

# フラーレンナノファイバーのレーザ光重合

(独)物質・材料研究機構 先端材料プロセスユニット フラーレン工学グループ

グループリーダー 宮澤薫一

(平成 21 年度一般研究開発助成 AF-2009206)

キーワード：フラーレンナノウィスカー，フラーレンナノファイバー，光重合

## 1. 研究の目的と背景

カーボンナノチューブは、グラフェンシートが円筒状に丸まってできている繊維状物質であり、テラパスカルオーダーの極めて高いヤング率を持つ強靱な物質として知られている。一方、フラーレンナノファイバー (fullerene nanofiber, FNF) とは、 $C_{60}$  分子や  $C_{70}$  分子、 $C_{60}[C(COOC_2H_5)_2]$  や  $(\eta^2-C_{60})Pt(PPh_3)_2$  のようなフラーレンの誘導体、 $Sc_3N@C_{80}$  のような元素内包フラーレンなどあらゆるフラーレン分子やそれらの誘導体から構成される細い繊維状物質である。FNF は単結晶、多結晶、非晶質構造のあらゆるものが許されるが、それらの直径は 1000 nm 未満として定義されている<sup>1)</sup>。フラーレンナノウィスカー (FNW) とは、単結晶状かつ中空でないフラーレンナノファイバー (FNF) である。ウィスカーとはひげ結晶であり、細長い針状結晶のことを指す。また、フラーレンナノチューブとは、中空なフラーレンナノファイバーであり、 $C_{60}$  ナノチューブ ( $C_{60}NT$ )、 $C_{70}$  ナノチューブ ( $C_{70}NT$ )、及び、 $C_{60}$ - $C_{70}$ 2 成分ナノチューブが合成されている。フラーレンナノファイバーの内で今日まで最も良く研究されて来たものは、 $C_{60}$  分子から構成される  $C_{60}$  ナノウィスカー ( $C_{60}NW$ ) である。 $C_{60}NW$  は、チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) の薄膜をゾル・ゲル法によるコロイド溶液を用いて合成する際に、焼成温度を下げることを目的として少量の  $C_{60}$  を添加する実験を進めているときに発見したものである<sup>2)</sup>。その後、 $C_{60}NW$  を含めてフラーレンナノファイバーの標準的合成法となっている“液-液界面析出法 (liquid-liquid interfacial precipitation (LLIP) method)”を開発した<sup>3)</sup>。

液-液界面析出法とは、フラーレンの良溶媒飽和溶液に、フラーレンの貧溶媒を重層して液-液界面を形成後、

両溶媒の相互拡散による過飽和度の増加によりフラーレン結晶核の生成と生長が進行し、フラーレンナノファイバーが合成される方法である。

フラーレンの良溶媒/貧溶媒の組合せとして、トルエン/イソプロピルアルコール (IPA)、メタキシレン/IPA、ピリジン/IPA の組合せの場合、 $C_{60}NW$  と  $C_{60}NT$  の FNF は溶液中では六方晶として成長し、乾燥によって溶媒を失うと結晶格子の組み変えが生じて面心立方晶 (FCC) に変化する<sup>4, 5, 6)</sup>。この面心立方晶  $C_{60}NW$  や  $C_{60}NT$  を構成している  $C_{60}$  分子は互いにファン・デル・ワールス力によって弱く結合しており、 $C_{60}$  分子は自由に回転できる。純粋な  $C_{60}$  結晶のヤング率は約 20GPa であるが<sup>7)</sup>、透過電子顕微鏡によるその場測定では 32~54GPa と求められている<sup>8)</sup>。この場合、電子線照射によって  $C_{60}$  分子が重合するため<sup>9)</sup>、重合によって  $C_{60}NW$  のヤング率が 2 倍以上に増加したと考えられる。

$C_{60}$  は紫外光や可視光照射によっても重合することが知られており<sup>10)</sup>、 $C_{60}NW$  においてもレーザ光によって  $C_{60}$  分子どうしが重合することが見出された<sup>11)</sup>。 $C_{60}$  を重合させる手段としては、電子線照射と光照射が可能であるが、光照射は電子線照射に比べて簡便な装置を用いることができる。

