

有機溶液プロセスによる C₆₀ 析出体の光励起ポリマー化
Photopolymerization of C₆₀ Precipitate Synthesized by Organic Solution Process

電子工学専攻 2 年 飯尾 靖也

あらまし

本研究は、炭素の集合体である C₆₀ に着目し、C₆₀ 分子同士を光励起により重合する 3 次元ポリマー体の作製することである。有機溶液プロセスを用い、析出体を作製した。X-ray Diffraction (XRD)により、分子間隔を求めた。Pure な C₆₀ と比べて、0.2Å 分子間距離が縮小した。Raman スペクトルの結果、C₆₀ の Ag(2)振動モードである 1469cm⁻¹ にピークがあった。C₆₀ を 600MPa で圧縮し、溶液中で FEL 照射した結果、Ag(2)振動モードで 1469cm⁻¹ に強度比の一番高いピークがあったが、1460cm⁻¹ 付近にもピークが確認できた。YAG レーザでも照射した。1469cm⁻¹ にピークがあり、1460cm⁻¹ 付近にピークが確認できた。FEL 照射より 1460cm⁻¹ でのピーク強度比が低かった。更に、ポリマー化度を上げるために、ヨウ素によるホールドープを行った。ホールドープには酸素と光に触れないよう、液液界面析出 (liquid-liquid interfacial precipitation LLIP) 法を用いた。C₆₀ とヨウ素の析出体を圧縮し、溶液中でレーザー照射を行った。Ag(2)振動モードで 1469cm⁻¹ と強度比が 0.9 倍である 1458cm⁻¹ のピークが確認できた。

Key words: C₆₀, ポリマー, free electron laser (FEL), Raman

1. はじめに

炭素第 3 の同素体である C₆₀ は炭素原子 60 個から成るサッカーボール状の分子であり、その応用は燃料電池、超伝導物質など様々な分野で研究が行われている。機能性材料の中の C₆₀ の重合は多くの可能性を秘めている。Blank らは、13 GPa、1200°C 以上で処理をすることにより、ダイヤモンドの (111) 面に傷を付けるほどの C₆₀ 重合体を報告している^[1]。しかし、未だに機能性材料としてのマクロスケール C₆₀ ポリマーは実用化していない。その原因は、高温高压印加によって合成される C₆₀ ポリマーはミクロスケールとなるためである。

本研究は、図 1 に示すよう、光励起により二重結合を打ち切り、隣接する C₆₀ 同士を共有結合させることにより、3 次元 C₆₀ ポリマーをマクロスケールで合成することにある。光源に用いる FEL は波

長可変性、ps の超短パルス、MW オーダーのハイパワーであり熱的破壊が起きないことが特徴である。

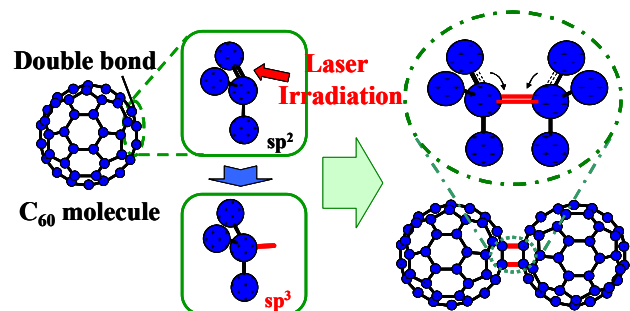


図 1 FEL 照射による
C₆₀ ポリマー合成原理

3 次元 C₆₀ ポリマーは、C₆₀ 分子の性質と分子間に生じる共有結合から、次のような性質を期待できる。C₆₀ 分子単体の体積弾性率 843 GPa は、ダイヤモンド 411 GPa の約 2 倍であり、更にダイヤモンド同様に共有結合なので、超硬質となる。

C₆₀ はサッカーボール形状であり、中空構造の C₆₀ 分子の密度は 1.73 g/cm³ であり、鉄 7.87 g/cm³ よりも遥かに低い。更に 3 次元 C₆₀ ポリマーは中空の C₆₀ が重合した物質なので、超軽量となる。加えて非晶質化できれば、劈開性がなくなり、ダイヤモンドのように亀裂が連鎖せず、壊れ難い超柔軟な物質となることが期待される。

