

フラーレンナノウィスカーポリマーの合成と構造

(法政大院・工) 本橋覚、緒方啓典

1.はじめに

フラーレンナノウィスカー(FNW)はフラーレン分子より成るナノメートルオーダーの直径をもつ繊維状結晶であり、可視光源下にてフラーレン分子の飽和溶液とアルコールを用いた液-液界面析出(LLIP)法により生成することが報告されている[1, 2]。FNWはその特異な形状からナノテクノロジー等の応用分野における新材料としての可能性が期待されている。FNW固有の結晶構造および諸物性を解明し、バルク結晶との違いを明らかにすることは生成機構の解明、応用開発を行う上でも大変重要である。これまでに我々は、 C_{60} 、 C_{70} 及び $C_{61}H_2$ 等のフラーレン誘導体を用いたFNWの結晶構造と分子ダイナミクスについて調べてきた[3]。その結果、FNWは結晶中に溶媒分子を取り込んだ溶媒和構造をとるとともにフラーレン分子間の相互作用が弱く、さらに大気中で長時間放置することにより溶媒分子が抜けてしまい、例えば C_{60} -NW(*m*-キシレン)では六方晶構造からバルク C_{60} 結晶(立方晶 $a=14.15$)へ構造変化を起こすことが分かってきた。このような構造不安定性は応用開発を行ううえで好ましくなく、フラーレン分子間の相互作用を強くしてFNWの結晶構造を安定化させることが必要である。構造安定化を図るひとつの方策として紫外線照射によるフラーレン分子のポリマー化が考えられる。本研究では、 C_{60} -NWへの紫外線照射により C_{60} -NW ポリマーの合成を試みた。得られた試料についてFT-IR、粉末X線回折および固体NMR分光法により構造評価を行った。

2.実験方法

本研究で用いた C_{60} は昇華により純度 99.995%以上に高められた市販品を用いた。 C_{60} -NW ポリマーは C_{60} の *m*-キシレン飽和溶液に、イソプロピルアルコールを静かに滴下し、紫外線(400W 高圧水銀ランプ)照射下で LLIP 法により合成した。得られた試料(C_{60} -NW(UV))の形態は実体顕微鏡及び走査型電子顕微鏡(SEM:HITACHI S-900)により観察を行った。試料を測定直前に乾燥後粉碎の上、KBr ペレットを作成し、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR:SHIMADZU 8400S)を用いて分光測定を行った。粉末X線回折測定は試料を測定直前に溶液より取り出した上で、粉碎後直ちに石英キャピラリーに封管して行った。

3.結果

図1及び2にそれぞれ得られた試料(C_{60} -NW(UV))の光学顕微鏡写真及びSEM写真を示す。

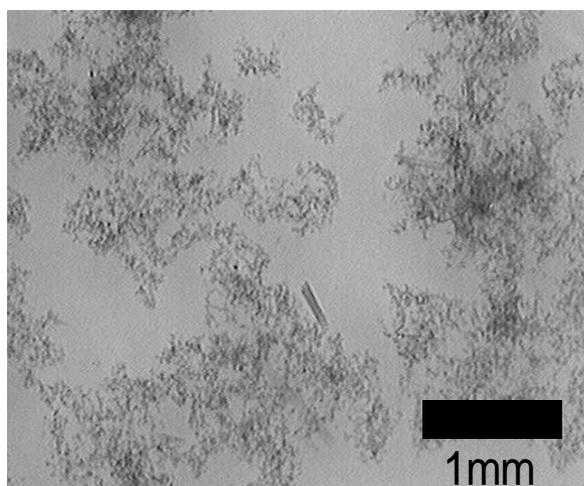


図1 C_{60} -NW(UV)の光学顕微鏡写真

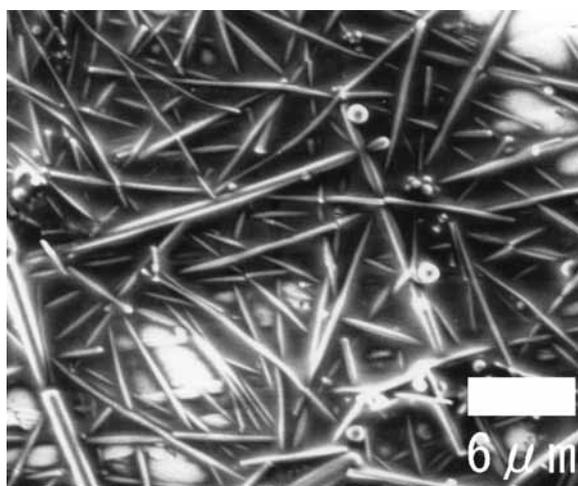


図2 C_{60} -NW(UV)のSEM写真

得られた C_{60} -NW(UV)試料においては通常の C_{60} -NW とは異なり、褐色の繊維状結晶のみが観測され、黒色ブロック結晶は混在して無いことが分かった。又、SEM 写真より通常の C_{60} -NW に比べ、結晶の径が大きいとともに長さも長くなっていることが確認された。

