

# グラファイト-アルカリ金属層間化合物の水素吸蔵と物性

分子研, 電通大\*

榎 敏明, 佐野瑞香\*, 井口洋夫

## §1. 序

グラファイト-アルカリ金属層間化合物は水素の触媒活性を有し、H-D交換反応( $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightarrow 2\text{HD}$ )、オルト-パラ水素転換反応を行なう。<sup>1,2)</sup> グラファイト-アルカリ金属層間化合物のこのような触媒活性は、化合物層間への水素の吸蔵と密接な関連を持ち、<sup>3)</sup> 低温領域( $T < 200\text{K}$ )においては物理吸着を行ない、又、高温領域( $T \geq 200\text{K}$ )においては化学吸着を行なうことが知られている。我々は、水素の化学吸着に興味を持ち、前回、グラファイト-カリウム層間化合物における水素吸着状態での電子スピン共鳴の結果について報告し、 $\text{CsK}$ において、水素は分子から原子状に解離して吸着(解離吸着)することを明らかにした。触媒中で水素が解離吸着するか否かは、水素の化学吸着を理解する上で重要なポイントであり、触媒化学の基本的問題である。一方、グラファイト層間化合物の層間に吸蔵された水素は一種の二次元流体としての性格を持つことが予想され、その動的、静的挙動は興味ある問題である。我々はこの様なグラファイト-アルカリ金属層間化合物の水素の化学吸着機構とその金属層構造による依存性も含めて体系的に理解する為、 $\text{C}_8$ 及び $\text{C}_2$ ステージのカリウム、ルビジウム、セシウム化合物の水素雰囲気中での電子スピン共鳴及び電気伝導度の測定を行なった。

## §2. 実験

$\text{C}_8$ 及び $\text{C}_2$ ステージ化合物の合成は、前回同様、グラファイト(Union Carbide社製)と真空蒸留したK, RbあるいはCsとの気相反応により行なった。<sup>4)</sup> 電子スピン共鳴の測定はXバンドESR装置を用い、電気伝導度の測定には白金電極を用いた端子法<sup>5)</sup>により行なった。又、水素はPd-Ag管で精製したものをを用いた。

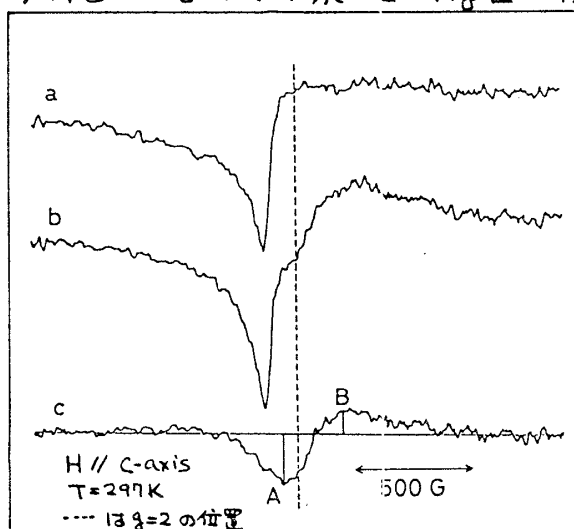


図1. (a)  $\text{C}_8\text{Rb}$ のESR. (b)水素導入36分後の $\text{C}_8\text{Rb}$ のESR( $P_{\text{H}_2} = 671\text{ Torr}$ ). (c) (b)-(a)

これらのグラファイト-アルカリ金属層間化合物は金属的性質を示し、電子スピン共鳴吸収は全ての試料について伝導電子特有の非対称なダイソニ型(非対称パラメータAB(図1参照))を示す。又、電気伝導度は温度の低下に伴ない増加傾向をもつ。

