

形態制御可能な単分散 C_{60} +/結晶の 超階層制御による機能発現

東北大学 多元物質科学研究所

増原 陽人, 松井 淳

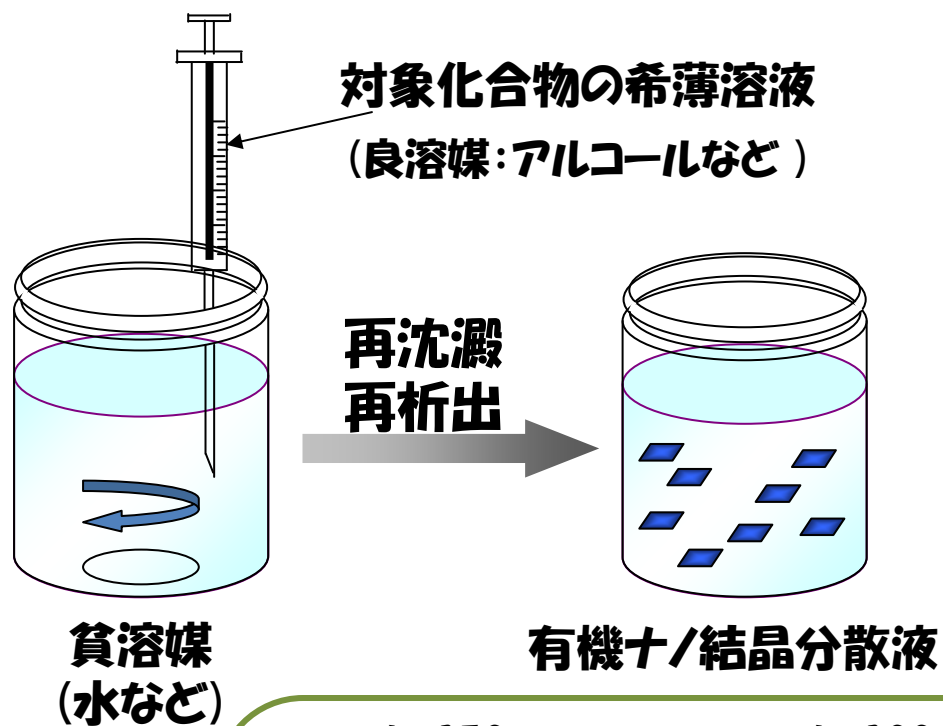
東北大学 電気通信研究所

三森 康義

e-mail: masuhara@tagen.tohoku.ac.jp

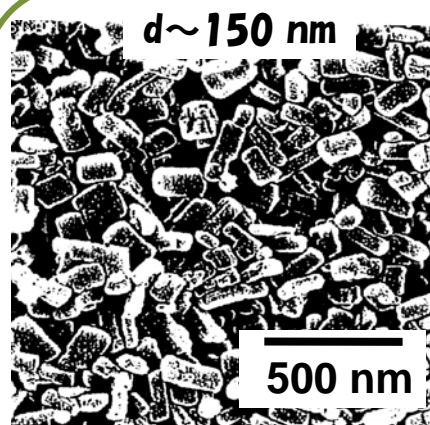
有機ナノ結晶作製法：再沈法とは

背景

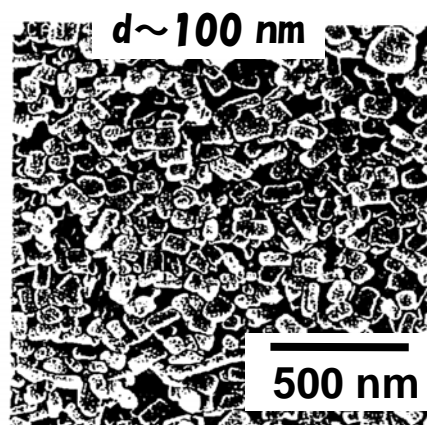


サイズ制御因子

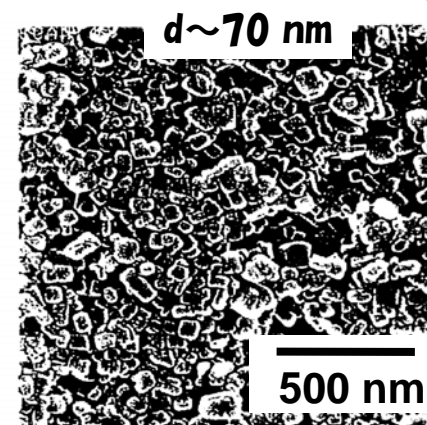
1. 溶媒条件
 - ・注入溶液の濃度
 - ・良溶媒・貧溶媒の温度
2. 注入条件
 - ・注入速度、注入圧、シリンジの内径
 - ・攪拌速度
3. 添加剤(界面活性剤)



