電解法による金属C60ポリマーの合成

非会員 遠藤 拓 (日本大学)
正 員 山本 寛 (日本大学)

Synthesis of Metal C60 Polymer by Electrosynthesis

Non-member Hiraku Endo (Nihon University)

Member Hiroshi Yamamoto (Nihon University)

We tried to synthesize a new class of MC60 compounds with M=Rb, Sr and Y by an electrolysis process from solution. Two kinds of solution, 1.5mmol/l-C60 Toluene and 0.1mol/l-M(ClO4)_x (x=1, M=Rb; x=2, M=Sr; x=3, M=Y) N,N-Dimethylformamide, were filled in the cathode cell and the anode cell, respectively. An ion exchange membrane separated the solution. Electrochemical properties were measured for the electrolyte solution. A black film was deposited on a silver cathode plate after the electrolysis. Raman spectra revealed that C60 molecules existed and were polymerized in the films. Characteristic shape of particles were observed in the obtained film. The coexistence of both C60 and metal was confirmed in the particles by an energy dispersive x-ray spectrometer. The film was crystallized after a post annealing at 160°C in a vacuum. The film slowly cooled after the annealing had a polymeric body-centered orthorhombic M1C60 phase, while the rapidly cooled film revealed a face centered cubic phase. The polymeric Sr1C60 and Y1C60 were new materials obtained in this work, though the polymeric Rb1C60 has been well known.

キーワード：C60、電解合成、Rb1C60、Sr1C60、Y1C60、ポリマー相

1. まえがき

最近注目を集めているC60は、炭素の結合形式がダイヤモンド(sp³)とグラファイト(sp²)の中間的な結合により構成されるサッカーボール状の球殻分子である。さらに、この球殻にはπ電子が動径方向に分布し、C60球殻の外側全体にπ結合を形成している。この三次元的な構造と豊富なπ結合によりC60自体で独特な電子構造を持っている。また、その集合体ならびに化合物としての固体構造や電子構造も、その特異的な形状を反映した特徴あるものであり、新しい機能性材料としての可能性が期待されている。すなわち、C60結晶格子隙間にアルカリ金属A (K,Rbなど)をドープしたA3C60では高い超伝導臨界温度T_c (33K)を示し^(1,2)、強電子供与体であるTDAEとの化合物(TDAE)_xC60では16K以下で軟強磁性を示す⁽³⁾など、特異な物性が見出されている。しかし、これらの化合物は空気中で不安定であり、評価、デバイス応用にはあまり適していない。

これに対して、Raoら⁽⁴⁾はC60薄膜へ紫外光を照射することにより、隣接するC60分子が共有結合で繋がったfcc構造になることを指摘した。このようなC60分子同士が架橋反応を起こしたC60ポリマーは、空気中でも安定であることが報告されている。C60分子をポリマー化する方法としては上述の光重合の他にもC60の高温高压処理⁽⁵⁾や、アルカリ

金属(A)ドーピングによるA1C60形成⁽⁶⁾等がある。A1C60に関するChauvetら⁽⁷⁾のX線構造解析によれば、その構造は斜方晶であり、ある一定方向のC60間距離が極端に短いことよりポリマー相の存在が確認された。このようなA1C60は、真空封入したC60薄膜へアルカリ金属蒸気を化学量論的に1:1になるように制御して反応させる気相法が一般的である。一方、C60の溶液中での化学反応も盛んに行われており、Wangら⁽⁸⁾はC60とアルカリ金属A (K,Rb)を溶液中で化学反応を起こさせA_xC60化合物の合成に成功し、一部の化合物が超伝導性を示したことを報告している。さらに、この方法では超伝導相のA3C60よりポリマー相のA1C60がより合成されやすいと報告されている。

C60ポリマーを溶液中から合成する手法をとって、我々は溶液中に電位を加え化学反応を促進させる新しい電解合成法を検討した^(9,10)。ドーパント金属(M)としてはA1C60化合物を形成すると報告されているRbだけでなく、より価数の高いアルカリ土類金属(Sr,2価)、あるいはさらに価数の高い金属(Y,3価)を選択し、1:1組成のM1C60化合物を合成することを試みた。このようなM1C60ポリマーは、電子ドーピングが制御できるため、特異な金属的電気伝導も期待される。また、高濃度電子ドーピングにより、空気中で安定な超伝導ポリマーが実現するかもし

