

氏名	たかはし ひでゆき
授与学位	高橋 英志 博士(工学)
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)地球工学専攻
学位論文題目	クロマトグラフィーを利用した単分散クラスターの合成に関する研究
指導教官	東北大学教授 松岡 功
論文審査委員	主査 東北大学教授 松岡 功 東北大学教授 中塚勝人 東北大学教授 粕谷厚生 東北大学助教授 田路和幸

論文内容要旨

第1章 緒論

クラスターは原子や分子が2個～数千個程度集合した物質で、固体や液体などの凝集相と原子や分子などの孤立相の中間の相を形成し、同一の組成でありながら僅かなサイズや形状の変化により様々な物性を示すことが期待されている。そのため、このクラスターを基本とすることにより全く新しい機能を持たせた新素材を開発することが可能になると考えられる。このような物性を発現させるためには、用いるクラスターの厳密なサイズの制御が必要となる。しかし、完全にサイズ制御されたクラスターは炭素クラスターの一つであるフラーレン類のみである。

このフラーレン類はアーク放電により非晶質炭素からなる煤と共に合成されるため、有機溶媒による抽出そして液体クロマトグラフィーによる分離を経て利用される。しかし、合成されたフラーレン類の殆どは抽出されずに煤中に残存していることから、多くの新規フラーレンの存在が指摘されていた。

本研究では、煤と強い相互作用のために抽出が困難であった新規フラーレン類を熱水中で処理することにより取り出し、液体クロマトグラフィーを用いた新しい分離技術を用いて単離し、その基礎物性及び構造を決定した。また、煤に対する水熱処理法の効果について詳細な検討を行った。更に、新規フラーレンの新しい合成法や液体クロマトグラフィーを半導体クラスターのサイズ分離技術として応用することを試みた。

第2章 アーク放電で合成された煤からのフラーレン二量体酸化物の抽出

アーク放電で合成された煤中の新規フラーレンを取り出すためには、有機溶媒とフラーレンとの接触を阻んでいる煤を取り除く必要がある。そこで熱水のエネルギーを利用してフラーレンの周囲の煤をマイクロレベルで微細化すれば新規フラーレン類を抽出できると考え、アーク放電で合成された煤(raw soot)からフラーレン二量体酸化物を抽出するための方法として水熱処理法(HIDE法)を提案し、抽出された新規フラーレンの新しい分離法の開発とその物性について検討した。

その結果、アーク放電で合成した煤に対してHIDE処理を行うことにより新しいフラレン類が抽出されること、及びHIDE処理温度を変化させることにより異なるフラレンが抽出されることを見出した。本方法により得られた新規フラレンは、特性の異なる2種類の分離カラムを用いるという新しい方法により単離し、MALDI-TOF-MS, FT-IR, UV-VIS等を用いてこれら単離試料の物性測定を行った。その結果、これらは4種類のフラレン二量体酸化物(1種類の $C_{120}O$ と3種類の $C_{130}O$)と2種類の高次フラレン酸化物($C_{82}O$ と $C_{90}O$)であり、これらが煤から抽出されることが示されたのは初めてであった。これらの測定から本研究で得られたフラレン二量体酸化物の構造はLebedkin等によって $C_{60}/C_{60}O$ 粉体から合成された $C_{120}O$ と同様の構造(2つのフラレンと1つの酸素原子でフラン環を形成したフラレン二量体酸化物構造)であることが判明した。

第3章 抽出後煤(residue)からの高次フラレン類の抽出

第3章では抽出後煤(residue)に残存した高次フラレン類を効率的に抽出するための方法として高温・高圧熱水を用いたHIDE法を提案し、その効果について検討を行った。

有機溶媒を用いて抽出を行った後の煤(residue)中には高次フラレン類が大量に残存している。第2章の結果から573Kの熱水を用いたHIDE処理により高次フラレン類の抽出量が増加することが判明している。そこで本章ではresidue中に残存した高次フラレン類に対するHIDE処理による抽出効率および抽出されるフラレン類の検討を行った。さらに、HIDE処理によるフラレンを含む煤の状態の変化をFT-IRで測定し、HIDE処理と抽出効率との関係を検討した。

