

とき かずのり

氏 名 土岐 和雅  
 授 与 学 位 博士 (工学)  
 学位授与年月日 平成20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) 応用物理学専攻  
 学位論文題目 その場ラマン分光・X線回折によるC<sub>60</sub>薄膜の電気化学的アルカリ  
 金属ドーピングに関する研究  
 指 導 教 員 東北大学教授 粕谷 厚生  
 論文審査委員 主査 東北大学教授 藤原 巧 東北大学教授 須藤 彰三  
 東北大学客員教授 粕谷 厚生

## 論 文 内 容 要 旨

本研究では電気化学、ラマン分光、X線回折が同時にその場観察可能な複合装置を設計制作し、C<sub>60</sub>薄膜とアルカリ金属電極間の電荷移動過程の解析をグラファイトとの比較において行った。その結果、C<sub>60</sub>薄膜ではリチウムとナトリウムにおいて夫々の析出電位と比較して2V以上も貴な電位から反応が始まりC<sub>60</sub>を分解することなく薄膜に取り込まれる化学ドーピングが起こること及び、電気化学的にC<sub>60</sub>系の新物質合成が可能なことを組み合わせ測定により直接初めて実験的に明らかにし、これまでの合成法で作製できなかったリチウム-C<sub>60</sub>化合物を得ることができた。

炭素物質は sp、sp<sup>2</sup>、sp<sup>3</sup> の結合様式を持つことから多種多様な同素体を持ち工業材料として広汎に用いられている。例えば、2次元的な sp<sup>2</sup> ネットワーク構造が層状となったグラファイトは高強度、高耐食性、高融点、高伝導性、層状等の特徴により電極、炉材、繊維等に用いられている。近年、炭素物質の同素体の一つとして、0次元球殻状のナノ構造炭素物質である C<sub>60</sub> が発見された。C<sub>60</sub> は5員環のまわりに6員環が配置した中空の球殻状の構造を持ち現在知られている分子の中で最も高い対称性を持っている。また、物質がナノサイズであることから様々なサイズ効果が顕著となっている。本研究で注目した C<sub>60</sub> の物性としてエネルギーギャップが 2.0eV と非常に狭いうえ、最低空軌道 (LUMO) が3重に縮退していることによって電子親和性が高いことである。これまで C<sub>60</sub> は電子親和性がもたらす電子移動により新たな物性の報告がなされている。例えば、アルカリ金属ドーピングによる電子移動にともなう超伝導や、有機分子ドーピングによる強磁性体など多種多様な物性を示している。この電子移動に関連して電気化学的性質を調べようとする研究が C<sub>60</sub> の発見直後から盛んに行われた。C<sub>60</sub> 結晶はファンデルワールス力により fcc 構造で緩く結合しているため C<sub>60</sub> 間に大きな間隙が出来ている。この間隙に C<sub>60</sub> を分解することなく化学ドーピングを電気化学的に行なえば、通常の方法と違って出発物質を選んで選択的な反応によって所定の化学物質を添加した新化合物を作製することが可能である。しかし、これまで、電気化学的なドーピングは電極溶解が起こることなどにより、電極として不適格とされ、目的である化学ドーピングに関する研究も詳しく行われていない。本研究では溶解しづらい泳動電着膜を合成することにより電気化学的ドーピングを試みた。また、ドーピングの際、電極自体や内部に起きる反応を同定するにはこれまでの電流電圧測定に留まらず、電極自体の変化を分光学的手段を用いるなどして調べる必要がある。本研究ではラマン分光と X 線回折を組み合わせ測定を加えて複合的な解析を行った。またこれらを通してアルカリメタルを電気化学的に添加することによる新物質の合成を試みた。

試料作製についても薄膜化の難しい炭素物質について電気泳動法を採用し、純粋な薄膜電極を調製して実験を行った。組み上げた測定装置は、電気化学セル内の有機電解液中に置かれた試料に対してレーザー光及びX線を得るための窓を取付け、電気化学、ラマン分光、X線回折測定がその場観察で同時に行なえるよう工夫を施した。

通常の電気化学的測定では電極に掛かる電位に対して表面電流の変化のみを計測して化学反応を同定しており、反応が試料電極内部に及ぶ場合の追跡は困難である。ラマン散乱及びX線回折は試料自体の結合状態や構造を調べる手段であり、電気化学との組み合わせ測定によって反応過程及び試料の状態変化を詳細に解析することができる。更に電解液中にある試料についても光学窓を設けることによってその場測