$C_{60}NW$  の破断応力は、合成直後は 7.7MPa と測定された<sup>12)</sup>。これは、純粋な  $C_{60}$  結晶の降伏応力 0.7MPa の約 10 倍の値である<sup>13)</sup>。 $C_{60}NW$  のこの弱い破断応力はファン・デル・ワールス力によるものであるので、 $C_{60}$  分子どうしを重合させることによりさらに高強度の  $C_{60}NW$  を得ることができるかと期待されるが、これまで、完全に重合させるための照射エネルギー量は知られていない。そこで、本研究では、レーザ光を用いた場合、どの程度の照射エネルギー量を与えれば  $C_{60}NW$  の完全な重合を行うことができるのかどうかを検討することとした。 $C_{60}NW$  は FNF の中で最も詳しく研究

されており、大量合成が可能である。しかも、 $C_{60}NW$  はアルカリ金属を添加することにより容易に超伝導体となることも選択した理由である<sup>14)</sup>。

## 2. 実験方法

### 2.1 $C_{60}NW$ の合成

$C_{60}$  飽和トルエン溶液を透明ガラスビンに入れ、イソプロピルアルコール(IPA)を静かに重層して液-液界面を形成後、約 10 秒間超音波照射を施して強制的に両溶媒を拡散混合した後、インキュベータ中に 24 時間 10℃ で保管した。このガラスビン中に生じた  $C_{60}NW$  を濾別後、100℃ で 2 時間乾燥し、ラマン分光装置によるレーザー光照射用の試料とした。

### 2.2 $C_{60}NW$ へのレーザー光照射

本実験で用いたラマン分光装置(JASCO NRS3100)は、励起光 532nm の緑色レーザー光源を有しており、このレーザー光を  $C_{60}NW$  サンプル上に対物レンズを介して集光ビームとして照射する。

図 1 (a)に未重合の  $C_{60}NW$  のモデルを、(b)に隣接する  $C_{60}$  分子が四員環を介して重合した  $C_{60}NW$  のモデルを示す。

未重合のファン・デル・ワールス結晶である  $C_{60}NW$  は FCC であるが、重合によって成長軸方向に  $C_{60}$  分子間距離が縮小すると体心正方晶となる<sup>5)</sup>。

$C_{60}NW$  試料へのラマンレーザー光照射量の調節は、ND フィルターによる光量の調節、及び、対物レンズと試料間の距離の変化による照射面積の調節によって行うことができる。

図 2 の(a)~(f)に示す光学顕微鏡像は、対物レンズの焦点はずれ量を変化させたときのレーザー光スポットサイズ(矢印)の変化を示している。サンプルが対物レンズに近づく方向がアンダーフォーカス側であり、焦点はずれ量を正の値で表示してある。また図 3 に示すように、焦点はずれ量と照射面積との関係をグラフで表示した。焦点はずれ量(x)と照射面積(y)の関係は、 $y = 0.88x^2 + 6.8x + 36$  で近似された。

図 4 に、レーザー光の出力と ND フィルターの種類の関係を示す。ND フィルターの種類を示す OD 番号がひとつ増えると出力が約 1/10 に減少することが、OD1~OD4 の間で観