(a) 50 °C



(b) 20 °C

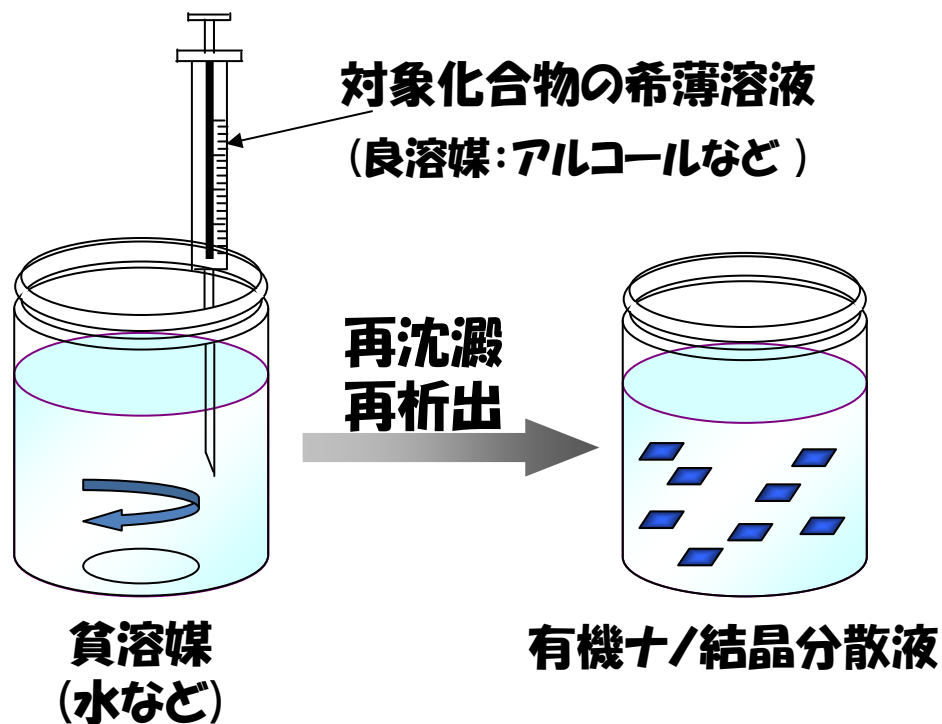


(c) 0 °C

フラーレンの特徴を活かした マイクロ/ナノ結晶の作製

背景

再沈法

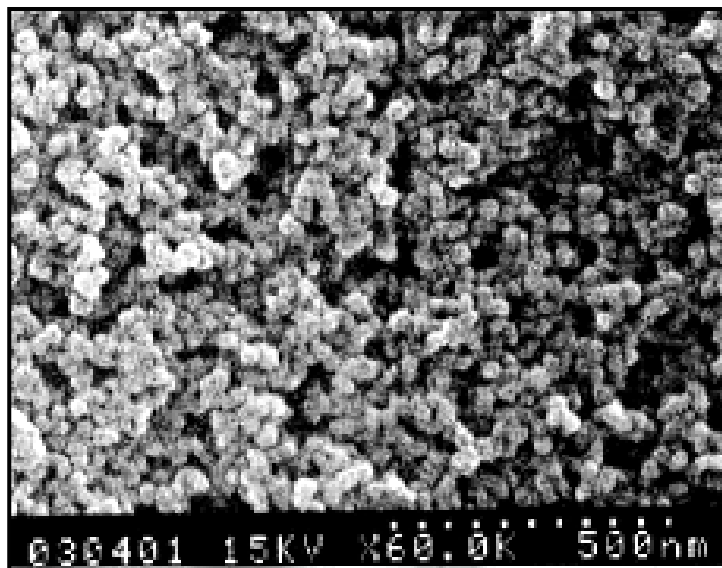


フラーレン分子と良溶媒分子の分子間相互作用を再沈法において巧みに利用

フラーレン⁺/マイクロ結晶の先行研究例

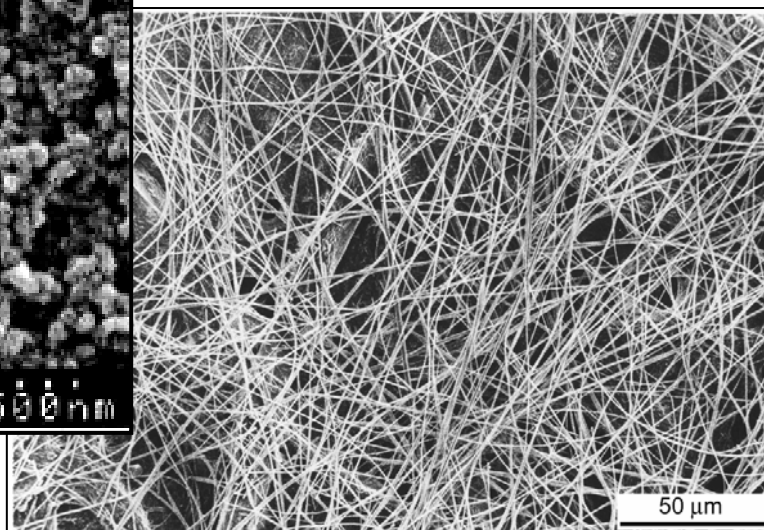
背景

< In solvent system >



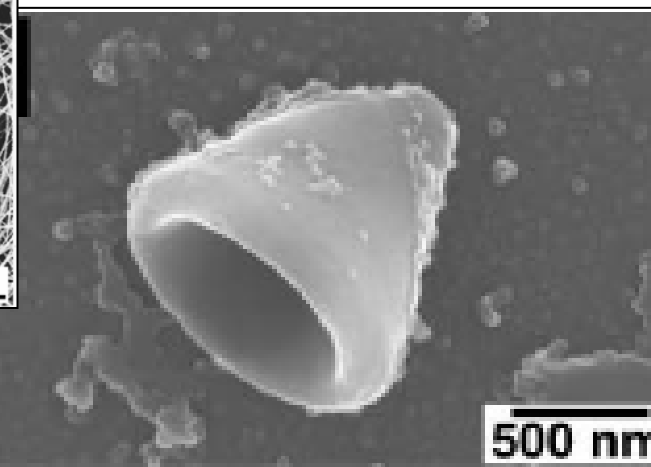
H. Kasai, et.al.
Chem. Lett., 12, L1392 (2000)

