

カーボンクラスターC₆₀の熱および圧力に対する安定性

1992年3月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松 4 - 33

動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所

技術開発推進部 技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel
Development Corporation 4-33, Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki,
319-11, Japan)

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation)1992

カーボンクラスターC₆₀の熱および圧力に対する安定性

加藤正人*，桜井孝二**，鹿野祥晴***
船坂英之*，山本和典*，石黒敏明***
和田幸男*，岸本洋一郎*

要 旨

カーボンクラスターC₆₀の材料化へ向けて研究を進めるため、多くの基礎的データを蓄積する必要がある。本研究は、C₆₀結晶の熱的および圧力に対する安定性を調べることを目的とした。

C₆₀結晶の熱分析による測定とH I Pを用いて1000℃、200MPaまでの安定性を調べた。その結果、以下の結論を得た。

- (1) C₆₀は100MPa中において600℃以上で非晶質のカーボンに熱分解し始め、900℃で完全にC₆₀は存在しなくなる。
- (2) 圧力に対する効果は、わずかに認められ、圧力が高くなるほどC₆₀は熱分解し易くなる。
- (3) 結晶中に残る有機溶媒により、C₆₀の熱分解は促進されると推定される。

* 先端技術開発室
** 瑞豊産業
*** 原子力技術

目 次

1. 緒 言	1
2. 実験方法	2
3. 実験結果および考察	3
3-1 熱分析測定	3
3-2 C_{60} の高温高圧中での安定性	3
4. 結 論	5

1. 緒 言

1985年に Krotoらによりサッカーボール形状のカーボンクラスター C_{60} が発見された¹。さらに、1990年にKratschmerらはクラスターとしては初めて、巨視的量のカーボンクラスター(C_{60} , C_{70} , C_{76} ...)をグラファイトの放電から得た²。その後、それらカーボンクラスターは総称してフラーレンやバッキーボールと呼ばれ、その固体材料としての様々な物性研究が行われた³⁻⁷。その一つに超電導の研究があり、 C_{60} にアルカリ金属をドーピングする事により臨界温度が30Kを越す物質が発見された⁸⁻¹²。さらにより高い臨界温度を有する物質の存在する可能性が示唆されている。このように C_{60} を固体材料として扱う場合、その C_{60} の基礎的な物性データ、特に熱的または圧力に関する安定性を調べる事が重要である。

C_{60} はFig. 1に示すように60個のカーボン原子が直径7.1 Åの中空の籠状クラスターを形成している。 C_{60} の固体はクラスターが集まりvan der Waals結合により格子定数14.198 Åのfcc構造を形成することが報告されている²。このような固体 C_{60} の熱安定性の研究は熱天秤により行われ、不活性ガス中では600°C以上で昇華し酸素中では200°Cまで安定であることもわかってきている¹³。高圧中での安定性は常温でダイヤモンドアンビルを用いてX線回折により調べられ、20 GPaでダイヤモンドになることも報告されている¹⁴。その他、半導体から絶縁体になるなどいくつかの圧力効果に関する研究も進められている¹⁵⁻¹⁷。しかしながら、高温高圧中での C_{60} の安定性についてはほとんど報告されていない。また、熱分析の試験においても10-20wt%が昇華せずに残るなど、不明な点がかなり残っている。本研究は固体の C_{60} の熱、圧力的な安定性を調べることを目的として実施したものである。

2. 実験方法

純度99.9%以上のトルエン中に抽出したC₆₀の溶媒を蒸発させC₆₀を結晶化させた。また、このC₆₀結晶を250°C、 1×10^{-6} Torrの真空中で4時間焼成する事によりトルエンを飛ばした。さらに一部の試料は結晶中のトルエンを完全に除くため昇華試料を作製した。昇華はFig. 2に示す装置を用い 1×10^{-6} Torrの真空中で500°Cで昇華させた。図中のトラップ部で昇華したC₆₀を回収する。これら昇華したC₆₀とトルエン溶液から得たC₆₀を用いて熱分析測定を行った。熱分析はMAC SCIENCE社製の熱天秤-示差熱分析(TG-DTA)を用い、0.5 l/minのArおよびO₂フロー中で10°C/minの昇温速度で1000°Cまで測定した。

C₆₀結晶の高温高圧中での安定性試験はトルエン溶液から得たC₆₀結晶80mgを3 mm X 20 mm X 0.5 mmの短冊状に327 Paの圧力で加圧成形した。この試料を神戸製鋼製熱間等方圧加圧焼結装置(HIP)により、500-1000°C、50-200 MPaで5時間保持した。得られた試料をX線回折、核磁気共鳴(NMR)により測定した。