察された。そこで、照射実験においては、この範囲の ND フィルターを用いることとした。

図 5 に、ND フィルター番号、焦点はずれ量、レーザー光出力密度の関係をひとつのグラフにまとめた。

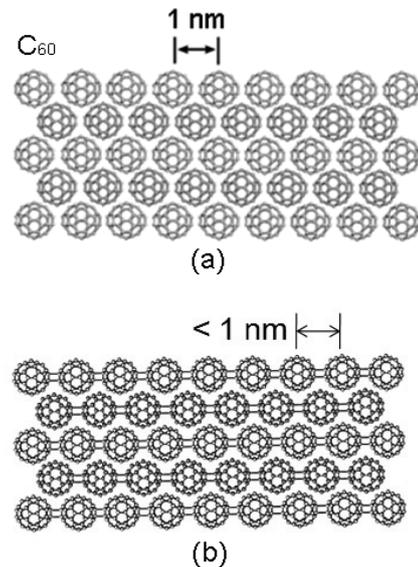


図 1  $C_{60}NW$  の(a)ファン・デル・ワールス結合モデルと(b)共有結合モデル

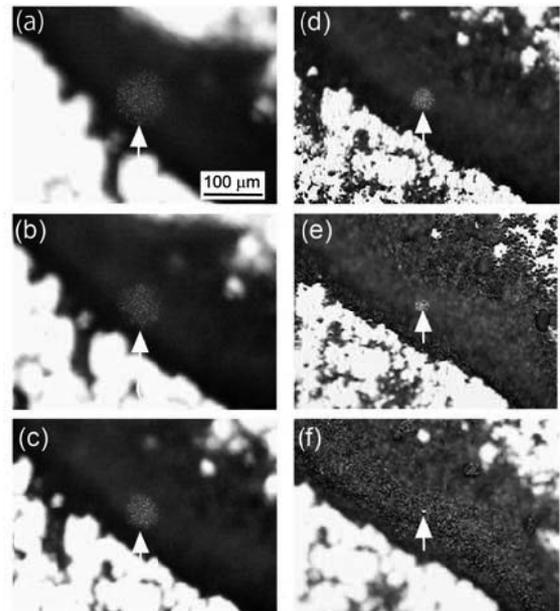


図 2  $C_{60}NW$  サンプル上へのレーザー光の照射状況。焦点はずれ量：(a) 100 $\mu\text{m}$ 、(b) 80 $\mu\text{m}$ 、(c) 60 $\mu\text{m}$ 、(d) 40 $\mu\text{m}$ 、(e) 20 $\mu\text{m}$ 、(f) 0 $\mu\text{m}$ 。矢印で示したスポット面積：(a) 9270 $\mu\text{m}^2$ 、(b) 6630 $\mu\text{m}^2$ 、(c) 3480 $\mu\text{m}^2$ 、(d) 1470 $\mu\text{m}^2$ 、(e) 617 $\mu\text{m}^2$ 、(f) 63.8 $\mu\text{m}^2$