超臨界法による
単分散なフラーレン⁺結晶



K. Miyazawa, et.al.
J.Mater.Res., 17, 2205 (2002)

液-液界面析出法による
フラーレン⁺ウィスカー



T. Nakanishi, et.al.
Chem. Commun., 5982 (2005)

自己組織化を利用した
フラーレン⁺コーン

いずれの方法においても形状の制御やそのサイズの単分散化が困難！！

作製方法

再沈法を改良した**SP再沈法**によって作製

- **SPRP** (Solvent-Participated Reprecipitation Process) -

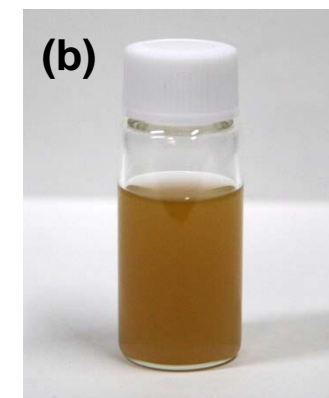
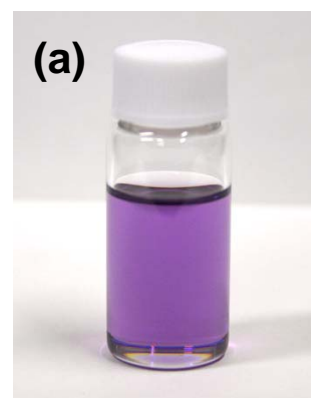
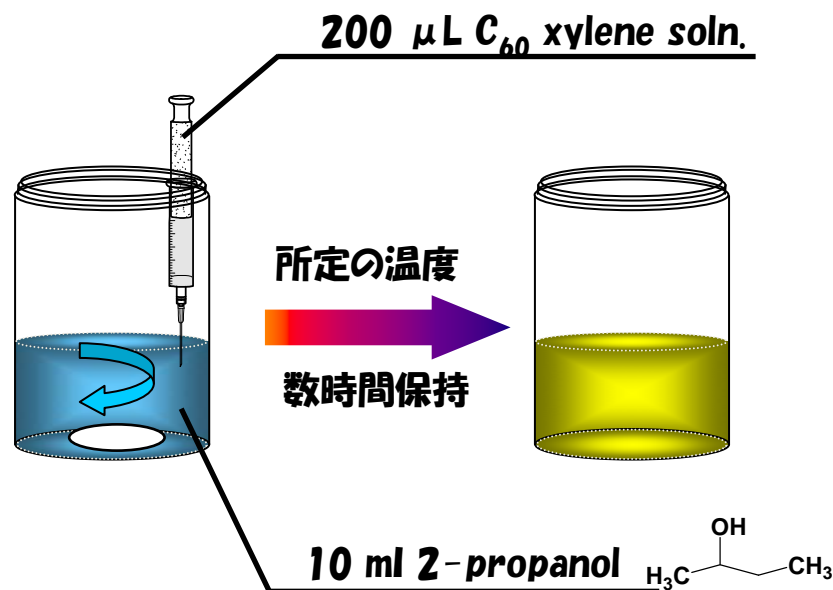
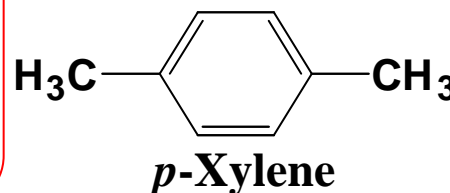
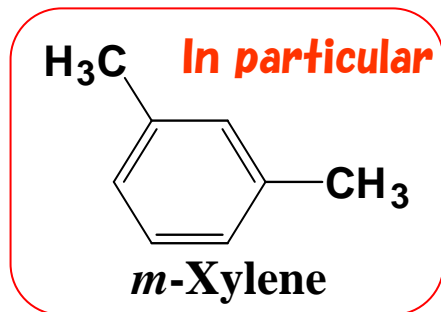
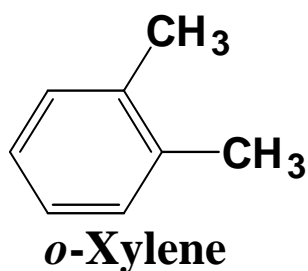


Figure. Photographs of (a) C_{60} *m*-xylene solution and (b) C_{60} MCs dispersion

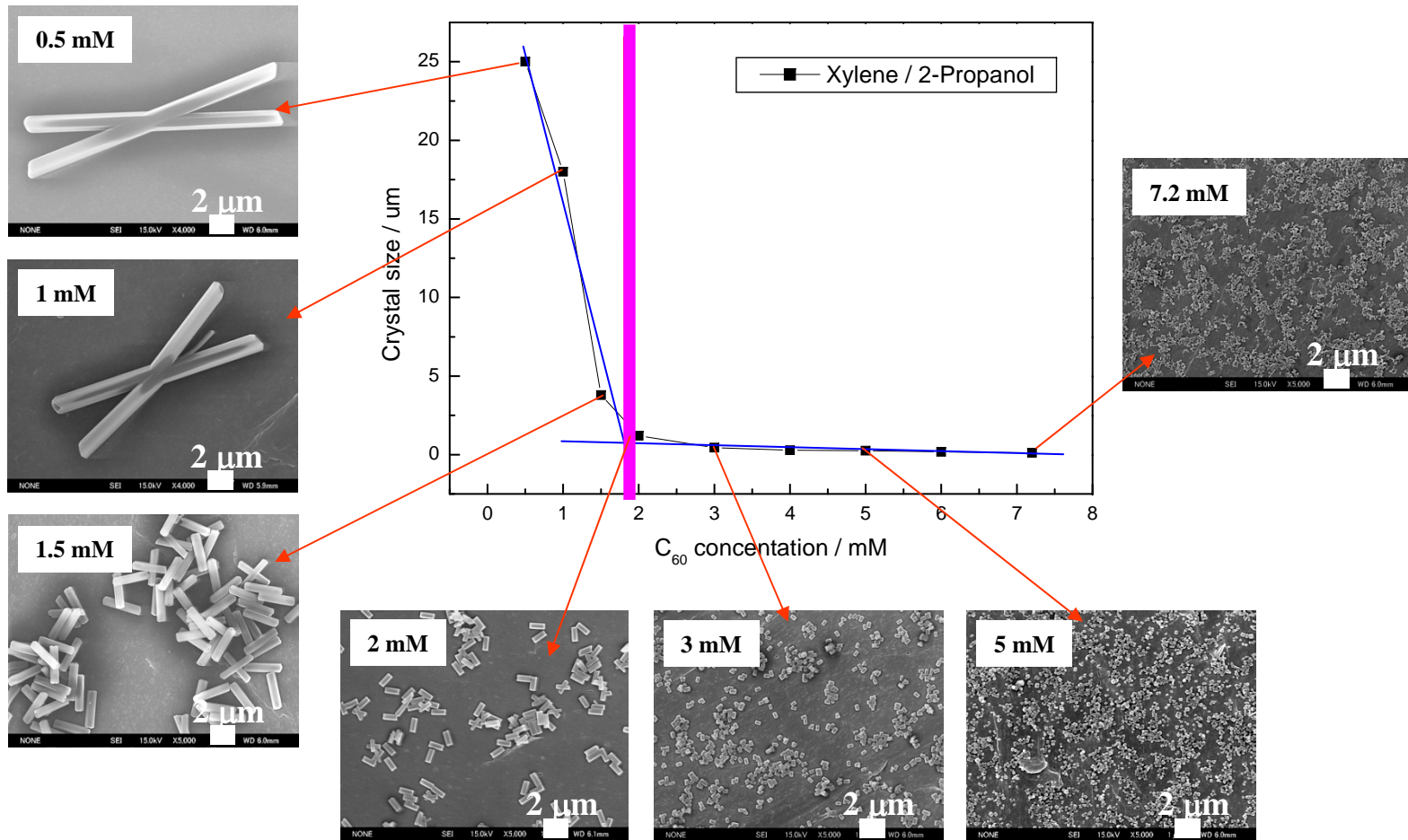
例えば...Xylene(良溶媒)