れない。こうした観点から本論文ではM1C60ポリマーに着目して化合物合成を試みた。以下に、電解合成の原理と方法、ならびに得られた化合物の基礎的解析結果について述べる。

図1 C60化合物電解合成原理図

Fig.1. Schematic principle of electrolysis for synthesis of C60 compounds

2. 原理および実験方法

<2・1> 合成原理 A1C60の合成には、C60を封管中で温度制御しながらドーパントであるアルカリ金属蒸気と化学量論的に1:1になるように気相反応させる方法（ドライプロセス）と、溶液中にアルカリ金属とC60を溶かして化学反応によって合成する方法（ウェットプロセス）の2つが多く用いられている。ウェットプロセスは、ドライプロセスに比べ、装置が簡単で安価で扱いやすく、ドーパントに対する制限が少ないという長所を持っている。

そこで我々は、ウェットプロセスを応用した電解合成法に着目した。電解合成法は、電気化学的に電極表面で溶液中に溶けている物質を還元し、反応が活発な陰イオンにすることによって、化学反応をより積極的に引き起こす方法である。

電解合成するためには電圧電流値を設定しなければならない。そのために、C60溶液の電気化学的性質を把握しておく必要がある。Xieら⁽¹¹⁾は溶液に溶かしたC60の電気化学的性質を調べ、溶液中でのC60が加えられた電位によって、-6価までの陰イオンに移移すること明らかにした。電気化学的性質は、電圧を一定速度、一定範囲で掃引し、その時の電流変化をみるボルタンメトリにより明らかにされる。負側そして正側への電圧掃引時の電流ピークはそれぞれ還元電流ならびに酸化電流を表わしている。ジメチルホルムアミド（DMF）・トルエン混合溶媒に溶かしたC60において、-0.98, -1.37, -1.87, -2.35, -2.85, -3.26V vs Fc/Fc⁺の6つの電位に酸化還元電位対が観測されている。これらの電位において、各々1電子反応に基づくC60多価イオンへ遷移し、例えば-0.98VでC60⁻に、-1.37VでC60²⁻に遷移することが明らかにされている。

ここで、約-1V vs Fc/Fc⁺に電圧を保持すると図1のように電極付近にC60⁻イオンが形成されることになる。この際、アルカリ金属を溶液中に溶かしておけば、化学反応を起こ

して、A1C60が形成されることが期待できる。このA1C60が不溶であれば、溶液中に沈殿するか、電極上に析出する。電極を活性の良いものを選択すれば、電解によって、A1C60が電極上に積極的に形成される。これが本研究で我々が提案する電解合成によるA1C60膜合成の原理である。

<2・2> 実験方法 合成は図2に示す系で行った。電解セルは1.5mmol/l-C60トルエン溶液を入れた陰極（作用極部）と0.1mol/l-M(ClO₄)_x {M=Rb(x=1), Sr(x=2), Y(x=3)}N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）溶液を入れた陽極（対極）部の二つに別れており、イオン交換膜により結ばれている。陰極として銀板を用い、陽極として銀あるいは金板を用いた。参照電極としては非水用のAg/Ag⁺（BAS社製）を用いた。

図2 用いた電解系の概略図

Fig.2. Schematic diagram of the used electrolysis system

電解合成に先立ち、それぞれの金属を含む支持電解質塩を溶かした溶液での電気化学測定を行った。図3に金対極を用いた時観測されるサイクリックボルタモグラムの（CV）特性を示す。析出物が付着する前の電極によるCV、ファーストサイクルに注目する。C60だけ除いた溶液のCVの波形と比較すると、Rb溶液では約-0.9V vs Ag/Ag⁺、Sr溶液では約-1.5V、Y溶液では約-1.8Vでの電流量が多く、Rb溶液では1価、Sr溶液では2価、Y溶液では3価で反応が著しく進行していることが示唆された。つまり、それぞれの金属イオン価数に対応するC60の還元反応が促進されていることが分かる。したがって、陰極近傍におけるC60イオンと金属との反応が進行していることが伺える。同様な傾向は銀対極でも観察された。

以上の結果より、電解合成の可能性が見いだされた。また、電解合成は長時間行うため、対極としては溶出のより少ない金板が好ましい。膜合成にあたっては、サイクルを繰り返すと所望の反応の他に不要な電極反応が起こる可能性があるため、所望の電位になるまで掃引した後、定電位電解法を採用した。電解時間は100時間とし、電解温度は、