## §3. 結果及び考察

### 3.1) $\text{C}_8$ ステージ化合物

#### (A) $\text{C}_8\text{Rb}$

水素の吸着によるESRの変化は図1に示す通りである。水素の導入前においては、非対称性の大きな伝導電子スピン共鳴(CESR)が、Rbの大きなスピン軌道相互作用を反映して、 $g=2$ よりずれた位置に $\Delta H \sim 150\text{ G}$ のブロードなシグナルとして観測され

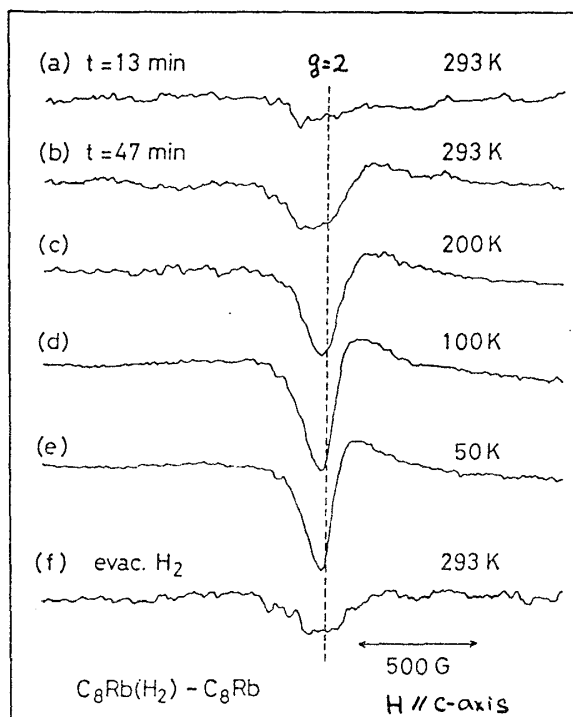


図2. 水素導入により新Eに出現した  $C_8Rb$  の ESR. (a) 水素導入 13 分後, (b) 47 分後, (c)-(f) 温度変化, (g) 脱水素後

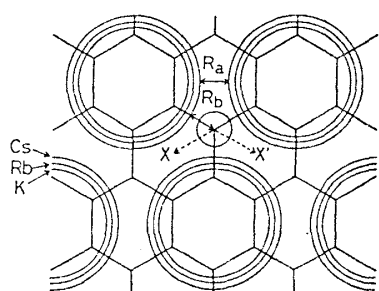


図3. ステージ1化合物の構造  
アルカリ金属の半径は原子価+0.5  
として計算したものを示す。中心  
の小穴は  $H^+$  ( $2r=1.06 \text{ \AA}$ )  
 $R_a$ : K,  $1.57 \text{ \AA}$ , Rb,  $1.28 \text{ \AA}$ , Cs,  $0.88 \text{ \AA}$   
 $R_b$ : K,  $1.16 \text{ \AA}$ , Rb,  $1.02 \text{ \AA}$ , Cs,  $0.82 \text{ \AA}$

つ  $H_2^-$  は収容し得ない。

したがって,  $C_8Rb$  においては, 導入された水素はグラファイト層間中で解離・吸着され, 直径  $1.06 \text{ \AA}$  をもつ水素原子が Rb 原子で囲まれた隙間中に安定化されているものと思われる。CESR 及び  $H^+$  の ESR の強度の比較と  $N(E_F) = 0.55 \text{ state/eV, atom of C}^{(8)}$  を用いて  $C_8Rb$  中の  $H$  数を見積ると  $C_8RbH_{0.5}$  であり, 三角格子を組む Rb により囲まれる隙間数 (Rb 原子数の 2 倍存在) の約  $1/4$  が  $H$  により占められているものと考えられる。