その結果、HIDE法を用いる事でresidue中に残存したフラレン類の抽出が可能となり、抽出効率は573KのHIDE処理の場合で最も高く、特に対称性の低い高次フラレンが効率的に抽出されることがわかった。煤及びHIDE処理を用いて抽出を行った後の煤の分析の結果から大量の高分子炭化水素がフラレンの抽出を阻害するが、573KのHIDE処理は煤中のこの高分子脂肪族炭化水素を有機溶媒に可溶性低分子脂肪族炭化水素にするために煤中に残存したフラレン類を抽出可能とするものと推察した。

第4章 フラレン二量体酸化物の水熱合成

第4章ではフラレン二量体酸化物の新しい合成法の開発とそのメカニズムについての検討を行った。第2章に示したように、HIDE処理を用いることでアーク放電時に合成されたフラレン二量体酸化物の抽出は可能であるが、Lebedkin等の様にフラレン粉体から様々なフラレン二量体酸化物が合成できればフラレン研究に新しい方向性をもたらすことができる。Lebedkin等の方法は473Kという低温での固相反応を利用しており、この条件は水熱条件下においても容易に達成できる。更に、反応場として水を用いることによりpH、溶解イオン、溶存ガス等で反応条件をコントロールできる。また、彼らの方法では $C_{120}O$ 以外のフラレン重合体が多く生成する。このことから、水熱環境はフラレン二量体酸化物を合成するための最適な条

件をもたらすと考え、水熱環境下でpH、溶存イオン濃度及び溶存気体濃度等をパラメータとして、 $C_{60}O$ 等のフラーレン酸化物を含んだフラーレン粉体から $C_{130}O$ を含んだフラーレン二量体酸化物の合成を試みた。

その結果、強アルカリ水溶液を用いてフラーレン粉体を水熱反応させることで1種類の $C_{120}O$ と3種類の $C_{130}O$ が合成できた。そして、(1)pHは合成に影響し、(2)溶存酸素は生成したフラーレン二量体酸化物をポリマー化する、(3)pH決定イオン以外の溶存イオン濃度の合成への影響は少ないという反応条件が判明し、最も効率の高いフラーレン二量体酸化物の合成条件は、pH13で溶存酸素濃度が低い場合であることが判った。反応場として水を用いる利点は、フラーレン類の重合化の原因となる溶存酸素の除去も容易であったことも挙げられる。第2章で示した分離法により単離したフラーレン二量体酸化物のHPLC、MALDI-TOF-MS及びFT-IRの測定結果は、本方法により合成されたフラーレン二量体酸化物は第2章で煤から抽出したフラーレン二量体酸化物と同様であることが判明した。このことから、上記フラーレン二量体酸化物はWang等の C_{120} 合成と類似した、OHの求核付加反応により生成したものと結論できる。

第5章 クロマトグラフィーを用いた無機クラスターのサイズ制御

第5章は炭素クラスター(フラーレン類)以外の無機クラスターのクロマトグラフィーを用いたサイズ制御法の開発と、そのメカニズムについての検討を行った。第2章から第4章において、炭素クラスター(フラーレン類)はクロマトグラフィーでサイズ分離できることを示した。しかし、半導体クラスターでは表面不対電子が共役構造を持たないために不対電子による表面反応性が高く、クラスター同士の凝集による粒子径の増加やカラム充填材粒子との強い吸着が起きる。そのため、HPLCを用いてクラスターを分離するためにはクラスターの凝集を防いで安定に分散させ、カラムに強く吸着しない条件を検討することが必要である。安定に分散したクラスター(平均粒径数nm程度)サイズの微粒子は磁性流体や紫外線吸収剤として既に存在する。これらは界面活性剤を添加することで安定な分散を達成している。しかし、このような安定に分散したクラスターを用いてHPLC分離を行う場合においても、カラム内を通過するクラスターは、界面活性剤、カラム充填材粒子表面、カラム充填材粒子表面上の官能基等による複雑な相互作用を受ける。そのため、本研究ではクラスター粒子、その表面上の界面活性剤及びカラム充填材粒子のキャラクタリゼーションを通してカラム内でクラスターが化学的相互作用を受けにくい条件を検討し、クラスターの大きさと形状という物理的な相互作用のみで分離が進行するGPCモードでの分離を試みた。

その結果、クラスター表面の界面活性剤の種類やカラム充填材粒子の種類を選択することで、クラスターがHPLCカラム充填材粒子に付着せず通過・分離する条件を見出すことができた。クラスターのカラム充填材粒子への吸着はカラム表面の官能基及びシラノール基、クラスター表面の界面活性剤及びその他の官能基に依存する。特にODSカラムはシラノール基の存在量により異なった特性を示す。このシラノール基による影響はTEA(トリエチルアミン)などの第三級アミンを用いることで軽減することが可能であった。この様な条件を用いて多段HPLC分離により CeO_2 クラスター及び Fe_3O_4 クラスターのサイズ分離を行った。その結果、

