フラーレンナノウィスカーの合成と性質

宮 澤 薫 一

独立行政法人 物質・材料研究機構 ☎ 305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

(2006 年 9 月 1 日受理)

Synthesis and Properties of Fullerene Nanowhiskers

Kun'ichi MIYAZAWA

National Institute for Materials Science
1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044

(Received September 1, 2006)

Since the discovery of C₆₀ nanowhiskers in 2001, fullerene nanowhiskers with various morphologies and compositions have been synthesized, and mechanical, thermal, electrical and magnetic properties of C₆₀ nanowhiskers have been investigated. This paper reviews the recent research progress in the synthesis of fullerene nanowhiskers and characterization of their properties.

1. は じ め に

フラーレンナノウィスカー (fullerene nanowhisker, FNW) とは, C₆₀ や C₇₀ などのフラーレン分子からなる細いひげ結晶 (ウィスカー) のことである。結晶質, 非晶質に限らず, フラーレン分子からなるナノ繊維を, 一般にフラーレンナノファイバー (fullerene nanofiber, FNF) と呼んでいる¹⁾。ファイバーとは, 長さに対する直径の比 (アスペクト比) が, 3 以上の粒子として定義されている²⁾。

フラーレンナノウィスカーには, 中空でないものと, 中空なものとの 2 種類があり, 後述の液-液界面析出法によって合成することができる。中空なフラーレンナノウィスカーをフラーレンナノチューブ (fullerene nanotube, FNT) と称するが, 特に断らずにフラーレンナノウィスカーというときは, フラーレン分子から成る中空でないひげ結晶のことを指す。フラーレンとしては, C₆₀ や C₇₀ などの他に, 原子内包フラーレンや, 置換基で修飾されたフラーレン分子の全てが対象である。C₆₀ のマロン酸エステル誘導体 C₆₀[C(COOC₂H₅)₂]のみからなる FNW も合成した³⁾。

FNW の研究は, C₆₀ を少量添加したチタン酸ジルコニウム酸鉛 (PZT) のコロイド溶液中に C₆₀ ナノウィスカー

を発見したときから始まった⁴⁾。

FNT の合成は, C₆₀ の白金誘導体を少量含む C₆₀ 粉末を用いて得られた C₆₀ ナノチューブ (C₆₀NT) が最初である^{5, 6)}。その後, ピリジンをフラーレンの溶媒に用いて, C₇₀ ナノチューブ (C₇₀NT) と C₇₀ を約 15 mol% 含む C₆₀NT の合成⁷⁾, および, C₆₀NT の合成に成功した⁸⁾。

本稿ではこれまでに合成された FNW の種類と構造, 物性, 応用の試みについて述べる。

2. フラーレンナノウィスカーの合成方法

FNW は, 液-液界面析出法 (液-液界面法, 液-液法, liquid-liquid interfacial precipitation method, LLIP 法) によって, 常温で合成することができる^{9~11)}。液-液界面析出法とは, トルエン, メタキシレン, ピリジンなどのフラーレンの良溶媒飽和溶液に, フラーレンの貧溶媒であるアルコール (イソプロピルアルコール (IPA), イソブチルアルコールなど) を加えて液-液界面を形成し, FNW の析出と成長を行わせる方法である。

液-液法による FNW の合成は, ガラスビンにフラーレンの上記飽和溶液を入れ, その上にアルコールを重ねて, 約 20℃ 以下の冷所に静置することによって行うことができる。

中空な FNW である FNT の場合は, フラーレンのピリジン飽和溶液をガラスビンに入れ, IPA をピリジン溶液の数倍量以上注いで, 液-液法面を作り, 冷所に置く

Fig. 1. Inset of the microchannel reactor (1) and optical micrograph of fullerene nanowhiskers synthesized using the microchannel reactor (2) (Reprinted from Carbon, Vol. 43, S.-H. Lee, K. Miyazawa and R. Maeda, C₆₀ nanowhisker synthesis using a microchannel reactor, pp.887-889, Copyright (2005), with permission from Elsevier).¹⁴⁾

ことにより合成できる。液-液法面の形成時に、超音波を照射したり、手で振るなどして意図的に界面を乱すことにより、FNTの生成率を向上させた¹²⁾。このことは、FNTの成長において、核生成が重要な役割を果たしていることを示唆する。

C₆₀NTの合成においては、中心波長が302 nmの紫外線ランプによって照射することにより、収率を向上させている¹²⁾。光照射下で、C₆₀とピリジン分子が反応して、ピリジン分子がC₆₀にいくつか付加した化合物ができることが報告されている¹³⁾。いくつかのピリジン分子が付加したC₆₀が、チューブ状ファイバーを生じるための適当な大きさになっていると推察される。