従来研究成果として、数 μm のポリマー化実績では、C₆₀ 分子間距離の縮小がポリマー化反応の促進には重要であることが分かっている。また、ポリマー化度を上げるために、ヨウ素を用いたホールドープ効果を利用することが有効であることも確かめられている。

溶液プロセスを用いたポリマー化では、液液界面析出法^[2]により分子間距離の縮小した C₆₀ 析出体が、C₆₀ 圧粉体より全ての面において分子間距離の縮小することが確認された。しかし、作製できたポリマー体は数 10μm であった。

そこで、本研究では、溶液プロセスを用いてポリマー化度を上げると共にホールドープ効果を用いポリマー化を行うことを試みた。C₆₀ 分子間距離を縮小するため、LLIP 法により分子間隔の縮小した析出体を圧力印加した。さらに、非晶質構造を得るために溶液中での FEL、YAG レーザで照射も試みた。

2. 実験方法

2.1 溶液プロセスによる析出体の作製

2.1.1 過飽和溶液蒸発法

溶液に C₆₀ を溶解し、超音波分散を 5 分間行って飽和溶液を作製した。基板全体が溶液につかるよう、飽和溶液 10ml

加えた後、C₆₀ を 0.1g 加え、過飽和溶液とした。フッ素加工の施してあるひもの先に基板をとめ、蒸発速度を室温より遅くするために冷蔵庫(12□)で溶液が全て蒸発するよう 7 日間保存した。蒸発速度は 1.25ml/日であった。このとき、基板の設置角度を 0 から 90 度まで変化させた。

2.1.2 LLIP 法

C₆₀ 飽和溶液を 10ml ビーカーに入れた。イソプロピルアルコール (IPA) が飽和溶液と混ざらないよう 20ml 注ぎ、C₆₀ 飽和溶液と IPA の容量比を 1 : 2 にした。LLIP 法を用いる温度条件 21℃ 以下にするため、冷蔵庫(12□)で、7 日間安置した。

2.2 C₆₀ 圧粉体溶液中レーザー照射(図 2)

C₆₀ 粉末と LLIP 法で作製した析出体をアンビルで 600 MPa で圧縮し、C₆₀ 圧粉体試料を作製した。そのサンプルを C₆₀ 飽和溶液の中に加えた。有機溶媒には、トルエン、m キシレン、トリメチルベンゼンを用いた。レーザー照射では非線形結晶 (ビスマスフェライト: BFO) を用い基本波長 2000nm の四倍波高調波である 500 nm を 1 時間照射した。

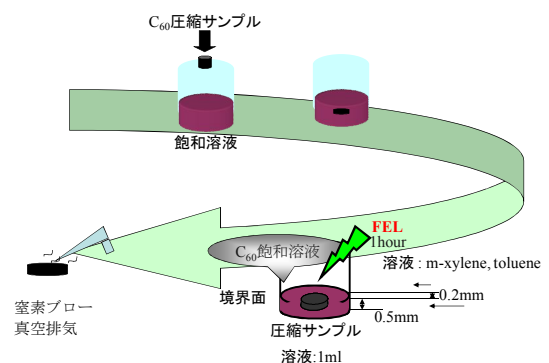


図 2 飽和溶液中レーザー照射

2.3 ヨウ素ドープ C₆₀+I₂ 圧粉体溶液レーザー照射

IPA 20ml に対して質量比 2.3% に当たる 0.386g のヨウ素を加え、LLIP 法を用い I₂C₆₀ 析出体を作製した。それをアンビルで 600 MPa、I₂C₆₀ 圧縮体試料を作製した。LLIP 法に用いた飽和溶液に加え、非線形結晶を用い波長は 2000nm の四倍波高調波である 500 nm を 1 時間照射した。