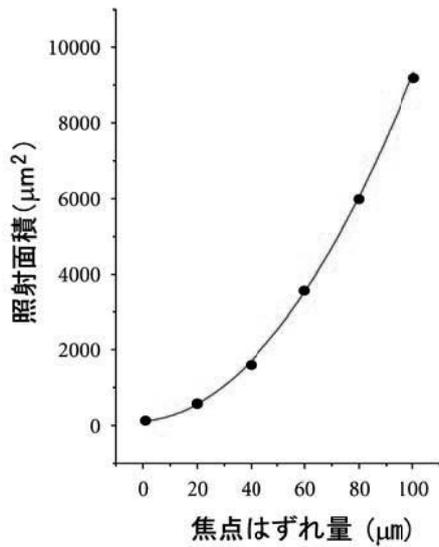


図3 焦点はずれ量と照射面積との関係

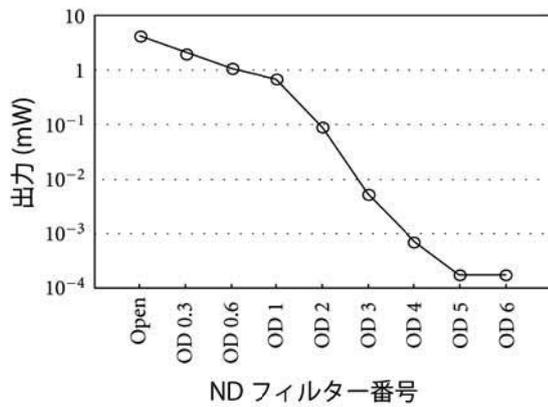


図4 NDフィルター番号とレーザー光出力との関係

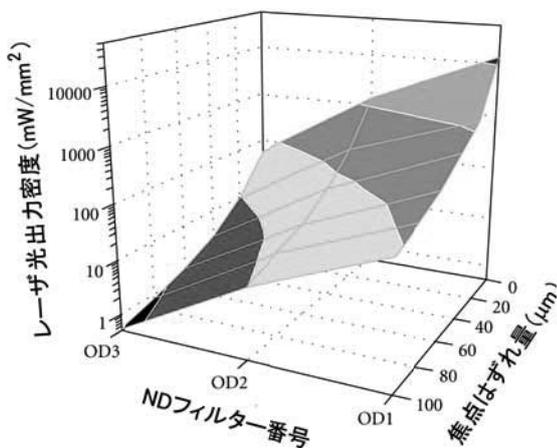


図5 NDフィルター番号, 焦点はずれ量, 及び, レーザ光出力密度の関係

### 3. 実験結果

#### 3.1 FNW のサイズ分布

図6に, 合成された  $C_{60}$ NW の走査電子顕微鏡 (SEM) 観察例を示す.

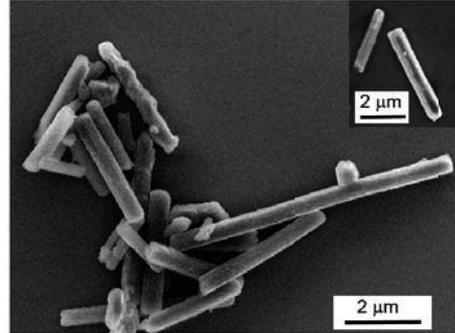


図6 真空乾燥した  $C_{60}$ NW の SEM 像

図7に, 合成された  $C_{60}$ NW の長さ と直径の分布を示す. 平均長さは  $4.4 \pm 2.7 \mu\text{m}$ , 平均直径は  $540 \pm 161\text{nm}$  であった. また, 図8に  $C_{60}$ NW のアスペクト比 (長さ / 直径) の分布を示す.

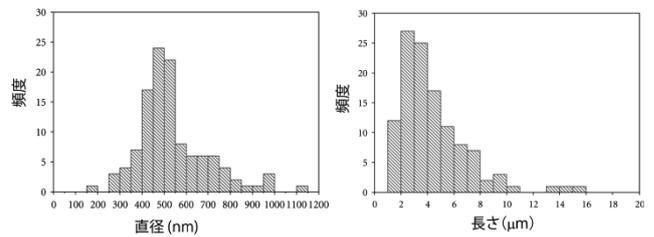


図7  $C_{60}$ NW サンプルの (a) 直径と (b) 長さの分布

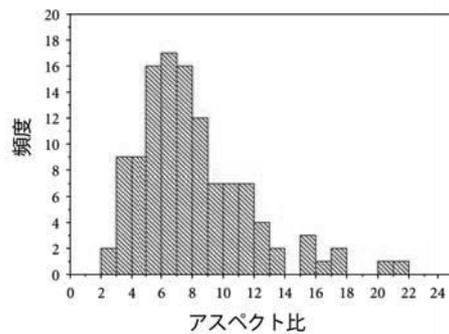


図8  $C_{60}$ NW サンプルのアスペクト比の分布

#### 3.2 レーザ光出力密度の違いによる $C_{60}$ NW ラマンスペクトルの変化

レーザー光の照射時間を 220 秒としたときの出力密度の

違いによる  $C_{60}$ NW ラマンスペクトルの変化を図9に示す。図9の(c),(b),(a)の順に出力密度が増加するにつれて、 $A_g(2)$ ピークが  $1468\text{cm}^{-1}$ ,  $1466\text{cm}^{-1}$ ,  $1460\text{cm}^{-1}$  のように低波数側にシフトすることが分かる。光重合した  $C_{60}$  は、 $1460\text{cm}^{-1}$  に  $A_g(2)$  ピーク位置を持つので<sup>10)</sup>、図9より、レーザー光エネルギー密度が増加するにつれて、 $C_{60}$ NW 中の  $C_{60}$  分子間の重合が進行することが分かる。

