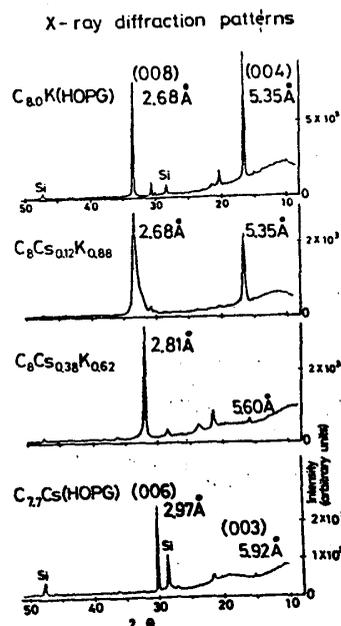


図 3



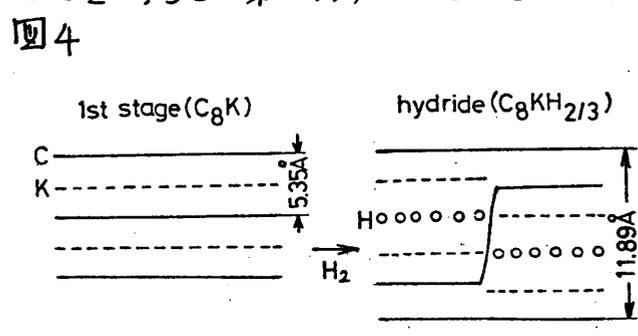
る。HOPGを母体とした $C_{7.7}C_8$ 及びグラファイトを母体とした第1ステージのセシウムグラファイト層間化合物、あるいは以下に述べる第1ステージで挿入層としてはK層と $C_8K$ 混合層が交互に入っている $C_{8.0}C_8 0.38 K 0.62$ が60mK以上で超伝導に転移しないことから、 $C_8K$ 混合層でカリウムグラファイト層間化合物を希釈していくことを考えた。すなわち図1の(2)の様にまず左端で温度差をつけることにより、あるいは $C_8$ の量を調節することにより $C_8$ の高ステージグラファイト層間化合物を合成し、その後グラファイトだけを右側に移動してK金属とともに封じ切り、加熱することによってK原子を添加して第1ステージの化合物をつくる。たとえば $C_8$ の第2ステージ化合物から出発すれば( $C_8$ 濃度):( $K$ 濃度) $=2:1$ の混合層とK層が交互に入った構造が得られると考えられ、分子式は $C_{8.0}C_8 0.33 K 0.67$ となる。図3はそのX線回折の結果である。図2と同様被覆物の回折線と、特に $C_{8.0}K$ には表面の分解による第2ステージの回折線がまじっている。

$C_{8.0}C_8 0.38 K 0.62$ はHOPGを母体とし温度差(195℃-410℃)をつけて合成した $C_8$ の第2ステージ化合物を出発物質としたものであり、カリウムグラファイト層間化合物の層間距離とセシウムグラファイト層間化合物のそれぞれのちょうど中間の距離に対応する位置に鋭いピークが存在しカリウムとセシウムの層間化合物の位置には存在しないこと、また23°付近にピークが存在することからこの試料は $C_8K$ 混合層とK層が交互に挿入された構造を持つと考えられる。単純に考えればカリウムグラファイト層間化合物の第1ステージの構造 $A \alpha A \beta A \gamma A \delta$ ( $A$ はグラファイト層、 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ はK層)のたとえば $\beta, \delta$ 層のK原子の $2/3$ が $C_8$ 原子に置き換えられた構造を持つと推測される。この試料は60mK以上に $T_c$ を持たなかった。また $C_{8.0}C_8 0.12 K 0.88$ はHOPGを母体とし、温度差をつけるかわりに適量のグラファイトを母体とした $C_8$ の第1ステージ化合物を $C_8$ の供給源として、195℃で5日間程度加熱し、その後HOPGを右側に移動してK原子を添加したものである。この試料はきれいなステージ構造をとらないことが図より示される。この試料は90mKで超伝導に転移した。現在、K層が2層ずつあるいは3層ずつ組になって、間を $C_8K$ 混合層によって隔てられた試料の合成を試みている。

