

電解合成法による C₆₀ 化合物の作製と評価

Fabrication and Evaluation of C₆₀ Compound by Electrolysis

加藤 翔太

College of Science & Technology, Nihon University 7-24-1 Narashinodai, Funabashi-shi, Chiba 274-8501

Abstract

本研究の最終目的は目に見えるバルクスケールの非晶質な 3 次元 C₆₀ ポリマーの合成である。本研究では、電解合成法を用いて合成された金属イオンが化合している C₆₀ 化合物に自由電子レーザー照射を行い、非晶質な C₆₀ ポリマーを合成した。ラマンスペクトルより C₆₀ 化合物の Ag(2) 振動モードのピークは 1449.6cm⁻¹ にも 1470.6cm⁻¹ から 21.0cm⁻¹ シフトしたピークを確認した。自由電子レーザー照射後では 1470.6cm⁻¹ から 6.9cm⁻¹、11.7cm⁻¹ シフトしたピークに強度逆転が確認された。自由電子レーザー照射後の XRD 結果では C₆₀ 結晶体の fcc 構造のピークは消失し、酸化イットリウムに類似する強いピークが確認された。XRD の結果より大きさ 5×10 μm² であるが、非晶質な C₆₀ ポリマー合成が示唆された。

キーワード：C₆₀、ポリマー化、電解合成法、溶液、自由電子レーザー(FEL)

Key words: C₆₀, polymerization, electrolysis, solution, FEL

1. はじめに

フラーレン C₆₀ は 1985 年に Kroto と Smally の共同実験により最初に発見され、その後、1990 年に Kratschmer と Haffman により C₆₀ の抵抗加熱法を用いた多量合成法が発見されて、瞬間に C₆₀ の研究は世界中に広まった。これらに続いて C₆₀ の多量合成法は Smally を代表にアーク放電を用いて行われ、さらに多量に炭素煤を生成する方法が考案された。C₆₀ の研究分野としては我々が携わる電子分野ではナノスケールデバイスやポリマーの分野をはじめ、他にも誘電体や超伝導材料が挙げられる。電子分野以外でも医学分野、環境分野、エネルギー分野などのさまざまな分野が挙げられる。最近ではボウリングボールやテニスラケットなどの身近なものにまで利用され、今後も応用分野はますます広がっていくと考えられる。

本研究の最終目的は目に見えるバルクスケールの非晶質な 3 次元 C₆₀ ポリマーの合成である。ここで我々が合成する C₆₀ ポリマーの驚異的物性を述べる。まず、C₆₀ 分子は分子単体を取り出すと、弾性論より体積弾性率が 843GPa とダイヤモンドの体積弾性率 441GPa の 2 倍という驚異的値を持ち、分子間を共有結合で結合し、ポリマー化をさせるとダイヤモンドより硬い超硬質な材料となる。また、C₆₀ 分子は軽い 60 個の炭素原子が対称性の高い中空の球形状をとるため、密度が 1.73g/cm³ であり、これはダイヤモンドの密度 3.52g/cm³、金属を代表する鉄の密度 7.20g/cm³ よりも低く、低密度な C₆₀ をポリマー化したものは超軽量な材料となる。さらに C₆₀ ポリマーの分子間の共有結合は接点のみで結合しているため、非晶質構造を持ち、このため劈開性は

無く、外力が印加されても歪んで破壊しにくく超柔軟な材料となる。このように C₆₀ ポリマーは超硬質、超軽量、超柔軟といった超材料の可能性を持つ。しかしながら現在でもマクロスケールの合成に成功したとの報告は無い。C₆₀ ポリマー合成方法としては最も一般的な高温高压処理による方法をはじめ、紫外線や電子線の照射による光励起による方法、電荷移動による方法が挙げられる。そのうち、3 次元 C₆₀ ポリマーは 2006 年に山中を代表に 15GPa、500~700°C の高温高压処理によりダイヤモンドに傷をつけられるほど硬度を持ち、密度が 3.1 mg/cm³ と低かったと報告^[1]されているが、これは単結晶であり、非晶質ではなかった。これに対し我々は、はじめに述べた非晶質な 3 次元 C₆₀ ポリマー合成のため、高温印加に代わり、自由電子レーザー(FEL: Free Electron Laser)を用いて光励起を行った。FEL は ps オーダのマイクロパルスで構成され、それらが合わさったマイクロパルスは MW オーダの高エネルギーを持つ。一般的な原子、分子のエネルギー準位を利用したレーザー照射ではそのパルス幅は μs、ms オーダであり、光励起後の熱的散逸が起きる周期に近く、C₆₀ に光を照射して光子を吸収して励起状態の π*軌道に電子を遷移させても、1 パルスの照射が終わると同時前後で励起エネルギーを熱放出で失うため、一時的にポリマー化が起きても熱によりもとのモノマーに戻ってしまう。しかし、FEL は多くの ps のマイクロパルスで構成され、これは熱散逸の周期に比べて非常に短い。このようにマイクロパルスを 1 個照射するたびに C₆₀ 分子が FEL のマイクロパルスの光子を吸収し、基底状態である π 軌道の電子を励起し、π*軌道に遷移させてポリマー化に用いる π*軌道の電子を