室温（約30℃）で合成させた。

得られた膜について、ラマン分光法（日本分光製 NR-1800）による振動モード評価、X線回折（XRD）（理学電機製 RAD-C）による結晶構造解析、走査電子顕微鏡（SEM）ならびにエネルギー分散型X線分光器（EDX）（日立製作所製 FE-4000ならびにKEVEX）による微細構造評価と元素分析を行った。

図3 サイクリックボルタモグラム

Fig.3. Cyclic voltammogram

3. 実験結果および考察

<3・1> ラマン分光 C60には全部で174の振動の自由度がある。C60は切頭二十面体のIh対称を持つため多くの縮重した振動モードが存在し、46個の振動モードが存在する。46個の分子振動モードの中で1次の赤外活性モー

ドは4つのFluモードである。また、ラマン活性モードは2つのAgモードと8つのHgモードで、合計10個のモードである。Agモードの1つである1469cm⁻¹のAg(2)モードは最も強度が強くC60に特有の振動モードであることが知られている⁽¹²⁾。

電解合成によって得られた膜のラマンスペクトルを図4に示す。スペクトルは上からすでに報告されているRbC60ポリマーの結果⁽¹³⁾、Rb溶液から合成した膜、Sr溶液から合成した膜、Y溶液から合成した膜によるものである。Rb溶液、Sr溶液、Y溶液いずれの場合もC60特有のAg(2)モードのピークが確認され、膜中にC60が存在することが確認された。また、本来シャープに出るはずのピークはブロードとなり、1440cm⁻¹付近に本来禁制モードである分子振動のピークが若干見いだされる。このような傾向はBormannら⁽¹³⁾の結果と一致しており、得られた一連の膜はポリマー化していることが示唆される。

図4 試料膜のラマンスペクトル

Fig.4. Raman spectra of specimen films

<3・2> SEMによる表面観察 図5に得られた膜のSEM写真を示す。左からRb溶液 (a)、Sr溶液 (b)、Y溶液 (c) から得られた膜の表面SEM写真である。電解合成により形成した膜には、一般の気相法には見られない微細組織を持つ粒子が確認された。Rb溶液から得られた粒子は長さ約0.5 μmの針状であり、Sr溶液から得られた粒子は針状組織が折り重なった形状となり、Y溶液から得られた粒子は0.1~0.8 μm四方の板状である。イオン種によって微細組織の形状が変化することが分かる。

図5 試料膜表面のSEM写真

Fig.5. SEM photographs of film surfaces

<3・3> EDXによる元素分析 微細組織中の元素分析はエネルギー分散型X線分光器により行った。図6 (a)にRb溶液から得られた膜中の針状粒子に電子ビームを照射したときのEDXスペクトルを示す。基板 (Ag) や基板ホルダー (Al) によるピークの外に、C60 (C Ka) とRbによるピークが観測された。これにより粒子にはC60とRbが混在していることが確認された。さらに、針状ではない部分でのEDXスペクトルを (b) に示す。大きなRbピークと大きな酸素ピークさらに若干ながら塩素のピークも見られ、この部分はRb化合物であることが分かる。

また、図7にSr溶液から得られた膜中の粒子 (a) とそれとは形状が違う部分 (b) のEDXスペクトルを示す。粒子にはC60 (C Ka) とSrによるピークが観測され、SrとC60が混在していることが確認された。(b)には大きなSrによるピークと特に大きな酸素のピークが観測され、この部分はSr化合物であることが予想される。

さらに、図8にY溶液から得られた膜中の粒子 (a) と暗い部分に電子ビームを照射したとき (b) のEDXスペクトルを示す。粒子にはC60 (C Ka) とYによるピークが観測され、YとC60が混在していることが確認された。この試料では板状の微細組織が一面に存在していた。暗い部分ではホルダーからの大きなAlピークが観測され、膜が薄いことが分かる。

いずれの溶液から合成した膜においても2.3keV付近にピークが見られる。これは硫黄 (S) かモリブデン (Mo) のエネルギー領域であるが、X線光電子分光 (XPS) スペクトル観測においてこれらの金属の存在は確認されなかった。炭素が結合してC60を形成したことによる新しいピークの可能性も考えられるが、C60膜のEDXスペクトルにはこのピークは観測されなかった。現在のところ詳細は不明である。

<3・4> XRDによる結晶構造解析 C60とアルカリ金属 (A) との化合物 AxC_{60} はアルカリ金属の種類とドーパ量に依存して様々な結晶構造をとることが知られている⁽⁴⁾。これは、ノンドープのfcc格子の中に大きさの異なる2種類の格子間空隙 (四面体サイトと八面体サイト) が存在

