

## 水酸化フラーレンナノ結晶/ナノシートの作製と物性評価

(法政大院工<sup>1</sup>, 法政大生命科学部<sup>2</sup>, 法政大マイクロ・ナノテクノロジー研究センター<sup>3</sup>)

○馬場啓輔<sup>1</sup>、伊藤寿之<sup>2</sup>、緒方啓典<sup>1,2,3</sup>

### 【序】

フラーレンの炭素骨格表面に水酸基を導入した水酸化フラーレン ( $C_{60}(OH)_x$ ) は、水酸基の数に応じて極性溶媒から非極性溶媒まで広く溶解性を制御することができることから、電子材料、ナノテクノロジーからライフサイエンスまで広範囲にわたる分野での応用が期待されている。一方、その化学組成をコントロールした合成方法や構造異性体を含めた分子の分離技術は十分に確立されていないことから、水酸化フラーレン固体の構造や物性は未だ十分に理解されている状況にないのが現状である。近年、数十から数百 nm 程度のスケールで構造制御されたフラーレンおよびフラーレン誘導体分子のマイクロ・ナノ結晶がフラーレン分子の良溶媒と貧溶媒を利用した液-液界面析出法、再沈法などの各種液相成長法によって容易に生成することが報告されている<sup>1)</sup>。これらの微結晶は、その特異な形態から、新規物性の発現や、新たな機能性材料への応用が期待されており、精密な物性制御、形態制御技術を確立することは、各種デバイスへ応用する際に必要不可欠である。

本研究では  $C_{60}(OH)_x$  について液相析出法を用いて  $C_{60}(OH)_x$ 、ナノ結晶およびナノシートを作製し、その結晶形態および結晶構造について調べた。

### 【実験方法】

今回実験に用いた  $C_{60}(OH)_x$  試料は、Chiangらの発煙硫酸を用いた方法<sup>2)</sup>により合成した。合成した試料の平均組成はFT-IR、XPSスペクトルより見積もった。

$C_{60}(OH)_x$  ナノ結晶の作製は再沈法<sup>1,3)</sup>を用いて行った。 $C_{60}(OH)_x$  のピリジン溶液を激しく攪拌した貧溶媒(イオン交換水、*m*-キシレン等)中に注入を行った。得られた沈殿物の形態をFE-SEMを用いて観察した。さらに、注入溶液の溶媒をテトラヒドロピラン、1-ブタノールに変え、結晶形態依存性について調べた。

$C_{60}(OH)_x$  ナノシートの作製は凍結乾燥法を用いて行った。得られた試料の形態および結晶性をFE-SEM、TEM観察および電子線回折測定により調べた。

### 【結果と考察】

図1に得られた試料のXPSスペクトルの  $C_{1s}$  ピークを示す。285.6 eV および 287.7 eV 付近のピークはそれぞれ、 $C=C(-C)_2$  および  $O-C(-C)_3$  原子団に起因するものである。

得られたピークについてデコンボリューションを行い、各ピークの積分強度からこ

の試料の平均組成を見積もったところ、 $C_{60}(OH)_{20.3}$ であることが分かった。

図2に再沈法によって得られた $C_{60}(OH)_x$  ナノ結晶のFE-SEM像を示す。ピリジン溶液を注入した場合に立方体のナノ結晶(a)が得られた。ナノ結晶の平均粒径は107.8 nm (標準偏差: 59.6 nm)であった。テトラヒドロピ

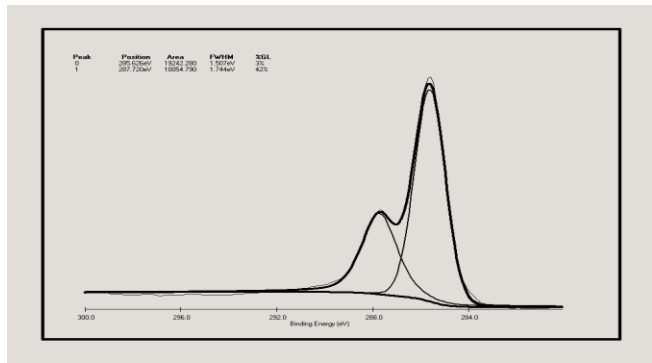


図1.  $C_{60}(OH)_x$  の XPS スペクトル

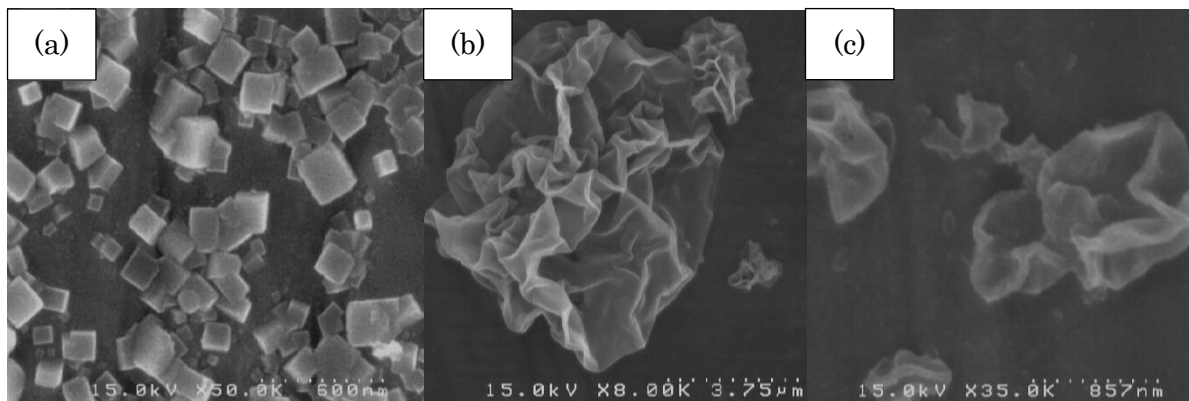


図2. 再沈法によって得られた  $C_{60}(OH)_x$  結晶の SEM 像  
(注入溶媒: (a)ピリジン(b)テトラヒドロピラン(c)1-ブタノール)

ランを注入液として用いた場合にはマイクロサイズのシートを丸めたような形の固体(b)が得られた。1-ブタノールを用いた場合も同様な固体(c)が得られたが、サイズは(b)に比べ小さかった。

凍結乾燥法により得られた試料では、シート状物質に多数のナノ粒子が付着した物質が得られた。ナノ粒子の平均粒径は20.4 nm (標準偏差: 4.0 nm)であった。さらに、ナノ粒子の電子線回折測定の結果から、これらのナノ粒子は高い結晶性を有することがわかった。一方、シート状物質については結晶性は低いものの、結晶性ナノ粒子と同じ面間隔を持つことから、類似の構造を持つ $C_{60}(OH)_x$  集合体であることがわかった。本講演では、得られた各結晶の詳細な構造解析結果について報告する。

#### 【参考文献】

- 1) Akito M. *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** (2009) 050206
- 2) Chiang *et al.* *J. Org. Chem.*, Vol. **59**, No. 14, (1994) 3960-3968
- 3) H. Kasai *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L1132

## 分子性フラーイド単結晶が示す有機半導体的挙動

(東邦大・理<sup>1</sup>、東邦大複合物性研究センター<sup>2</sup>、東大物性研<sup>3</sup>)○ 森山広思<sup>1,2</sup>、中村哲也<sup>1</sup>、森 初果<sup>3</sup>

【序】  $C_{60}$  は優れた電子受容性を持つため、フラーイドとよばれる  $C_{60}$  アニオンラジカルを容易に生成し、適切な嵩高いカチオン存在下では塩を形成することによって分子性フラーイド結晶を与える。