熱的散逸を気にせず増加させるのである。そして高圧印加に代わる C_{60} 分子の集合体の作製方法については簡易な溶液からの結晶体制製を行った。これまで溶液から作製した結晶体に FEL を照射しただけでは C_{60} ポリマーの大きさは μm オーダーであったことが報告^[2]された。これを受けて光励起により C_{60} ポリマー化をさらに進行させるため、電解合成法を用いて C_{60} 結晶体に金属イオンを化合させた C_{60} 化合物に FEL 照射を行った。電解合成法で作製された C_{60} 化合物はイットリウムとの化合においてラマン分光測定により低エネルギー側への $\text{Ag}(2)$ 振動モードの $11\sim 13\text{cm}^{-1}$ のピークシフトが報告^[3]されている。電解合成は以前の高圧印加と FEL 照射による C_{60} ポリマー合成の際にポリマー化に有効であったヨウ素によるホールドープに代わる C_{60} へのキャリヤドープ方法として用い、電極間への電界印加により C_{60} に電子をドープするドナーイオンを移動させるため、電極表面に均一に C_{60} 化合物が析出することが期待される。

2. 実験方法

電解合成法における陽極、陰極に使用する銀 Ag (ニラコ製)板はハサミを用いて $15\times 5\text{ }\mu\text{m}^2$ にそれぞれカットし、アセトン(5、15分)、エタノール(5分)に浸して超音波洗浄を行い、陽極、及び陰極とした。電解溶液は溶媒にトルエン、ジメチルホルムアミド(DMF)を用い、それぞれに 1.5mM 、 0.1M の濃度となるように 21.6mg の C_{60} 粉末、 0.8g の過塩素酸イットリウム $\text{Y}(\text{ClO}_4)_3$ 粉末を加えて、10分間超音波分散を行って 1.5mM の C_{60} トルエン溶液、及び 0.1mM の $\text{Y}(\text{ClO}_4)_3$ DMF 溶液とした。

上に述べた電極と溶液を用いて図1のような簡易装置で C_{60} 化合物の電解合成を行った。電解セルには 50ml 入りの新和化学特注のパイレックスガラスビーカーを用いた。 C_{60} とは金属イオンだけが化合するように陽イオン交換膜(旭硝子社製、0型、CMV)を用いて陰極にアニオンだけを移動させた。本研究では陰極近傍での C_{60} 還元反応をモニターするために Ag/Ag^+ 参照電極(BAS製)を用いて陽極、陰極、参照電極による3電極系での電解合成を行った。電解合成は10時間の -1.8V の還元電位印加により行った。電解合成中に電解セル中の混合溶液を陽極から陰極に流れる電流は 4.5mA であった。電解合成後は C_{60} 化合物が堆積した陰極を溶液から取り出し、溶液が乾燥しきる程度だけ室内に放置した。