液-液法は、マイクロ流路を用いた合成プロセスに適用できる。Fig. 1は、Leeらによって、作製されたマイクロ流路によるFNWの合成装置である¹⁴⁾。

この装置は、シリコン基板上に作製したマイクロチャンネル(幅250 μm、深さ123 μm、チャンネル長22.5 mm)である。シリコン基板はパイレックスガラスで覆われており、ガラスのa、b、c、dの部分に孔が空いている。液体の入り口は、aとb、出口はcとし、dは閉鎖された。入り口aにIPAを、入り口bにC₆₀を飽和させたトルエンを流し込むことにより、チャンネル部分で液-液法面が形成されて、C₆₀NWが界面に垂直に生成した。このマイクロチャンネル法はFNWを連続合成するのに適している。最近、Shinoharaらも、同様に、中空の針状晶を含む多様な形状のC₆₀結晶を合成した¹⁵⁾。

3. フラーレンナノウィスカーの構造

Fig. 2に、液-液法で合成されたC₆₀NT(矢印)の走査型電子顕微鏡二次電子像を示す。このC₆₀NTの外径

Fig. 2. SEM image of C₆₀ nanotube (arrow).

Fig. 3. Cross-sectional TEM image of C₆₀ nanotubes.¹⁶⁾

Fig. 4. TEM image for KBr crystals (arrow) deposited into a C₆₀ tube.¹⁷⁾

は約320 nm、内径は約110 nmで、およそ105 nmの壁厚を持っている。Fig. 3の透過電子顕微鏡(TEM)による断面像に示すように、C₆₀NTの内径は、数十nmから数百nmである。

また、C₆₀NTの壁の外表面と内表面は、10 nmオーダーの厚さの変質層で覆われている。このC₆₀NTの中には、毛管現象によってアルコールが吸引されるので、物質を溶解させたアルコールを流し込み、アルコールを蒸発除去することにより、目的とする物質を充填させることができる¹⁷⁾。また、C₆₀のチューブ壁を有機溶媒で溶解し去り、内部の物質を回収することも可能である¹⁷⁾。溶解させたC₆₀は再利用することができる。Fig. 4は、KBrのメチルアルコール溶液を、太めのC₆₀チューブに吸入させて得たKBr固体(矢印)を示している。また、Fig. 5は、チューブ壁を溶解後、回収したKBr結晶の光学顕微鏡像を示している¹⁷⁾。このように、C₆₀NTは、化学合成の可除去テンプレートとして利用することができる。

Fig. 5で○印をつけたKBrナノウィスカーの直径は、

Fig. 5. TEM image for KBr crystals extracted from C₆₀ tubes.¹⁷⁾

Fig. 6. Model for a part of C₆₀ nanotube wall with a hexagonal structure (Reprinted from Diamond & Related Materials, Vol. 15, J. Minato and K. Miyazawa, Structural characterization of C₆₀ nanowhiskers and C₆₀ nanotubes fabricated by the liquid-liquid interfacial precipitation method, pp. 1151–1154, Copyright (2006), with permission from Elsevier).⁸⁾

約 410 nm である。

液-液法で合成した C₇₀NT の平均壁厚は約 113 nm⁷⁾, C₆₀NT の壁厚は約 71 nm であった¹⁷⁾。フラーレンの分子種によって異なった壁厚のナノチューブが生じることがわかる。

合成したての C₇₀NT は、六方晶(格子定数 $a=1.603$ nm, $c=1.09$ nm) の溶媒和構造をとることがわかった⁸⁾。溶媒和した C₆₀NT は、C₇₀NT と同様の X 線回折図形を示し、六方晶(格子定数 $a=1.541$ nm, $c=1.00$ nm) と求められた⁸⁾。C₆₀NT, C₇₀NT とともに、チューブの成長軸と c 軸とが平行となっている。Fig. 3 の C₆₀NT の断面像は、 c 軸に垂直な切断面を示している。純粋の C₆₀ は、常温常圧では面心立方晶 (FCC, 格子定数 $a=1.417$ nm) であり¹⁸⁾, C₆₀ の最隣接分子間距離は 1.00 nm である。このように、溶媒和した構造では、C₆₀ 分子がチューブ軸に沿って最密充填している。C₇₀NT においても、C₇₀ 分子がチューブ軸方向に最密充填している。

Fig. 6 は、溶媒和した C₆₀NT 壁の六方晶構造モデルである(空間群 P6₃/mmc)⁸⁾。メタキシレン/IPA の系で合成した、中空でない C₆₀NW の壁の結晶構造は、六方晶(格子定数 $a=2.405$ nm, $c=1.001$ nm) であった¹⁹⁾。

Fig. 6 に示すように、C₆₀NT の壁は c 軸方向に沿って、直径約 0.8 nm のチャンネルを持っている。このチャンネルは溶媒分子を取り込むのに十分な大きさである。