評価には Raman 分光と X 線回折を用いた。C₆₀ の Ag(2) 振動モードは五員環の中心に向かって振動するモードで、C₆₀ がポリマー化すると共有結合により振動が制限され、ピークは低エネルギー側へとシフトする^[3]。また、X 線回折パターンは C₆₀ 分子間距離を評価するために用いた。

3. 結果・考察

3.1.1 過飽和溶液蒸発法

図 3 にトルエンを用いて得られた試料の光学顕微鏡像を示す。基板の設置角度が 60° の時、長方形の凝集体が成長している。これは汚れや傷が成長の核となったため、軸方向に成長せず、針状ではなく板状成長したものと考えている。基板設置角度 0° と 30° の時、ほとんど凝集体は成長していない。90° の時、短い針状凝集体が成長した。基板の角度によって成長結果が異なる理由として、液体が蒸発する際に基板と液体の接触して

いる面が多いほど凝集体が成長しやすいためではないかと考えている。図 3 に成長した凝集体の Raman スペクトルを示す。Ag(2) 振動モードとして同定される 1469cm⁻¹ にピークが存在することから、成長した凝集体は C₆₀ であると判断される。

図 4 に m-キシレンを用いて得られた試料の光学顕微鏡像を示す。基板設置角度によらず、目的とする針状凝集体が成長していた。中でも、角度 60° の時、傾向として非常に長い凝集体が成長することも確認された。トルエンの結果と異なり、m-キシレンにおいて針状凝集体が成長したのは、溶液中で結晶体は六方最密構造をとり、軸上に成長すると報告されている^[15]。今回の結果もこの報告と同じ構造をとったと考えた。

3.1.2 LLIP 法

図 5(a)、(b) にトルエンならびに m-キシレンを用いて得られた試料の光学顕微鏡像を示す。トルエンの場合、基板全体に針状凝集体が成長していることが分かる。一方、m-キシレンの場合、基板全体に短い針状凝集体となっており、長いものでも 100μm 程度しか成長していない。トルエンは m-キシレンに比べて C₆₀ 溶解飽和量が多いため、結果として 10mm 程度の比較的長い凝集体が成長し、更に基板全面にわたって成長したものと考えている。



図 3. トルエンを溶媒とした時の過飽和溶液蒸発法顕微鏡像、基板角度(a) 0°, (b) 30°, (c) 60°, (d) 90°

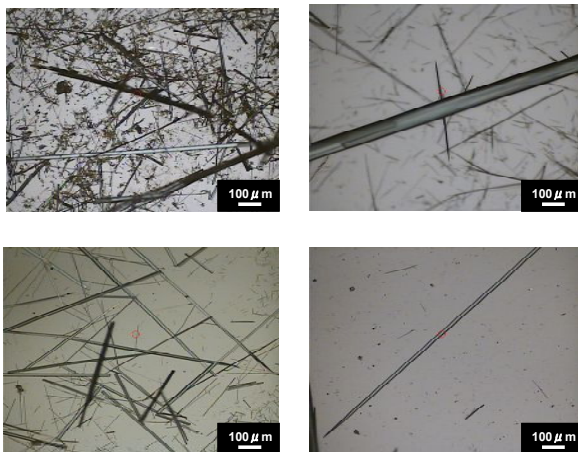


図 4. m-キシレンを溶媒とした時の過飽和溶液蒸発法顕微鏡像、基板角度(a) 0°, (b) 30°, (c) 60°, (d) 90°

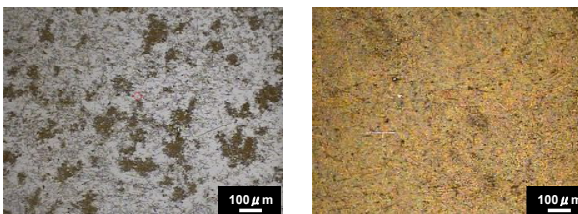


図 5. LLIP法を用いた結晶体の顕微鏡像、溶媒(a) トルエン、(b) m キシレン

3.2 C₆₀ 圧粉体溶液中レーザー照射

図 6 にトルエンを用いた LLIP 法で作

製した結晶体の XRD の結果を示す。C₆₀ の圧粉体サンプルを 1、1 のサンプルに FEL を照射したサンプルを 2 に、照射前を 3 に示す。

明らかに、C₆₀ を圧縮したサンプルと比べ析出体は格子間隔が縮小したことがわかる。さらに、(111)面においては格子間隔が 0.2Å 縮小した。これは、析出体が成長する際、c 軸方向に成長することから、(111)面方向に対して顕著に分子間距離が縮小したと考えられる。

