

FeCl₃-グرافァイト層間化合物の分解過程

京都薬大 大橋憲太郎

はじめに

FeCl₃ をグرافァイトと反応させて出来た層間化合物に対する最近のラマン分光の研究は、1600 cm⁻¹ 近傍に於ける炭素層の E_{2g} モード振動数のステージ依存性を明らかにしている。¹⁾ 一方これらの化合物に対するメスバウアー分光は、いくつかの FeCl₂ 含有量(ここでは FeCl_{3-x} の x 値で表わす)を持つことを示し、FeCl₂-グرافァイト層間化合物(FeCl₂-G) も FeCl₃-G の分解生成物として存在することが知られている。²⁾ FeCl₃-G では、インターカレント層はバルク FeCl₃ がもつ層構造を一定程度保持し、塩素の二重層の八面体すき間に Fe³⁺ イオンが位置し、それが蜂の巣格子を形成している。他方 FeCl₂-G では FeCl₃-G に於いて満たされていない八面体すき間に鉄イオンがさらに入り込んだ三角格子を形成している。このことは、FeCl₃-G から FeCl₂-G への分解において、Fe イオンの移動およびそれに伴う Fe サイトの vacancy, Fe と結合していないフリーな Cl₂ 分子の形成を必要とする。それらはグرافァイト層からインターカレント層への電子の移動に重要な働きをもつと考えられる。さらにインターカレントが外部へ放出された場合ステージ変化を伴うことが予想される。ここでは FeCl₃ をグرافァイトと反応させた層間化合物とさらに同一条件(乾燥 N₂ 気流中 375°C, 4 時間保持)で再熱処理することにより、分解過程のステージ変化を常温のラマン分光で、FeCl₂ 含有量の増大と常温のメスバウアー分光で測定し、その構造変化を説明する構造モデルを提案する。

実験

ホストとして HOPG がおよびグرافァイトを用いた。封管中で T_G(グرافァイト側), T_R(FeCl₃ 側)を保持する二温度法で合成(試料 I, II, III)しさらに再熱処理して分解させ各々試料 I', II', III' を得た。合成条件および FeCl_{3-x} の wt % を表 I に示す。

ラマン分光の測定は反応管中の試料で 5145 Å Ar⁺ レーザーを用い、入射ビームは C 面と 45° の角度で散乱光は C 面に垂直の方向で観測した。

メスバウアー分光は銅中の ⁵⁷Co を線源とし、γ線は C 面に垂直に入射させ、スペクトルの速度軸は α-Fe を基準にとった。試料は洗浄せずにシリコンガラスで覆って測定した。

実験結果

1) メスバウアー分光

説明のため グラファイト-FeCl₃ の 2NHCl 洗浄試料(5 wt %) および分解生成物(

表 I FeCl_{3-x} の重量 % および合成条件

Samples	Weight percentage of FeCl _{3-x} (%)	Preparation conditions			
		T _G (°C)	T _R (°C)	Reaction time (h)	P at RT (Torr)
I	35	350	300	24	100 (N ₂)
I'	20	reheating sample I			
II	72	300	300	24	100 (Cl ₂)
II'	64	reheating sample II			
III	57	350	300	24	100 (Cl ₂)
III'	54	reheating sample III			

(a) Samples I and I' were prepared with HOPG and samples II-III' with Grafoil.

(b) P is the pressure of dried N₂ or Cl₂ gases in the pyrex tube at room temperature before intercalation.

(c) Reheating condition for samples I, II and III was the same as holding them at 375°C during 4 h in flowing dried N₂ gas.

