

## 超音波印加による C<sub>60</sub> ナノファイバーの高効率生成とその構造分析

(中央大院・理工\*, 中央大・理工\*\*) ○大垣匠平\*・村山美乃\*\*・田中秀樹\*\*

### 1. 緒言

C<sub>60</sub> 分子からなる繊維状の物質である C<sub>60</sub> ナノファイバー (C<sub>60</sub>NF) は、特異な形状を持つことから興味をもたれている。こうした C<sub>60</sub> ナノファイバーの生成法としては、一般的に液液界面法が知られている。この生成方法では、結晶成長が良溶媒に溶解した C<sub>60</sub> が、貧溶媒との界面で過飽和状態となり析出し、繊維状の結晶となるとされている。しかし、二層の溶媒の自然拡散による反応であるため、生成に長時間要するという欠点があった。そこで本研究では、C<sub>60</sub> キシレン溶液と IPA の混合溶液に対して超音波を印加することによって、短時間での C<sub>60</sub>NF 生成を試みた。生成した C<sub>60</sub>NF の形状観察を電界放射型走査電子顕微鏡 (FESEM) で観察し、化学組成を赤外分光装置 (IR)、結晶構造を粉末 X 線回折 (XRD)、溶液中の C<sub>60</sub> 濃度測定を紫外可視分光装置を用いて分析した。

### 2. 実験

C<sub>60</sub> 粉末をキシレンに溶解させた飽和 C<sub>60</sub> キシレン溶液 5 ml に IPA 5 ml を加えた。この溶液に超音波洗浄器 (100 kHz、100 W) を用いて 1 秒間超音波を印加した。得られた沈殿物を遠心機によって分離した。これを Cu 基板へ滴下し、室温にて乾燥させ、FESEM にて形状観察を行った。また、IR、粉末 XRD (CuK $\alpha$  = 1.5604 Å)、および紫外可視分光装置による分析も行った。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 形状観察

図 1(a) に超音波を 1 秒間印加後に得られた沈殿物の SEM 像を示す。細いもので直径 190 nm、長いもので長さ 6  $\mu$ m 程度の表面が滑らかで一般的な細長い繊維状の物質が観察された。このような生成物は FESEM 観察でほぼ同様のものが他の視野でも一様に観察され、他の形状のものは観察されなかった。また、図 1(b) の拡大図より繊維状物質の断面に注目してみると、正六角形であることが見てとれる。一方、超音波を印加しない混合液中では、繊維状の物質を得ることはできなかった。以上のことから超音波を印加することによって断面の形状が正六角形の繊維状の物質を生成することができた。また、1 秒以上超音波を印加してもサイズは変化せず、1 分という短時間で C<sub>60</sub>NF を生成することができた。

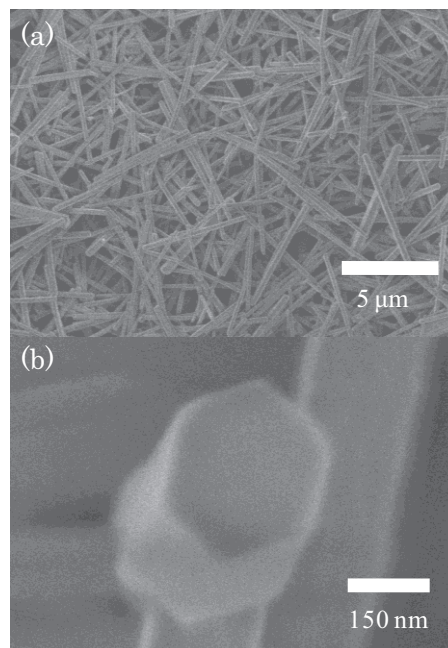


図 1. 生成した沈殿物の (a) 多数の C<sub>60</sub>NF, (b) C<sub>60</sub>NF の断面

### 3.2 化学組成および結晶構造分析

図2に得られた沈殿物のIRスペクトルを示す。528、577、1183、1429  $\text{cm}^{-1}$ にピークが観測された。また、 $\text{C}_{60}$ 粉末のIRスペクトルでも同様のピークが観測された。

沈殿物4つのピークは $\text{C}_{60}$ 粉末のスペクトルにみられる特徴的な4つのピークと一致している。このことからこの繊維状の物質は $\text{C}_{60}$ 分子から構成されている

と考えられる。また、IPAに由来する $3600\text{cm}^{-1}$ のピークやキシレン中のアルキル基のC-H伸縮振動に由来する $2870\text{cm}^{-1}$ 、 $2960\text{cm}^{-1}$ のピークは観測されなかった。これらのことからこの生成物は溶媒分子であるIPAやキシレンを含まず純粋 $\text{C}_{60}$ 分子のみで構成されていると考えられる。さらに、図3に得られた沈殿物のXRDパターンを示す。 $10.7^\circ$ 、 $17.6^\circ$ 、 $20.7^\circ$ 、 $27.9^\circ$ 、 $30.6^\circ$ 、 $32.6^\circ$ にするどい回折ピークが観測された。これらは $\text{C}_{60}$ バルク結晶の回折ピークと一致しており、それぞれ(111)、(220)、(311)、(420)、(422)、(511)