C₆₀NW の六方晶構造は、**Fig. 7** に示すものを考えている(空間群 P6₃)¹⁹⁾。ウィスカーの成長軸方向($//c$ 軸方

Fig. 7. Model for a part of C₆₀ nanowhisker with a hexagonal structure (Reprinted from Carbon, Vol. 43, J. Minato and K. Miyazawa, Solvated structure of C₆₀ nanowhiskers, pp. 2837–2841, Copyright (2005), with permission from Elsevier).¹⁹⁾

Fig. 8. (a)TEM image for C₆₀ nanowhiskers with a composition of C₆₀-4.2 mol % C₆₀[C(COOC₂H₅)₂] and (c) SAEDP indexed by a hexagonal system for the nanowhisker (b).²⁰⁾

向)に沿って、C₆₀ 分子が最密充填しており、 c 軸方向に沿うチャンネルに溶媒分子を取り込むことができる。

上記のように、溶媒和した C₆₀NT と C₆₀NW は、ともに六方晶であり、C₆₀ 分子が、 c 軸の長さに等しい中心間距離 1.0 nm で、成長軸方向に最密に充填しているが、 a 軸の長さや空間群が異なっている。

C₆₀ 分子結晶 (FCC) の X 線密度は、 1.68 gcm^{-3} である。また、溶媒を除いた C₆₀ のみから成る六方晶 C₆₀NW の X 線密度は 1.43 gcm^{-3} , 六方晶 C₆₀NT 壁の X 線密度は 1.16 gcm^{-3} と計算される。溶媒除去後においても溶媒和構造が安定であると仮定すると、六方晶 C₆₀NW は、FCC 構造のものに比べて軽く、六方晶 C₆₀NT の壁の密度はさらに小さく、六方晶構造を安定にさせる研究は興味深いテーマである。C₆₀NT と C₆₀NW の構造は異なるので、異なった物性を示すことが期待される。

合成したての C₆₀NW の六方晶構造は、乾燥によって溶媒を失うと FCC 構造に変化するが、適当な置換基を持つ C₆₀ 誘導体を添加することにより安定化されることを見出した²⁰⁾。

Fig. 8 は、C₆₀ のマロン酸エステル誘導体 C₆₀ [C(COOC₂H₅)₂] を添加した C₆₀ 飽和トルエン/IPA の系に

Fig. 12. Lattice plane spacings of the C₆₀ nanotube heated in TEM (Fig. 11) as a function of heating temperature.

0.909 nm, $c=1.495$ nm の値が報告されている²⁵⁾。

C₆₀NW の電気伝導は、Ogawa らによって、電界効果トランジスタ (FET) を作製して調べられている²⁶⁾。C₆₀ メタキシレン飽和溶液/IPA の系で合成した C₆₀NW は 0.3 μm 未満の直径を持ち、中には約 20 nm の直径の細い C₆₀NW も観察された。～440 K, ～10⁻⁶ Torr で真空熱処理により脱溶媒した C₆₀NW は、FCC 構造 ($a=1.39$ nm) であり、ファン・デル・ワールス C₆₀ 結晶 (pristine C₆₀) の格子定数 ($a=1.417$ nm)¹⁸⁾ よりも小さかった。我々も、C₆₀NW の成長軸方向における C₆₀ 分子間距離が pristine C₆₀ のものに比べて約 4% 縮小していることを見出し、C₆₀NW が成長軸方向にポリマー化していることを仮定した⁹⁾。真空熱処理した C₆₀NW で作製した FET の特性から、C₆₀NW のキャリア移動度が 2×10^{-2} cm²/Vs と求められた²⁶⁾。

朴らは、10 T の超伝導マグネットを用いて、室温で、ポリビニルアルコール中に分散させた C₆₀NW と C₆₀NT の強磁場中での配向実験を行い、C₆₀NW は磁場に平行に配向するが、C₆₀NT は磁場に垂直に配向することを見出した²⁷⁾。配向の違いが、ウィスカーの形状の違いによるのか、結晶構造の違いによるのかを明らかにすることは興味深い課題となっている。

5. ま と め

C₆₀NW の発見から 5 年間が経過した。この間、FNW を合成する液-液界面析出法は、マイクロチャンネルにも適用できる普遍性の高い方法であることが実証された。また、中空な FNW も中空でない FNW も合成できることが発見され、多様な FNW が合成できることが示された。また、C₆₀NW の力学的、電気的、熱的、磁気的性質も明らかにされつつある。

FNW には、合成に用いる溶媒の違いによって、結晶構造の異なるものが生じることや、同一溶媒の組合せにおいても、中空なウィスカーと中空でないウィスカーの

両方を生じる場合があることがわかっている。FNW が中空な構造になるメカニズムについては、FNW の表面が溶解しにくい構造となっており、溶媒和した内部フラーレンが溶出して中空構造が形成される機構を仮定している⁷⁾。しかし、その詳細については、今後の解明が必要である。