FeCl_2 49 wt%) のスペクトルを図1に示す。得られたメスバウアーパウマーター (IS-アイソマーシフト, QS-四極子分裂) およびその特徴づけを表2に示す。

表2 300 K での $\text{FeCl}_3\text{-y-G}$ に対するメスバウアーパウマーター

	IS (mm/s)	QS (mm/s)	特徴づけ
Fe^{3+}	0.48	—	
$\text{Fe}^{2+}\text{-1}$	1.1	0.8	ボルク FeCl_2 に同じ IS, QS
$\text{Fe}^{2+}\text{-2}$	1.1	1.6	インターカレート FeCl_2 に特有
$\text{Fe}^{2+}\text{-3}$	1.2	2.3	ホストをグラファイトにした時特有

$\text{Fe}^{2+}\text{-3}$ サイトはグラファイトをホストに用いた時特有で表面効果と考えられる。³⁾ ここではインターカレートされた FeCl_2 を考えることにして, y 値を決定するとき $\text{Fe}^{2+}\text{-2}$ および $\text{Fe}^{2+}\text{-3}$ サイトの面積強度と Fe^{3+} の面積強度から見積った。

2) ラマン分光

図2に HOPG および試料 I での分解生成物試料 I' のスペクトルを示す。またグラファイト- $\text{FeCl}_3\text{-y}$ のスペクトルを図3に示す。分解生成物においてステージ 1 と 2 の割合の変化, ある場合 (I $\rightarrow$ I') には第3ステージの出現を見出した。スペクトル解析によるステージ% および y 値のまとめを表3に示す。第3ステージの出現は出発試料に於ける第1ステージの濃度に依存すると考えられ, 臨界濃度が 30~40% の間にあると考えられる。

y 値によるピーク位置の依存性は明確にするに至らなかったが, ラマン分光が表面 1000 Å の情報であることを考慮しても, $\text{FeCl}_3\text{-G}$ から $\text{FeCl}_2\text{-G}$ への分解において常にステージ変化を伴うことに注目したい。

さらに図1の洗滌試料に対するラマン分光は, ステージ 1, 2, 3 およびグラファイトの混在を示すブロードなバンドで洗滌効果は表面でのインターカウートの追い出しを意味する。⁴⁾

表3: ステージ%
および挿入された
 FeCl_2 含有量
(y 値)

Sample no.	Percentage of stages			y -value
	Stage 1 (%)	Stage 2 (%)	Stage 3 (%)	
I	30	70	0	0.45
I'	0	10	90	0.55
II	100	0	0	<0.05
II'	50	50	0	0.90
III	40	60	0	0.90
III'	30	70	0	1.0

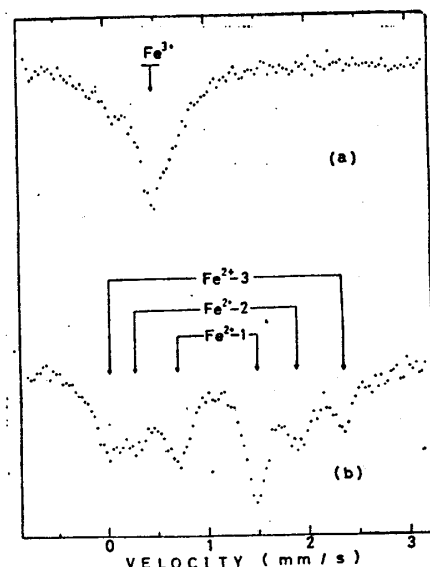


図1 グラファイト- FeCl_3 (a) とグラファイト- FeCl_2 (b) の常温メスバウースペクトル (2NHCl 洗滌試料)

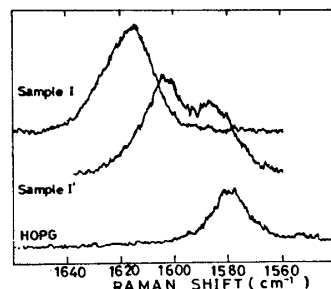


図2 常温での HOPG- $\text{FeCl}_3\text{-y}$ (試料 I, I') および HOPG

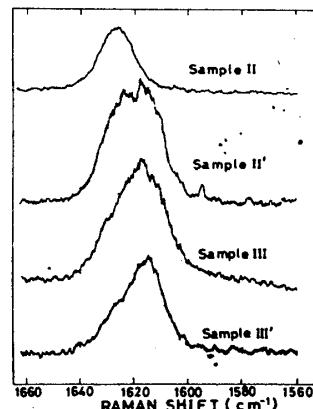


図3 常温での グラファイト- $\text{FeCl}_3\text{-y}$ (試料 II ~ III')

