

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

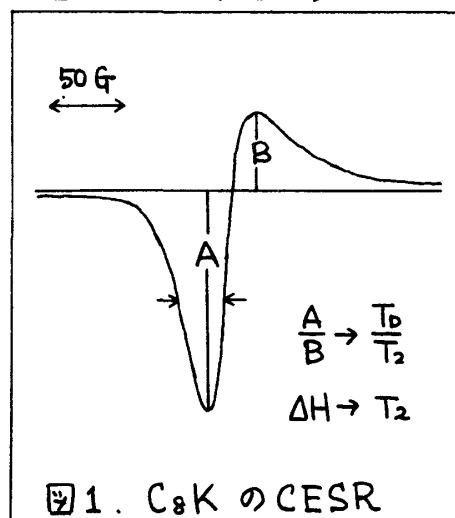
分子研. 電通大*

榎 敏明, 佐野瑞香*, 井口洋夫

グラファイト-アルカリ金属層間化合物を含む縮合多環芳香族化合物アルカリ金属錯体は水素の触媒活性を有し, 1) $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$, 2) オルト-パラ水素転換反応を行なう。^{1,2)} グラファイト-アルカリ金属層間化合物のこの様な触媒活性は, これら化合物の層間への水素吸蔵と密接な関連を持ち, 低温領域 ($T \leq 200K$) においては, 物理吸着を通して吸蔵された水素はオルト-パラ転換反応を起し, 又, 高温領域 ($T \geq 200K$) で化学吸着された水素は $H-D$ 交換反応をうけ, とりわけ, グラファイト-カリウム化合物においては, 吸蔵された水素は最終的には水素化物として層間にとり込まれる。現在, この触媒作用の起因となるグラファイト-アルカリ金属化合物への水素の吸着機構については完全明らかにはされておらず, 又, 化合物内に吸蔵された水素の状態, 動的, 静的挙動も興味ある問題として残されている。今回の報告では, 化学吸着現象に注目し, グラファイトとカリウム及びセシウム層間化合物の水素吸着機構及び吸蔵された水素の挙動を明らかにする為, 水素雰囲気中における伝導電子スピン共鳴の測定を行なった。

ホ1ステージ層間化合物 C_8M はグラファイトの各層間にアルカリ金属原子 M が挿入された構造をもち, ホ2ステージ化合物 $C_{24}M$ はグラファイトニ層おきに M 原子が挿入された構造となる。又, 両者ともに金属的性質を示す。試料の合成は, グラフオイル (Union Carbide 社製) と真空蒸留した K あるいは Cs との気相反応により行なった。³⁾ 伝導電子スピン共鳴 (CESR) の実験は, 面積 $20 \times 2 mm^2$, 厚さ $0.13 mm$ (C 軸方向) を用い, マイクロ波磁場 H_1 が C 面に平行の条件で, 通常の X バンド ESR 装置を用いて行なった。水素の吸着による伝導電子スピン共鳴の時間変化の測定は, Pd-Ag 管を通して精製されたほぼ1気圧の水素を室温において導入することにより行なった。

真空中において得られた C_8K の CESR シグナルは伝導電子を持つ金属特有のダイソニ型となる。(図1)



C_8K における水素の導入によるダイソニ型シグナルの非対称パラメータ A/B , シグナルの高さ $(A+B)$, 線中 ΔH の時間変化は図2に示す通りである。 $(A+B)$ は $t < 2h$ で急増し, $t \sim 2h$ で最大に達し, $t > 2h$ で減少を示す。 $t \sim 100h$ の定常状態では $(A+B)$ の値は母体の C_8K のそれよりも小さく, 73%となる。 A/B は $t < 2.5h$ で急速に減少し, $2.5h < t < 10h$ ではほぼ一定値をとり, $t > 10h$ で増加傾向になり, 一定値に近づく。この定常値 (≈ 3.3) は母体 C_8K の $A/B = 2.6$ に比べて大きい。又, ΔH は $t < 2h$ で急減し, $2h < t < 10h$ で一定値, さらに $t > 10h$ で急速に減少しながら一定値に近づく。

