

分子状繊維フラレンポリマーの合成とキャラクタリゼーション

○川崎晋司、沖野不二雄、東原秀和
信州大学・繊維学部・素材開発化学科

1. はじめに

C_{60} 結晶は室温 1 気圧下で fcc 構造が安定である。この fcc C_{60} を高温高压で処理すると図 1 のように C_{60} 分子が重合し、フラレンポリマーと呼ばれる新しい物質群が生成される。図 1 に示したものはこのポリマーのうちの菱面体型結晶 (rh- C_{60}) であり、 C_{60} 分子が規則的に編み込まれた“分子状繊維”とも呼ぶべき美しい構造を有している。rh- C_{60} の重合面を一つの層と考えると凹凸に富む層から構成される一種の層状物質ととらえることができる。この層間への他元素の挿入による新しい特性を持つ物質群の創製が期待されている。本研究はこのような物質群の創製を目的とし、rh- C_{60} の重合面内、面間の結合特性を実験的に明らかにし、また、電気化学的に他元素の挿入を試みた。

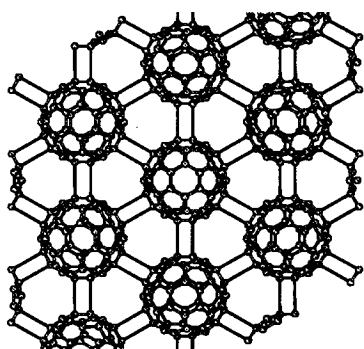


Figure 1: Schematic picture of the structure of rh- C_{60} .

2. 実験

2-1. rh- C_{60} の合成

試薬特級 C_{60} 粉末 (Hoechst “gold grade” >99.7%) を白金カプセルに封入した後、グラファイトヒーターを組み込んだ圧力セルを構築した (図 2)。このセルを岡山大学設置の分割球型高压装置を用いて 5 GPa まで加圧し、所定の温度 (823 - 1223 K) で 1 時間保持した後急冷した。

2-2. XPS, XES 測定

合成した rh- C_{60} の XPS スペクトル測定は Ulvac-Phi model 5600 を用いて行った。Mg 特性線を励起光として用いた。試料室内は 10^{-7} Pa 以下の真空に保った。XES スペクトルは兵庫工業技術センター設置の島津製作所 EPMA-1500 型を用いた。加速電圧は 15 kV、試料電流は 0.1 μ A、ビーム径は 100 μ m、サンプリングタイム 9.2 sec、サンプリングピッチ 0.0153 \AA にそれぞれ設定した。

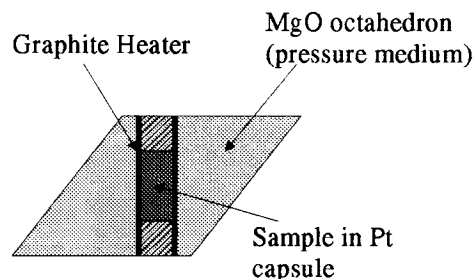


Figure 2: Schematic picture of a high-pressure cell assembly.

2-3. 高温 X 線回折実験

X 線回折実験はリガク RINT2200 を用いて行った。rh- C_{60} 試料は Ar 雰囲気 Dry Box 内でシリカガラスキャピラリーにつめ、溶封した。入射、回折用の窓がついた円筒状ヒーターを回折装置に取り付け高温下での X 線その場観察を行った。ヒーターの温度制御はヒーター上部に取り付けた熱電対により行った。また、試料部の温度はあらかじめ試料位置に別の熱電対をセットし、モニター熱電対の表示温度から換算できるように校正しておいた。

2-4. CV 測定および Li の電気化学的ドーピング

Ar 雰囲気 Dry Box 内で rh- C_{60} 、PEO、 LiClO_4 を乳鉢で混合した後、アセトニトリルを加え rh- C_{60} が分散した溶液を作製した。この溶液をキャストしたのち真空乾燥によりアセトニトリルを除去し薄膜を得た。この薄膜を Li 金属対極とステンレススチール製のコレクターではさみこみセルを構築した。

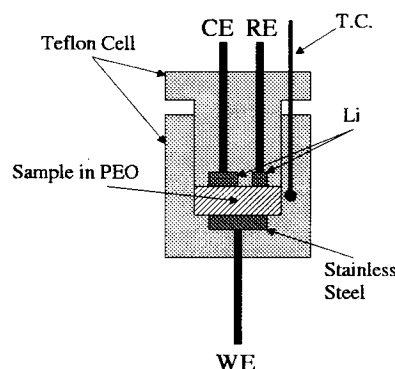


Figure 3: Schematic picture of an electrochemical cell.

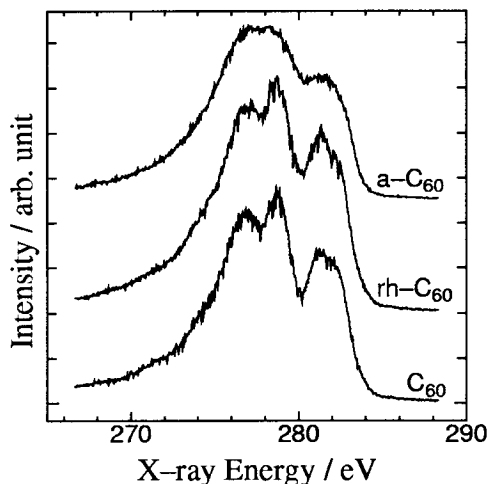


Figure 4: XES spectra of C_{60} , $a-C_{60}$ and $rh-C_{60}$.