図6 Rb-C60のEDXスペクトル

Fig.6. EDX spectra of Rb-C60 film

することと、アルカリ金属のイオン半径が元素によって大きく変化することによる。つまり、C60はドーパントの種類と組成によって様々な結晶構造を示す。中でも、 A_1C_{60} 化合物は特殊である。温度によって2つの安定相があり、低温での安定相は隣り合うC60同士が架橋反応で繋がったポリマー相 (体心斜方晶 (bco)) であると報告されている^(15,16)。

図9にRb溶液から得られた膜のXRDを示す。上から電解合成後トルエンに浸けたまま何の処理もしない膜、真空中、160℃で50時間アニールした後、20時間かけて徐冷したものの、アニール後急冷したもののXRDパターンである。徐冷したもの下にある線はChauvetら⁽⁷⁾の報告している体心斜方晶 (bco) のXRDパターンをモデル化したものである。また、急冷したもの下には面心立方晶 (fcc) のXRDパターンをモデル化したものを記した。

図7 Sr-C60のEDXスペクトル
Fig.7. EDX spectra of Sr-C60 film

図8 Y-C60のEDXスペクトル
Fig.8. EDX spectra of Y-C60 film

アニール前にはC60やC60化合物のピークは見られなかった。ここで観察されたピークは溶媒和して混入する可能性があるRbClO₄のピークと一致した。一方、アニール後急冷した試料にはC60特有のfcc構造によるピークが観測された。これらのピークから格子定数を計算すると $a=13.97\text{Å}$ となり、既に報告されているfcc-Rb₁C₆₀の結果と良く一致した。また、徐冷したものには、bcc構造のピークが観測され、その格子定数は $a=9.07\text{Å}$ 、 $b=10.12\text{Å}$ 、 $c=14.40\text{Å}$ と見積もられた。これらの結果もChauvetらの結果とほぼ

図9 Rb-C60膜のXRDパターン
Fig.9. XRD pattern of Rb-C60 film

図10 Sr-C60膜のXRDパターン
Fig.10. XRD pattern of Sr-C60 film

図11 Y-C60膜のXRDパターン
Fig.11. XRD pattern of Y-C60 film

一致しており、このことから、電解合成によって得られた膜を徐冷したものにはRb₁C₆₀ポリマー相が存在することが確かめられた。

同様にSr, Y溶液から得られた膜のXRDパターンを図10, 11に示す。Sr, Yいずれの場合も、Rb溶液から得られた膜と同様で、アモルファス状態からアニールによってfcc構造を形成し、徐冷することによってbcc構造が形成されている。Srの場合、fcc構造の格子定数は $a=13.89\text{Å}$ 、bcc構造の格子定数は $a=9.07\text{Å}$ 、 $b=10.34\text{Å}$ 、 $c=14.92\text{Å}$ と算出された。Yの場合、fcc構造の格子定数は $a=13.98\text{Å}$ 、bcc構造の格子定数は $a=9.04\text{Å}$ 、 $b=9.89\text{Å}$ 、 $c=15.26\text{Å}$ と算出された。Sr溶液から得られた膜はb, c軸が伸びている。一方、Y溶液から得られた膜は、a, b軸長がともに減少しており、2次元的なポリマー相を形成しているように思われる。これらは、ドーパントイオンの影響と考えられ、価数が高いYはC60分子を強く引きつけ、2次元的ポリマーの形成された可能性が見い出された。

4. まとめ

Rb, Sr, Yを含むC60化合物を電解合成により銀板上に形成し、その基礎的評価を行った。得られた主な結果は以下の通りである。

- (1) 電気化学測定においてドーパント金属イオンの価数に対応するC60の還元反応を確認した。
- (2) 陰極銀板上において、電解合成による化合物膜を形成した。
- (3) 膜のラマンスペクトルはC60の存在とそのポリマー化を示唆する特徴的变化を示した。
- (4) 膜中には特徴ある微細構造を持つ粒子が観察され、その中にC60と金属が共存していることも確かめられた。
- (5) 電解合成後、熱処理・徐冷することによって化合物膜中にbco構造を示すM1C60ポリマー相が形成された。

以上述べたように、従来の方法では合成できなかったSr1C60あるいはY1C60が新たに電解合成された。得られた化合物のポリマー相に関する詳しい評価は今後の課題である。