る。水素を導入すると  $g \sim 2$  付近に  $\Delta H \sim 200 \text{ G}$  の吸収が新たに出現した。この吸収は  $A/B \sim 2$  であり, ダイソンの理論<sup>6)</sup>によれば, slow diffusion limit の ESR であり, 金属内部に存在し, 場所によってわずかに内部磁場の中にある局在スピンによるものと理解される。又, この吸収の温度変化は, 図2に示す通りであり, 温度の低下に伴い線巾はシャープになる。電気伝導度の温度変化の測定により得られる skin depth  $\delta = (c^2/2\pi\omega\sigma)$  を用いて強度の補正を行なうと, 吸収強度  $I$  は Curie-Weiss 則に乗る温度依存性を持つ。さらに, 水素ガスの脱気により吸収強度は減少する。これらの結果から, この吸収は水素導入による局在スピンの基くものと考えられ, そのスピン種として水素原子ラジカル  $H^\cdot$  及び水素分子アニオン  $H_2^-$  が考えられる。しかしながら  $H_2^-$  につ

いては次に示す2つの理由から可能性が排除される。(1)  $H_2^-$  を生じるためには, 母体  $C_8Rb$  より電荷移動を受けなければならない。しかしながら,  $C_8Rb$  の C

ESR の強度  $I (\propto \frac{1}{2} g^2 \mu_B^2 N(E_F))$  は水素の導入によっても変化せず, フェルミ面での状態密度  $N(E_F)$  が不変であり,  $C_8Rb$  より水素への電荷移動はないと考えられる。(前回報告書参照)。(2) 水素導入により  $C_8K$  においては構造はオーステージからオーステージに変化し<sup>7)</sup> この変化は化合物の金色から黒青色への色の変化として表われる。 $C_8Rb$  においては水素導入により色の変化はなく金色のままであり, このことから水素の導入によっても

オーステージ構造が維持されているものと推定される。しかしながら, 図3に示す様に, オーステージにおける水素の入り得る  $R_b$  原子により囲まれる隙間は, 原子価  $Rb^{+0.5}$  と仮定して原子半径を計算すると, 最大直径  $2.04 \text{ \AA}$  のものを収容し得る大きさであり, 長軸長さ  $4.1 \text{ \AA}$  を持

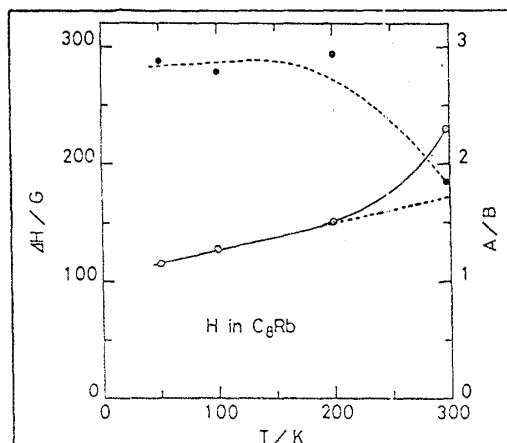


図4.  $C_8Rb$  中の  $H^{\bullet}$  の ESR の  $A/B$  及び  $\Delta H$  の温度変化

次に、 $C_8Rb$  中の  $H^{\bullet}$  原子の運動を調べる為、図4に示す様に、 $A/B$  及び線中  $\Delta H$  の温度変化を調べた。 $A/B$  は温度の低下に伴い増加し、 $T \leq 200 K$  ではほぼ一定値 2.8 を示し、又、 $\Delta H$  は  $T > 200 K$  では急激な減少を示し、 $T < 200 K$  では減少は温度にほぼ linear である。 $T < 200 K$  において  $A/B = 2.8 =$  一定であることは、グイソンの理論<sup>6)</sup>によれば、均一場中に存在する局在スピンであることを示している。したがって、前述の議論とも考え合えると、200 K を境にして低温で  $H^{\bullet}$  は均一スピン系となり、高温側では不均一スピンであり、この温度領域での  $\Delta H$  の温度上昇に伴う急激な増加分は inhomogeneous broadening によるものと考えられる。

