

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

○馬場啓輔¹、伊藤寿之²、緒方啓典^{1,2,3}

【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¹⁾。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²⁾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^{1,3)}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

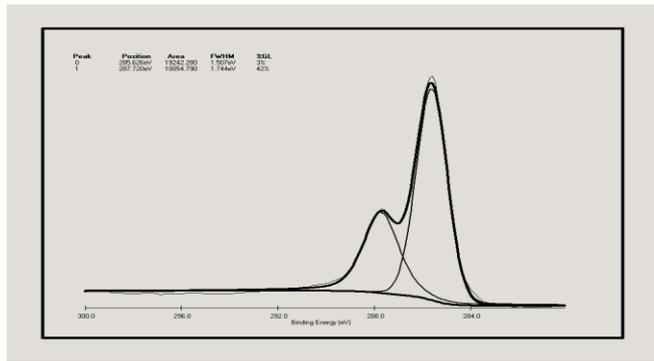


図1. $C_{60}(OH)_x$ の XPS スペクトル

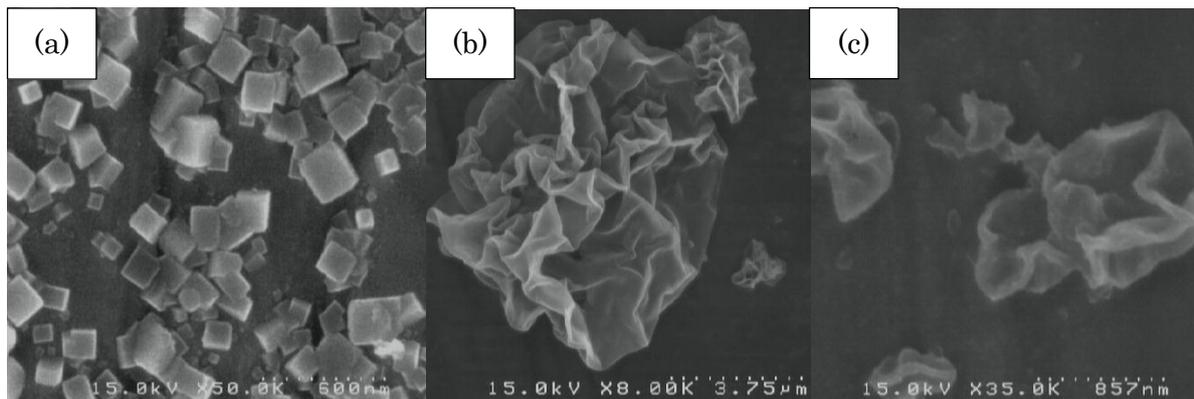


図2. 再沈法によって得られた $C_{60}(OH)_x$ 結晶の SEM 像
(注入溶媒: (a)ピリジン(b)テトラヒドロピラン(c)1-ブタノール)

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