3. 実験結果および考察

3-1 熱分析測定

Fig. 3に各試料の熱天秤重量測定(TG)の結果を示す。①-③に C_{60} のArフロー中のTG曲線を示すが、①のトルエンから結晶させた試料は、500-600°Cにトルエンの昇華に起因する5%の重量減少があり、600°C以上で C_{60} が昇華する。昇華終了後には約27%の残さがあり、この残さはトルエンには溶けず結晶性もない。真空中で焼成した②の試料には、トルエンの昇華に起因するような重量減少は全く現れない。 C_{60} の昇華終了後には、約20%の残さが残った。昇華精製した③の試料もまた、 C_{60} の昇華による重量減少のみが現れ、約10%の残さが残った。これら、昇華終了後に残る物質は C_{60} が熱分解した成分であると考えられる。

また、各試料間での昇華量の違いは、結晶中に残っているトルエンの量によるものと推定される。結晶中に残ったトルエンが C_{60} と反応して分解するため、トルエンが最も多く残っていると考えられる結晶化後の①試料は昇華量が最も少なく(残さ量が最も多い)、トルエンが全く残っていない昇華精製した試料は昇華量が多い(残さ量が最も少ない)。このように、結晶中に残ったトルエンが、 C_{60} の熱分解を促進する為、昇華量が減少すると考えられる。

Fig. 3の④に O_2 フロー中のTG曲線を示す。400°Cで急激な重量減少があり、570°Cまでに完全になくなる。この重量減少は、 C_{60} と O_2 が反応してCOと CO_2 に分解するためであることがH. S. Chenらにより報告されている¹³。また、200-400°Cで C_{60} と O_2 の結合による重量増加も報告されているが我々の実験では観察されなかった。これは昇温速度の違いによるものと推定される。すなわち、我々の実験の昇温速度が速すぎたため、反応が起らなかったものと考えられる。

3-2 C_{60} の高温高圧中での安定性

Fig. 4に100MPaで焼結した試料のX線回折パターンを示す。500°C、700°Cの試料は従来報告されているfcc構造からの回折パターンを示している。しかし、その強度は温度が高くなるほど小さくなる傾向にあり、900°Cではfcc構造からのピークは全くなくなり、非晶質のブロードなパターンを示す。焼結する前のピーク強度を100%のfcc構造とし、各試料の結晶化度を次式により求めた結果をFig. 5に示す。Iは回折強度である。

$$\text{結晶化度 } X = \frac{\Sigma I}{\Sigma I_{100}} \times 100 \quad (\%)$$

結晶化度は 600°C を越えると急激に小さくなり、900°C では 0% になる。また、700°C の同じ焼結温度でみると圧力が高いほど、結晶化度が小さくなる。

Fig. 6 に NMR の測定結果を示す。C₆₀ の NMR の測定結果は、Fig. 1 に示したように、すべてのカーボン原子が等価な位置にあるため、NMR の測定は 1 本のシグナルが現れる。しかし、非晶質のパターンを示した 1000°C で焼成した試料は、C₆₀ のシグナルは全く現れない。これは、C₆₀ の構造が完全に壊れたためである。

これらの X 線回折と NMR の結果は、C₆₀ は 100 MPa では 900°C 以上で非晶質のパターンしか現れないことから周期的な構造を全く持たないアモルファスカーボンに壊れ、結晶化度の小さくなった 600-900°C では、C₆₀ とアモルファスカーボンが混在していることを示している。

以上の結果から C₆₀ の温度-圧力の状態図を作成すると Fig. 7 に示すようになる。C₆₀ からアモルファスカーボンへの変化は圧力に対してわずかに依存性があり、圧力が高いほど変化する量は多く、200 MPa では 800°C で完全にアモルファスカーボンに壊れた。これらのアモルファスカーボンの試料は電気伝導性が現れ数十 mΩ・cm の抵抗が現れる。Fig. 7 を見ると、C₆₀ のアモルファスカーボンへの変化は圧力より、温度の方が支配的であり、C₆₀ が熱分解した結果であると考えられる。このアモルファスカーボンは、前節で述べた熱分析で昇華せずに残る成分と同じ成分であると考えられる。

熱分析測定結果では 600°C 以上で急激に昇華し約 80% 重量減少したが、HIP 処理した試料は 500、700、900°C において、それぞれ 0、14、10% の重量減少であった。昇華量の変化は雰囲気圧力が高くなったため昇華量が減ったことと、加圧成形したため昇華しにくくなったことの 2 つの原因が考えられる。

