

# フラーレンナノウiskアーの標準化と構造解析

今 野 俊 生

2018年 2月

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

フラーレンナノウィスカーの標準化と構造解析

今野俊生

ナノサイエンス・ナノテクノロジー専攻

第1章 序論	1
1.1節 フラーレン	1
1.2節 フラーレンナノウiskアー	3
1.3節 本研究の目的と概要	8
第2章 C <sub>60</sub> フラーレンナノウiskアーのラマンスペクトルにおける A <sub>g</sub> (2)ピーク位置の標準化	13
2.1節 方針	13
2.2節 ラマン分光測定	14
2.2.1 サンプル作製	14
2.2.2 サンプル解析	16
2.2.3 エネルギー照射密度の決定	16
2.2.4 校正曲線の作成	20
2.2.5 サンプル測定および A <sub>g</sub> (2)ピーク位置の算出	22
2.3節 不確かさの評価	28
2.3.1 評価方法	28
2.3.2 標準不確かさの計算	30
(あ) 平均値由来の標準不確かさ	30
(い) レファレンスサンプル由来の標準不確かさ	30
(う) 校正曲線に使用した線型最小二乗法由来の標準不確かさ	30
(え) ピークフィッティング由来の標準不確かさ	31
2.3.3 拡張不確かさの計算	32
2.4節 熱影響の評価	33
2.5節 ラウンドロビンテスト	39
2.6節 まとめ	39
第3章 C <sub>60</sub> -C <sub>70</sub> 2成分フラーレンウiskアーの特性評価	44
3.1節 方針	44
3.2節 C <sub>60</sub> -C <sub>70</sub> 2成分フラーレンウiskアーの合成	47
3.3節 C <sub>60</sub> -C <sub>70</sub> 2成分フラーレンウiskアーの解析	47
3.3.1 固溶限	47
3.3.2 大きさ	53
3.3.3 結晶構造	56
3.3.4 光吸収特性	58

3.3.5 機械特性	58
3.3.6 内部構造	63
3.3.7 内部組成	70
3.4 節 まとめ	71
第4章 総括と結論	77
参考文献	79
本研究に関する発表論文	83
謝辞	85

## 第1章 序論

### 1.1 節 フラーレン

C<sub>60</sub> フラーレンは 1985 年にハロルド・クロトーらによってはじめて発見された炭素からなる球状の分子であり、別名はバックミンスター・フルーレン、IUPAC 名は (C<sub>60</sub>-Ih)[5,6] フラーレンである[1]。C<sub>60</sub> 分子の形状は 60 個の炭素原子を頂点とした切頂二十面体であり、6 員環の面 20 個と 5 員環の面 12 個、炭素結合の辺 90 本を有する (図 1)。その炭素結合については、6 員環と 6 員環の間の結合 (6:6 環結合) 30 本は二重結合、6 員環と 5 員環の間の結合 (6:5 環結合) 60 本は単結合と考えられており、C<sub>60</sub> 分子中の炭素原子は sp<sup>2</sup> 混成軌道である。C<sub>60</sub> 分子のファン・デル・ワールス直径は約 1.01 nm、核間距離は約 0.71 nm であり、C<sub>60</sub> 結晶の密度は約 1.73 g cm<sup>-3</sup> である[2]。

C<sub>60</sub> の合成については、初期はレーザー蒸発法が用いられていたが、アーク放電法によって大量合成が可能になり、その後さらに燃焼法の発見により大規模な生産が可能になったことで、C<sub>60</sub> のコストは小さくなってきている[3]。また、2002 年にはスコットらがフラッシュ・バキューム・パイロリシス法 (FVP) を用いて C<sub>60</sub> の有機化学的全合成に成功している[4]。

フルーレン分子の構造上、5 員環が隣り合わせにはなり得ないという孤立 5 員環則 (IPR) があるが、それを満たせば炭素の数が 60 個よりも多い高次フルーレンも存在することができる。高次フルーレンにおいては、オイラーの多面体定理により 5 員環の面 12 個は変わらず 6 員環の面の数だけが増えていくため、存在するのは C<sub>70</sub>, C<sub>76</sub>, C<sub>78</sub> などである (図 2)。これらの高次フルーレンは、アーク放電法により C<sub>60</sub> を生成する際に少量合成されることが確認されている[5]。