形状制御因子

1. 良溶媒・貧溶媒の組み合わせ
2. 注入溶液量
3. 注入溶液の濃度
4. 再沈後の保持温度

注入濃度と結晶サイズ

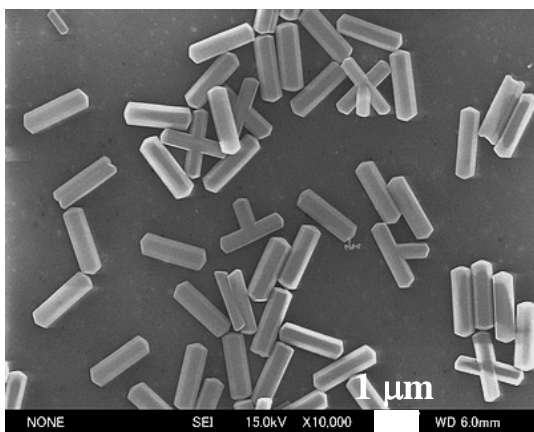


作製できるナノ／マイクロ結晶と再沈法における注入する濃度の関係

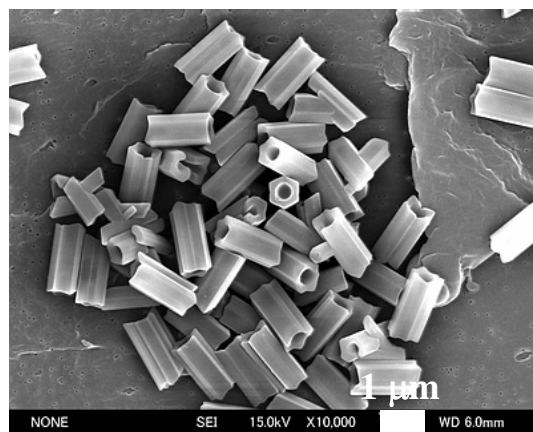
低濃度→サイズ大 高濃度→サイズ小

注入溶液の濃度が作製できるマイクロ結晶の形状とサイズに影響

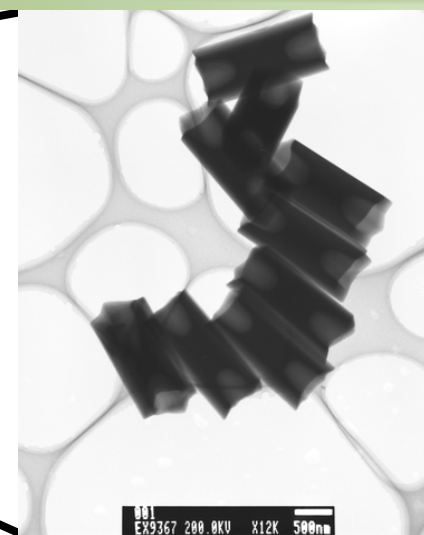
再沈時(2 mM)の注入量依存性



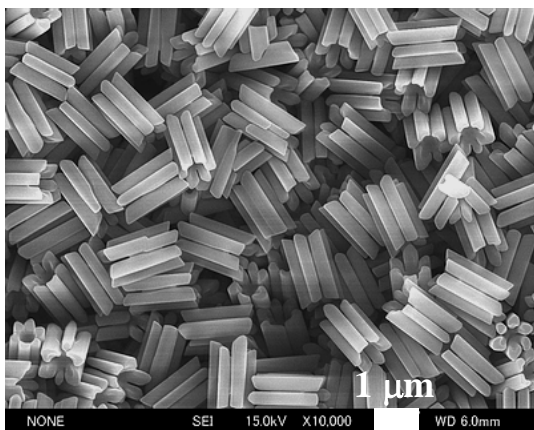
100 μL



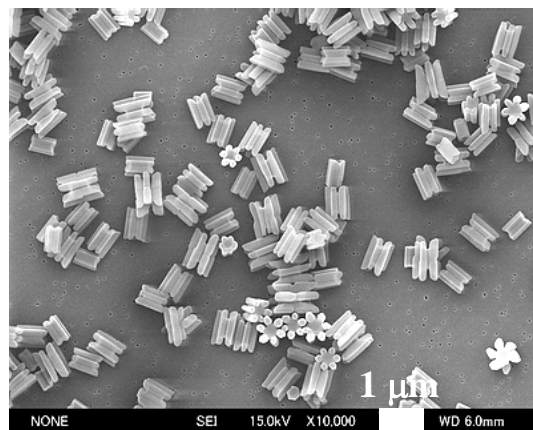
300 μL



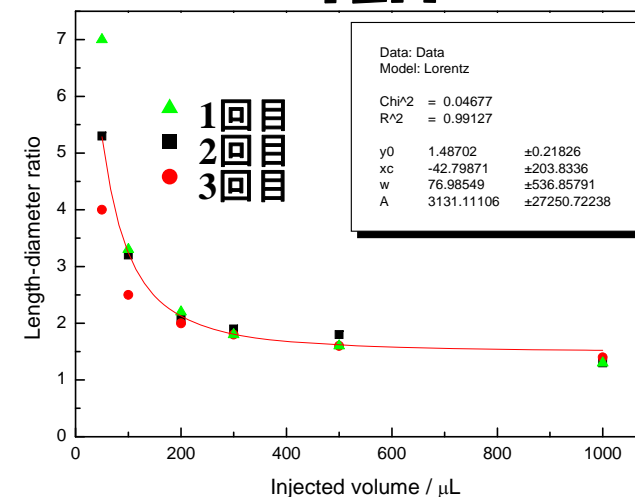
TEM



500 μL



1000 μL

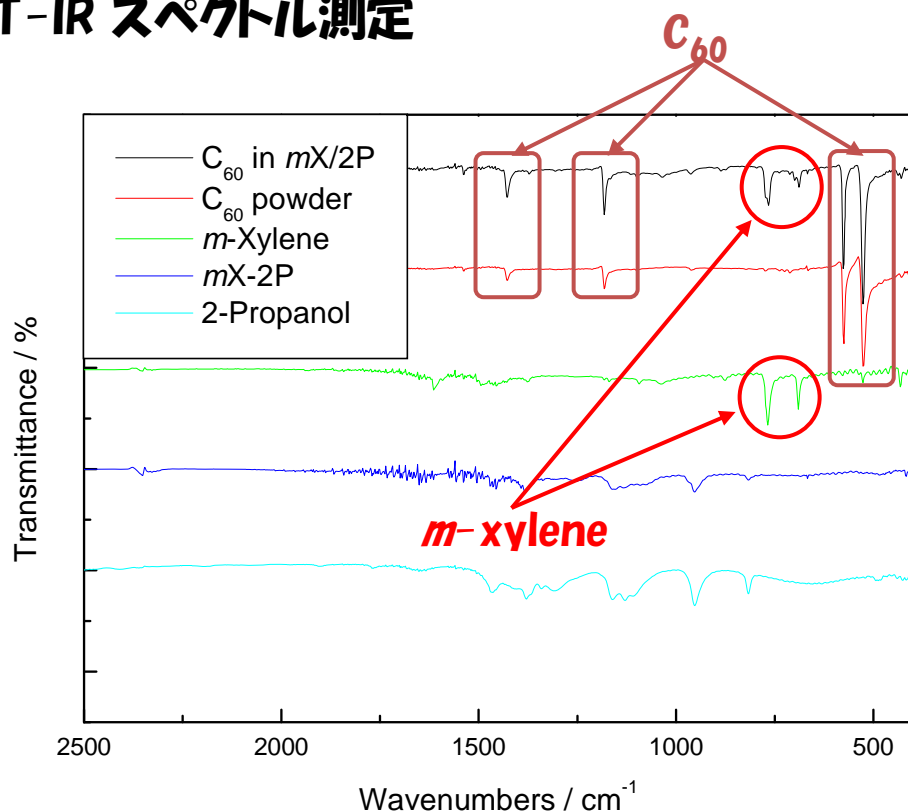