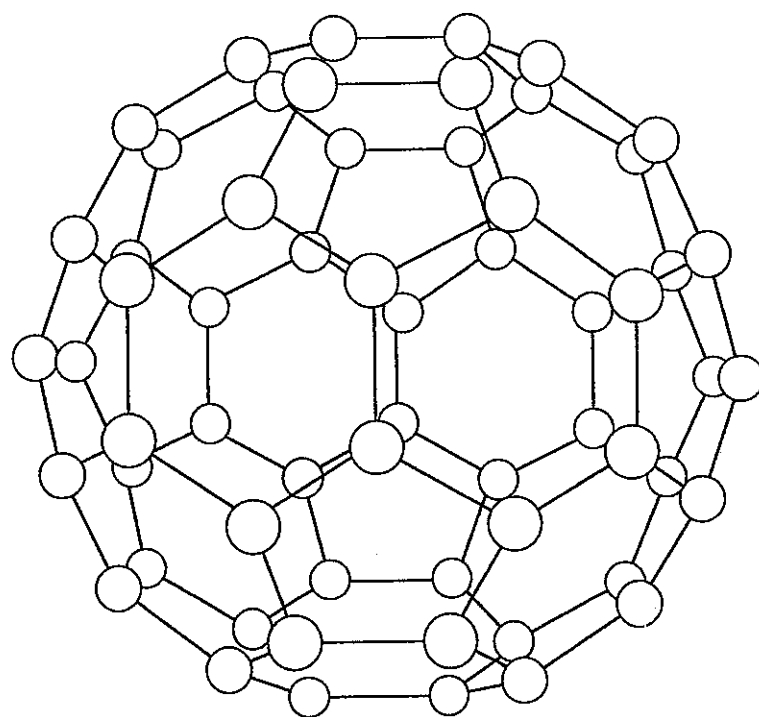
4. 結 論

C_{60} を固体材料として扱う場合、金属のドーブ試験や反応性試験などの基礎試験において、雰囲気や温度、圧力による C_{60} の安定性が問題となる。今回の実験で C_{60} はAr中において500℃以下の温度ならば、かなりの圧力下でも安定に存在することがわかった。今後、 C_{60} の基礎研究を進める上で、様々な雰囲気での温度に対する安定性や耐放射線性などを調べることで、 C_{60} の応用範囲や、研究の幅を広げるために必要である。

本研究内容は、第39回応用物理学会で発表した¹⁸⁾。

参 考 文 献

1. H. W. Kroto et al., Nature, 318 (1985) 165
2. W. Kratschmer et al., Nature, 347 (1990) 354
3. P. A. Heiney et al., Phys. Rev. Lett., 66 (1991) 2911
4. R. Tycko et al., J. Phys. Chem., 95 (1991) 518
5. C. S. Yannoni et al., J. Phys. Chem., 95 (1991) 9
6. R. C. Haddon et al., Nature., 350 (1991) 320
7. H. Funasaka, M. Kato et al., 4th Int. Symp. Adv. Nuc. Eneg. Res. Rol. Dir. Mat. Sci. Nuc. Tec. Proc. (Mito city), (1992) In Press
8. A. F. Heberd et al., Nature, 350 (1991) 600
9. M. J. Rosseinsky et al., Phys. Rev. Lett., 28 (1991) 2830
10. K. Tanigaki et al., Nature, 352 (1991) 222
11. 加藤正人、桜井孝二、第二回C₆₀総合シンポジウム(東京)
12. 加藤正人、桜井孝二、PNC 核開部紀要(1992) in press
13. H. S. Chen et al., J. Phys. Chem., 96 (1992) 1016
14. M. N. Regueiro et al., Nature, 355 (1992) 237
15. J. E. Fischer et al., Science, 252 (1991) 1288
16. M. N. Regueiro et al., Nature, 354 (1991) 289
17. S. J. Duclos et al., Nature, 351 (1991) 380
18. 加藤正人、桜井孝二、応用物理学会講演概要集39回(千葉)