一方、フラーイド固体の示す物性としては  $A_3 C_{60}$  の示す超伝導性が顕著な例であるが、分子性結晶としては [TDAE]  $C_{60}$  が示す特異的な強磁性挙動がよく知られている。なかでも伝導挙動を示すフラーイド塩単結晶はとりわけ興味深い。しかしながら、フラーイドはラジカル種であるため本質的に不安定であり、良質な結晶を得ることが困難であることもいまって、これまでに結晶構造が明らかになっているものはかなり限られている。

そこで本研究では、嵩高いカチオンとしてトリアリール系色素カチオンである Victoria Pure Blue BO (VPB) (Fig. 1)を用い、電解結晶成長法によりフラーイド塩単結晶の合成、結晶構造解析および物性評価として伝導度測定、磁化率測定を行った。

【実験】 フラーイド塩の合成は電解結晶成長法を用い、 $C_{60}$  をトルエンに、VPB をエタノールに  $N_2$  バブリングにより溶解させ、 $N_2$  雰囲気下 H 型セルに加え、温度一定の暗室に一晩静置した後、定電流 (2.5  $\mu A$ ) を約一週間流し静置した。カソード側の電極に析出した結晶をアルゴン下で回収し、四端子法により伝導度測定、磁化率測定および X 線結晶構造解析を行った。

【結果と考察】  $C_{60}$  アニオンラジカル生成機構を Scheme 1 に示す。

生成した単結晶の同定は、IR および ESR により行った。IR では、 $527\text{ cm}^{-1}$  と  $576\text{ cm}^{-1}$  の吸収は見られたが、 $1183\text{ cm}^{-1}$  および最も電荷に対して鋭敏にシフトすることが知られている  $1429\text{ cm}^{-1}$  の吸収は色素由来のピークに重畳してしまい観測できなかった。また、ESR からは  $C_{60}$  アニオンラジカルに特徴的な  $g$  値 ( $g=1.998$ ) と幅広い半値幅  $\Delta H_{pp}=38.1\text{ G}$  が得られた。

得られた単結晶塩の 110 K および 180 K における結晶学的データを右に示す。

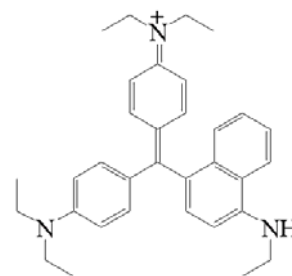
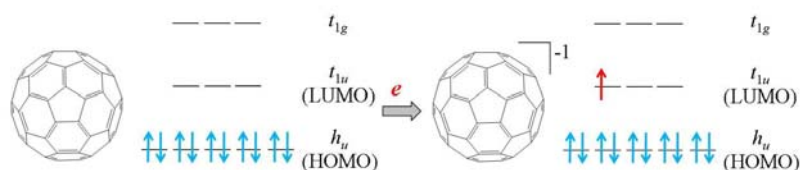


Fig. 1. Victoria Pure Blue BO (VPB)



Scheme 1.

Temperature: 110K  
Crystal System: Monoclinic  
Space group:  $P2_1/c$   
 $a = 17.104(10)\text{ \AA}$   
 $b = 26.471(14)\text{ \AA}$   
 $c = 19.156(11)\text{ \AA}$   
 $\alpha = 90.0000^\circ$   
 $\beta = 107.478(6)^\circ$   
 $\gamma = 90.0000^\circ$   
 $V = 8272(8)\text{ \AA}^3$   
 $Z = 4$

Temperature: 180K  
Crystal System: Monoclinic  
Space group:  $P2_1/c$   
 $a = 17.178(10)\text{ \AA}$   
 $b = 26.551(14)\text{ \AA}$   
 $c = 19.215(11)\text{ \AA}$   
 $\alpha = 90.0000^\circ$   
 $\beta = 107.515(7)^\circ$   
 $\gamma = 90.0000^\circ$   
 $V = 8358(8)\text{ \AA}^3$   
 $Z = 2$

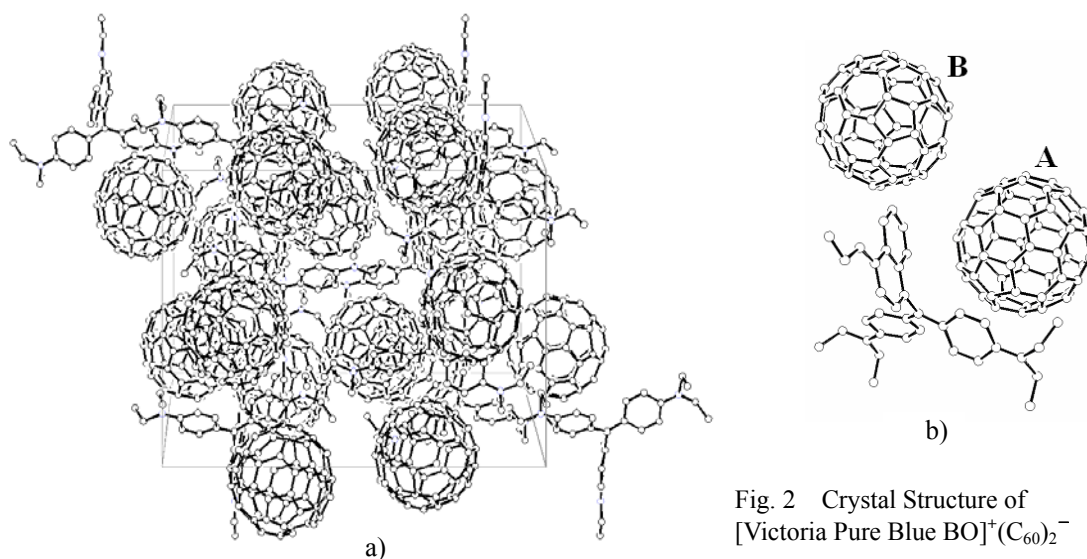


Fig. 2 Crystal Structure of  $[\text{Victoria Pure Blue BO}]^+(\text{C}_{60})_2^-$

単結晶構造解析の結果、興味深いことに $[\text{Victoria Pure Blue BO}]^+(\text{C}_{60})_2^-$ の組成を有する1:2塩であり、結晶学的に独立な2つの $\text{C}_{60}$  (A および B) が存在することが明らかとなった。すなわち、この塩は組成が色素カチオン1つに対して $\text{C}_{60}$  が2つ、形式的に $[\text{VPB}]^+(\text{C}_{60})_2^-$ と表記することができる珍しい化合物である。色素カチオンは+1 価と考えられるので $\text{C}_{60}$  は2分子で-1 価ということになる。このような物質の例としては1例のみ、高い伝導性を有する $[\text{Na}(\text{THF})_6](\text{C}_{60})_2$ をかかつて報告<sup>1,2)</sup>したが、構造解析は完全にはなされていない。 $[\text{Victoria Pure Blue BO}]^+(\text{C}_{60})_2^-$ は、ORTEP 図から A はより強く色素と相互作用している一方、色素から少し離れた位置にある B はこの相互作用が弱いと考えられ、実際に thermal ellipsoid をみると、B の方が異方性温度因子が大きい。このことから、それぞれの $\text{C}_{60}$  の電荷状態にも大きな偏りがあることが示唆される。