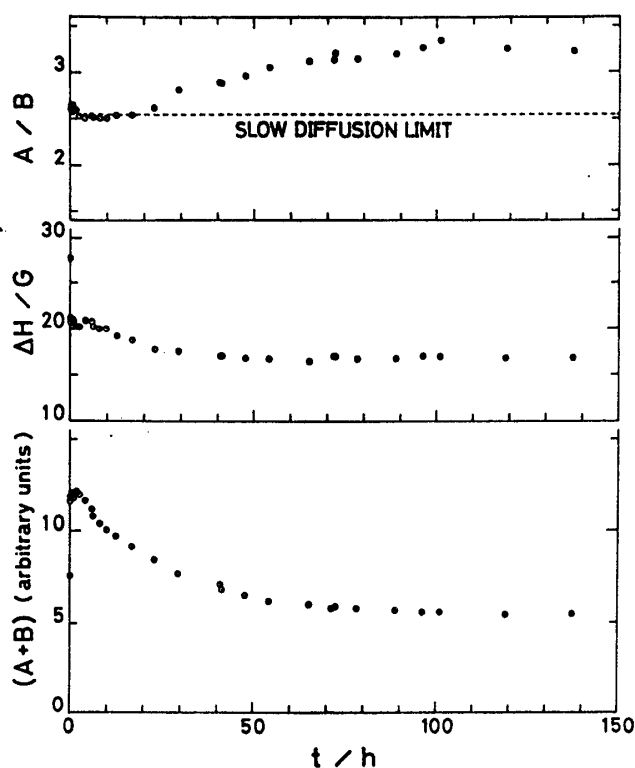


図2. C_8K の水素雰囲気中CESR 時間変化 ($T=291K$, $P_{H_2}=659\text{ mmHg}$)

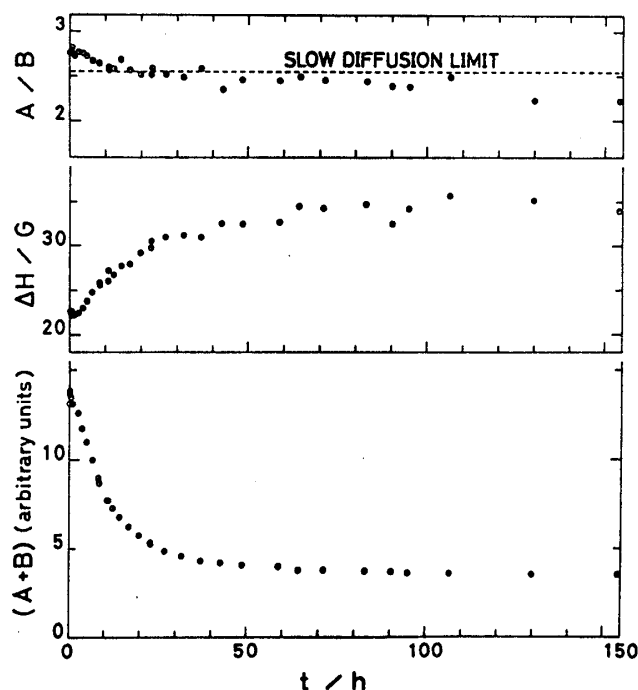
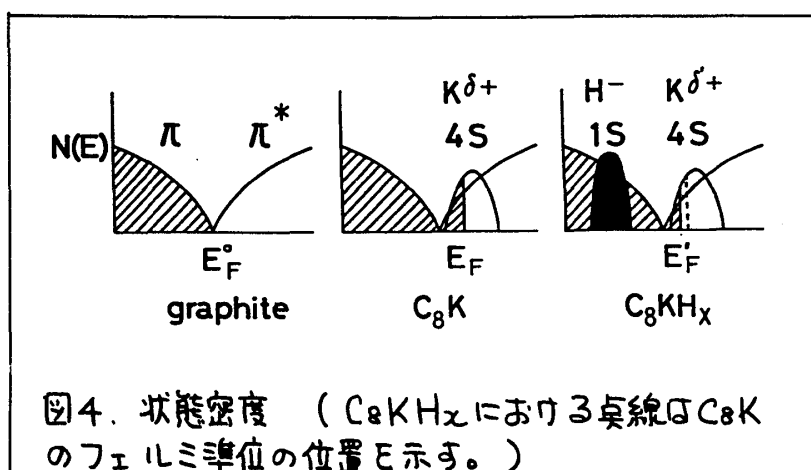


図3. $C_{24}K$ の水素雰囲気中CESR 時間変化 ($T=291K$, $P_{H_2}=669\text{ mmHg}$)

伝導電子スピン共鳴のダイソン理論によれば、 A/B は電子の拡散時間 T_D とスピン緩和時間 T_2 に関係し、 A/B の減少に伴い T_D/T_2 は増加し、 $A/B=2.55$ で $T_D \rightarrow \infty$ であり電子は局在化する (slow diffusion limit)。又、 ΔH は T_2^{-1} に比例する。⁴⁾