5 Discussion

1) ステージ変化

$n=2$ から $n=3$ の推移について考える。層間の空間がすべて占有されているか、すべて空であるというこれまでのステージモデルでは、放出インターカウントの再挿入が必要となる。修正ステージモデル⁵⁾では再挿入を必要としない。ここでの実験は放出インターカウントを N_2 気流でぬぐいさうているので再挿入は可能でない。図4にステージ変化モデルを示す。

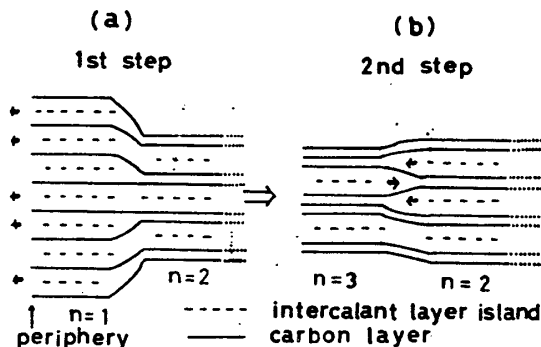


図4 試料 1 から試料 1' へのステージ変化

2) インターカラント層の面内構造変化

(a) 試料周辺からのインターカラントの放出

図5で示す様に、 Fe^{2+} の移動が $FeCl_3-G$ から $FeCl_2-G$ への要因と考えられる。ここで

(b) インターカラント島の移動

$Fe^{2+}-1$ はすでにバルクの面内格子電数をもつたサイト
 $Fe^{2+}-2$ は一時的に $FeCl_3$ の面内格子電数でとどまり、かなり歪んだサイトと考えられ、図5の大きさを説明する。
 このモデルでは $Fe^{2+}-1$ と $Fe^{2+}-2$ は不均一分布をとることを前提としている。図5cで示す様な $Vacancy$ の形成やトラップされたフリー Cl_2 の存在は、電子の移動に大きく寄与し、 $FeCl_3-G$ に於ける高伝導性を説明しうる。

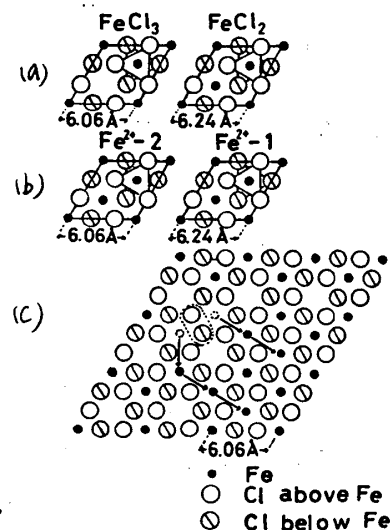


図5 インターカラント層の面内構造モデル

(a) バルク $FeCl_3$ および $FeCl_2$ の単位胞

(b) インターカラント $FeCl_2$ に特有な

$Fe^{2+}-2$ サイトの2D単位胞

(c) $FeCl_3$ 層の空サイトへの Fe イオンの移動およびそれに伴う $Vacancy$ の形成とフリー Cl_2 の形成

文献

- 1) N. Caswell & Solin. Solid State Commun. 27 (1978) 961, C. Underhill et al. Solid State Commun 29 (1979) 769.
- 2) 佐々木 K. Ohhashi & I. Tsujikawa, J Phys Soc. Japan 36 (1974) 422, 32 (1974) 63
- 3) K. Ohhashi et al. J. Phys. Colloq. C-240 (1979) 269
- H. Shechter et al. Phys. Rev. 14B (1976) 876
- 4) M. Nakamizo et al. Ext. Abstr Progr. Bienn Conf. Carbon vol 14 (1979) 272
- 5) M. Daumas & A. Herold. CR Acad Sci. 268C (1969) 373
- G. Schoppen et al. Mater. Sci. Eng. 31 (1977) 115
- 6) K. Ohhashi, S. Shimotori, I. Tsujikawa, H. Inokuchi Synthetic Metals 3 (1981) 289.