謝 辞

本研究の一部は、科学研究費補助金 (課題番号 17201027) の支援により行われた。本研究にご協力いただいた共同研究者各位に篤く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 宮澤薫一：フラーレンのナノウィスカーとナノファイバー：“ナノファイバーテクノロジーを用いた高度産業発掘戦略” (シーエムシー出版, 2004) p. 103.
- 2) Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties (The Royal Society & The Royal Academy of Engineering, 2003, <http://www.nanotec.org.uk/finalReport.htm>) p. 37.
- 3) K. Miyazawa, T. Mashino and T. Suga: J. Mater. Res. **18**, 2730 (2003).
- 4) K. Miyazawa, A. Obayashi and M. Kuwabara: J. Am. Ceram. Soc. **84**, 3037 (2001).
- 5) K. Miyazawa and T. Suga: J. Mater. Res. **19**, 3145 (2004).
- 6) 宮澤薫一, 須賀唯知: 公開特許広報 特開 2005-306706 (2005).
- 7) K. Miyazawa, J. Minato, T. Yoshii, M. Fujino and T. Suga: J. Mater. Res. **20**, 688 (2005).
- 8) J. Minato and K. Miyazawa: Diamond & Related Materials **15**, 1151 (2006).
- 9) K. Miyazawa, Y. Kuwasaki, A. Obayashi and M. Kuwabara: J. Mater. Res. **17**, 83 (2002).
- 10) K. Miyazawa and M. Kuwabara: 米国特許 US 6890505 B 2 (2005).
- 11) 宮澤薫一, 桑原 誠: 特許第 3785454 号 (2006).
- 12) K. Miyazawa, J. Minato, M. Fujino and T. Suga: Diamond & Related Materials **15**, 1143 (2006).
- 13) J. Cheng, Y. Fang, Q. Huang, Y. Yan and X. Li: Chem. Phys. Lett. **330**, 262 (2000).
- 14) S.H. Lee, K. Miyazawa and R. Maeda: Carbon **43**, 887 (2005).
- 15) K. Shinohara, T. Fukui, H. Abe, N. Sekimura and K. Okamoto: Langmuir **22**, 6477 (2006).
- 16) 湊 淳一, 宮澤薫一: 日本物理学会講演概要集 61, (2006) p. 815.
- 17) J. Minato and K. Miyazawa: J. Mater. Res. **21**, 529 (2006).
- 18) D. McCready and M. Alnajjar: Powder Diffraction File No. 44-558, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA (1994).
- 19) J. Minato and K. Miyazawa: Carbon **43**, 2837 (2005).
- 20) K. Miyazawa, J. Minato, T. Mashino, S. Nakamura, M.

- Fujino and T. Suga: NUKLEONIKA **51** Supplement 1, S 41 (2006).
- 21) K. Miyazawa, K. Hamamoto, S. Nagata and T. Suga: J. Mater. Res. **18**, 1096 (2003).
- 22) 宮澤薫一, 湊 淳一, 加藤良栄, 安坂幸師, 木塚徳志, 増野匡彦, 中村成夫, 橘 勝, 須賀唯知: “フラーレンナノウィスカー・フラーレンナノチューブの常温合成と物性”, フィジカルセンサ研究会資料, (社) 電気学会, 東京大学生産技術研究所 (2006).
- 23) S. Hoen, N.G. Chopra, X.-D. Xiang, R. Mostovoy, J. Hou, W.A. Vareka and A. Zettl: Phys. Rev. B **46**, 12737 (1992).
- 24) K. Asaka, R. Kato, Y. Maezono, R. Yoshizaki, K. Miyazawa and T. Kizuka: Appl. Phys. Lett. **88**, 051914-1 (2006).
- 25) M. Núñez-Regueiro, L. Marques, J.-L. Hodeau, O. Béthoux and M. Perroux: Phys. Rev. Lett. **74**, 278 (1995).
- 26) K. Ogawa, T. Kato, A. Ikegami, H. Tsuji, N. Aoki, Y. Ochiai and J.P. Bird: Appl. Phys. Lett. **88**, 112109 (2006).
- 27) 朴 光哲, 木村史子, 木村恒久, 宮澤薫一, 湊 淳一, 石塚 (生沼) みどり, 土屋敬広, 若原孝次, 赤阪 健: “フラーレンナノウィスカーの磁場配向挙動”, 電気学会 E 準部門 ユビキタス社会のためのナノマテリアル・プロセス技術調査専門委員会 FNW 研究会 合同研究会 講演資料集, (独) 物質・材料研究機構, つくば (2006) p. 6.