交流四端子法による伝導度測定の結果から、室温伝導度  $4.77 \times 10^{-3} [\text{S}^{-1}\text{cm}^{-1}]$ 、活性化エネルギー  $3.68 [\text{kJmol}^{-1}]$  の半導体的挙動を示す結果が得られた (Fig. 3)。磁化率測定の結果から、130 K 付近に相転移をもつ反強磁性的挙動が観測された (Fig. 4)。180 K と 110 K での X 線結晶構造解析の結果、格子定数や晶系 (Monoclinic) に顕著な構造的相異は見いだせなかった。

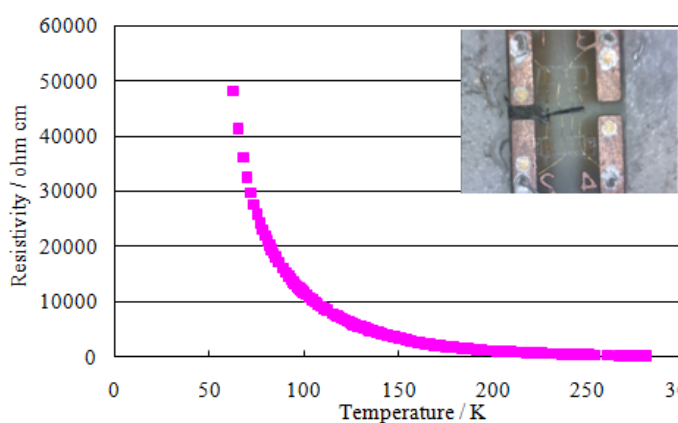


Fig. 3 Conductivity of  $[\text{VPB}]^+(\text{C}_{60})_2^-$

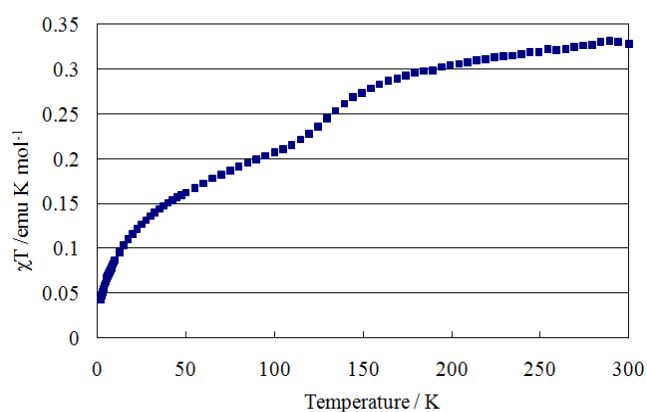


Fig. 4 Magnetic Susceptibility of  $[\text{VPB}]^+(\text{C}_{60})_2^-$

1) H. Kobayashi, H. Tomita, H. Moriyama, A. Kobayashi, T. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3153-3154 (1994).

2) H. Moriyama, H. Kobayashi, T. Watanabe, A. Kobayashi, *Chem. Phys. Lett.*, **238**, 116-121 (1995).

3) We thank Dr. T. Sugiura for his contribution to the crystal structure analysis.

## 液-液界面結晶析出法による フラーレン・ナノウィスカーの結晶構造解析

(法政大学マイクロ・ナノテクノロジー研究センター<sup>1</sup>, 法政大学生命科学部<sup>2</sup>)

○大波 英幸<sup>1</sup>, 緒方 啓典<sup>1,2</sup>

### 1. はじめに

C<sub>60</sub>をはじめとするフラーレン類は、C<sub>60</sub>化合物における超伝導体、強磁性体の発見などによりその特異な物性に多くの関心が集まり、固体物性に関する多くの研究がなされてきた。近年、数十から数百 nm 程度のスケールで構造制御されたフラーレンおよびフラーレン誘導体分子のマイクロ・ナノ結晶、ウィスカー状結晶、チューブ状結晶がフラーレン分子の良溶媒と貧溶媒を利用した液-液界面析出法、再沈法などの各種液相成長法によって容易に生成することが報告されている。これら結晶は、その特異な形態から新たな機能性材料として期待され現在盛んに研究されているものの、その生成機構、詳細な結晶構造およびバルク結晶との差異等の情報は十分に明らかにされていない。これら情報は、精密な物性制御、形態制御を行い各種デバイスへ応用する際に必要不可欠である。

今回、液-液界面結晶析出法により作成した C<sub>60</sub> ナノウィスカー結晶 (C<sub>60</sub>-NWs) について、シンクロトロン軌道放射光による粉末 X 線回折法を用いて Rietveld 解析により結晶構造を調べた結果について報告する。

### 2. 実験方法

サンプル瓶に C<sub>60</sub> の *m*-キシレン飽和溶液を入れ、その上からイソプロピルアルコールを静かに滴下し液-液界面を形成させた。サンプル瓶は可視光下 5 °C の環境下に約 48 時間静置した後、底に沈殿した試料を取り出し実験に用いた。

測定試料は測定直前に溶液より取り出し、メノウ乳鉢で粉碎した後、湿潤な状態で測定用石英キャピラリーに入れ、乾燥後封管した。粉末 X 線回折測定は高エネルギー加速器研究機構・放射光科学研究施設 (KEK-PF BL-8B) に設置されている放射光粉末 X 線回折装置 (測定波長  $\lambda = 1.00 \text{ \AA}$ ) を用いて 120 K で行った。得られた粉末 X 線回折プロファイルより RIETAN-2000 program[1]を用いて Rietveld 解析を行った。

試料の形態観察は、走査型電子顕微鏡 (SEM) S-4500 (HITACHI) により行った。<sup>13</sup>C-NMR 測定は DSX 400 WB (Bruker) (9.39 T) を用いて行った。

### 3. 結果および考察

得られた試料の SEM 観察より 300 nm 程度の直径をもつウィスカー状結晶であることがわかった。C<sub>60</sub> の *m*-キシレン溶液から溶媒をゆっくり蒸発させることによって得たバルクの単結晶の結晶系は既に六方晶系 (空間群 *P6<sub>3</sub>*) であることが知られており、Fig.1 に示す *a-b* 面に平行な位置および *c* 軸に沿った位置に発生する C<sub>60</sub> 分子間の隙間に、*m*-キシレン分子が取り込

まれた溶媒和構造をとることが報告されている[2]. 得られた  $C_{60}$ -NWs の  $^{13}C$ -NMR スペクトルより,  $C_{60}$  由来および  $m$ -キシレン由来のピークがみられ,  $C_{60}$ -NWs が  $m$ -キシレン分子を結晶中に取り込んだ溶媒和化合物であることが確認された[3].

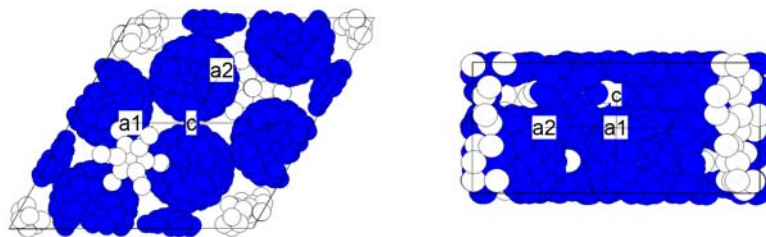


Fig.1  $C_{60}$ - $m$ -キシレン結晶の溶媒和構造

$C_{60}$ -NWs の 120 K における粉末 X 線回折プロファイルについて Rietveld 解析結果を Fig. 2 に示す. 結晶系は六方晶系 (空間群  $P6_3$ ) で, 格子定数は  $a = 23.739(5)$  Å,  $c = 10.054(3)$  Å で最適化できた. Rietveld 解析は, 結晶系を六方晶系 ( $P6_3$ ) と見なし解析を行った後,  $C_{60}$ -NWs の粉碎により生じる立方晶 ( $Pa-3$ ) 相が少量含まれることを考慮し混合相として解析した. この解析において  $R$  因子  $R_{wp}$  は 7.99 %,  $S$  値は 9.78 であった.  $c$  軸周りにらせん状に配置した  $m$ -キシレンについて, その占有率が低いとき, 即ち欠陥がある場合に解析結果は良好で, このとき占有率は 0.63 であった.