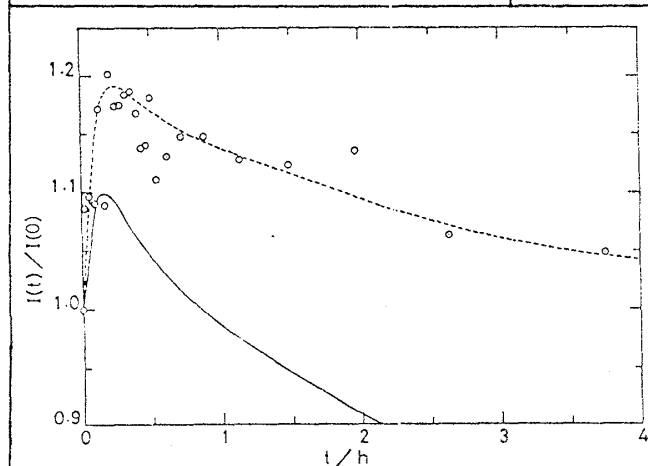


図5.  $C_8K$  の水素導入による ESR 強度  $I$  の時間変化。実線は skin depth による補正値

$H^{\bullet}$  は図3に示される  $Rb$  原子隙間中に存在するが、高温では隙間間を次々に hopping しながら拡散しているものと思われる。双極子和の計算によれば、隙間間の hopping により約 180 G の dipole field の変動 ( $\Delta H_d$ ) を受ける。したがって、高温領域での大きな  $\Delta H$  は  $H^{\bullet}$  の拡散運動による  $\Delta H_d$  に起因するものと思われる。 $T < 200 K$  においては拡散運動が凍結していることを示しているものと思われる。 $H-D$  交換反応活性が 200 K 以上で存在することは<sup>1)</sup> この  $H^{\bullet}$  の拡散運動に実係するものと思われる。

## (B) $C_8K$

水素の吸着による ESR 強度  $I$  の時間変化は図5に示す通りである。 $t \leq 20 \text{ min}$  では  $I$  は急増し、約 1 割の増加を示し、 $t > 20 \text{ min}$  においては急激に減少する。前回の報告で示した様に、 $I$  の増加領域で  $A/B$  が低下することとも考え合えると、 $I$  の増加は水素原子ラジカルの発生によるものと考えられる。 $t > 20 \text{ min}$  における  $I$  の減少は、 $C_8K$  よりの電荷移動 ( $C_8K \rightarrow C_8K^+ + e^-$ ,  $e^- + H^{\bullet} \rightarrow H^-$ ) により、非磁性アニオン  $H^-$  の生成と  $N(E_F)$  の減少から来るものと判断される。<sup>8)</sup>  $t \sim 150 \text{ h}$  の定常状態での  $N(E_F)$  は電荷移動により、もともとの  $N(E_F)$  の約 38% に減少する。

この様に、 $C_8K$  において、 $C_8Rb$  が  $H^{\bullet}$  を安定化するのと異なり、二段階吸着過程を示し、最終的に  $H^{\bullet}$  が固体中で安定化することは次の様に理解される。

水素の電子親和力は 0.75 eV であり、 $H^{\bullet}$  原子は本質的に不安定であり、阻止する要因がなければ  $H^{\bullet} + e^- \rightarrow H^-$  を通じて  $H^-$  となってしまふ。ところが  $H^-$  は直径が  $H^{\bullet}$  の約 3 倍の 3.06 Å の大きさをもち、 $\beta$ 1 ステージ構造の隙間中には収容不可能であり、 $H^-$  の生成は必然的に