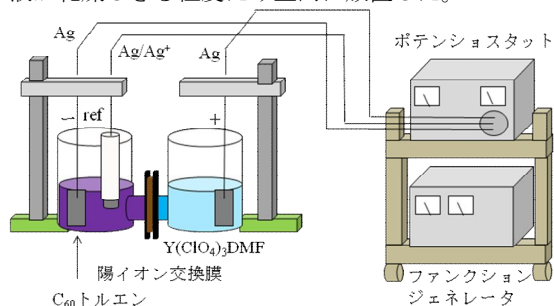


図1 本研究で作製した簡易電解合成装置

その後、 50ml ビーカーに C_{60} 化合物が堆積した陰極を置き、液中で1時間FELを照射した。

電解合成法により作製した C_{60} 化合物、及びその作製した C_{60} 化合物に液中でFEL照射を行って合成した C_{60} ポリマーの評価は顕微ラマン分光装置(あkaiser社製、HoloLab5000R)を用いたラマン散乱の測定により行った。 C_{60} ポリマー化を評価するために $\text{Ag}(2)$ 振動モードのピークである 1469cm^{-1} 近傍に注目した。 $\text{Ag}(2)$ 振動モード(ペンタゴナルピンチ)は C_{60} 分子に代表される10個の分子振動モードのうち、五員環を構成する炭素原子が五員環の中心に向かって振動するモードである。 $\text{Ag}(2)$ 振動モードのピークは 1469cm^{-1} から光照射によって合成されたフォトポリマーにおいては 1460cm^{-1} にピークシフトすることが報告^[4]されている。これは先ほどの五員環を構成する炭素原子において、これらのうち二重結合を持ち sp^2 的結合を持つ炭素原子において C_{60} 分子間への共有結合生成により新たな sp^3 的結合が誕生し、その炭素原子の振動エネルギーが低下したことを示唆する。フォトポリマーでない高温高圧印加により合成された C_{60} ポリマーでも1次元、2次元、3次元にポリマー化が進行するにつれて 1460cm^{-1} より低エネルギー側に $\text{Ag}(2)$ 振動モードのピークがシフトすることが報告^[5]されている。加えて C_{60} が金属と化合し、電荷移動によって合成された C_{60} ポリマーにおいても金属価数が1増加すると $\text{Ag}(2)$ 振動モードのピークが 6cm^{-1} ずつ低エネルギー側にシフトすることも報告されている^[5]。FEL照射を行い、光励起を行った C_{60} 化合物から合成された C_{60} ポリマーの結晶性については粉末XRD装置(理学株式会社製、RINT-C2500)を用いて評価を行った。

以上で C_{60} 化合物の作製し、次の実験として電解合成法により作製した C_{60} 化合物に同じ濃度の溶液中で自由電子レーザー照射を行った。使用した溶液はFEL照射用に別に作製した 1.5mM の C_{60} トルエン溶液であり、マイクロピペットを用いてゆっくり電極を浸す程度加えた。FELは 500nm の波長のものを1時間照射し、電極へは垂直に入射させ、ビーカーの位置でのエネルギー強度を測定し、FELのエネルギー密度はスポット径を 7mm として $0.97\text{ }\mu\text{J}/\text{cm}^2/\text{pulse}$ で一定とした。FELの波長は 2000nm から2個のSHG非線形効果を有するBBO非線形結晶を通し、さらにプリズムも通して 500nm とした。

3. 実験結果と考察

図2は電解合成後の陰極表面の光学顕微鏡像であり、図2は直径約 $5\mu\text{m}$ の粒子が電極表面に一面に堆積していることを示す。また、像の中心に大きさ $5\times 10\text{ }\mu\text{m}^2$ の粒子の塊を確認した。

図2の赤丸の位置にYAGレーザー(532nm 倍波)を使用した励起光のスポット中心を合わせ、ラマン散乱を測定した。励起エネルギーは10倍対物レンズで集光し、エネルギー強度計(型番:PD200)で $100\mu\text{m}$ とした。この時のスポット径は $10\mu\text{m}$ のため、励起光のエネルギー密度は $0.032\text{ mJ}/\text{cm}^2/\text{pulse}$ であった。

前述の励起光により測定したラマンスペクトルは図3である。電解合成ではドーブしたイットリウムにより C_{60} の電子構造において励起状態である π^* 軌道にイットリウムから電子が注入され、電子構造的に安定である共有結合が C_{60} とイットリウム間に形成される。この時、形成される共有結合の数についてイットリウムは3価のため、 C_{60} の π^* 軌道には3個の電子が注入されて C_{60} を3価のカチオンに還元する。イットリウムイオンは電界印加により加速されているため、 C_{60} 分子に電界によりポリマー化が起きる距離まで近づいていると考えられる。ゆえにイットリウムの3個の電子がそれぞれ C_{60} とポリマー化し、イットリウムと C_{60} が1:1に化合している C_{60} ポリマーが合成されることが予想され、ラマンスペクトルをとると図3に $Ag(2)$ 振動モードのピークが 1470.6cm^{-1} から 1449.6cm^{-1} に 21.0cm^{-1} シフトしたピークが示される。これは前に述べたイットリウムと C_{60} が1:1に化合している C_{60} ポリマーが合成されたことを示唆する。また、図2で電極一面に直径約 $5\mu\text{m}$ の粒子が確認されたことについては、電解合成を10時間行ったことで陰極に次々とイットリウムイオンが移動し、 C_{60} との1:1ポリマー化が多くの C_{60} 分子系に発展していたことを示唆する。これより、電解時間を長くするとイットリウムと C_{60} との1:1ポリマー化はさらに多く発生し、電極一面に直径約 $5\mu\text{m}$ の粒子状の C_{60} 化合物が合成される予想され、今後、 C_{60} ポリマーの研究が進み、 C_{60} ポリマーをさまざまな分野に応用するまでに研究が発展すると、 C_{60} ポリマーを電極上に大面積に合成する場面で利用できることを示唆する。