C_{60}

直径 7.1 Å

最近接分子間距離 10.02 Å

fcc構造
格子定数 14.2 Å

Fig.1 カーボンクラスター C_{60}

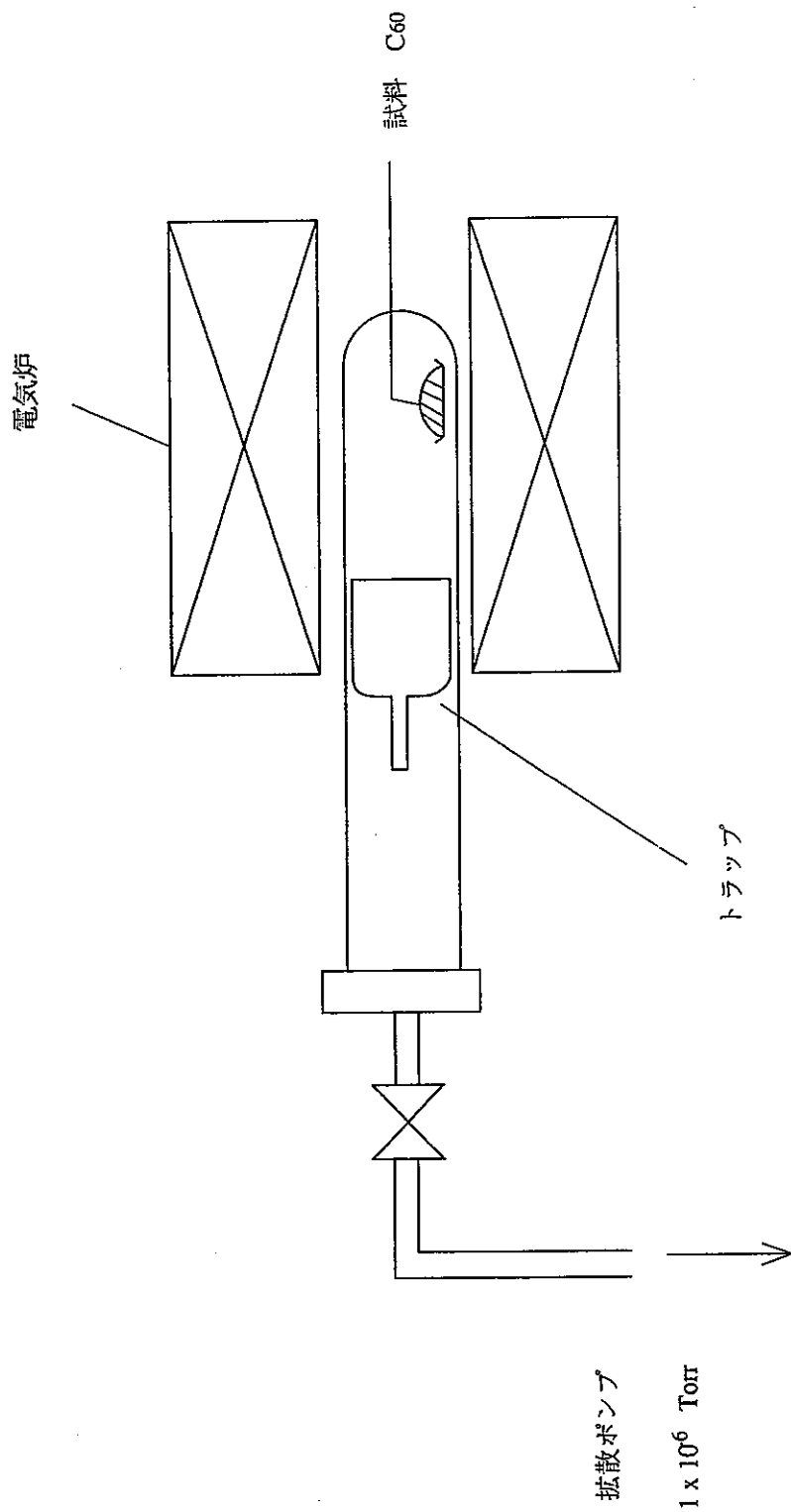