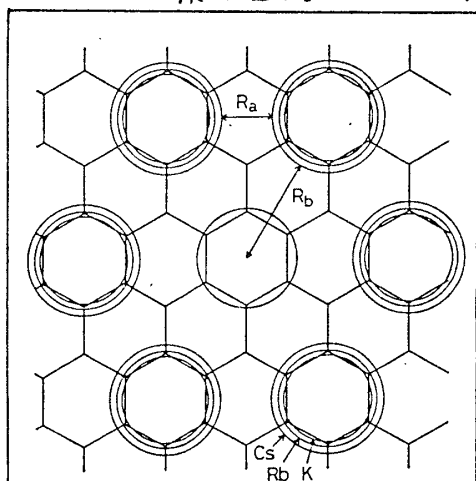
構造変化を伴わなければならない。一方、単体金属よりグラファイト層間にアルカリ金属が入ると、アルカリ金属原子間距離は、Kにおいては21%、Rbにおいては14%引きの目され、金属間相互作用はKにおいてより大きく弱められる。したがって、CsKにおいては $H^+ \rightarrow H^-$ に伴ない $H^-$ を収容する為、K原子が変位し、それに伴ない構造変化をおこすものと思われる。逆に、CsRbは、よりrigidな格子を組み、Rb原子が動きにくい為、Rb原子隙間に不安定なH原子がとどめられているものと思われる。

### (C) CsCs

CsCsにおいては、水素導入により、ESRは全く変化を受けない。一方、H-D交換反応等の触媒能<sup>1)</sup>が存在することから、この触媒能はCsCsの表面活性に基くものと思われる。CsCs中のCs原子(+0.5価とする)で囲まれる隙間へは、水素は0.88 Å程度の入口を通過して入る必要がある。しかしながら、H<sup>+</sup>直径1.06 Å、H<sub>2</sub>長径1.8 Åであり、固体内部へは侵入できず、このことが表面活性にとどまっている原因と思われる。

### 3.2) オクステージ化合物

水素導入により、C<sub>24</sub>KのESR強度は単調に時間とともに減少を示した。<sup>8)</sup> (前回の報告参照) このことはオクステージ化合物CsKの吸着初期に見られた様な解離水素原子の発生がなく、吸着された水素は母体C<sub>24</sub>Kよりの電荷移動により直接H<sup>+</sup>に変化する為と思われる。水素導入後約150hで定常状態に達するが、この状態でのN(E<sub>F</sub>)は水素への電荷移動により、水素吸着前に比べ54%に減少する。



C<sub>24</sub>Rbにおいても、水素導入によるESR強度の減少が観測されるが、C<sub>24</sub>Kに比べて減少量は少ない。

C<sub>24</sub>Csにおいては水素導入によりESRの変化は全く観測されない。

この様に、オクステージ化合物においては、解離水素状態が存在しないことが、オクステージ化合物との違いとして明らかにされた。このことは、図6に示す様に、オクステージ化合物においてはアルカリ金属に囲まれた大きな隙間が存在し、直径3 Åの大きなH<sup>+</sup>アニオンを収容することが可能であり、本質的に不安定なH原子状態がH<sup>+</sup>状態に容易に変化してしまう為と思われる。

図6. オクステージ化合物の構造

注. アルカリ金属半径は+0.1 価のものとする。中心の丸はH<sup>+</sup> (2r=3.06 Å) Ra; 2.26 Å, 1.96 Å, 1.54 Å, Rb; 3.59 Å, 3.44 Å, 3.23 Å (K, Csの11個)

1) H. Inokuchi, N. Wakayama, T. Kondow and Y. Mori, J. Chem. Phys. 46 (1967) 837. 2) P. Lagrange, M. H. Portman and A. Hérol, C.R. Acad. Sci. Ser. C283 (1976) 557. 3) T. Enchi and H. Inokuchi, J. Chem. Phys. 74 (1981) 6440. 4) D. E. Nixon and G. S. Parry, J. Phys. D1 (1968) 291. 5) M. Sano and H. Inokuchi, Chem. Lett. (1979) 405. 6) G. Feher and A. F. Kip, Phys. Rev. 98 (1955) 337. 7) P. Lagrange and A. Hérol, Carbon 16 (1978) 235. 8) M. G. Alexander and D. P. Goshorn, Phys. Rev. B22 (1980) 4535. 9) T. Enoki, M. Sano and H. Inokuchi, Chem. Phys. Lett. 88 (1982) 285.