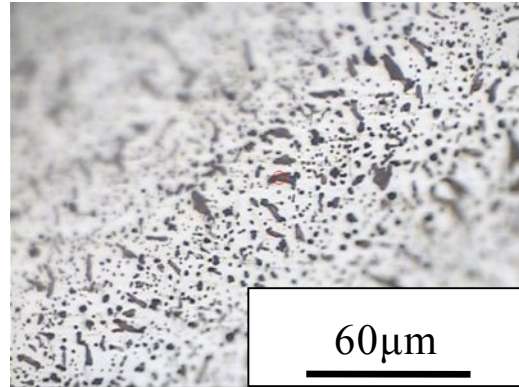


図2 電解合成後の陰極表面の光学顕微鏡像

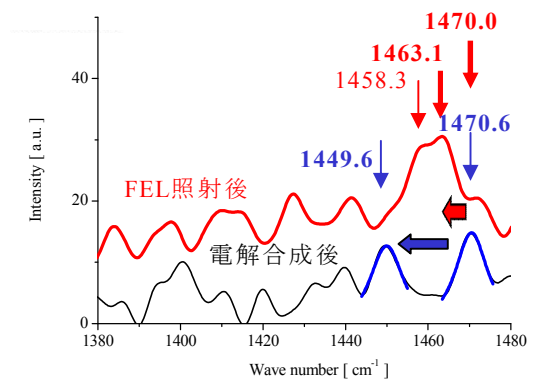


図3 電解合成後の陰極表面のラマンスペクトル

電解合成法により C_{60} 化合物を作製した目的はアニオンと C_{60} のポリマー化を電極表面で均一に誘起させることである。このため、図4に先ほどとは別の場所で測定した光学顕微鏡像を示す。図4にも図2に確認された直径約 $5\mu\text{m}$ の粒子を電極表面一面に確認された。これより、電解合成法を用いて電極表面一面に数 μm オーダの粒子を作製できたと考えた。この直径約 $5\mu\text{m}$ の粒子が C_{60} 化合物か C_{60} であるか評価するために $Ag(2)$ 振動モードのピークである 1469cm^{-1} 付近に注目し、ラマンスペクトルを測定した。その結果を図5に示す。

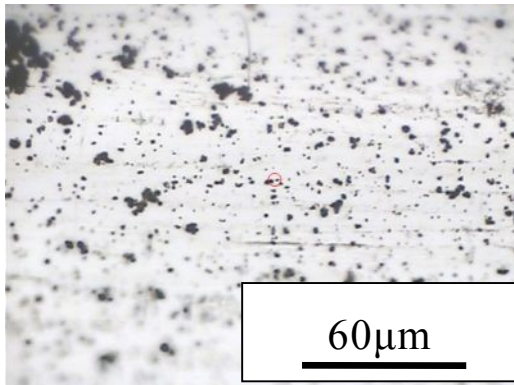


図4 電解合成後の陰極表面の
光学顕微鏡像(図2と場所が異なる)

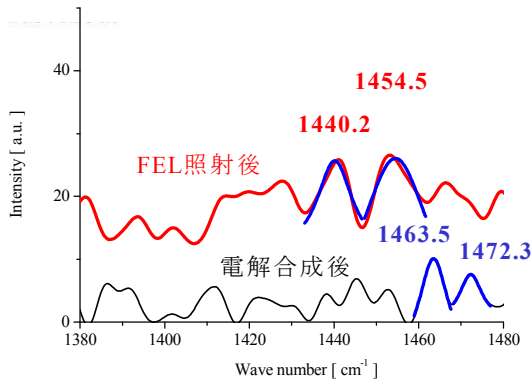


図5 電解合成後のラマンスペクトル

図5は 1469cm^{-1} に加えて低エネルギー側にもシフトしたピークが確認された。これよりローレンツフイッティングによりピークの位置を評価したところ、電解合成後には 1472.3cm^{-1} と低エネルギー側にシフトした 1463.5cm^{-1} にピークが確認され、ピークシフトがあった方の強度の方が高かった。これはポリマー化によりピークシフトが起こり、さらに励起光の照射範囲には C_{60} 分子よりポリマー化した C_{60} の方が多く存在していたため、ピーク強度逆転が起きたと考えた。しかし、 C_{60} がイットリウムと化合物していれば図3のように 18cm^{-1} のピークシフトが得られると予想されるため、この測定範囲での C_{60} ポリマーは C_{60} の分子間に入り込んだトルエン溶媒との電界印加によるポリマー化であると考えた。