我々は、ベンゼン環4個をもつ縮合多環芳香族化合物トリフェニレン ($C_{18}H_{12}$) のカリウム錯体 (TpK) における水素吸蔵初期過程に解離水素原子の出現を明らかにした。⁵⁾ C_8K における吸蔵初期 ($2h < t < 10h$) での観測されるスピン数の増加を反映する $(A+B)$ の増加は、 TpK 同様、解離水素原子のもつスピンによる可能性があり、 A/B のこの時間領域での低下は有限の T_D をもつ伝導電子スピン共鳴に、局在した水素原子ラジカルによる共鳴 ($T_D \rightarrow \infty$) が加わったとして解釈できる。この様に、縮合多環式芳香族化合物の極限構造をもつグラファイト-カリウム化合物は、トリフェニレン-カリウム錯体同様、化学吸着初期においては水素は $H_2 \leftrightarrow 2H^\cdot$ により水素原子に解離され、化合物固体中のすき向に安定化されるものと思われる。又、これらの化合物においては、H-D 交換反応は解離水素の存在を通してより効率的に起るものと思われる。

$t > 100h$ の定常状態では、水素吸蔵体は最終的に $C_8KH_{2/3}$ の組成となり、グラファイト二層おきに二層のK原子が入り、K二層間に水素が存在する構造となる。⁶⁾ この時間領域での A/B の増加は、C軸方向の伝導電子のホッピングが水素の存在により速くなることによるものと考えられる。(我々の測定条件では、 T_D はC軸方向の拡散による。) 又、この定常状態での共



鳴シグナル強度の減少は、伝導電子スピン共鳴のシグナル強度がパウリ常磁性磁化率 $\chi = \mu^2 N(E_F)$ に比例することから判断して、水素のイオン化ポテンシアル (13.6 eV) が C_8K のそれ (3.3 eV) より大きいことによる C_8K から水素への電荷移動を通しての、フェルミ面での電子の状態密度 $N(E_F)$ の減少によるものと思われる。図4

にグラファイト、 C_8K 、 C_8KH_x の状態密度 $N(E)$ の模式図を示す。

$C_{24}K$ における水素の導入によるダイソン型シグナルの A/B 、 $(A+B)$ 、 ΔH の時間変化は図3に示す通りである。 $(A+B)$ は時間と共に単調に減少し、 C_8K と異なる挙動を示す。 A/B は 2.8 から減少し、 $t \approx 30$ h で "slow diffusion limit" 以下になり、 $t \sim 130$ h の定常状態では 2.2 付近に達する。又、 ΔH も C_8K と異なり単調に増加して定常値になる。 $(A+B)$ がシグナル強度の減少を反映して減少することは、 C_8K と同様、 $C_{24}K$ より H への電荷移動を通してのフェルミ面の状態密度の減少によるものと思われる。非対称パラメータ A/B が低下することは、吸蔵水素が C 軸方向の電子のホッピングを妨げることによるものであると考えられるが、この値が "slow diffusion limit" 以下になることも考え合わせると、導入された水素の位置がランダムに存在することによる内部場のやうざに原因するものであり、又、線中 ΔH の増加もこのような不均一性による broadening から説明できるものと思われる。この様に、 $C_{24}K$ において水素の導入により不均一性が増加することは、 $C_{24}K$ では C_8K と異なり、 $C_{24}KH_x$ の構造が近隣グラファイトを含む不均一相であることから来るものと思われる。⁷⁾

C_8C_3 については、伝導電子スピン共鳴は非常にブロードなシグナルを示し、水素の導入によってもシグナルの変化は全く観測されない。したがって、この物質の水素触媒作用は、化合物内部への水素の吸収を経ず、表面の活性のみが作用しているものと思われる。しかしながら、活性水素 (原子状水素) 雰囲気中においては、 C_8C_3 は金色から黒紫色に変化し、共鳴シグナル強度の減少が見られた。

References

- 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. C **283** (1976) 557.
- 3) D. E. Nixon, and G. S. Parry, J. Phys. **D1** (1968) 291.
- 4) G. Feher, and A. F. Kip, Phys. Rev. **98** (1955) 337.
- 5) T. Enoki, and H. Inokuchi, J. Chem. Phys. **74** (1981) 6440.

- 6) P. Lagrange, A. Métrot, and A. Hérol, C.R. Acad. Sci. Ser. C278
(1974) 701.
- 7) A. Hérol, and P. Lagrange, Mat. Sci. Eng. 31 (1977) 33.