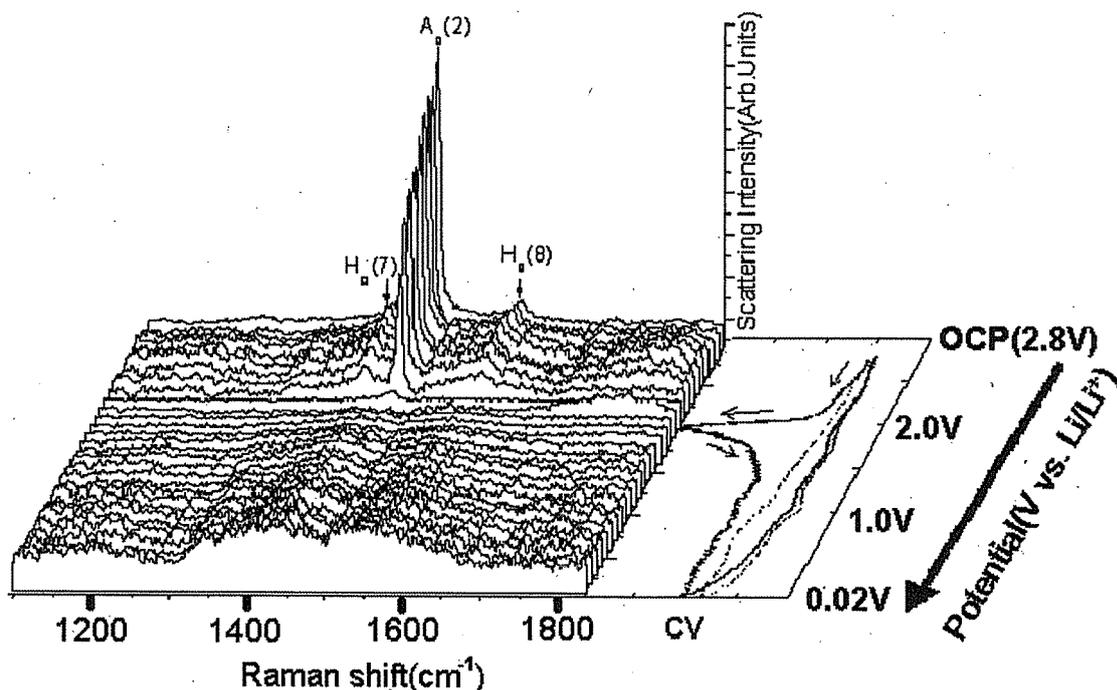


Fig. 1 Variation of *in-situ* Raman spectra of  $C_{60}$  film on the voltage from 2.8 to 0.02V of CV measurement with scan rate of 0.2mV/s in 1M  $LiClO_4/EC+DEC$  shown to the right.

定が可能な点で極めて有効であり、前例のない複合解析装置として実効性を確かめた。

電気化学測定においては電流電圧特性を計測するサイクリックボルタンメトリー(CV)に止まらず、掃引電圧速度依存性、定電流測定、インピーダンス測定を行って化学ドーピングに至る反応過程を多角的に調べた。その結果、 $C_{60}$  薄膜においては初期電位(OCP)からリチウム析出が起きる0Vまで電位を掃引したところ、リチウム析出電位に対して約2.5V 貴な電位から電気二重層の形成やリチウムの希薄な挿入に伴う反応が起こり、2.0Vでリチウムの薄膜内部拡散反応、及び、少量の溶解がおこる。その後、皮膜の形成がおき安定化する。これらの表面電流測定から2.0V付近でリチウムが薄膜内に挿入する化学ドーピングが起きている可能性を得た。

Fig. 1 にリチウム電解液中でのその場ラマン分光において得られた  $C_{60}$  薄膜のスペクトル、そのときのCVを示す。本研究では  $C_{60}$  の5員環の伸縮振動に起因し対称性の変化に非常に敏感な  $A_g(2)$  モードと、その両脇に現われる炭素の二重結合の伸縮振動に起因する2つの  $H_g$  モード  $H_g(7)$ 、 $H_g(8)$  を中心に解析をおこなった。その結果、2.5V 付近で  $A_g(2)$  モードの散乱強度の急激な低下と、それに付随して現われる  $1350\text{cm}^{-1}$  から  $1600\text{cm}^{-1}$  付近の新たなスペクトル構造を観測した。また、このとき対称性の影響が小さい  $H_g$  モードの影響が小さいことから、この現象はリチウムが挿入・結合したために  $C_{60}$  の対称性の高い電荷分布に大きな変化が起きたためによるものと考えた。 $C_{60}$  にリチウムが様々な位置に配置・結合した  $Li-C_{60}$  分子を想定し行なった振動計算でも実験に類似した結果を得ており、このスペクトル変化こそ  $C_{60}$  を分解することなくリチウムが薄膜内に取り込まれた化学ドーピングによるものと結論した。また、2.0V 以降では5、6員環を含む炭素系皮膜からと思われるスペクトルの増加を観測した。