図6にFEL照射後の図2を測定した場所での光学顕微鏡像を示す。図6は電解後に一面に見られた直径約 $5\mu\text{m}$ の粒子が無くなり、代わりに大きさ $10\times 10\mu\text{m}^2$ の直径約 $5\mu\text{m}$ の粒子が集まったような黒い塊を示した。これは液中でFEL照射を行ったことで電極と溶媒が電極全体で接触し、溶媒から C_{60} 分子が凝集して析出したことを示唆していると考えた。この結晶体が C_{60} ポリマーであるか評価するためにラマンスペクトルを測定した。その結果はFEL照射前の結果と同時に図3に示した。図3では 1470.0cm^{-1} から 1463.1cm^{-1} にピークシフトが現れたことを示し、強度比も低エネルギー側にシフトしたピークの方が高くなっており、測定範囲全体でのポリマー化を

示唆する強度比の逆転が確認された。FEL照射後の陰極を場所を変えて光学顕微鏡像を測定した。これを図7に示す。これは電解合成後の図4と同じ場所である。図4は大きさ $5\times 5\mu\text{m}^2$ の C_{60} 凝集体を示唆する塊を示した。このラマンスペクトルを測定すると図5のように得られた。図5に 1454.5cm^{-1} 、 1440.2cm^{-1} のピークを確認した。 1454.5cm^{-1} へのピークシフトを C_{60} とイットリウム化合物に起因すると考えた。これより陰極に C_{60} とイットリウムの化合物とFELによる溶媒から成長した C_{60} ポリマーが混在していることを考えた。

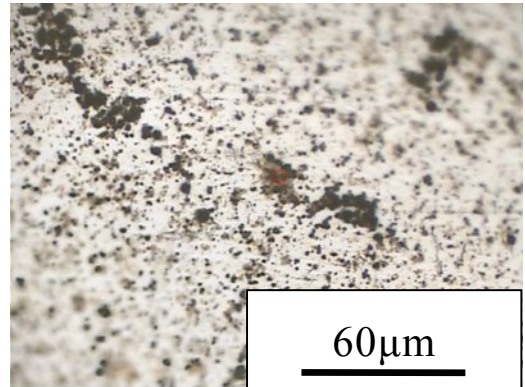


図6 FEL照射後の陰極表面の
光学顕微鏡像

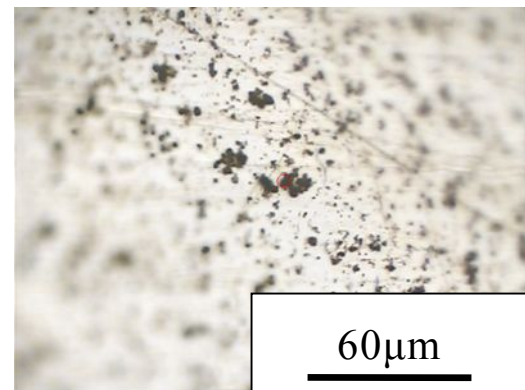


図7 FEL照射後の陰極表面の
光学顕微鏡像(図4と同じ場所)

FEL照射後に合成した C_{60} ポリマーの C_{60} との化合物したアニオンの特定のためにXRDによる結晶構造解析を行った。その結果は図8に示す。図8から結晶化した C_{60} 分子のfcc構造のピークは確認されなかった。また、イットリウムが酸素と化合物した酸化イットリウム Y_2O_3 の強いピークに類似するピークが確認され、塩化イットリウム YCl_3 に類似したピークは確認されなかった。塩化イットリウムに類似するピークが無かったことから、陽イオン交換膜により陽イオンだけを陰極に移動させることはで