Fig. 2 昇華精製装置

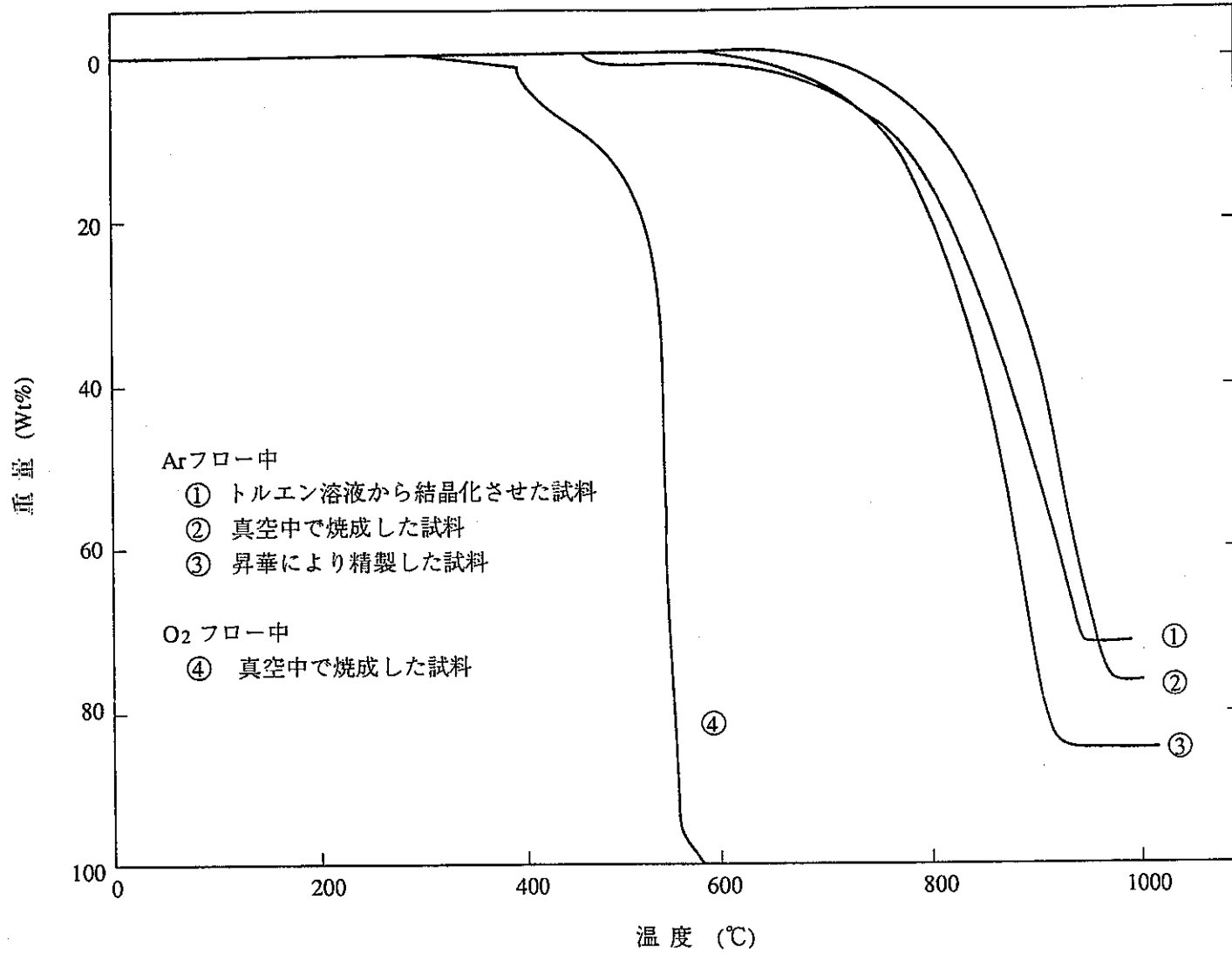
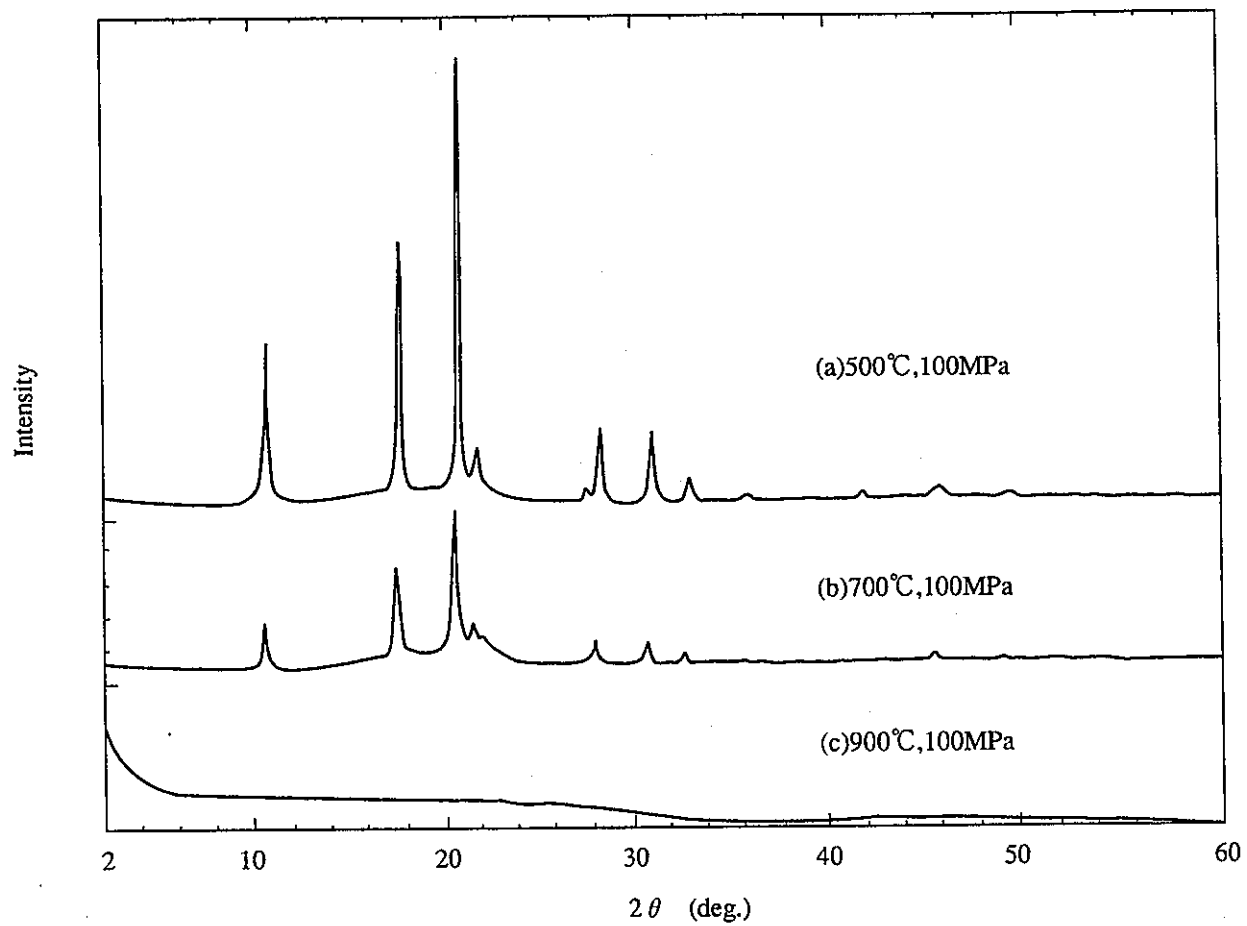