面に帰属される。これより、得られた沈殿物は $\text{C}_{60}$ 結晶性であることが分かった。 $\text{C}_{60}\text{NF}$ はバルクの $\text{C}_{60}$ と同じfcc構造であり、また、格子定数が $14.46\text{Å}$ であった。以上のことから超音波印加によって得られた繊維状物質はバルク $\text{C}_{60}$ 結晶と同じfcc構造を持ち、結晶格子中に溶媒分子を含まないファンデルワールス結晶であることが示された。超音波印加前は $\text{C}_{60}$ 溶液に特徴的な紫色だったが1秒間超音波を印加した溶液を遠心分離したのちに得られた上澄溶液はほぼ無色であった。超音波前後の $\text{C}_{60}$ 濃度を波長 $334\text{nm}$ のUV吸収から見積もった。

図4に超音波印加後の溶液の上澄溶液と $\text{C}_{60}$ キシレン溶液のUVスペクトルを示す。超音波印加前は $3.61\text{mM}$ であったのに対して、超音波印加後は $0.06\text{mM}$ であった。この得られた濃度の差より $\text{C}_{60}$ キシレンとIPAの混合溶液に含まれる $\text{C}_{60}$ の $\text{C}_{60}\text{NF}$ への変換率を計算したところ93%と高変換率が算出された。さらに、得られた試料の質量を測定し、混合溶液に含まれる $\text{C}_{60}$ の質量から変換率を計算したところ86%の変換率が算出された。このことから $\text{C}_{60}\text{NF}$ が高効率に生成できたといえる。時間を1秒以上に延長させて同様の操作をしたところ変換率はこれ以上増加しなかったことから1秒という短時間で $\text{C}_{60}\text{NF}$ が高効率に生成できたと言える。

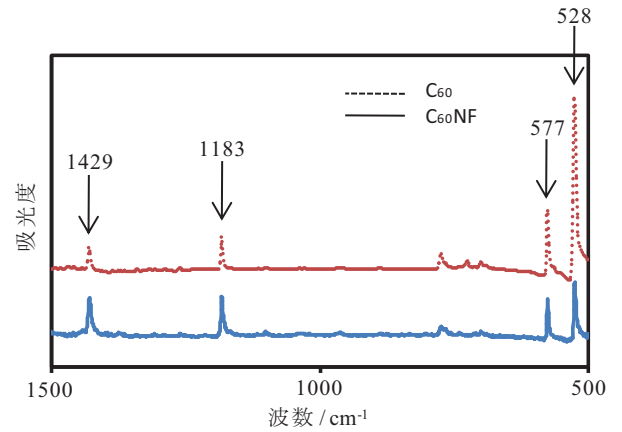


図2.  $\text{C}_{60}\text{NF}$ のIRスペクトル

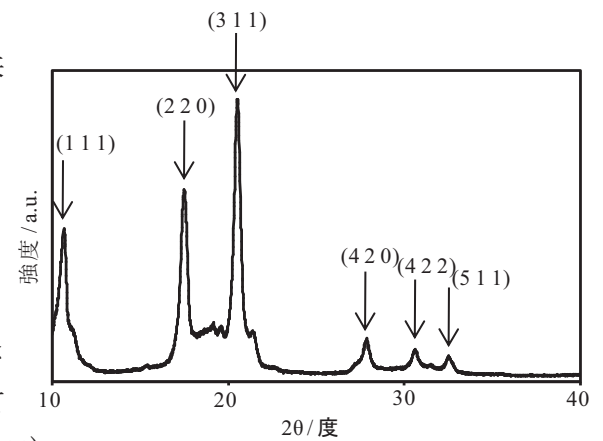


図3.  $\text{C}_{60}\text{NF}$ のXRD回折パターン

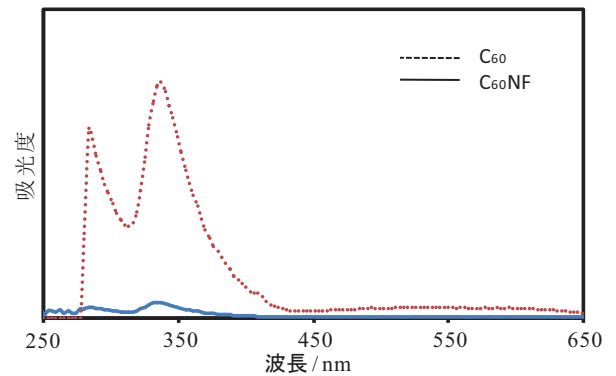


図4. 超音波印加前後の上澄溶液とUVスペクトル