再沈法における注入量を変えた場合の作製できる $C_{60}+$ / マイクロ結晶の長さ-直径比

どの条件においてもサイズ・形状が均一に作製可能しかも再現性が高い！！

C₆₀+ / マイクロ結晶の内部構造評価

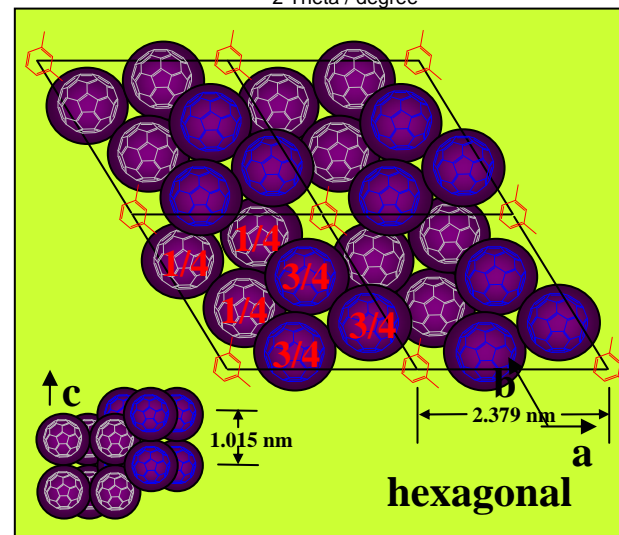
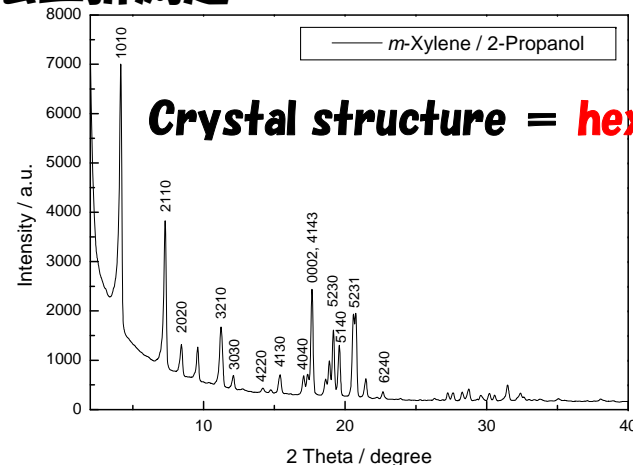
FT-IR スペクトル測定



Wavenumbers / cm⁻¹
m-xylene / *2-propanol* (良/貧溶媒) の組み合わせで作製できるC₆₀+ / マイクロ結晶の IR スペクトル

m-xylene (良溶媒) を含み
2-propanol (貧溶媒) を含まない構造を持つ

粉末X線法回折測定



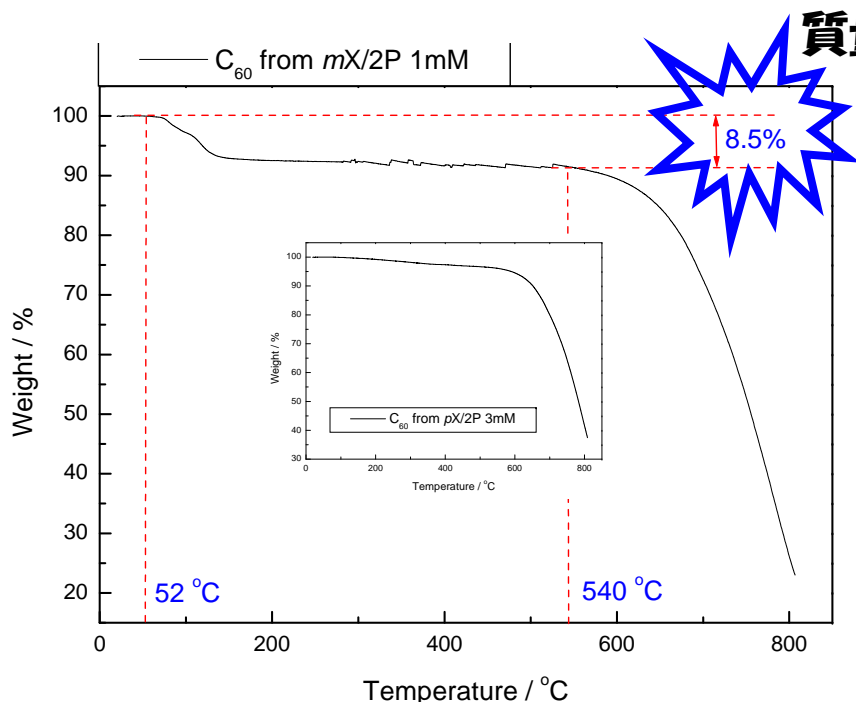
J. Minato and K. Miyazawa, *Carbon*,
 43, 2837 (2005)

a = 2.407 nm
c = 1.018 nm
a/c = 2.36

C₆₀+ / マイクロ結晶は、溶媒和構造

熱重量測定(TGA)