(2)  $C_8K.H_2$

金色のカリウムグラファイト層間化合物 $C_8K$ は室温かそれよりもやや高い温度領域で水素を化学吸着して青色の水素化物 $C_8KH_x$ ( $0 < x \leq 2/3$ )をつくる。この化合物は $0 < x \leq 0.1$ では第1ステージであるが、 $0.6 \leq x \leq 2/3$ では第2ステージをとるとされており、その第2ステージは図4のように

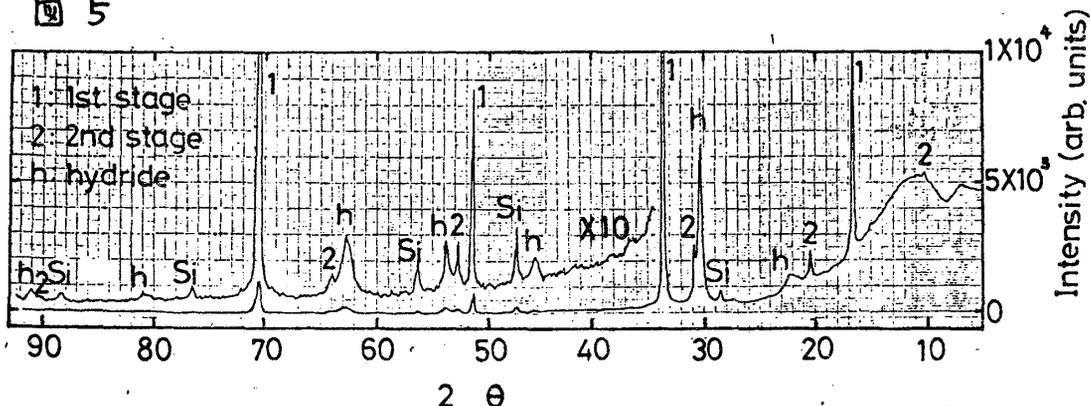
水素を中にして両側にK原子が並んだ構造を持つとされている<sup>3)</sup>。超伝導体に対する水素添加の効果という点からは、 $T_c$ が上昇するトリウムなど、また $T_c$ が下がる $V_3S_5$ などが知られており、この化合物における超伝導は興味ある問題である。HOPGを母体として合成した $C_{7.9}K$ を室温、約1気圧



のもとで水素と反応させると50日間で $C_{79}KH_{0.14}$ 、105日間で $C_{79}KH_{0.19}$ となり、色は金色から赤紫色に変化した。なお水素吸着は定圧法で行なり、水素の量は吸着された水素の体積から計算によって求めた。この試料のX線回折の結果が図5に与えられる。図は試料を割、

図 5

て出した新しい表面についてのものであり、 $5.35\text{\AA}$ の層間距離に対応するカリウムの第1ステージに



属する回折線、 $11.89\text{\AA}$ に対応する水素化物の回折線とともに、カリウムの第2ステージの層間距離に対応する回折線がみいだされた。水素化物に関しては、層間が第1ステージのカリウムグラファイト層間化合物の $5.35\text{\AA}$ から $8.54\text{\AA}$ に広がっており、K層とK層の間に約 $1.2\text{\AA}$ の水素のための隙間が存在することになる。またDaumasらのドメインモデル<sup>4)</sup>に従って層面内でK原子が移動すると考えれば、途中の過程では第2ステージが存在するが、このカリウムの第2ステージの存在はそれを示しているのかも知れないと考えている。この試料の $T_c$ は220 mKと上昇した。一方グラフォイルを母体とすると、水素との数日間の反応で完全な水素化物になるが、この試料は52 mK以上に $T_c$ を持たなかった<sup>5)</sup>。現在層間での水素の役割を明らかにするために超伝導の水素濃度依存性等を調べている。

### 文 献

- 1) M. Kobayashi and I. Tsujikawa: J. Phys. Soc. Jpn. 50 (1981) 3245.
- 2) G. Furdin, B. Carton, D. Billaud, C. Zeller and A. Hérol: C. R. Acad. Sc. Paris B 278 (1974) 1025.
- 3) P. Lagrange, A. Métrot and A. Hérol: C. R. Acad. Sc. Paris C 278 (1974) 701.
- 4) N. Daumas and A. Hérol: C. R. Acad. Sc. Paris C 268 (1969) 373.
- 5) M. Sano, H. Inokuchi, M. Kobayashi, S. Kaneiwa and I. Tsujikawa: J. Chem. Phys. 72 (1980) 3840.