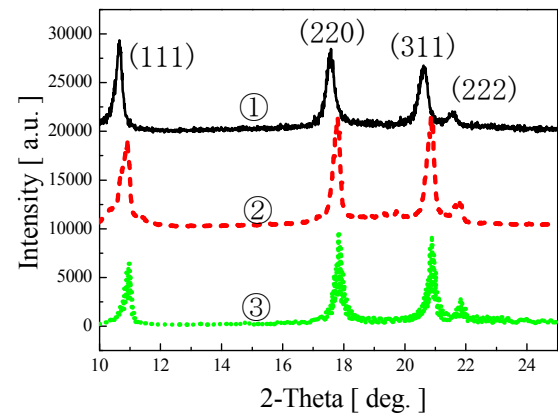


図 6 トルエンを用いた LLIP 法で作製した析出体の XRD

3.2.2 レーザの違いによる圧粉体の溶液中レーザー照射

FEL 照射の効果を比較するために、YAG532nm を照射した。2 つのレーザーの波長は過去の研究データより 500nm 付近を照射した。図 7 に溶液中で FEL, YAG レーザを照射した Raman スペクトルを示す。FEL を照射したサンプルを 1 に、YAG レーザを照射したサンプルを 2 に示す。2 のサンプルでは、1469cm⁻¹ にピークがある。1 のサンプルでは 1466cm⁻¹、1460cm⁻¹ にピークが確認できる。

YAG レーザ照射において、1469cm⁻¹

にしかピークがなかったのは、YAG レーザの強度を FEL に合わせたため、強度が低く、結合の手を切るまでのエネルギーが与えられなかったと考えた。FEL のレーザー強度は低い、FEL の特徴である超短パルスであり、相対的なエネルギー密度は高く、熱的破壊が起きない事もポリマー化度に有効であると示唆できる。

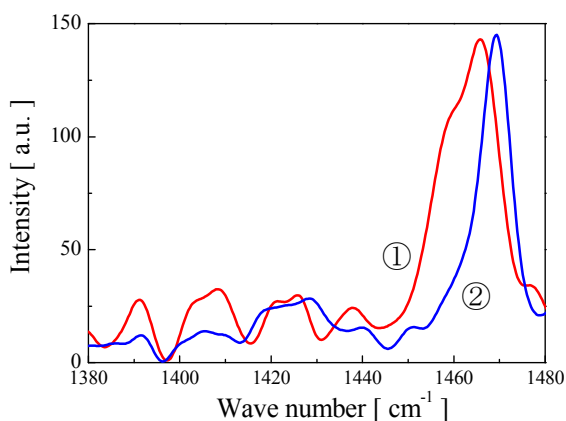


図 7 レーザの違いによる溶液中照射した試料の Raman スペクトル

3.3 ヨウ素ドーブ I_{C60} 圧縮体溶液レーザー照射

図 8 にトルエンを用い、LLIP 法によりヨウ素を添加した時の Raman スペクトルを示す。C₆₀ の圧粉体サンプルを 1、1 のサンプルに FEL を照射したサンプルを 2 に、照射前を 3 に示す。ヨウ素を添加した析出体では 1469cm⁻¹ にピークがある。このサンプルに FEL 照射した結果、1469cm⁻¹ とほぼ同等な強度比のピークが 1457cm⁻¹ にあることが確認された。

溶液に加えることにより、溶液を介し溶液の中にある C₆₀ 分子や溶液分子が間に入り込み、C₆₀ 分子同士の距離を近づけ、結合しやすくなったため、ポリマー化が進んだと考えている。