最後に、ラマン分光測定に多大の御協力、ご助言下さった東京工芸大学の星 陽一 助教授に深く感謝いたします。試料の作製、評価を手伝って頂いた本研究室の長山 順之 君、渡辺 崇 君に深く感謝いたします。また、FE-SEM、EDX分析にご協力頂いた本学理工学部の先端科学材料センターに深く感謝の意を表します。

(平成9年9月25日受付、平成10年2月26日再受付)

文 献

- (1) A.F.Hebard, M.J.Rosseinsky, R.C.Haddon, D.W.Murphy, S.H.Glarum, T.T.M.Palstra, A.P.Ramirez and A.R.Kortan, *Nature*, **350**, 600 (1991).
- (2) K.Tanigaki, T.W.Ebbesen, S.Saito, J.Mizuki, J.S.Tsai, Y.Kubo and S.Kuroshima, *Nature*, **352**, 222 (1991).
- (3) P.-M.Allemand, K.C.Khemani, A.Koch, F.Wudl, K.Holczer, S.Donovan, G.Gruner and J.D.Thompson, *Science*, **253**, 301 (1991).
- (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 and I.J.Amster, *Science*, **259**, 955 (1993).
- (5) Y.Iwasa, T.Arima, R.M.Fleming, T.Siegrist, O.Zhou, R.C.Haddon, L.J.Rothberg, K.B.Lyons, H.L.Cartere Jr., A.F.Hebard, R.Tycko, G.Debbagh, J.J.Krajewski, G.A.Thomas and T.Yagi, *Science*, **264**, 1570 (1994).
- (6) Q.Zhu, O.Zhou, J.E.Fischer, A.R.McGhite, W.J.Romanow, R.M.Strongin, M.A.Cichy, and A.B.Smith III, *Phys. Rev. B* **47**, 13948(1993).
- (7) O.Chauvet, G.Oszlanyi, L.Forro, P.W.Stephens, M.Tegze, G.Faigel, and A.Janossy, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2721(1994).
- (8) H.H.Wang, A.M.Kini, B.M.Savall, K.D.Carlson, J.M.Williams, M.W.Lathrop, K.R.Lykke, D.H.Parker, P.Wurz, M.J.Pellin, D.M.Gruen, U.Weip, W.-K.Kwik, S.Fleshler, G.W.Crabtree, J.E.Schirber, and D.L.Overmyer, *Inorg. Chem.* **30**, 2838(1991).
- (9) H.Endo, N.Yoshiyama and H.Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L455 (1996).
- (10) H.Endo, N.Yoshiyama, and H.Yamamoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **280**, 289(1996).
- (11) Q.Xie, E.P.-Cordero and L.Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3978 (1992).
- (12) B.Chase and P.Fagan, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2252 (1992).
- (13) D.Bormann, J.L.Sauvajol, C.Gore, F.Rachdi, A.Moreac, A.Girard, L.Forro and O.Chauvet, *Phys. Rev. B* **54**, 14139 (1996).
- (14) D.W.Murphy, M.J.Rosseinsky, R.M.Fleming, R.Tycko, A.P.Ramirez, R.C.Haddon, T.Sigrist, G.Dabbagh, J.C.Tully and R.E.Walstedt, *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 1321 (1992).
- (15) P.W.Stephens, G.Bortel, G.Faigel, M.Tegze, A.Janossy, S.Pekker, G.Oszlanyi and L.Forro: *Nature* **370**, 636 (1994).
- (16) Q.Zhu, O.Zhou, J.E.Fischer, A.R.McGhite, W.J.Romanow, R.M.Strongin, M.A.Cichy, and A.B.Smith III, *Phys. Rev. B* **47**, 13948(1993).

遠藤 拓

(非会員) 1971年1月14日生。1998年3月、日本大学大学院理工学研究科電子工学専攻博士後期課程修了。同年4月日本大学工学部電気電子工学科助手。工学博士。主として、機能性フラーレン膜の合成に関する研究に従事。応用物理学会、フラーレン研究会会員。

山本 寛

(会員) 1951年2月1日生。1979年3月東京工業大学大学院理工学研究科電気工学専攻博士課程修了。同年4月日本大学理工学部電子工学科助手を経て、現在、同大学教授。工学博士。1980年電気学会論文賞。主として、高温超伝導、有機分子薄膜の研究に従事。電子情報通信学会、応用物理学会、日本応用磁気学会、表面科学会、低温工学協会、SID会員。