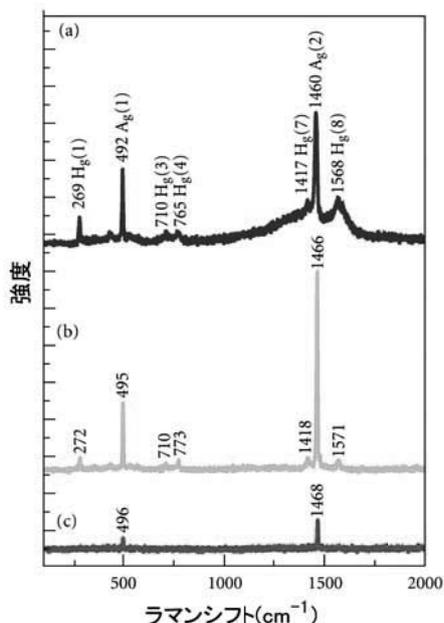


図9 (a)  $11800\text{mW/mm}^2$ , (b)  $1660\text{mW/mm}^2$ , (c)  $71.5\text{ mW/mm}^2$  で、 $C_{60}$ NW 粉末に 220 秒レーザー光を照射した場合のラマンスペクトルの変化

図9の実験を様々なエネルギー密度に対して行い、多数のラマンスペクトルの  $A_g(2)$  ピークの位置をプロットしたものを図10に示す。エネルギー密度の増加とともに  $A_g(2)$  ピーク位置が低波数側にシフトし、特に、最高の出力密度 ( $11800\text{mW/mm}^2$ ) においては、縦軸に平行な矢印で示されている  $A_g(2)$  ピークが最も大きく低波数側にシフトしており、 $C_{60}$ NW の重合が強く進んだことが分かる。

図10で、エネルギー密度をさらに高くすると、右上に向かう斜めの矢印で示すように、 $A_g(2)$  ピーク位置が高波数側に逆戻りする現象が見られた。これは、強いレーザー光照射によって試料温度が上昇して光ポリマーの解離が発生したためと考察される<sup>15)</sup>。

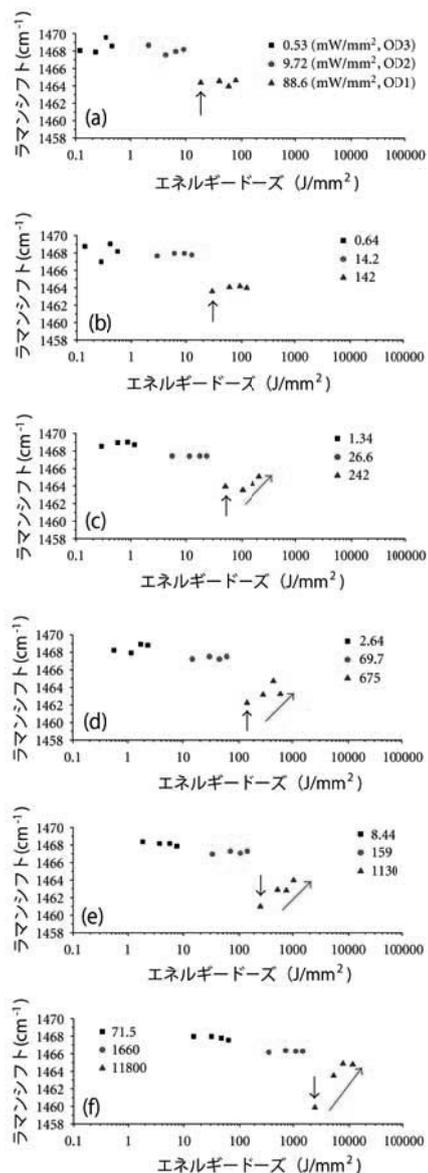


図10 各出力密度におけるエネルギー密度の関数としての  $C_{60}$ NW の  $A_g(2)$  ピークの位置

また、図11に示すように、図10の鉛直方向の矢印で示した点の  $\log_{10}$ (エネルギー密度)の値(=x)と  $A_g(2)$  ピークのラマンシフト(y)との関係は、右下がりの直線で近似することができ  $y = -2.2x + 1467$  の式が得られた。この近似直線で、 $y=1460\text{ cm}^{-1}$  となる x の値は  $1520\text{ J/mm}^2$  となる。これは、 $532\text{ nm}$  の波長の光を用いて大気中で  $C_{60}$ NW を完全に重合させるためには、 $1520\text{ J/mm}^2$  以上の線量を照射することが必要であることを意味する。