Fig. 2 にリチウム電解液中でのその場X線回折で得られた各電位での  $C_{60}$  薄膜の回折線を示す。Fig. 2 のOCPでは  $C_{60}$  がfcc構造に配列した回折線を得ている。電位が0.1V付近になったときfcc構造は相転移を起こし新たな構造による回折線を観測した。この回折線をこれまでに報告されている相転移後の幾つかの構造と比較しながら、基本的に最密充填構造を仮定して解析をおこなった。その結果、最隣接の  $C_{60}$  同士が1方向のみにポリマー化して収縮したことによる体心斜方晶に近い構造であることが判明した。しかし、体心斜方晶では禁制な反射も観測している。これまでの報告を参照した結果、ポリマー化が連続に等間隔で起きるのではなく  $C_{60}$  1つ置きダイマーとして2倍周期に並んだ結晶となることによって選択則の破れを説明出来ることがわかった。

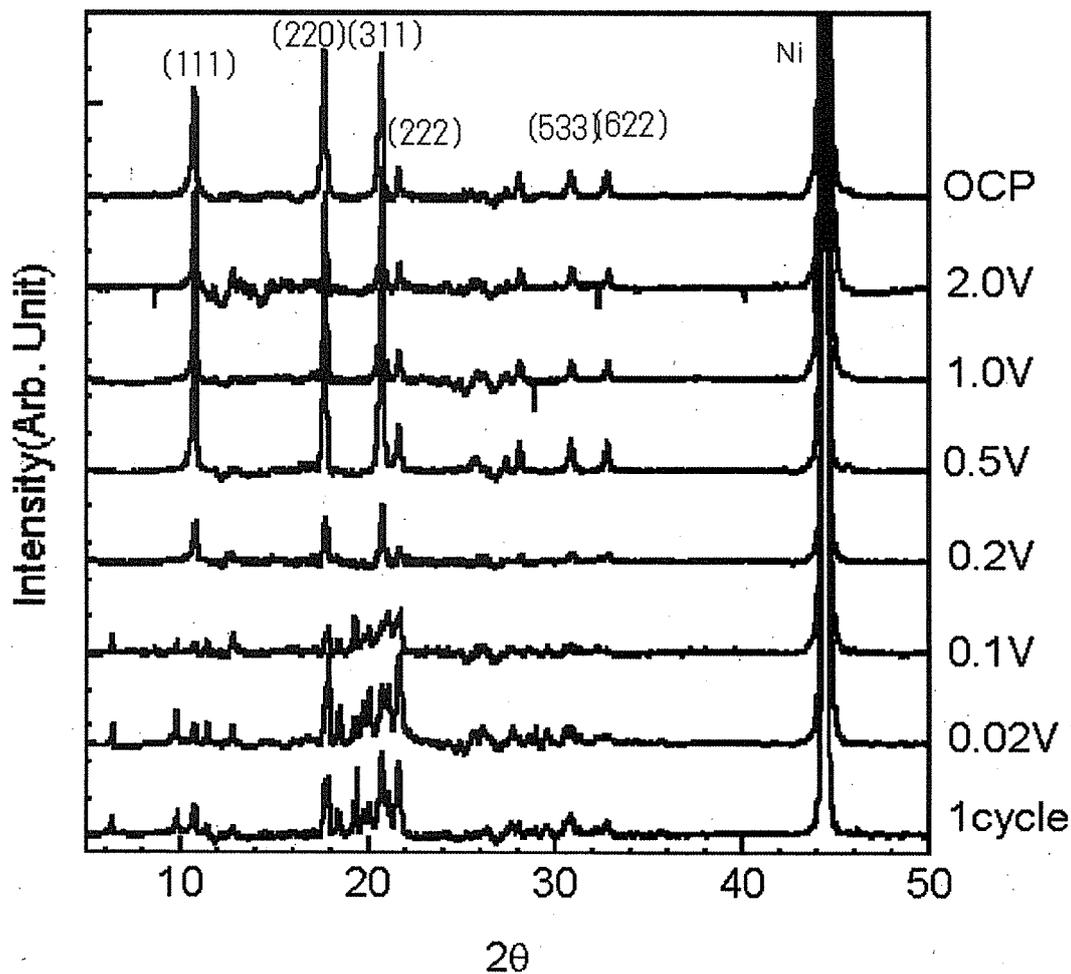


Fig. 2 X-ray diffraction patterns from OCP to 0.02V and OCP after 1 cycle of  $C_{60}$  film in 1M  $LiClO_4$ , EC+DEC (1/1). Newly appeared peaks are indicated in the circle mark.

