

特異的な相互作用を示す Na-C₆₀-H系ナノスペース

熊本大学理学部物質化学科 市村憲司

分子科学研究所

今枝健一・井口洋夫

アルカリ金属-C₆₀化合物系、M_xC₆₀ (M=K、Rb、Cs、X=1~6) では、K₃C₆₀等が超電導性を示すことが知られており、電気物性が注目され、これまでにフラーレン系の電気物性に関する報告をしてきた。[1,2]

近年、今枝らがこれまでに報告されていない気体元素を含む超電導体、Na-C₆₀-X (X=N、H) 化合物系を見出し、電子物性、結晶構造、ならびに水素等の存在状態を報告してきている。[3-10]

本研究では、Na-C₆₀-H系化合物が水素同位体のみならず希ガス、ヘリウム等に対して吸蔵作用を示し、特異的な相互作用を持つナノスペースを有していることを見出したので、ここに報告する。

C₆₀ (Hoecht、>99.9%) とNaH (Aldrich、Dry) を、アルゴンガス雰囲気グローブボックス内で化学量論比1:3.9で混合し、石英管に封入した。石英管を更に4 x 10⁻⁴Pa真空下で封じ切った。マッフル型電気炉を用い、0.5°C/mの昇温速度で280°Cまで加熱し、1時間温度を保持した後、0.2°C/mの降温速度で室温まで徐冷した。(NaH)_{3.9}C₆₀は超電導体相へ転移することがLFS測定より知られた。同一試料を用いて、気体の吸蔵に関する次の一連の実験を行った。

[RUN1-2] 真空封入された石英試料管を超高真空下で開封し、液体窒素温度まで冷却した。この後、超高真空排気し、室温まで昇温した。このときに放出される気体を質量分析した。このときに温度の関数として記録される放出気体分圧が、昇温脱離スペクトルとして記録される。図 1 A に示されるように、この温度領域での気体の脱離は観測されなかった。この後、室温で 436 Torr の水素ガスと 20 分間接触させ、次いで、液体窒素温度に冷却し、30 分間温度を保持した。超高真空排気した後、室温まで昇温したときの水素の質量分析昇温脱離スペクトルが、図 1 B である。室温以下で、少なくとも 2 つの存在状態があることを示している。

[RUN3] 室温で 759 Torr の水素と接触させ、超高真空排気した後、液体窒素温度まで冷却し、室温まで昇温したときの水素の脱離スペクトルが図 2 である。バックグラウンドの変化しか見られず、この条件では室温以下に脱離する水素の存在状態はないことが知られた。

[RUN4] 室温で 869 Torr の水素を導入し、液体窒素温度まで冷却した後、超高真空排気した。室温まで昇温したときの水素の脱離スペクトルが図 3 であり、3 つの状態に吸蔵された水素の存在が知られた。この結果は、図 1 B と良い対応を示している。

[RUN5] 室温で 742 Torr の重水素を導入し、液体窒素温度まで冷却した後、超高真空排気し、室温まで昇温したときの重水素の脱離スペクトルを測定した (図 4)。少なくとも 2 つの状態に吸蔵された重水素の存在が知られた。

[RUN6] 液体窒素温度まで冷却した後、試料を 750 Torr の水素と接触させた。超高真空排気した後、室温まで昇温したときの水素の脱離スペクトルを測定した結果が、図 5 である。このときは、バックグラウンドの変化しか観測されず、この条件下

でこの温度領域での脱離を伴う水素の存在状態がないことを示している。この結果は、RUN1の結果と対応している。

[RUN7] 室温で760 Torrのヘリウムガスを導入し、液体窒素温度まで冷却し、その後超高真空排気した。図6は、室温まで昇温したときのヘリウムの脱離スペクトルを示しており、少なくとも3つの状態で吸蔵されたヘリウムの存在が知られた。

以上の結果は、 $(\text{NaH})_{0.9}\text{C}_{60}$ が水素、重水素を吸蔵するのみならず、希ガスのヘリウムをも吸蔵することが明らかとなった。また、その脱離温度が少なくとも室温付近であるという極めて特異的な化学的相互作用を示している。即ち、この温度領域は、化学吸着等で知られる相互作用領域であり、希ガスを安定吸蔵するという極めて特異的な相互作用である。明らかにされつつある結晶構造に見られる水素等が吸蔵され得るテトラヘドラルサイト及びテトラヘドラルサイトのナノスペースが特異的な化学的相互作用を有することが示唆される。

参考文献

1. Z.H. Wang, K. Ichimura, M.S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, 48(1993)10657.
2. M. Hosoya, K. Ichimura, Z.H. Wang, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, 49(1994)4981.
3. K. Imaeda, I.I. Khairullin, K. Yakushi, M. Nagata, N. Mizutani, H. Kitagawa and H. Inokuchi, *Solid State Commun.*, 87(1993)375.
4. K. Imaeda, I.I. Khairullin, K. Yakushi and H. Inokuchi, "Advanced Materials '93, I/B: Magnetic, Fullerene, Dielectric, Ferroelectric, Diamond and Related Materials Eds by M. Homma et al., *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, Vol.14B", Elsevier, Amsterdam, 1994,

pp.1255-1258.

5. I.I. Khairullin, K. Imaeda, K. Yakushi and H. Inokuchi, *ibid*, pp.1259-1262.
6. I.I. Khairullin, K. Imaeda, K. Yakushi and H. Inokuchi, *Physica C*, 231(1994)26.
7. K. Imaeda, I.I. Khairullin, K. Yakushi and H. Inokuchi, *Synth. Met.*, 70(1995)1375.
8. K. Imaeda, K. Yakushi and H. Inokuchi, *Fullerene Sci. Technol.*, 3(1995)545.
9. K. Imaeda, J. Krober, H. Inokuchi Y. Yonehara and K. Ichimura, *Solid State Commun.*, 99(1996)479.
10. C. Nakano, K. Imaeda, J. Krober and H. Inokuchi, *Chem. Lett.*, (1997)343.

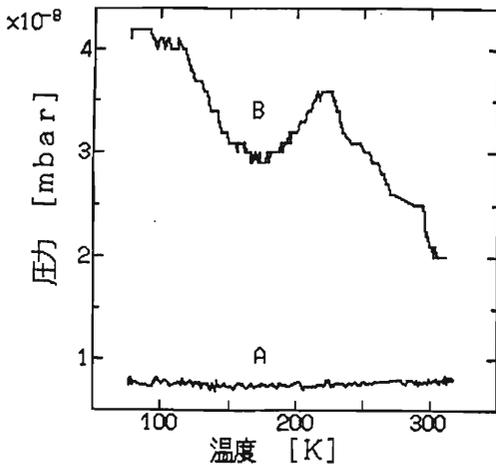


図 1. RUN 1 - 2

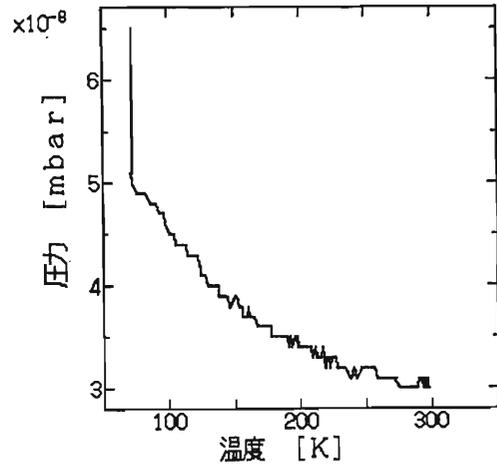


図 2. RUN 3