Fig.3 C₆₀ のTG曲線

Fig.4 HIP処理したC₆₀のX線回折パターン

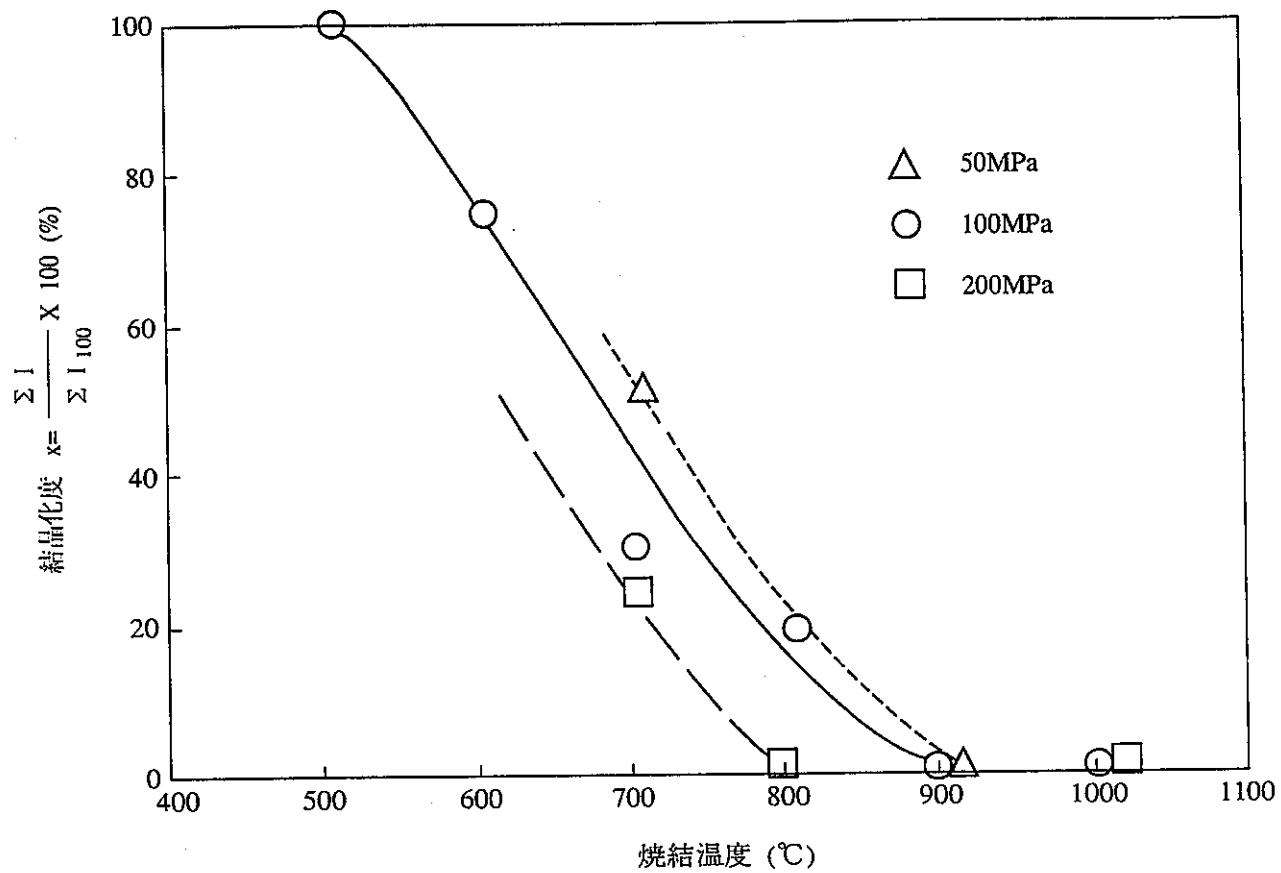
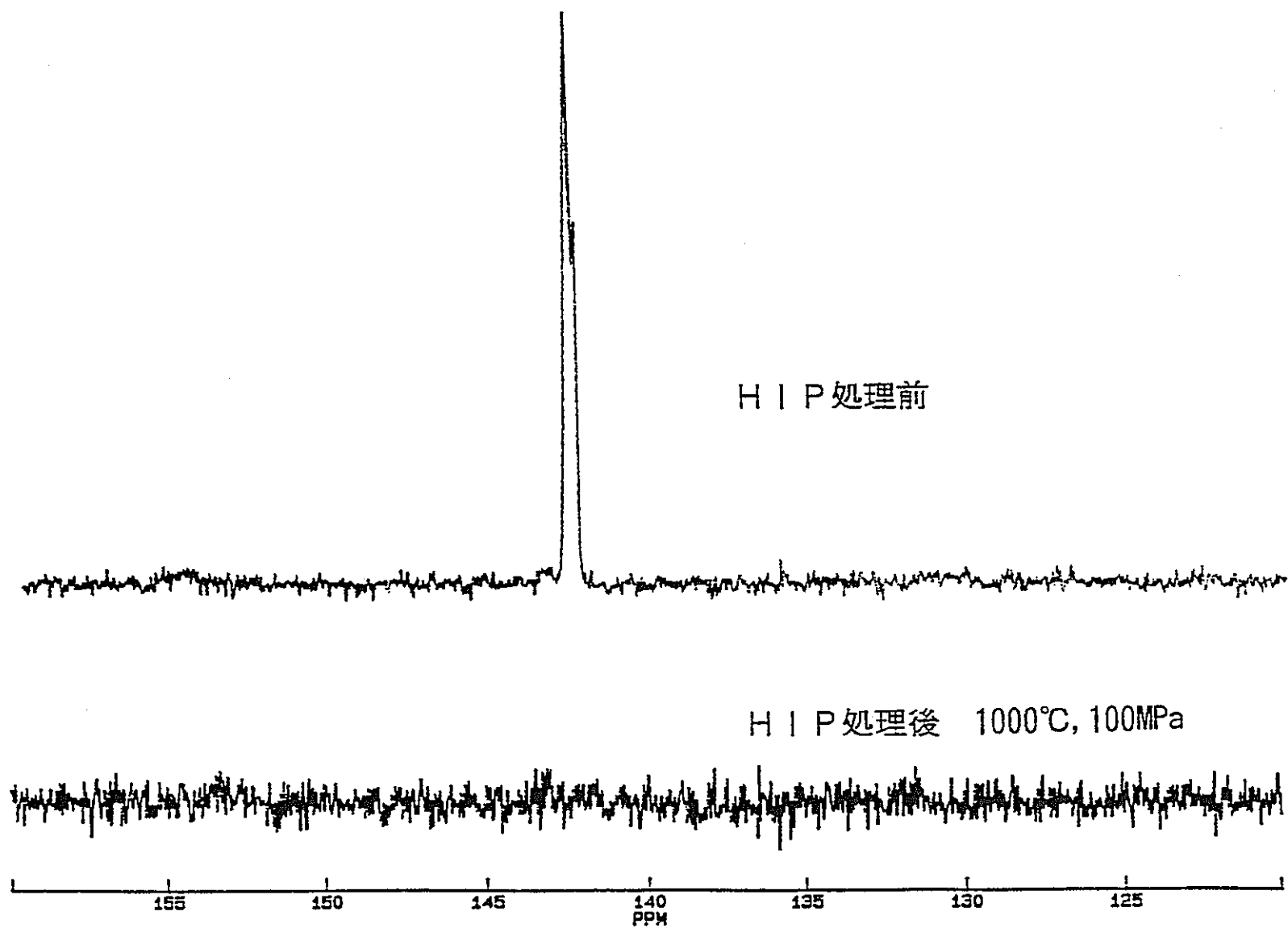


