

光による成長制御でFNW成長メカニズム解明に光明

～横浜市立大学大学院総合理学研究科助教授 橋 勝氏



▲横浜市立大学 助教 橋勝 勝氏

これまで述べてきたFNW研究の成果として、徐々にその物性的な魅力が明らかになりつつある。そうすると、次はこの物性をいかに実現するか、そのレシピを作ることが求められる。そのためには、FNWの成長メカニズムを突き止めることが必要不可欠になる。

その研究領域において、03年、重要な一歩が踏み出された。横浜市立大学大学院総合理学研究科の橋勝

助教授(写真)は、光がFNWの成長を制御する因子であることを突き止めたのだ。03年1月の学会発表では、大きな反響を呼び起こした。

フラーレンのバルク結晶の研究を手がけてきた

物性物理学者の橋氏は、FNWとの出会いから、その物性や成長メカニズムを解明することになるが、当初から、フラーレンが光に反応性が高いこと、また結晶学の分野で結晶成長のトリガーとして光が目ざされて

いたことなどから、光がFNWの成長メカニズムに与える影響を予感していたという。

橋氏が行った実験はこうだ。液-液界面析出法でのFNW合成過程を2つに分け、IPAとフラーレン飽和溶液との間の界面消失までの約24時間をFNWの核形成期間、界面消失後

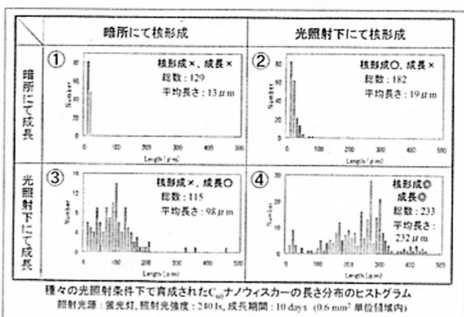
を成長期間と位置づけた(図11)。この2つの期間に対し光(白色光、240lx)をそれぞれ「当てる」、「当てない」の4種類の条件を作り出す(図12)。この条件下で10日間、単位面積(0.6mm²)当たりのFNW成

長を観察し、定量的に計測した結果が図13である。

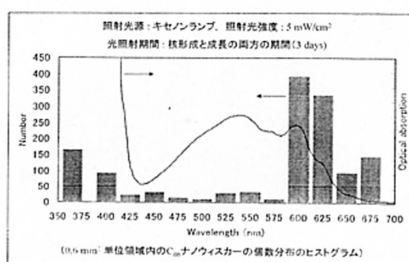
- ①両期間で光を当てなかった場合、FNW総数129本、平均長13μm。
- ②核形成期間のみ光照射の場合、FNW総数182本、平均長19μm。
- ③成長期間のみ光照射の場合、FNW総数115本、平均長98μm。
- ④両期間で光照射の場合、FNWの総数は233本、平均長232μm。

この結果から明らかなように、核形成、成長両期間で、光がFNW合成に影響しているということがわかった。

次に橋氏は、FNW成長と光の間、波長依存性があるかを調べた。その結果が図14である。照射光波長とFNW総数との関係は、結果から明らかなように600nm強の波長において、核形成期間でFNWに際立った成長(本数)が見られた。また成長期に対しても、特に波長600nmで長い(mm単位)FNWができ、波長が短い光は短いウィスカー(数十μm)ができた。これにより、波長がFNWの長さに依存性を持つことも確認されたわけだ。



▲図13: C₆₀NWの核形成と成長に及ぼす光照射効果



▲図14: C₆₀NWの育成に及ぼす照射光の波長依存性

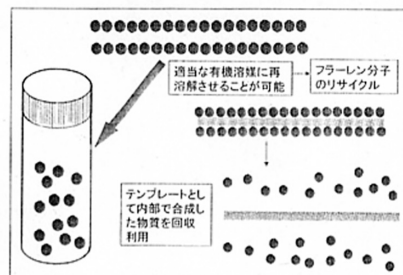
これらの実験の結果は重要な意味を持つ。光によりFNWの成長を積極的に制御できる可能性が明らかになったわけで、工業プロセスへの応用に期待される。のみならず、この結果は、いまだ完全には解明されていないFNWの成長メカニズムの研究に、大きな前進をもたらすことになったといえそうだ。

光によるポリマー化で最強のFNWを

“光”を一貫したキーワードに、炭素系ナノ材料の研究を進める橋氏が次に狙うのは、光によるC₆₀フラーレンのポリマー化である。ポリマーとは、分子同士が共有結合を作って連鎖していく状態をいう。FNWにおけるC₆₀フラーレン分子は、当初想定されていた共有結合ではなく、弱いファンデルワールス力による結合であり、異方性をもった針状結晶に過ぎない。これをフラーレン分子同士が一次的に共有結合を持つように変えようということだ。ポリマー化により期待されるのは、FNW諸物性の飛躍的な向上である。「ポリマー化によって、特に導

電性と機械的強度の向上が考えられ、CNTに対するFNWの唯一の弱点を打ち消すことになる」(橋氏)。

ポリマーになると、単結合と二重結合が交互に並んだ共役系が長くなり、電子が動きやすい状態になる、すなわち導電性が高くなる。一次的にポリマーを構成すれば、導電性はCNT並みになることは当然考えられるという。また、ポリマー(共有結合)とフ



▲図15: フラーレンナノチューブを元に戻す

ァンデルワールス結合では結合の強さが違うため、機械的強度も大きく変わるだろう。

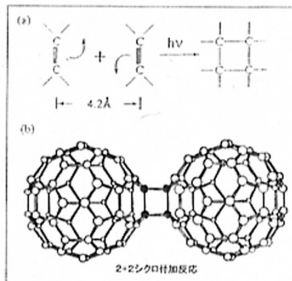
逆に、現在のファンデルワールス力による結合は、有機溶媒への再溶解性を持ち、リサイクル性、回収が可能となる利点もある(図15)。よって、光により結合状態を制御できれば、さらに用途に対し、さらなる柔軟性をもった材料となることができ

る。C₆₀フラーレン分子が発見された時点で、「ポリマー化」は学界でも特性上、魅力的な構造として注目され

ていた。橋氏は、FNWがフラーレンのポリマー化の第一歩になるのではないかと考えている。そのポリマー化のメカニズムとして、光を利用しようというのだ。

光がポリマー化を実現する可能性は大いにある。C₆₀フラーレンは光に対する反応性が高いことで知られ、光がフラーレンのダイマーを形成することは分かっている(図16)。ダイマーとは2個の分子が共有結合した状態である。ダイマーの二重結合は、フラーレンの6員環同士が反応の手を開き、お互いに4員環を作

って架橋し、二重結合を作るというのがダイマーの原理である。ポリマーはこのダイマーを連鎖させた状態で、どこまで伸ばせるかというのが課題となる。ダイマーの4員環を作る反応は、光化学反応と考えられている。橋氏は、光照射でフラーレンのラジカル化を促進し共有結合を連鎖させていくことで、一次的なポリマーが可能ではないかと考えている。



▲図16: 光誘起C₆₀ダイマー