図 3 に(a) C_{60} 固体、(b)通常の C_{60} -NW 及び(c) C_{60} -NW(UV)の FT-IR スペクトルを示す。(a)及び(b)においては、 C_{60} に起因する 4 本の鋭いピーク(1429、1183、577、528 cm^{-1})が観測されたが、(c)においては、一次元及び二次元 C_{60} ポリマー[4]に起因すると考えられるピークが観察された。

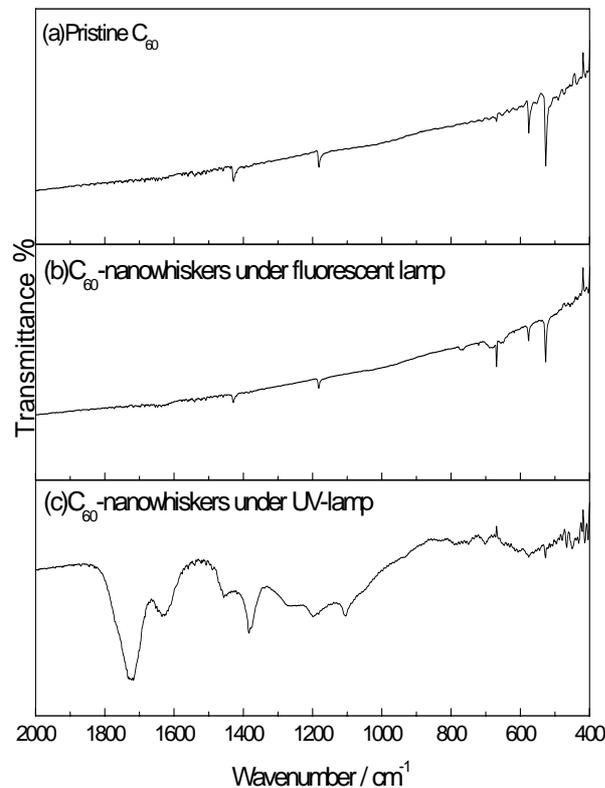


図 3 (a) C_{60} 固体 (b)通常の C_{60} -NW 及び (c) C_{60} -NW(UV)の FT-IR スペクトル

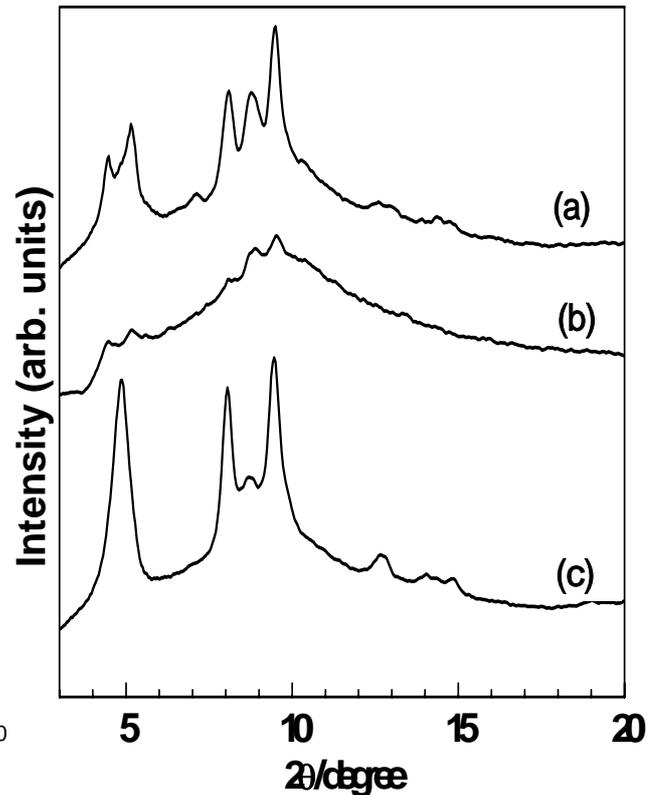


図 4 (a)通常の C_{60} -NW、(b) C_{60} -NW(UV)及び (c) C_{60} 固体の粉末X線回折プロファイル

図 4 に(a)通常の C_{60} -NW、(b) C_{60} -NW(UV)、及び(c) C_{60} 固体の粉末 X 線回折プロファイルを示す。 C_{60} -NW(UV)の結晶性は低下しているものの通常の C_{60} -NW と同様、六方晶構造を保持していることが確認された。

4.まとめ

紫外線照射により合成した C_{60} -NW(UV)において、SEM 写真より繊維状結晶を保持していること、FT-IR測定により一次元及び二次元 C_{60} ポリマー構造をとることが確認された。又、通常の C_{60} -NW 同様、 C_{60} -NW(UV)は六方晶構造を保持していることが分かった。その他の詳細な構造については当日報告する。

参考文献

- [1]K. Miyazawa et al., *J. Mater. Res.*, **17**, 83 (2002)
- [2]K. Miyazawa et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 1297 (2002)
- [3]緒方他、分子構造討論会 2006 (3P003).
- [4] A.M.Rao et al., *Appl. Phys.*, **A64**, 231 (1997)