以上の複合解析によって  $C_{60}$  薄膜においてはアルカリ金属に対して析出電位より約 2.5V 貴な電位から化学ドーピングが始まり、2.0V で電極溶解が起きるがその後皮膜の形成で安定化して  $C_{60}$  化合物の成長に至ることを明らかにした。又、グラファイトとの比較ではグラファイトは 0.2V 以下でしかインターカレーションが生じないことから、 $C_{60}$  薄膜との大きな差異は同じ炭素物質でありながら 1nm の大きさの分子的な性質に起因する反応性の違いにあると解釈した。

本研究では溶液中での非破壊、非接触な 3 つのその場測定を組み合わせにより、膜表面の電流、 $C_{60}$  の結合状態、膜の構造を相対させ反応過程の実時間追跡を複合的に行って相補的で統一的な解析を進めた。この結果、電気化学ドーピングの過程を明らかにし、更に電気化学ドーピングでリチウム- $C_{60}$  新化合物合成を初めて実現した。今後、電気化学ドーピングは新物質合成法として、複合測定は電気化学過程の解明手法としても期待される。

# 論文審査結果の要旨

本研究は電気化学、ラマン分光、X線回折が同時その場観察可能な複合装置を設計制作し、炭素物質である C<sub>60</sub> の薄膜への電気化学的なアルカリ金属ドーピングの過程をグラファイトとの比較において解析した。その結果、リチウムとナトリウムにおいて夫々の析出電位と比較して2V 以上も貴な電位から反応が始まり C<sub>60</sub> を分解することなく薄膜に取り込まれる化学ドーピングが起こること及び、電気化学的に C<sub>60</sub> 系の新物質合成が可能なことを組み合わせ測定を通して直接始めて実験的に明らかにした。

組み上げた装置は、電気化学セル内に置かれた試料表面に対してレーザー光及びX線を反射させるための窓を取付け、電気化学、ラマン分光、X線回折測定がその場観察で同時に行えるよう工夫を施した。

通常の電気化学的測定では電極に掛かる電位に対して表面電流の変化のみを計測して化学反応を同定しており、反応が試料電極内部に及ぶ場合の追跡は困難である。ラマン散乱及びX線回折は試料自体の結合状態や構造を調べる手段であり、電気化学との組み合わせ測定によって反応過程及び試料の状態変化を詳細に解析することが出来る。更に電解液中にある試料についても光学窓を設けることによってその場測定が可能な点で極めて有効であり、前例のない複合解析装置として実効性を確かめることが出来た。

試料作製についても薄膜化の難しい炭素物質について電気泳動法を採用し、純粋な薄膜電極を調製して実験を行った。

電気化学測定においては電流電圧特性を計測するに止まらず、掃引電圧速度依存性、定電流測定、インピーダンス測定を行って化学ドーピングに至る反応過程を多角的に調べた。

ラマン分光においては各反応電位における薄膜内部の C<sub>60</sub> について振動状態の変化を電気化学測定の結果と対応させ、実際にアルカリ金属が C<sub>60</sub> の間隙に化学ドーピングされて行く様子を直接捉えることが出来た。又スペクトル変化をアルカリ金属からの電荷移動の効果として考察した。

X線回折では、電気化学的な化学ドーピングによって C<sub>60</sub> 間の結合状態が変化し、配列を異にする構造相転移が誘起されることを見出した。

以上の複合解析によって C<sub>60</sub> 薄膜においてはアルカリ金属に対して析出電位より約 2.5V 貴な電位から化学ドーピングが始まり、2.0V で電極溶解が起きるがその後皮膜の形成で安定化して C<sub>60</sub> 化合物の成長に至ることを明らかにした。

又グラファイトでは 0.2V 以下でしかドーピングが生じないことから、C<sub>60</sub> 薄膜との大きな差異は同じ炭素物質でありながら 1nm の大きさの分子的な性質に起因する反応性の違いにあると解釈された。

これらの解析は溶液に浸された試料と言う制約の中で、非破壊、非接触、実時間観察が可能で相補的な知見を与える優れた3つの組み合わせの高感度、高精度な計測により始めて可能になったものであり、装置および測定法の開拓においても秀でている。

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。