C₆₀+1/マイクロ結晶の内部構造評価



質量損失

Temp. Rising Rate: 5 °C / min
Temp. Range: 25~800 °C

MW_{C₆₀} : 720.64
MW_{m-Xylene} : 106.17

バルク結晶から得られた先行研究例

C ₆₀ :solvent	1 : 2 / 3
Weight %	8.9 %

This ratio of C₆₀/m-xylene is agreed with the reference:
M. V. Korobov, et al. *J. Phys. Chem. B* 103, 1339 (1999)

C₆₀ : m-Xylene = 3 : 2 (モル比)

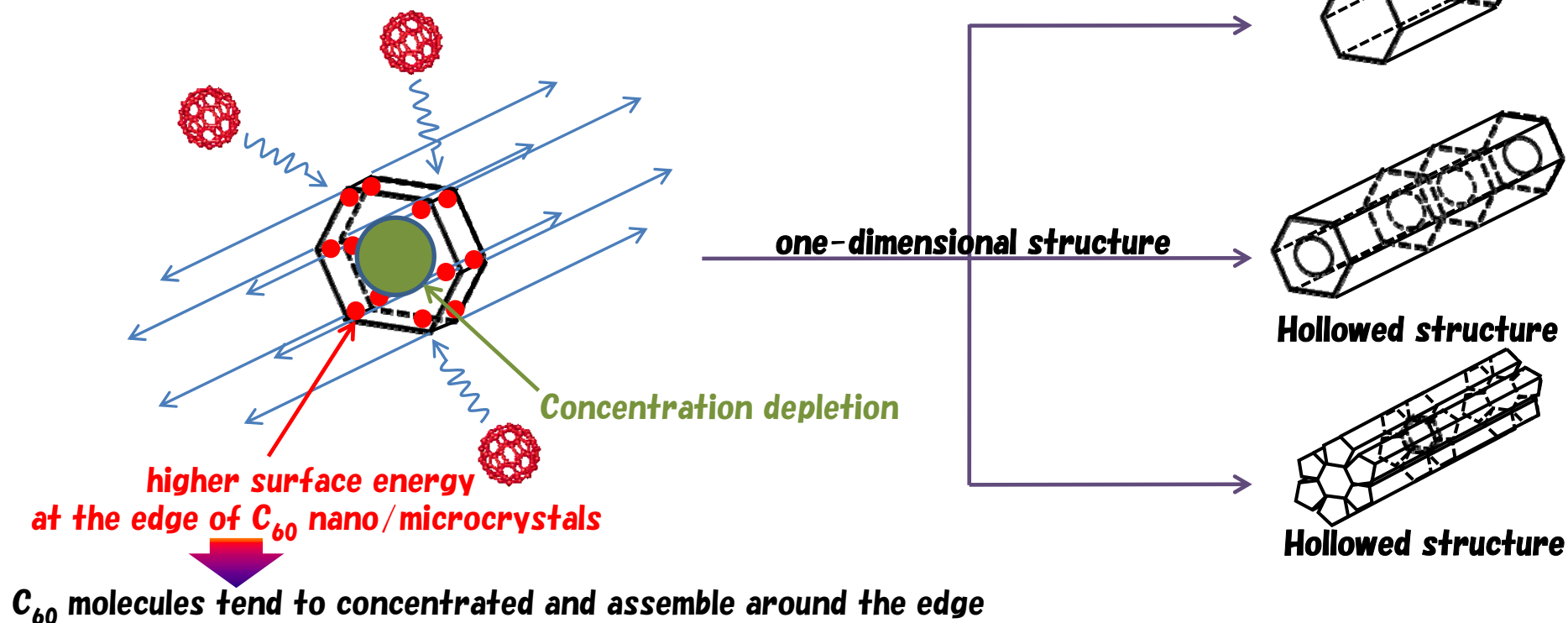
様々な注入濃度で作製したC₆₀マイクロ結晶のTGA結果まとめ

Concentration mM	0.5 mM	1 mM	1.5 mM	2 mM	3 mM	4 mM	5 mM	6 mM
Weight %	9.0 %	8.5 %	8.0 %	8.4 %	9.2 %	8.0 %	8.9 %	9.0 %

良溶媒・貧溶媒の組み合わせが同じ場合、形状が変化しても内部構造は同じ

C_{60} ナノ/マイクロ結晶作製のメカニズム

The crystal growth is generally confined to the [001] direction
highly anisotropic nature of the C_{60} seed crystals



B. Mayers et al., *Adv. Mater.* **14**, 279 (2002).

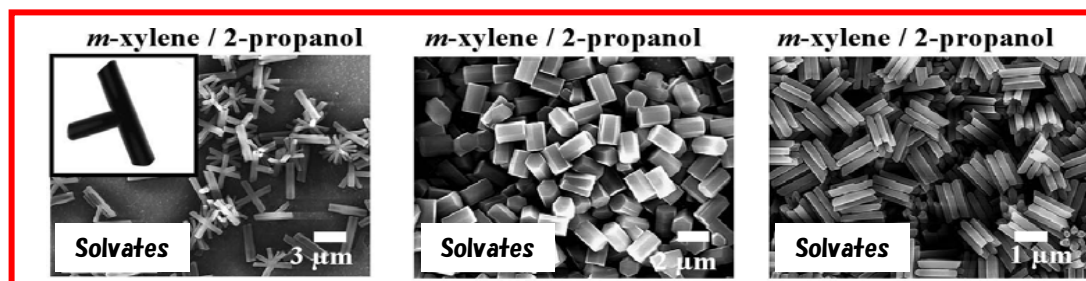
R. G. Alargova et al., *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 10460 (2001).

