

3P055

ドナー型三元系黒鉛層間化合物に導入された アミン分子, アルキルアンモニウム分子の構造

(岡山大院自然科学*, 金沢大院自然科学**)

○後藤和馬*, 宮東達也**, 水野元博**, 神戸高志*, 石田祐之*

Structural study of amine and alkylammonium molecules intercalated in donor-type ternary graphite intercalation compounds

(Okayama Univ.*, Kanazawa Univ.**)

○Kazuma Gotoh*, Tatsuya Miyato**, Motohiro Mizuno**,
Takashi Kambe*, Hiroyuki Ishida *

【序】リチウムが黒鉛層間にインターカレートした二元系黒鉛層間化合物 (GIC) は、リチウムイオン電池の負極として広く利用されている。近年、カリウムやリチウム、ナトリウムなどのアルカリ金属と同時に有機エーテル分子やアミン分子などが黒鉛層間に挿入された三元系 GIC についても新しい化合物が多く報告されてきており、その磁氣的、電氣的性質が注目されている。我々のグループではアルカリ金属とアミン分子、アルキルアンモニウム分子からなる三元系 GIC を新規に合成してきている。本研究ではこの新しい化合物に注目し、黒鉛層間内部でのアミン分子、アルキルアンモニウム分子の配向及び運動状態について、固体 NMR 測定による検討を行った。

【実験】

(1) 溶液法による GIC の作製と ^1H NMR による解析

黒鉛の粉末にアルカリ金属 (Na, Li) と各種直鎖または分岐アミン (*n*-プロピルアミン; nC3, *n*-ブチルアミン; nC4, *n*-ヘキシルアミン; nC6, イソプロピルアミン; iC3, イソブチルアミン; iC4) を混ぜ、1~7 日間攪拌した。反応後、遠心分離で溶媒として残っているアミンを分離除去し、真空乾燥することで三元系黒鉛層間化合物を合成した。以下、リチウムと nC3 がインターカレートした GIC を Li-nC3-GIC のように表記する。得られた各 GIC サンプルについて粉末 X 線回折 (XRD) から層間距離を調べ、 ^1H NMR 広幅スペクトル測定、スピン-格子緩和時間 (T_1) 測定、示差走査熱量測定 (DSC) を行った。さらに Li 含有サンプルについては、 ^7Li 固体高分解能 (MAS) NMR スペクトル測定を行った。

(2) GIC を出発物質とした新たな GIC の作製と ^2H NMR による解析

黒鉛粉末と金属カリウムを混合し、真空下にてガラス管中に密閉した。これを 260°C にて反応させることによりカリウム導入 GIC (KC_8) を作製した。この KC_8 を 1,4-ジアザビシクロ [2.2.2]オクタン (DABCO, 図 1(a)) と混合して反応させることにより K-DABCO-GIC を作製し、 ^1H NMR による測定を行った。また、Na とエチレンジアミンが導入された GIC に重水素化メチルトリヘキシルアンモニウム- d_3 イオン (MTHd3, 図 1(b)) を置換導入することにより MTHd3-GIC を作製し、 ^2H static NMR 測定からアンモニウムイオンの運動性を検討した。

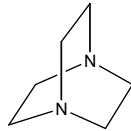


図 1(a) 1,4-ジアザビシクロ [2.2.2] オクタン (DABCO) の構造

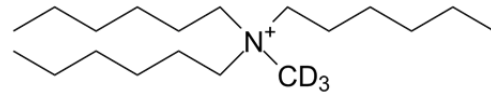


図 1(b) メチルトリヘキシルアンモニウム $-d_3$ イオン(MTHd3)の構造

【結果】

XRD で得られたピークから GIC の層間距離を求めたところ、Li-nC3, Li-nC4, Na-nC3, Na-nC4-GIC では約 0.70 nm であり、アミンが黒鉛層に平行に配向していることがわかった。iC3 アミンが導入されたサンプルでは層間距離が約 0.76 nm に広がった。Li-nC6 や Na-nC6-GIC ではアミン分子が黒鉛層間に二層にインターカレートした構造が得られた。Li 含有サンプルに対して ^7Li MAS NMR スペクトルを測定した結果、どのスペクトルの化学シフト値も 0~5 ppm であった。アミン分子の種類にかかわらず、層間内のリチウムは金属的な性質をほとんど示さないことが分かった。

^1H NMR スピン-格子緩和時間 (T_1) の測定結果を図 2 に示す。得られた T_1 の値を BPP の式、アレニウスの式により最適化し、運動の定数と活性化エネルギー (E_a) を求めた。Li-nC3 では極小のピークが一つである (図 2(a)) のに対して、Na-nC3 は極小のピークが二つ (図 2(b)) 観測されたことから、同じ nC3 でもアルカリ金属の異なる Li-nC3 と Na-nC3 では運動に違いがあることが分かった。nC4 についても同様な傾向がみられたが、iC3 や iC4, nC6 でははっきりとした違いは観測されなかった。K-DABCO-GIC では一つの極小に属できる温度変化が観測され (図 2(c))、 ^1H static NMR スペクトルの線幅との比較から、DABCO 分子は 2 つの N 原子が壁面に向けた垂直な配向を取りながら C3 軸周りの回転をしていることが示唆された。

MTHd3-GIC についての ^2H NMR 測定においては、室温においては強いシャープな信号と弱く幅広い粉末パターンの信号の 2 成分からなるスペクトルが得られた。温度を下げていくに従って、粉末パターンを示す成分の相対面積比が増加し、200 K 以下でシャープな成分は非常に弱くなったことから、この温度領域においてアミンの運動状態に大きな変化が生じることが明らかとなった。

当日は、このほかにも特異的な磁性を示す三元系 GIC 等についても発表する予定である。

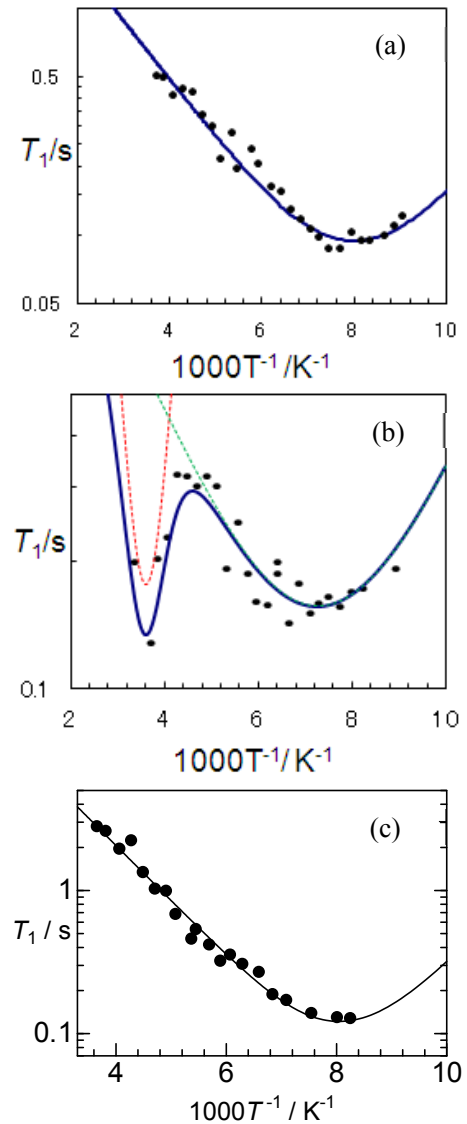


図 2 ^1H スピン-格子緩和時間 (T_1) の温度依存

(a) Li-nC3-GIC, (b) Na-nC3-GIC, (c) K-DABCO-GIC