3. 結果および考察

高压合成により、処理温度 823 - 903 K の範囲で $rh-C_{60}$ が、高温 (> 903 K) では非晶質相 ($a-C_{60}$) が、それぞれ合成された。図 4 に合成した $rh-C_{60}$, $a-C_{60}$ および出発物質である $fcc-C_{60}$ の XES スペクトルを示す。 $rh-C_{60}$ では 1 つの C_{60} クラスタは図 1 に示すように隣接する 6 個の C_{60} クラスタと共有結合的に結合していると考えられている。したがって 1 つの C_{60} クラスタあたり 12 個の sp^3 炭素が導入されていると考えられ、孤立 C_{60} 分子の電子状態から大きな変化が予想された。しかしながら、C 2p の部分状態密度を反映する XES スペクトルには図 4 のように大きな変化は見られなかった。

一方、図 5 に $rh-C_{60}$ の XRD 回折図の加熱による変化を示す。図 5 に示すように約 473 K で菱面体晶相から fcc 相への相転移が観測された。X 線回折図から求めた $rh-C_{60}$ の格子定数 (hexagonal axes) の加熱による変化を図 6 に示す。 a 軸長、 c 軸長の 1/3 はそれぞれ重合面内の隣接する C_{60} クラスタ間の距離、重合面間の距離に対応する。図 6 から求めた a , c 軸それぞれの軸方向の線膨張係数は $5.23 \times 10^{-6} K^{-1}$, $1.95 \times 10^{-5} K^{-1}$ である。したがって、やや c 軸方向に伸長しやすいことがわかるがその差はわずかであり温度に対する c/a の変化は大きくない。XES スペクトルの結果とあわせて考えると重合面内での C_{60} クラスタ間の共有結合はあまり強くないと判断される。

図 7 に観測された $rh-C_{60}$ のサイクリックボルタモグラム (CV) を示す。 $fcc-C_{60}$ は同じ走査電位範囲内で 3 段階の還元ピークが観測されるが、 $rh-C_{60}$ の CV はこれと大きく異なり還元側には約 1600 mV の大きなピークと約 2000 mV の小さなピークの 2 つだけが観測された。現在、各々のピークの帰属を検討中である。

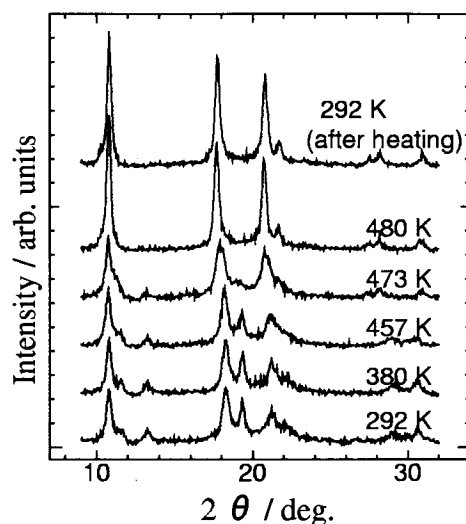


Figure 5: Change in XRD patterns of $rh-C_{60}$ with temperature.

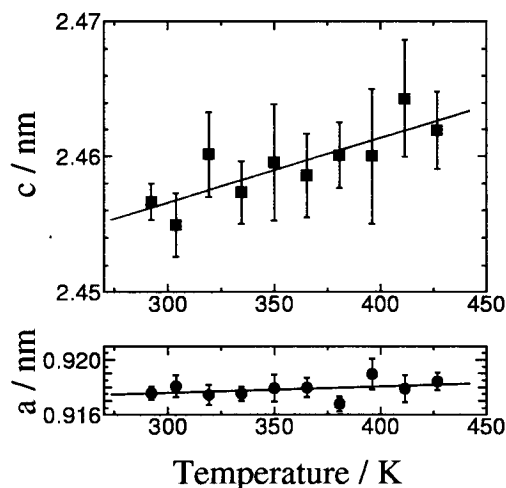


Figure 6: The temperature dependence of the lattice parameters (hexagonal axes) of $rh-C_{60}$.

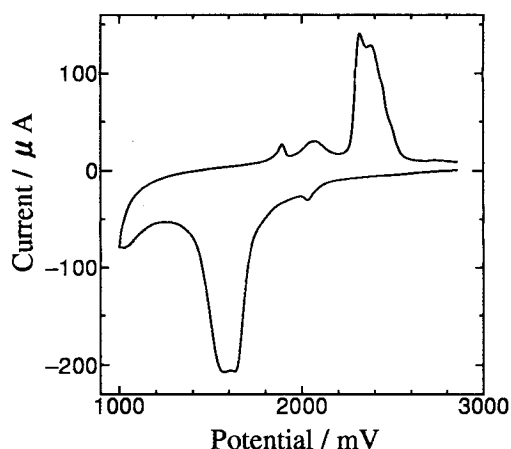


Figure 7: Cyclic voltammogram of $rh-C_{60}$.