今回、液-液界面結晶析出法により作成した  $C_{60}$ -NWs の結晶構造は, バルク単結晶の結晶構造とは異なり, 主に  $6_3$  らせん軸上の溶媒和分子に欠損が存在する不均一構造であることを示唆する結果が得られた. 詳細な解析結果については当日報告を行う.

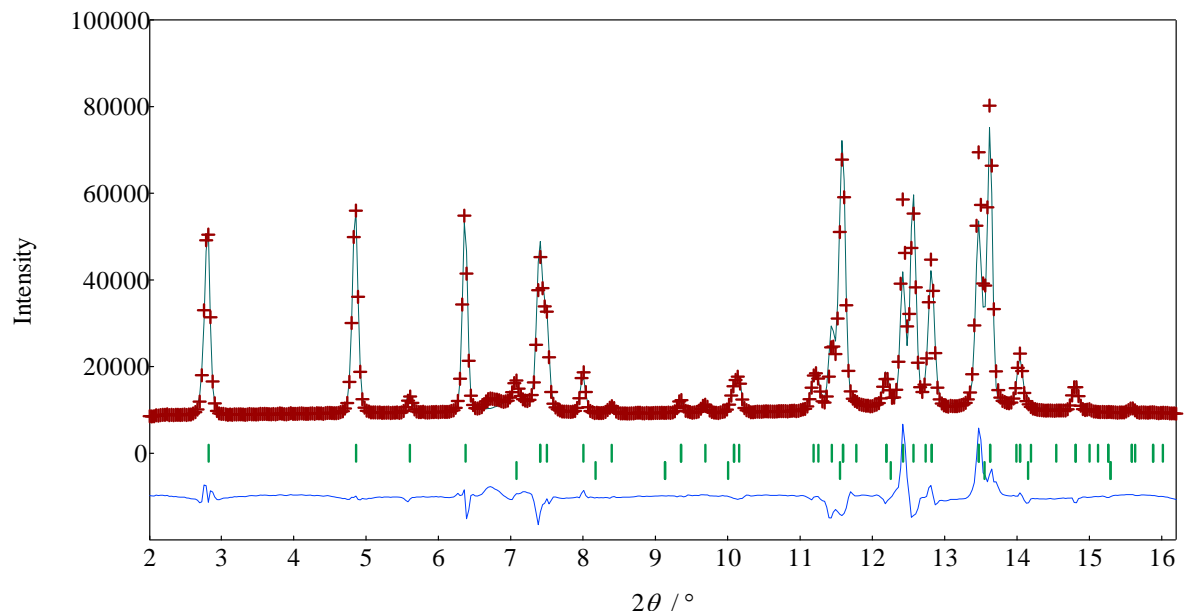


Fig.2  $C_{60}$ -NWs の粉末 X 線回折プロファイルと Rietveld 解析結果

#### 文献

- [1] F. Izumi *et al.*, *Mater. Sci Forum*, **321-324** (2000) 198.
- [2] M. Ramm *et al.*, *Cryst. Res. Technol.*, **31** (1996) 43.
- [3] H. Ogata *et al.*, *J. Physics, Conf. Ser.*, **159** (2009) 012015.

## 電気化学的手法によるナノグラフェンの磁気特性制御

(東工大院理工) ○藤間 崇, 高井 和之, 木口 学, 榎 敏明

【研究背景】ナノグラフェンはアームチェア端・ジグザグ端とよばれる2種類の端の構造を持っている(図1(a)). 特に後者では結合に寄与しない電子が局在状態をとっており, 図1(b)のようにフェルミエネルギー( $E_F$ )近傍に「エッジ状態」とよばれる特異な磁性局在状態を生じさせ, 大きな状態密度を発現する<sup>[1]</sup>. このためナノグラフェンは, 電子密度を変化させることで  $E_F$  の位置を変化させることにより磁性変調が起こることが予想される. 本研究では, 多孔性のナノグラフェン集合体である活性炭素繊維 (ACFs) を用いて電気二重層キャパシタを作製し, 電気化学的手法により ACFs を構成するナノグラフェンの電子密度を変化させ, このときにナノグラフェンが示す磁気特性の変化を ESR 法により測定した.

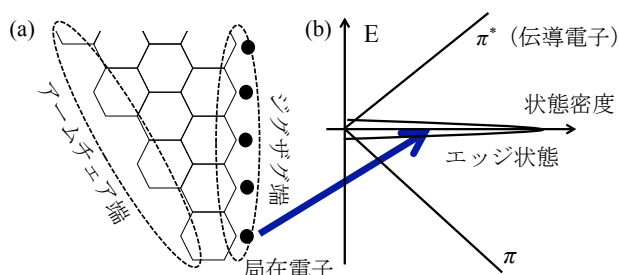


図1 ナノグラフェンの端構造と電子状態

【実験】本研究では ACFs と有機系電解液を用いて, 図2のような電気二重層キャパシタを作製し, 作用極 (ACFs) - 対極 (Au 線) 間の電位差を変えたときに ACFs が示す電子スピンの変化を ESR 法により測定した. 本手法による電荷ドーピングを行うと, キャパシタの充電による ACFs の電子密度の変化の他に作用極表面における ACFs-イオン間の相互作用が変化し, これらの変化が ACFs のスピン状態に影響を及ぼすと考えられる. このため本研究では, 後者の影響について調べるため, イオン径が大きな  $(C_2H_5)_4N^+$  (約 7 Å) を含む  $TEA \cdot BF_4$  とイオン径が小さな  $Na^+$  (約 1 Å) を含む  $Na \cdot BF_4$  を 0.1 N 濃度で溶解した2種類の電解液を用い, 対極を基準とした作用極の電位差を  $-2.0 V \sim +2.0 V$  の範囲で変化させ, 電解液・電位差の違いによる ACFs のスピン状態の変化を比較した.

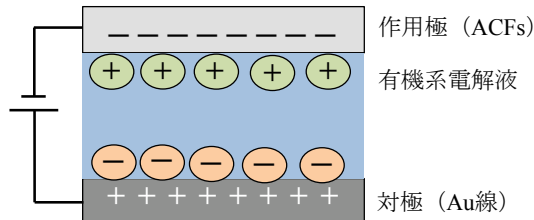


図2 ACFsを用いた電気二重層キャパシタ

【結果と考察】ESR のシグナルは電解液の種類, 電位差によらず  $g = 2$  付近に単一のピークとして表れ, ACFs を構成するナノグラフェンの局在電子に由来したスピンのみが見られた. また電位差を変化させたときは, 図3(a, b)のように ESR 強度の変化が見られ, いずれの電解液の場合でも電位差 0 V における強度と比較して, 電位差  $-2 V$  における強度は約 20 % 増加し, 電位差  $+2 V$  における強度は約 10 % 減少した. ESR 強度はスピン磁化に比例し, スピン磁化は ACFs の局在電子のスピンのみ由来する. また ACFs は大気中の  $O_2$  によりホールドープされているため  $E_F$  が Dirac 点より低い所に位置している. さらに図1(b)より, Dirac 点より低い位置での局在電子の状態密度は  $E_F$  の高さに依存することから, 電気化学的手法により Dirac 点より低い位置で  $E_F$  を制御することで ACFs のスピン濃度を自由に制御できることが示唆された.