平均クラスター径 2 nm、サイズ分布 1nm 以下でクラスターのサイズ制御が可能であり、サイズ制御された試料では UV-VIS 吸収スペクトルにそのサイズ効果が観測された。よって本研究は、現在中心となっている気相を利用したクラスターの創成法から、簡単かつ大量にサイズ制御したクラスターを得ることの出来る液相を利用した新しいクラスター創成法を提案している。

第6章 結論

第6章では以上の研究内容を統括している。

本研究は、新規フラーレンであるフラーレン二量体酸化物や対称性の低い高次フラーレン類が熱水の作用により抽出可能となることを示した。更にフラーレン二量体酸化物については効率的な新しい合成法とその生成メカニズムを示した。本研究の成果は、このような新規フラーレンの研究を飛躍的に推進するものと考えられる。また、本研究で示された二量体酸化物の合成法を用いることで様々な組み合わせのフラーレン二量体酸化物、例えば高次フラーレンと C_{60} の二量体酸化物や高次フラーレン同士の二量体酸化物等も合成可能であると考えられる。このことは、フラーレン二量体類という物質群の研究という新しい方向性を与えることが期待される。また、クロマトグラフィーという分離技術が、条件を制御することでフラーレン類以外の無機クラスターの分離法としても応用可能であることが示された。すなわち、現在中心となっている気相を利用したクラスターの創成法から簡単かつ大量にサイズ制御したクラスターを得ることの出来る液相を利用した新しいクラスター創成法が可能になるものと考えられる。

審査結果の要旨

天然に多く存在する炭素素材の機能化として、アーク放電を用いたフラーレン類の合成がある。このフラーレン類は非晶質炭素からなる煤とともに合成されるため、有機溶媒による抽出と液体クロマトグラフィーによる分離を経て利用される。しかし、これまで合成されたフラーレン類の多くは抽出されずに煤中に残っており、抽出残差には、多くの新規フラーレン類が含まれているのではないかと指摘されていた。

著者は、煤中に存在する新規フラーレンならびに高次フラーレンの効率的抽出の前処理法としてフラーレン類に不活性な熱水を利用した水熱処理法を提案し、これら新規フラーレン類の液体クロマトグラフィーを用いた分離技術を確認した。さらにこの液体クロマトグラフィー技術を応用した半導体クラスターのサイズ分離技術に展開した。本論文はその成果をまとめたもので、全編6章よりなる。

第1章は緒論で、本研究の目的と意義を述べている。

第2章ではアーク放電で合成される煤に対して水熱処理を行い、処理温度により抽出されるフラーレンの種類と抽出量を検討し、①373Kでは、新規フラーレン類であるフラーレン2量体酸化物及び高次フラーレン酸化物、②573Kでは、C84以上の高次フラーレン類が効率的に抽出できることを明らかにした。そして、液体クロマトグラフィーに用いられるカラム粒子とフラーレン2量体酸化物との相互作用を明らかにして4種類のフラーレン2量体酸化物を分離した。これは、フラーレン2量体酸化物の物性研究に先鞭をつけた重要な成果である。

第3章では有機溶媒により抽出を行った後の煤(residue)に対する水熱処理の効果についての検討を行い、対称性の低い高次フラーレンの構造異性体が効率的に抽出できることを明らかにした。また、不純物として含まれている有機溶媒に難溶な高分子脂肪族炭化水素が、フラーレン類の有機溶媒による抽出を阻害していることを明らかにした。

第4章ではフラーレン2量体酸化物の新しい合成法の開発を行い、様々なフラーレン2量体酸化物が合成可能であることを示した。また、その生成メカニズムも明らかにした。

第5章では界面活性剤によるクラスターの安定化とカラム充填材粒子の表面改質により、液体クロマトグラフィーを半導体クラスターのサイズ分離技術として応用することが可能であることを明らかにした。これは、サイズ分離されたクラスターの調製法として実用的にも極めて優れた成果である。

第6章は結論である。

以上要するに、本論文はアーク放電で生成した煤中に含まれる魅力的なフラーレン類を効率的に抽出し新炭素素材としての応用を可能とするとともに、様々な機能性クラスターを創成する手法を開発したもので、地球工学ならびに素材工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。