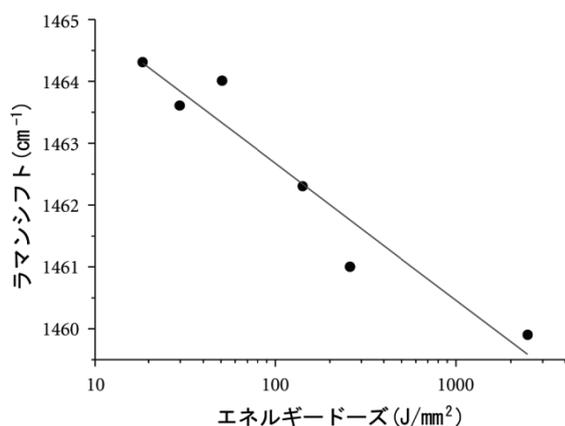


図 1 1  $A_g(2)$ ピークのラマンシフトとレーザー光エネルギードーズの関係

#### 4. 結論

$C_{60}$ 分子から構成される単結晶フラーレンナノファイバーである  $C_{60}NW$  を液 - 液界面析出法 (LLIP 法) によって合成した。これを真空加熱乾燥後、波長 532nm のラマンレーザー光によって照射し、大気中で完全に重合体となる線量をラマンスペクトルの  $A_g(2)$ ピーク位置のシフト量から求めた結果、1520  $J/mm^2$  以上の線量となることが判明した。

#### 謝 辞

本研究の遂行に多大なるご支援をいただいた財団法人天田金属加工機械技術振興財団に深く感謝致します。また、本研究の共同研究者として実験を遂行していただいたフラーレン工学グループの加藤良栄氏に厚く御礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) K. Miyazawa: J. Nanosci. Nanotechnol., **9** (2009)41.
- 2) K. Miyazawa, A. Obayashi and M. Kuwabara: J. Am. Ceram. Soc., **84**(2001)3037.
- 3) K. Miyazawa, Y. Kuwasaki, A. Obayashi and M. Kuwabara: J. Mater. Res., **17**(2002)83.
- 4) J. Minato, K. Miyazawa and T. Suga: Sci. Technol. Adv. Mater., **6**(2005)272.
- 5) J. Minato and K. Miyazawa: Carbon, **43**(2005)2837.
- 6) J. Minato and K. Miyazawa: Diam. Relat. Mater., **15**(2006)1151.

- 7) S. Hoen, N. G. Chopra, X.-D. Xiang, R. Mostovoy, J. Hou, W. A. Vareka and A. Zettl: Phys. Rev. B, **46** (1992)12737.
- 8) K. Asaka, R. Kato, K. Miyazawa and T. Kizuka: Appl. Phys. Lett., **89** (2006) 071912.
- 9) M. Nakaya, T. Nakayama and M. Aono: Thin Solid Films, **464-465** (2004) 327.
- 10) A. M. Rao, P. Zhou, K. A. Wang, G. T. Hager, J. M. Holden, Y. Wang, W.-T. Lee, X.-X. Bi, P. C. Eklund, D. S. Cornett, M. A. Duncan and I. J. Amster: Science, **259**(1993)955.
- 11) M. Tachibana, K. Kobayashi, T. Uchida, K. Kojima, M. Tanimura and K. Miyazawa: Chem. Phys. Lett., **374** (2003)279.
- 12) M. Watanabe, K. Miyazawa, K. Kojima and M. Tachibana: IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines, **128**(2008)321.
- 13) T. Komatsu, M. Tachibana and K. Kojima: Phil. Mag. A, **81**(2001)659.
- 14) H. Takeya, K. Miyazawa, R. Kato, T. Wakahara, T. Ozaki, H. Okazaki, T. Yamaguchi and Y. Takano: Molecules, **17**(2012)4851.
- 15) Y. Wang, J. M. Holden, X. X. Bi and P. C. Eklund: Chem. Phys. Lett., **217**(1994)413.