正負の方向に大きな電位をかけたときは図3(c, d)のような線幅の変化が見られた.  $TEA \cdot BF_4$  溶液中の ACFs では, 電位差 0 V における線幅と比較して, 電位差  $-2 V$  における線幅は約 10 % 増大し,  $+2 V$  の電位差における線幅は約 3 % 増大した. また  $Na \cdot BF_4$  溶液中の ACFs では, 電位差  $+2 V$  における線幅は電位差 0 V における線幅より約 3 % 増大した. さらに  $TEA \cdot BF_4$  溶液中の ACFs においては, 図4(a)のようなマイクロ波の強度に依存する線幅の変化が見られ,  $-2 V, +2 V$  の電位差における線幅はマイクロ波の強度の増大により最大で約 5 % 増大した.

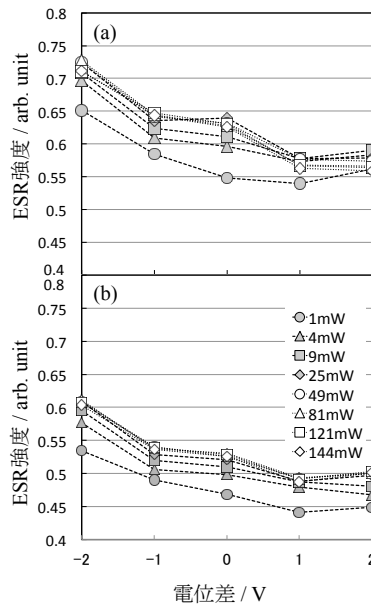


図3 ACFsの(a, b)ESR強度と(c, d)線幅の電位依存性  
電解質：(a, c) TEA·BF<sub>4</sub>, (b, d) Na·BF<sub>4</sub>

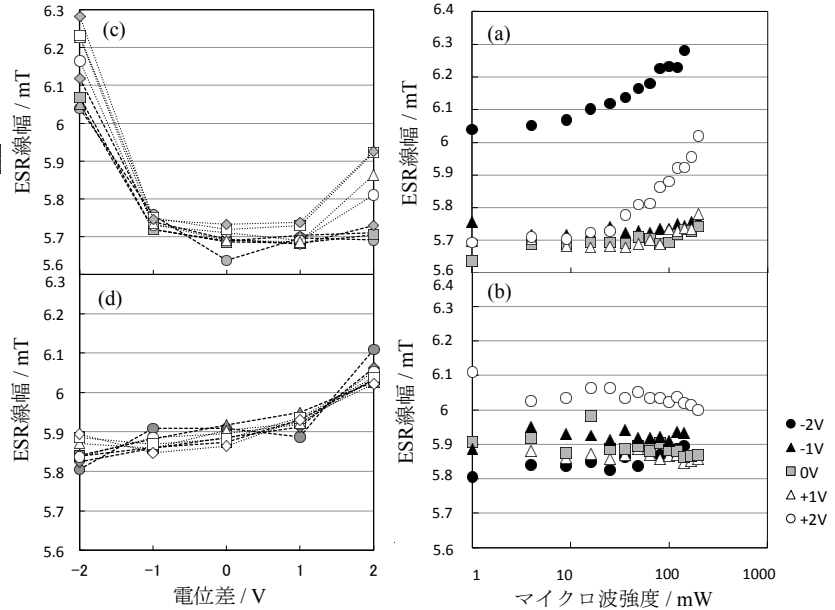


図4 ESR線幅のマイクロ波強度依存性  
電解質：(a) TEA·BF<sub>4</sub>, (b) Na·BF<sub>4</sub>

これまでの我々の実験から、ナノグラフェン間に細孔を有する ACFs において、吸着ゲスト分子が細孔で凝集し機械的圧力がかかり、ACFs を構成するナノグラフェンの面間距離が減少すると、磁気スイッチ効果によりナノグラフェンのエッジ状態スピン間の反強磁性交換相互作用が増加することを確認している<sup>[2]</sup>。正負の方向に大きな電位差を印加した時の線幅の変化は、こうしたナノグラフェンの反強磁性交換相互作用の変化によるものと考えられる。TEA·BF<sub>4</sub> 溶液中の ACFs に負の電位差を印加すると TEA<sup>+</sup> (イオン径：約 7 Å) が吸着し、正の電位差を印加すると BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (イオン径：約 4.5 Å) が吸着する。また Na·BF<sub>4</sub> 溶液中の ACFs に正の電位差を印加すると BF<sub>4</sub><sup>-</sup> が吸着する。図 3(c, d) より、電位差 0 V の時と比較したときの線幅は、TEA<sup>+</sup> が吸着する電位差 2 V では約 10 %、BF<sub>4</sub><sup>-</sup> が吸着する電位差 +2 V では約 3 % 増大しており、線幅の増大が吸着したイオンのサイズに依存していることがわかる。ナノグラフェン間の反強磁性交換相互作用は、ナノグラフェンの面間距離  $r$  に依存し、 $\pi$  電子波動関数の空間サイズ  $\lambda$  を用いて  $\exp(-r/\lambda)$  に比例するものとして表される。また線幅  $\Delta H$  の変化は、式(1)に示されるように面間距離  $r$  の変化に依存する。

$$\Delta H \propto \frac{\langle \omega^2 \rangle}{\exp(-r/\lambda)} \quad (1)$$

ただし、 $\langle \omega^2 \rangle$  はナノグラフェンのスピンの双極子-双極子相互作用の 2 次モーメントを示している。式(1)を用いて線幅の変化からナノグラフェンの面間距離  $r$  の変化を見積もると、大きなイオン TEA<sup>+</sup> が吸着した場合は面間距離  $r$  が約 9 %、比較的小さいイオン BF<sub>4</sub><sup>-</sup> が吸着した場合は約 3 % 増加したことが示唆された。

TEA·BF<sub>4</sub> 溶液中の ACFs に見られたマイクロ波強度に依存する線幅の増大は、ACFs 表面へのイオンの不均一な吸着が原因であると考えられる。TEA<sup>+</sup> のイオン径 (約 7 Å) は ACFs の細孔径 (約 10 Å) に近く細孔内への侵入が空間的に不均一に起こると考えられる。このとき電気二重層中に共存する BF<sub>4</sub><sup>-</sup> の吸着も空間的に不均一になり、いずれの方向に電位差を印加した時もイオンが不均一に吸着し、ACFs のスピン状態に不均一空間分布が生じると考えられる。この状態でマイクロ波によるスピン等の飽和が起こると、共鳴中心のシグナル強度が減少し、スピン状態の不均一幅によりシグナルの裾が広がると考えられ、その結果マイクロ波強度に依存して線幅が増大したことが示唆された。なお Na·BF<sub>4</sub> 溶液中の ACFs では、このような線幅の増大は見られなかった。これは BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> のイオン径 (約 4.5 Å, 約 1 Å) が ACFs の細孔径よりも十分に小さく、細孔内に容易に侵入するため、イオンの吸着が均一になったためであると考えられる。

[1] M. Fujita et. al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1920 (1996)

[2] H. Sato et. al., *Solid State Commun.* **125**, 641 (2003)



## ナノグラフェンの端構造に依存した電子状態と伝導特性の解明

(東工大院理工) ○高城 順一 高井 和之 木口 学 榎 敏明

【序論】 $sp^2$ 炭素の2次元 $\pi$ 電子系であるグラフェンを微細化したナノグラフェンでは、端の割合が増大し、その電子状態に影響を与えることが知られている。グラフェンの端にはジグザグ端とアームチェア端が存在し、ジグザグ端にはエッジ状態と呼ばれる非結合 $\pi$