Fig.5 結晶化度の圧力 焼結温度依存性

Fig. 6 HIP 処理前後の C₆₀ の NMR スペクトル

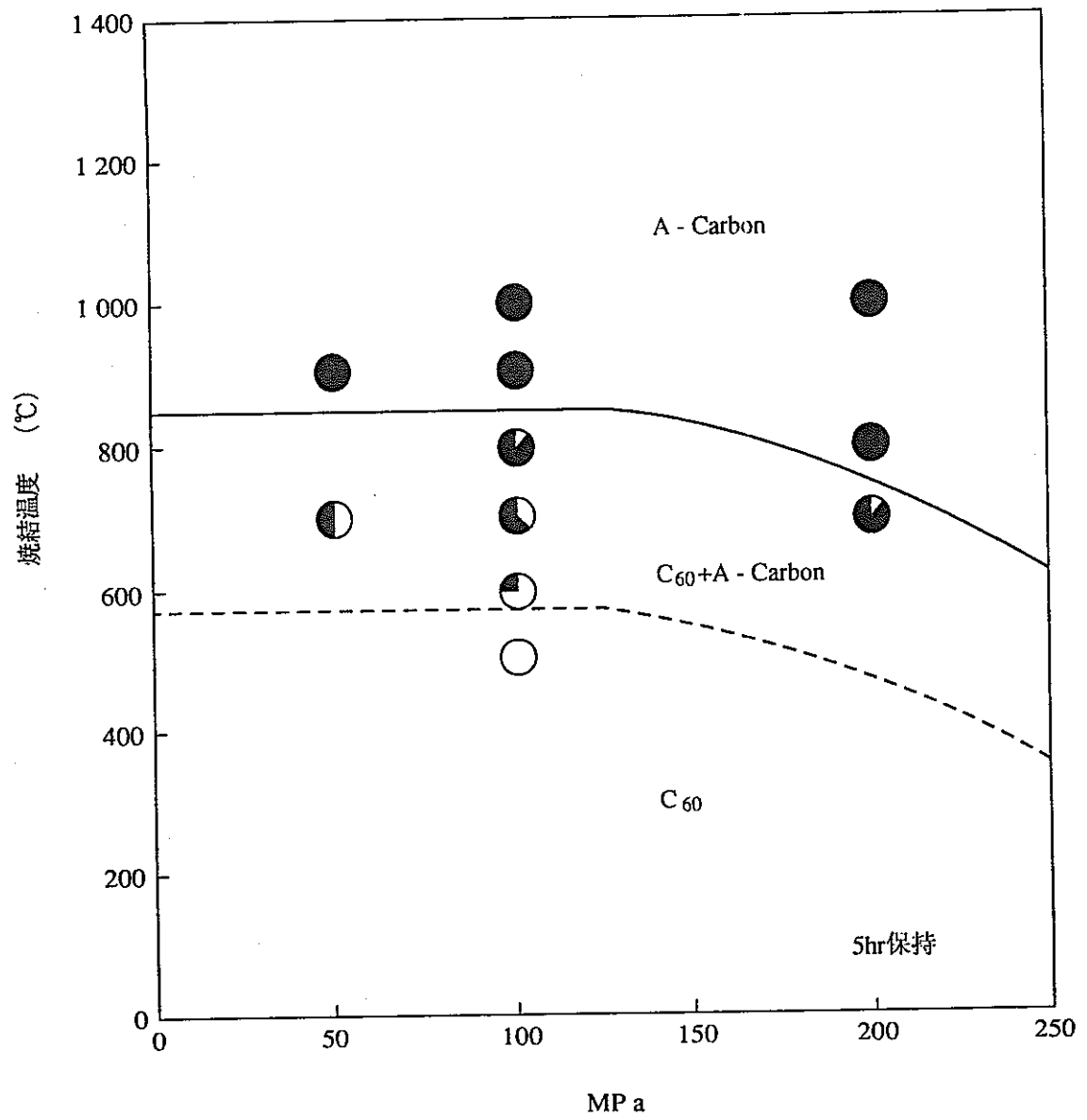


Fig.7 C₆₀の温度—圧力状態図