C₆₀ にホールドーブしたことにより、グラファイトのホールドーブ同様、sp² から sp³ 軌道のエネルギー障壁が下がり、ポリマー化が進んだと考えられる。

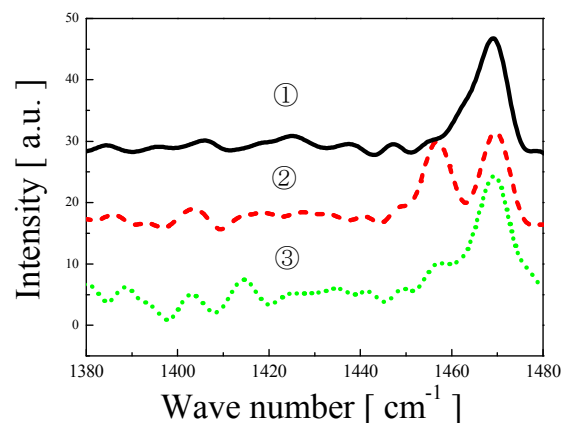


図 8 ヨウ素を添加した試料の Raman スペクトル

4. まとめ

LLIP 法を用いることで基板全体に針状凝集体を成長させることに成功した。過飽和溶液蒸発法では、基板を傾斜させ、設置角度が 60°から 90°の時に大きな針状体を成長させることができた。

溶液を用い、LLIP 法を用い作製した析出体は数 GPa の高圧印加と同程度分子間距離の縮小することが確認された。さらに、ヨウ素を添加させ、ホールドーブしたことにより結合の手が増え、溶液を介すことでポリマー化方向がランダムになり、ポリマー化促進に対して効果的であることが分かった。今後、LLIP 法で作製した I_{C60} の析出体を高圧印加で固め、溶液中でレーザーを当てることによって、マクロスケールのポリマー体が作製できると期待できる。(^0^)

謝辞

FELの使用協力および研究支援をして頂いた、日本大学量子科学研究所 電子線利用研究施設の皆様に感謝いたします。

参考文献

- [1] V. Blank, M. Popov, G. Pivovarov, N. Lvova, K. Gogolinsky and V. Reshetov, *Diamond and Related Materials.*, **7** (1998) 427.
- [2] J Minato and K Miyazawa, *Sci. Tech. Adv. Mate.*, **6** (2005) 388.
- [3] P. C. Eklund and A. M. Rao, “Fullerene Polymers and Fullerene Polymer Composites”, Springer (1999).
- [4] A. M. Rao, Ping Zhou, Kai-An Wang, G. T. Hager, Yang Wang, W-T. Lee, Xiang-Xin Bi, P. C. Eklund, D. S. Crnett, M. A. Duncan and I. J. Amster: *Schience* 259 (1993) 955
- [5] Y. B. Zhao, D. M. Poirier, R. J. Pechman and J. H. Weaver: *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 577
- [6] H. Yamawki, M. Yoshida, Y. Kakudate, S. Usuba, H. Yokoim S. Fujiwara, K. Aoki, E. Ruoff, R. Malhotra and D. C. Lorents: *J. Phys Chem.* 97 (1993) 11161
- [4] N. Takahashi, H. Dock, N. Matsuzawa and M. Ata: *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 5790
- [7] Y. Hayakawa, I. Sato, K. Hayakawa, T. Tanaka, K. Yokoyama, K. Kanno, T. Sakai, K. Ishikawa, K. Nakao and E. Hashimoto: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect.A* 507 (2003) 404
- [8] S. Kazuoui, R. Ross and N. Minami: *Solid State Commun.* 90 (1994) 623
- [9] H. Yamamoto, N. Iwata, R. Hashimoto, and S. Ando: *Appl Surf. Sci.*
- [10] A. Hassanien, J. Gasoeric, J. Demsar, I. Musevic and D. Mihailovic: *Appl. Phys. Lett.* 70 (4),27 (1997) 417
- [11] N. Iwata, A. Kinjo, H. Okuyama and H. Yamamoto: *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 1B (2005) 617