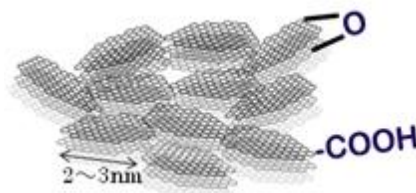


図1：活性炭素繊維(ACFs)

電子状態が発生する。このエッジ状態は端の化学修飾によって多様に変化するが、端構造に依存した電子状態はまだ完全に明らかにはなっていない。

活性炭素繊維(ACFs：図1)はナノグラフェンの3次元乱雑ネットワークからなり<sup>[1]</sup>、大気中においてナノグラフェンの端は酸素を含む官能基で終端されており、電子構造やナノグラフェン間相互作用に大きな影響を与えている。本研究では、ナノグラフェン集合体であるACFsを用いて端の割合とその酸素含有官能基による終端依存した電子状態を電気抵抗測定とX線分光を用いて明らかにすることを目的とした。

【実験】ACFsを超高真空中 $600^{\circ}\text{C}\sim 1500^{\circ}\text{C}$ の範囲で通電加熱を行った。加熱温度は放射温度計により計測した。次に約 $1100^{\circ}\text{C}$ で加熱処理をしたACFsへ室温で酸素を導入し、その効果を検討した。それぞれにおいてACFsの電気抵抗計測・光電子分光(XPS)・軟X線吸収分光(NEXAFS)を行った。XPSは線源として $\text{MgK}_{\alpha}$ 線を用い、NEXAFSはKEK-PFのビームライン7Aにて行った。

【結果と考察】図2はACFsの加熱直後の冷却過程における電気抵抗の時間変化である。縦軸は加熱直後( $t=0$ )の値で規格化している。 $1000^{\circ}\text{C}$ までは加熱温度に伴い、抵抗の上昇率が増加した。 $1000^{\circ}\text{C}$ を超えると上昇率は減少し、 $1200^{\circ}\text{C}$ 以上では一定となった。 $1000^{\circ}\text{C}$ までは絶縁体的であるが $1000^{\circ}\text{C}$ 以上で金属化が起こり始め、 $1200^{\circ}\text{C}$ 付近で完全に金属化したことが示唆される。

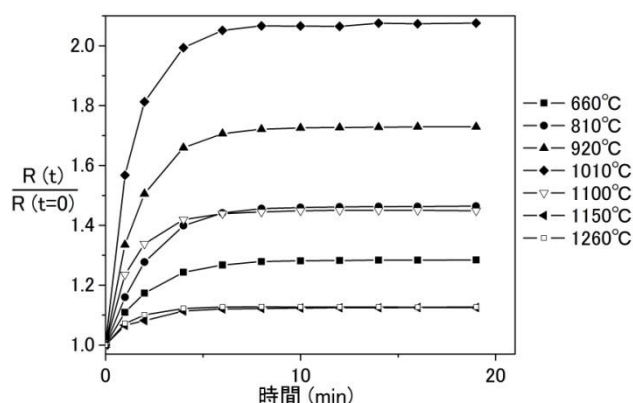


図2: ACFsの電気抵抗の時間変化

図3はXPSにおける $\text{C}1s$ ピークの強度で規格化した $\text{O}1s$ ピークを加熱温度ごとに比較したものである。加熱により酸素のピーク強度が弱くなり、 $-\text{COOH}$ 、 $>\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{C}-\text{OH}$ などの

官能基の分解や H<sub>2</sub>O が脱離したことが分かる。さらに絶縁体－金属相転移温度で酸素を含む官能基がほとんど無くなった。これより、はじめナノグラフェン同士の相互作用は官能基の存在により小さく絶縁体であったが、加熱により官能基が分解されることで相互作用が段々大きくなり、完全に官能基が分解されることで絶縁体－金属相転移が起きたと考えられる。

図4の挿入図は同条件下で測定を行った NEXAFS スペクトルである。π\*ピークより低エネルギー側にエッジ状態に由来するピークが観測された。NEXAFS スペクトルから求めたエッジ状態に由来するピークの高さは、絶縁体－金属相転移温度の起こる約 1300℃以降で減少した。1300℃以上において官能基の分解により端がダンダリングボンドになったナノグラフェン同士が融合し、端の割合が減少したためと考えられる。

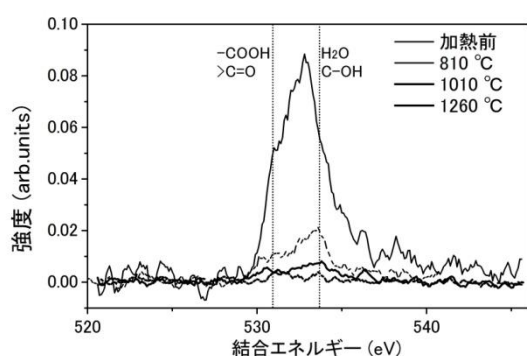


図3: ACFsのXPS-O1sスペクトルの加熱変化

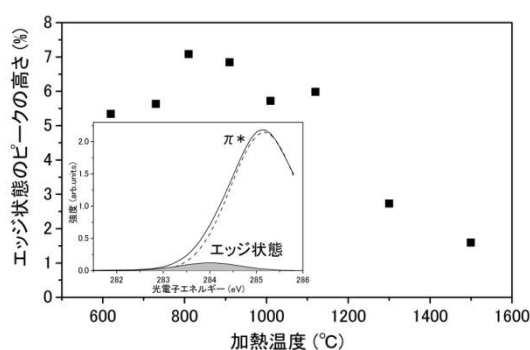


図4: NEXAFSから求めたエッジ状態の割合の変化

図5は約 1000℃に加熱処理した ACFs へ室温で酸素を導入した際の電気抵抗の時間変化である。導入時間と共に抵抗が大きく増加した。この電気抵抗変化は式(1)で表わすことができ、速い過程と遅い過程に分類できた。反応の時定数  $\tau$  はそれぞれ 4.7 min、88 min であった。

$$\frac{R(t)}{R(t=0)} = \left[ A_1 + B_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right] + \left[ A_2 + B_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right] + [A_3 + at] \quad (1)$$

(A,B,a : 定数、  $\tau$  : 時定数 [min]、 t : 時間 [min])

速い過程は加熱処理により官能基が分解されて反応活性となった端が酸素で終端される化学吸着、遅い過程は空孔(ナノポア)などへの物理吸着であると考えられる。化学吸着ではそれぞれのナノグラフェンの電子状態が変化し、物理吸着では ACFs の構造が変化し、ナノグラフェン同士の相互作用が減少したことによって電気抵抗が増加したと考えられる。