フルーレン分子のかごの内部に原子を閉じ込めたものも存在し、内包フルーレンと呼ばれる。特に、金属原子を内包する場合は金属内包フルーレンと呼ばれる。例えば、チタン原子内包 C<sub>60</sub> フルーレンは、Ti@C<sub>60</sub> のように表す。内包原子は 1 つである必要はなく、2 つ以上の金属原子や 2 種以上の元素を内包した内包フルーレンや、フルーレン分子として高次フルーレンを用いた内包フルーレンもあり得るため、(Sc<sub>3</sub>N)@C<sub>80</sub> なども報告されている。通常の内包フルーレンはフルーレンの合成時に金属原子などを添加して作製するが、小松らは C<sub>60</sub> に穴を開け、圧力をかけて水素分子を閉じ込め、レーザーを用いて再び閉じるという有機化学的な分子手術を行い、H<sub>2</sub>@C<sub>60</sub> の合成に成功している。金属内包フルーレンに限っては IPR を満たさない場合があり、その例として Sc<sub>2</sub>@C<sub>66</sub> などが報告されている。

フルーレンの特性評価もこれまでに多く行われており、様々な性質が報告されている。まず、フルーレンは無極性かつ物理的に安定であるため、水などの極性溶媒に全く溶解せず、有機非極性溶媒にわずかに溶解する[6]。次に、人体に対する発がん性などを含めた毒性が極めて低いことが報告されており、経口摂取しても健康に悪影響が無いことが確認されている。これを利用して、生体内でのフルーレンの応用が展開されている。一重項酸素は活性が高いために遺伝子の損傷や皮膚の老化などの悪影響を及ぼすが、C<sub>82</sub>, La@C<sub>82</sub>, Ce@C<sub>82</sub> などは一重項酸素の除去能が β カロテンと同等で非常に高く、化粧品として利用されている[7]。また、化学修飾されたフルーレン (フルーレン誘導体) がヒト免疫不全ウイルス (HIV) の特効薬として期待されている。HIV の増殖は HIV プロテアーゼという酵素が必要であるが、この酵素の非極性の隙間に特定のフルーレン誘導体が入り、HIV プロテアーゼの作用を阻害するため抗 HIV 活性を示す[8,9]。さらに、遺伝子の導入にもフルーレン誘導体の利用が有効である[10]。水溶性フルーレン誘導体であるテトラアミノフルーレンエポキシド (TPFE) と DNA を結合、生体内を移動させ、細