H. X. Ji, et al., *J. Phys. Chem. C*. **111**(28) 10498-10502 (2007) 10

様々な形態をとるC₆₀+ / / マイクロ結晶

その他の例

注入濃度・量

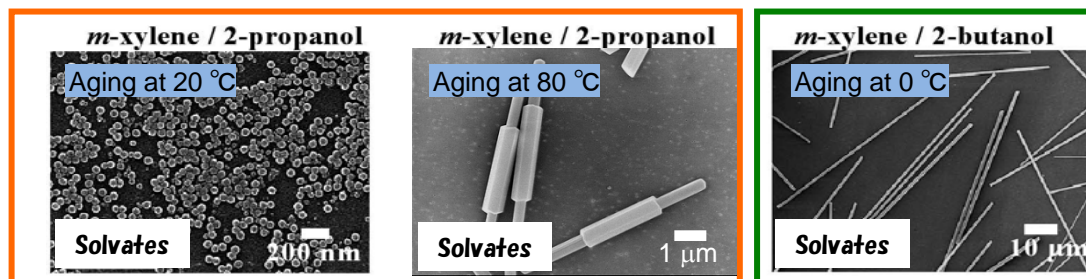


溶媒和結晶

保持温度

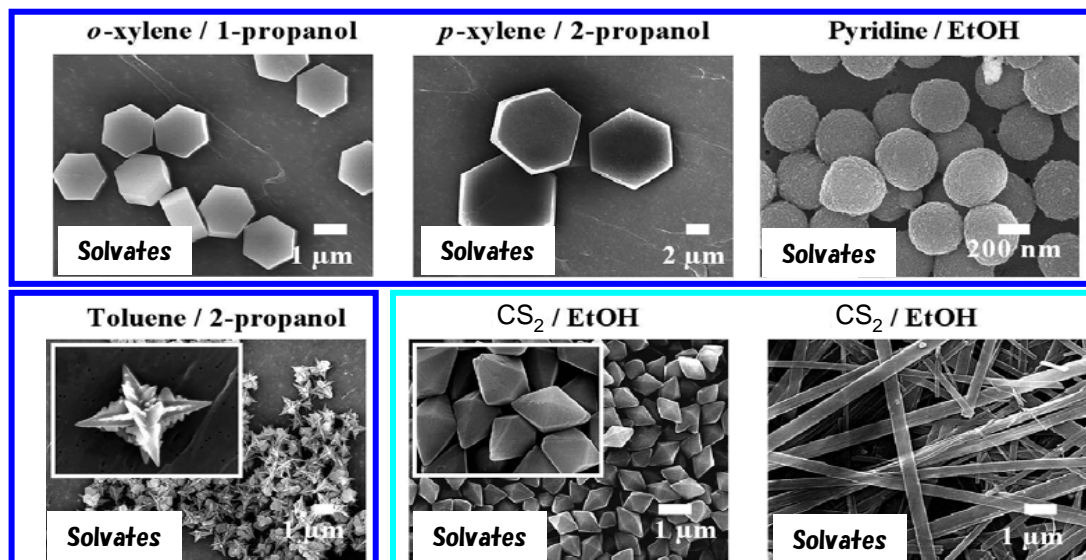
(L) 低温で保持

(R) 高温で保持



0°Cで保持

良溶媒と貧溶媒
の組み合わせ



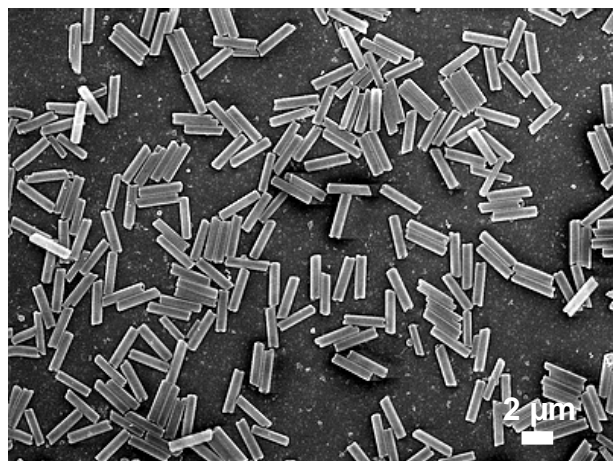
注入量

形態制御可能な単分散 C_{70} ナノ/マイクロ結晶

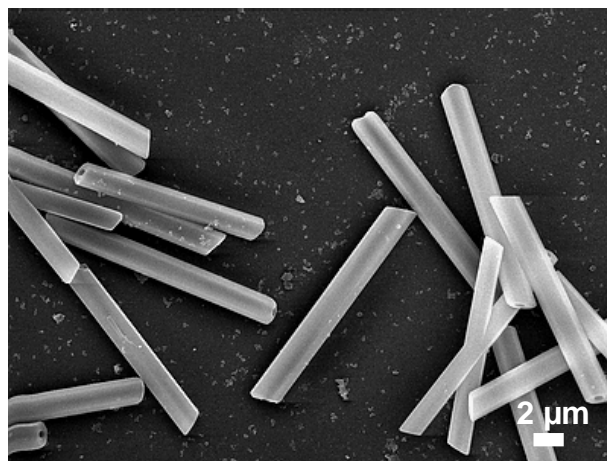
その他の例

良溶媒 / 貧溶媒

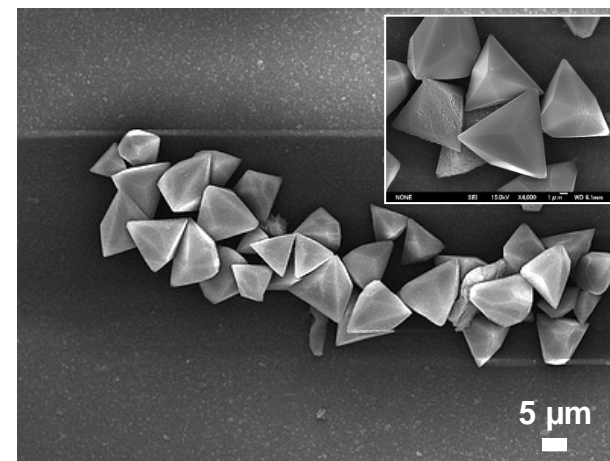
m-キシレン / 2-フロパノール



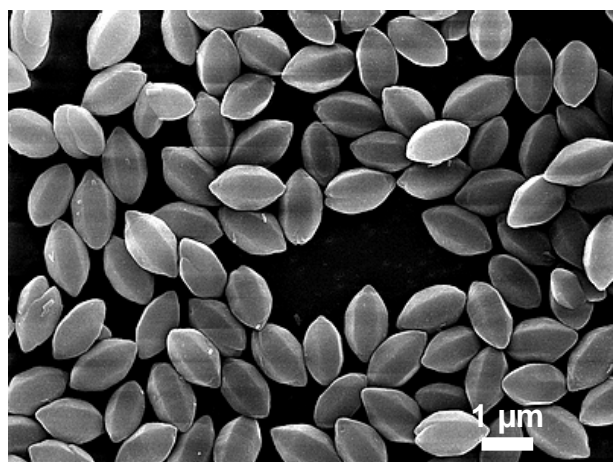
m-キシレン / 2-ブタノール