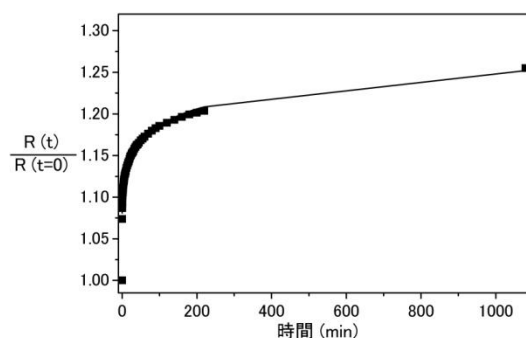


図5: ACFsへ酸素導入後の電気抵抗の時間変化

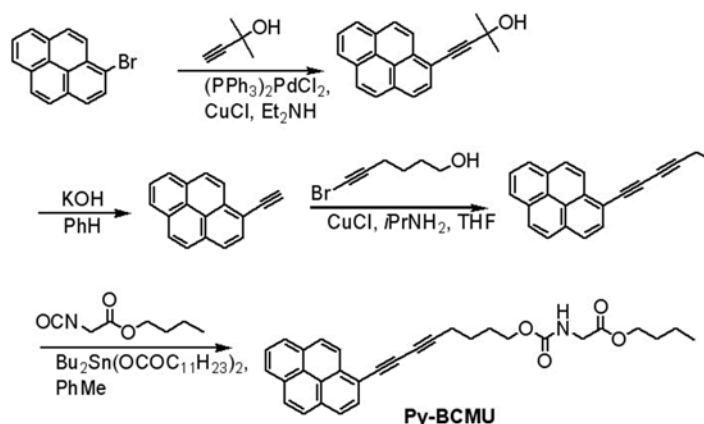
## 1-ピレニルブタジイン誘導体の固相重合と物性

(山形大院理工) ○帯刀陽子、伊藤尚矢、今井将人、菊地光平、岡田修司

## 【緒言】

ポリジアセチレンは非線形光学材料として注目されており、その特性向上には共役系の拡張が有効である。我々はこれまでに、主鎖と側鎖の間を共役させた $\pi$ 共役拡張系ポリジアセチレン誘導体を分子設計し、そのモノマーの固相重合性やポリマーの光学・電気特性評価について検討を行ってきた。また、単結晶状共役高分子を与えるポリジアセチレンは、高いキャリア移動度を有することが知られており、この理由として高い結晶性が挙げられる。通常のポリジアセチレンはキャリア密度が小さく絶縁体である。このような場合は、キャリア密度を向上させる為に、電子供与体や電子受容体を共役高分子に作用させて化学ドーピングが行なわれるが、ポリジアセチレンは高い結晶性のため、ドーパントが結晶中に浸透してポリマーの共役主鎖に作用することが難しい。

そこで本研究では、単結晶状の高分子として得られるポリジアセチレンについて、規則的な構造を保ったままでの伝導性の付与について検討した。具体的には、強い蛍光を示し、電子受容体と電荷移動錯体を形成することが知られているピレンが直結したブタジイン誘導体の合成を試みた。モノマー合成と固相重合性及び電荷移動錯体形成について検討するとともに、その電荷移動錯体の電気物性評価を行った。



Scheme 1

## 【実験】

一方の末端置換基としてドナー分子であるピレンを、もう一方の末端置換基を固相重合を進行させるために分子間水素結合が可能なウレタン基を導入し、ブタジイン誘導体(Py-BCMU)を合成した(Scheme 1)。Py-BCMU モノマーの構造は、 $^1\text{H}$ -及び $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトル、IR スペクトル、元素分析によって確認した。固相重合は紫外光照射により行ない、IR スペクトルにおけるアセチレンの $\text{C}\equiv\text{C}$ 伸縮振動に由来する $2200\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収の減少により、重合を確認した。また、重合後の共役構造やアクセプター分子との電荷移動錯体の形成は、UV-vis-NIR 拡散反射スペクトルにより確認した。更に、XRD、ESR などの測定、各種顕微鏡観察、電気伝導度測定を行なった。構

造や物性の評価に必要な薄膜試料は、シリコン、ガラス、マイカ、石英基板上へのキャストにより作製した。また、電気伝導度の測定は2端子法を用いて行った。

### [結果と考察]

Py-BCMU の固相重合は、254 nm、305 nm または 365 nm の UV 光照射により確認した(Figure 1)。それらの UV-vis スペクトルの経時変化から、可視から紫外域にかけての吸収が増加し、重合に伴い共役の広がりが確認できた。更に、628 nm に吸収極大を持つポリジアセチレン特有の励起子吸収が出現した。 $\gamma$ 線照射後の Py-BCMU を用いて固体 NMR 測定を行い、重合の進行を確認した後、重合率を明らかにした。モノマー結晶状態では、モノマー発光に基づくピークが 414 nm と 427 nm に、エキシマー発光に基づくピークが 496 nm にそれぞれ観測された。固相重合の進行に伴い、モノマー発光の強度は少し弱くなる程度であったが、496nm のエキシマー発光のピークは完全に消光していた。これは、ピレンから直結しているポリジアセチレンへのエネルギーが移動している可能性、もしくは固相重合によって側鎖のピレン間でエキシマーが形成し難くなっている可能性などが考えられる。

ピレンはアクセプター分子と電荷移動錯体を形成することから、Py-BCMU についても F<sub>4</sub>TCNQ との錯体化を試みた。その結果、クロロホルム中の Py-BCMU とアセトニトリル中の F<sub>4</sub>TCNQ を混合させることで、暗緑色の電荷移動錯体を得ることができた。溶媒除去後の固体の UV-Vis-NIR 及び IR スペクトルより、F<sub>4</sub>TCNQ のラジカルアニオンに帰属される吸収や、分子間電荷移動に伴う可視から赤外域にかけての幅広い電荷移動吸収が確認された

ことから、Py-BCMU は F<sub>4</sub>TCNQ と電荷移動錯体を形成することが分かった。電荷移動錯体の重合については、固体 NMR により検討した。この錯体の電気物性評価は、ギャップ 50  $\mu$ m の金電極をガラス基板上に蒸着し、2端子法を用いて行った。電気伝導度、磁化率測定の詳細な結果については、当日報告する。

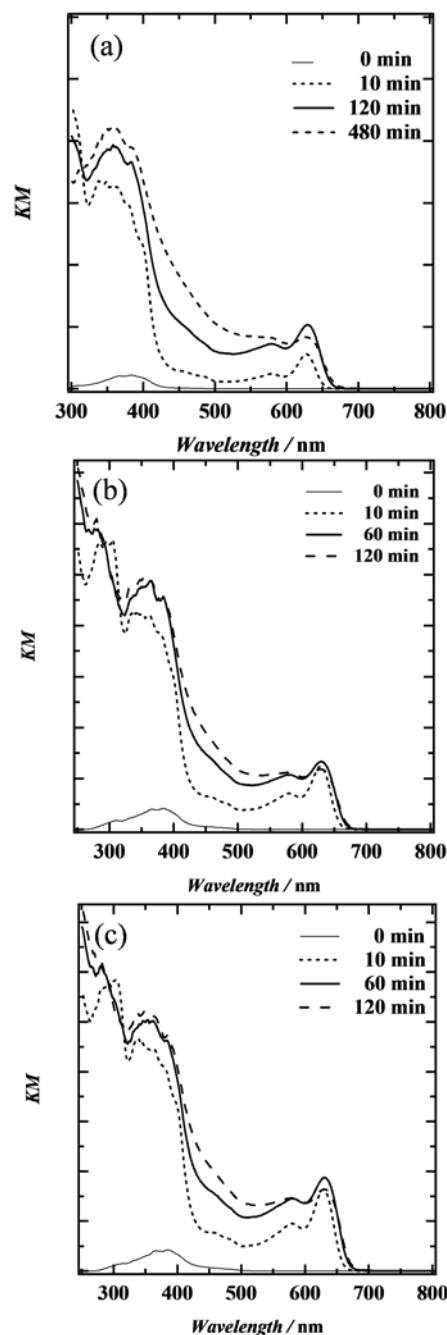


Figure 1 UV-visible diffuse reflectance spectra of Py-BCMU depending on irradiation time of UV at (a)254, (b)302 and (c)365 nm.