きたと考えた。さらに酸化イットリウムの強いピークと類似するピークが確認されたことで陽イオン交換膜を透過したイットリウムイオンは陰極近傍に移動していることが示唆され、 C_{60} との化合だけでなく、酸化したイットリウムも陰極に同時に存在していたことが示された。このため、電解合成法を酸素除去下の空間、例えば窒素で満たしたグローブボックスの使用を行う必要性を考えた。しかし、 C_{60} の fcc ピークが消失していたため、合成した C_{60} ポリマーが非晶質構造を持つことが確認され、本研究では電解合成法により作製した C_{60} 化合物に液中で FEL 照射を行うことで非晶質構造を持つ C_{60} ポリマー合成を行えたと考えた。

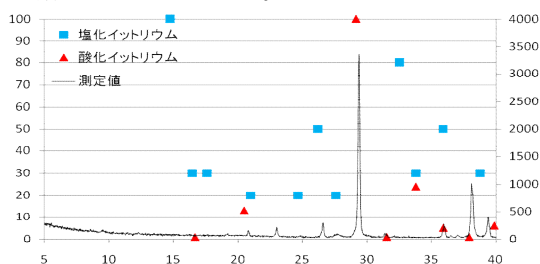


図 8 FEL 照射後の XRD 測定結果

4. まとめ

合成した C_{60} ポリマーは大きさが $5 \times 10 \mu m^2$ であり、まだまだバルクスケールではない。しかし、示した結果と場所を変えて合成された C_{60} ポリマーを探索したところ、電極表面の数箇所では C_{60} ポリマーを示唆する同程度の大きさの粒子が確認された。合成した C_{60} 化合物の段階では直径約 $5 \mu m$ であり、 $1450 cm^{-1}$ に $Ag(2)$ 振動モードのポリマー化による低エネルギーシフトに起因するピークが確認された。これに FEL 照射を行うと $1463 cm^{-1}$ に $1470 cm^{-1}$ のピーク強度に対するピーク強度が逆転したピークが確認された。これは C_{60} ポリマーをさまざまな分野に応用するまでに C_{60} ポリマーの研究が発展すると、 C_{60} ポリマーを電極上に大面積に合成する場面で利用できることを示唆する。電解合成後の陰極を場所を変えて光学顕微鏡像を測定しても同様に直径約 $5 \mu m$ の粒子が一面に確認された。しかし、こちらのラマンスペクトルでは $1450 cm^{-1}$ ではなく、 $1460 cm^{-1}$ までのピークシフトであった。これより、場所によっては C_{60} がイットリウムではなく、溶媒分子と化合したと考えた。

作製した C_{60} 化合物を用いて液中で FEL 照射を行い C_{60} ポリマー合成を行った。ラマンスペクトルにおいて電解合成後にイットリウムと化合した C_{60} を確認した場所ではポリマー化していない C_{60} が FEL によりポリマー化したことを示唆する結果であり、電解合成後に溶媒と化合した C_{60} を確認した場所では $1440.2 cm^{-1}$ 、 $1454.5 cm^{-1}$ にピークが現れた。

最後に合成した C_{60} ポリマーの結晶性を XRD により評価した。XRD では電解合成による C_{60} 化合物に FEL 照射した C_{60} ポリマーでは C_{60} の fcc 構造のピークは確認されなかった。また、 29° に酸化イッ

トリウムの強いピークに類似するピークが確認された。これは電解合成の際の電界印加により陰極にイットリウムイオンが移動したことを示唆していると考え、電解合成は行っていたと考えた。

本研究からの展望をまとめると電解合成される C_{60} 化合物において、バルクスケールの結晶体に成長させるためには、電解合成では電界印加によりドナーを移動させるため、陰極の形状に凹凸があれば、尖った部分に電界が強く印加されるため、電極形状を変えることでバルクスケールの結晶体を成長させられると考えた。

5. 参考文献

- [1] 山中昭司, 久保章, 固体物理, 41, 6 (2006)
- [2] Nobuyuki. Iwata. Shingo. Ando, Yasunari. Iio, Ryo. Nokariya, Hiroshi. Yamamoto, Materials Research Society 2007 Fall Meeting, (2007)
- [3] H.Endo et al. Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 35 pp. L445-L457(1996)
- [4] A. M. Rao, P. Zhou, K. A. Wang, G. T. Hager, J. M. Holden, Y. Wang, W. T. Lee, X. X. Bi, P. C. Eklund, D. S. Cornett, M. A. Duncan, I. J. Amster, *Science*, **259**, 955 (1993)
- [5] P.C.Eklund, A.M.Rao, Fullerene Polymers and Fullerene Polymer Composites (1999)