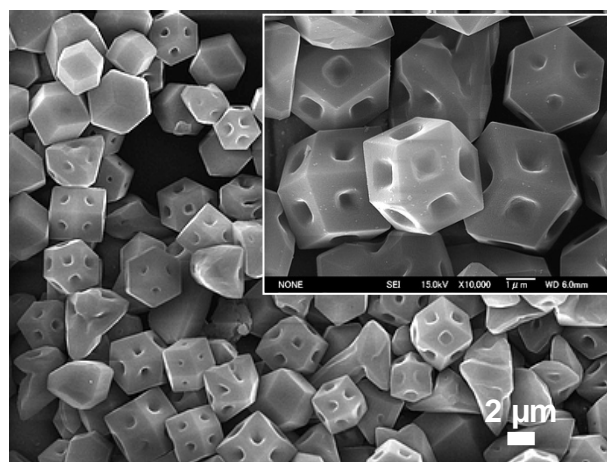
二硫化炭素 / 2-ブタノール



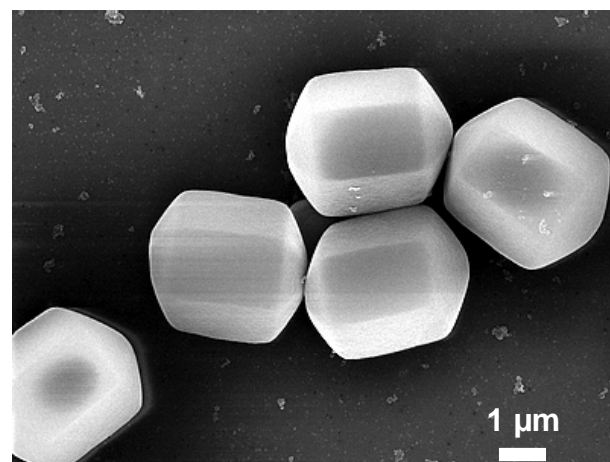
二硫化炭素 / 1-フロパノール



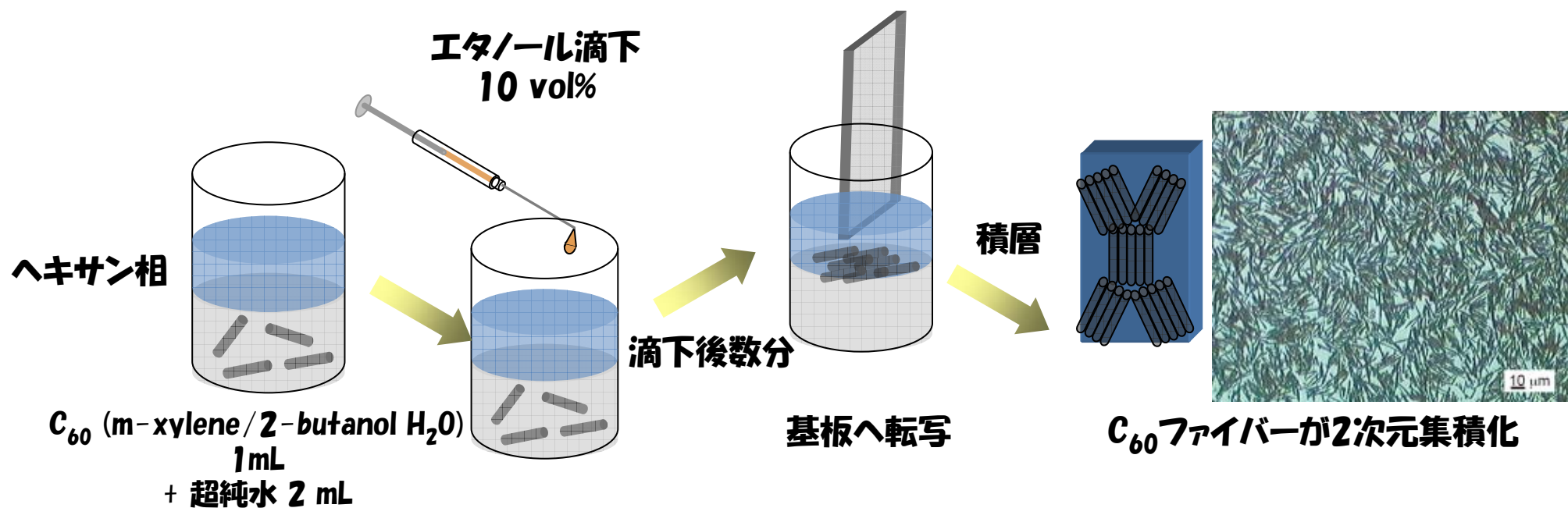
二硫化炭素 / アセトン



o-キシレン / 1-フロパノール



液-液界面を用いた C_{60} ナノマイクロ結晶の薄膜化



結果

- 再沈法を改良した**SP (Solvent-Participated) 再沈法を開発**
- SP再沈法における作製条件を変えることで、**種々のサイズ・形状を持つ C_{60} マイクロ・ナノ結晶を作製することに成功！！**
- C_{60} マイクロファイバーが液-液界面で薄膜を形成することを見いだした。

今後の展開

1. 1次元構造以外の形状の形成メカニズムの解明
2. 電子線照射などを用いた重合化
3. C_{60} ナノマイクロ結晶の電気・光学特性の形状依存性の検討
4. C_{60} ナノマイクロ結晶薄膜のデバイスへの展開