## 固相反応によるアルカリ TCNQ 系電荷移動塩の合成とヨウ素吸蔵

(神戸大院理<sup>1</sup>・神戸大研究基盤セ<sup>2</sup>・神戸大分子フォトセ<sup>3</sup>) ○船曳彰<sup>1</sup>・持田智行<sup>1</sup>・櫻井敬博<sup>2</sup>・太田仁<sup>3</sup>

### 【緒言】

メカノケミカル効果を伴う固相反応では、溶液反応と同じ出発原料を用いながら溶液反応では得難い組成・構造をもつ生成物がしばしば得られる。私達は固相反応を電荷移動 (CT) 錯体へ適用することで、多様な物質転換、物性転移の実現を目指している。

アルカリ TCNQ 系 CT 塩 (M-TCNQ, M = Na, K, Rb, Cs) は、スピンパイエルズ転移を起こす塩として古くから研究されてきた。一方で、TCNQ 系 CT 塩にはヨウ素を含んだ 3 成分系の塩が知られている。例えばアルキルアンモニウムカチオンとヨウ素を含む塩においては、 $I_3^-$ アニオンが 1 次元カラムを形成している<sup>1</sup>。この塩は室温で常磁性であり、低温で金属-絶縁体転移を示す。この 3 成分系の塩は通常の溶液反応で得られるが、アルカリ TCNQ 塩の場合、溶液反応からはヨウ素を含んだ CT 塩は生成しない。ここでは、アルカリ金属 TCNQ 系 CT 塩に固相反応を適用し、ヨウ素を含む TCNQ 塩の合成と、ヨウ素の脱着に基づく物性転換の実現を試みた。

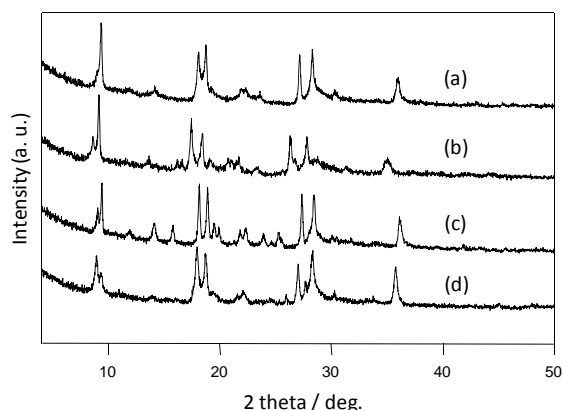
### 【実験】

等モル量のアルカリ金属ヨウ化物 (MI, M = Li, Na, K, Rb, Cs) と TCNQ を固相で混合・粉碎することで固相反応を行った。このとき、反応を促進するために微量の有機溶媒 (アセトニトリル) を加えた。また、混合・粉碎の操作には乳鉢あるいは遊星型ボールミリングを用いた。XRD、FTIR、SQUID などにより反応および生成物の評価を行った。

### 【結果・考察】

ヨウ化物塩の多くは、混合・粉碎によって TCNQ と反応し、黒色粉体を与えた。反応性にはアルカリ金属により違いがみられ、M = Li, Na では無溶媒での乳鉢を用いた粉碎によって反応が容易に進行した。それに対し、M = K, Rb では溶媒の滴下、あるいはボールミリングを用いたより激しい条件での混合・粉碎が必要であった。M = Cs では反応が効率的に進行しなかった。

得られた塩の XRD パターンはいずれも類似しており、同形結晶であることが示唆された (Figure 1)。ただし、M = Rb については、仕込み比と原料の残存量の検討より、



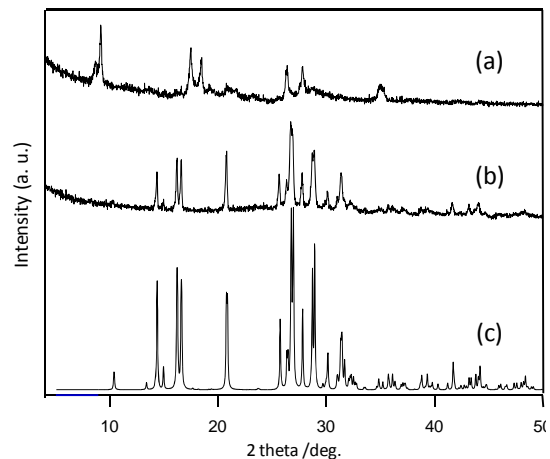
**Figure 1.** XRD patterns of iodine-containing alkali TCNQ CT salts prepared by solid state reactions of TCNQ with (a) LiI, (b) NaI, (c) KI and (d) RbI.

M:TCNQ = 2:3 の組成であることが確認された。生成した塩 (M = Li, Na, K) を 100 °C で 1 時間アニーリングしたところ、ヨウ素を放出し M-TCNQ の青色～紫色の粉体を与えた。これを再度ヨウ素と混合したところ黒色となり、XRD パターンはアニーリング前と同じものとなった。NaI と TCNQ との固相反応により得られた CT 塩の XRD パターンを Figure 2 に示す。このようにアルカリ TCNQ 塩は可逆的にヨウ素を取り込み、3 成分系の CT 塩 (M-TCNQ-I, M = Li, Na, K) となることが分かった。一方 M = Rb では、ヨウ素放出後は Rb<sub>2</sub>-TCNQ<sub>3</sub> となった。ヨウ素を含む塩の FTIR スペクトルには広範囲にわたるブロードな吸収帯が確認され、導電性が示唆された。室温でのペレット伝導度は、Na-TCNQ が  $1.3 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  であったのに対し、Na-TCNQ-I では  $2.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  であり、ヨウ素の吸蔵によって大幅に導電性が向上した。

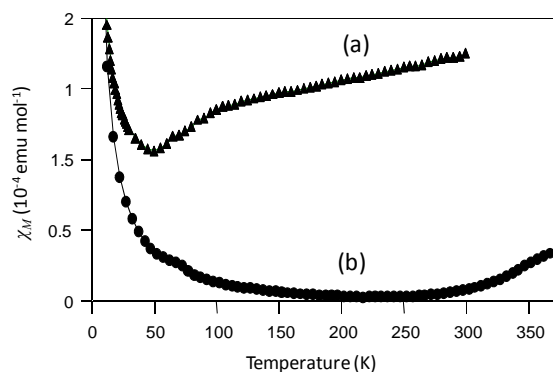
Figure 3 に固相反応により合成した Na-TCNQ-I およびそれをアニーリングして得た Na-TCNQ の磁化率の温度依存性を示す。Na-TCNQ がほぼ非磁性であるのに対し、Na-TCNQ-I は常磁性であり、100 K 付近で磁化率の低下を示した。この磁氣的挙動はアルキルアンモニウムカチオンを含んだ 3 成分系 CT 塩と類似しており、低温で金属-絶縁体転移が生じている可能性がある。

以上のように、アルカリヨウ化物 (MI, M = Li, Na, K, Rb) と TCNQ との固相反応によってヨウ素を取り込んだアルカリ金属 TCNQ 塩が得られた。取り込まれたヨウ素は可逆的に脱着でき、それによって磁気特性、導電性を制御することが可能であった。

1) C. Coulon, S. Flandrois, P. Delhaes, C. Hauw, P. Dupuis, *Phys. Rev. B*, **23**, 2850 (1981).



**Figure 2.** XRD patterns of CT salts prepared by solid state reactions of NaI with TCNQ (a) before and (b) after annealing, and (c) simulated pattern of Na-TCNQ.



**Figure 3.** Temperature dependence of magnetic susceptibilities of (a) Na-TCNQ-I and (b) Na-TCNQ prepared by solid state reactions and subsequent annealing.