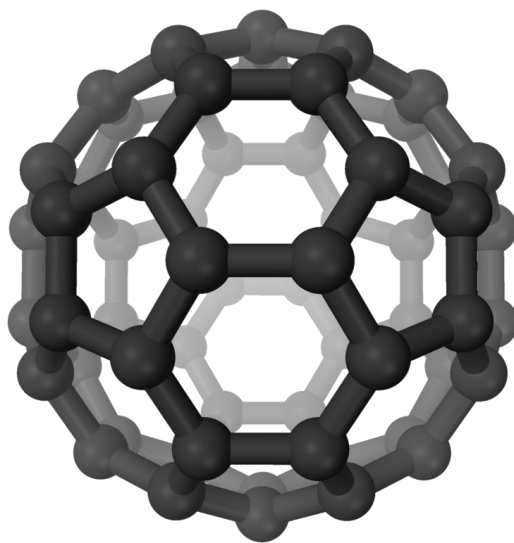


図 1 C<sub>60</sub> フラーレン分子の模式図

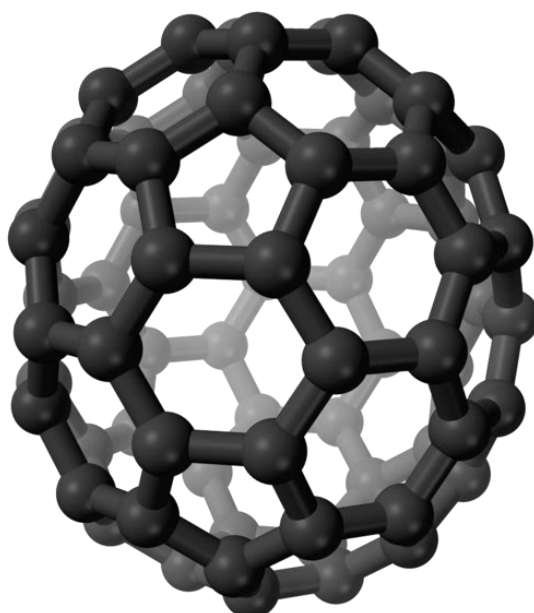


図 2 高次フラーレンの一つである C<sub>70</sub> フラーレン分子の模式図

胞膜通過後に分離することで遺伝子を発現させる。この方法による臓器障害のリスクは非常に小さいと報告されている。

現在積極的に行われているのが、フラーレンを  $n$  型半導体として有機薄膜太陽電池や有機電界効果トランジスタなどの半導体材料に用いる研究である[11,12]。1992年に $\pi$ 共役系高分子から  $C_{60}$  への電子移動の速度が早いことが見いだされて以来、フラーレンの  $n$  型半導体としての利用が盛んになっている[13]。 $C_{60}$ は電子受容性や電子移動度の点において非常に優れているが、ほとんどの溶媒に対する溶解度が小さく加工性が低いため、実用化には難があった。この欠点を克服したのがフラーレン誘導体であるフェニル  $C_{61}$  酪酸メチルエステル ([60]PCBM : 図 3) である。PCBM は、元となるフラーレンの重要な電子的および光学的特性を維持しつつ溶解度と加工性を大幅に向上させた誘導体である。[60]PCBM を用いた有機太陽電池におけるエネルギー変換効率は 2.5%程度であり、 $C_{70}$  を元にした[70]PCBM は、可視光域での  $C_{70}$  の光吸収が  $C_{60}$  に比べて高いことから、変換効率が 3.0%程度であった[14,15]。さらに電子供与体との組み合わせについても検討され、ポリチオフェン/PCBM 系を用いた有機太陽電池では変換効率は 4.4%~6%に達すると報告された[16]。また、ポリチオフェン/PCBM 系においては形態制御に難があるため、混和性を高めるために[60]PCBM のフェニル基をチエニル基で置き換えたチオニル  $C_{61}$  酪酸メチルエステル ([60]ThCBM : 図 4) を用いることで形態制御が向上することが確認されている[17]。これらのことから、フラーレン類を使用した有機薄膜太陽電池は現在主流のシリコン系太陽電池に代わる新規デバイスとして期待されている。有機電界効果トランジスタについては、[60]PCBM が高い電子移動度を示し、[70]PCBM や [84]PCBM などを用いると移動度が減少するが安定性が向上することが報告されている[17]。溶媒や気化、アニールの最適化などによる形態制御を行うことで、さらに移動度が向上すると考えられている。

そしてもう一つ注目を集めているのが、アルカリ金属を添加したフラーレンが示す高温超伝導である。1991年にカリウムを添加した面心立方晶のフラーレンすなわち  $K_3C_{60}$  が超伝導臨界温度  $T_c = 18$  K を示すことが報告され、相次いで同じ構造で  $T_c = 28$  K の  $Rb_3C_{60}$ 、 $T_c = 33$  K の  $Cs_2RbC_{60}$  が発見された[18-20]。さらに 2008 年にはセシウムを添加した体心立方晶のフラーレンすなわち  $Cs_3C_{60}$  が  $T_c = 38$  K を示すことが報告され、分子性超伝導体としての可能性が高まっている[21]。

以上のように、フラーレンは医療、半導体材料、超伝導などの分野において応用されることが期待されている。

## 1.2 節 フラーレンナノウィスカー

前節で述べたフラーレンの応用以外にも、 $C_{60}$  が高い体積弾性率を持つことを利用した、材料の複合強化ナノ素材としての研究も行われてきた[22]。その一つとして、チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) と  $C_{60}$  の複合体を作製する試みが行われていた。2001年に宮澤らは、2-プロパノールを溶媒として酢酸鉛 3水和物、チタンテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラ  $n$ -プロポキシドから合成した PZT ゼルに  $C_{60}$  飽和トルエン溶液を加えたものを用いて、ゾルーゲル法による急速加熱繰り返しコーティングを行い膜厚約 10  $\mu\text{m}$  の PZT 膜を作製する実験を行った。この際にゾル中に生じた沈殿の中に繊維状物質を発見し、透過電子顕微鏡 (TEM) を用いて観察した結果、その繊維状物質は  $C_{60}$  分子のファン・デル・ワールス結合で構成される分子性単結晶であることが分かった (図 5、図 6) [23]。この繊維状の分子性フラーレン結晶はフラーレンナノウィスカー (FNWs) と呼ばれ、定義上は直径 1000 nm 未満、直

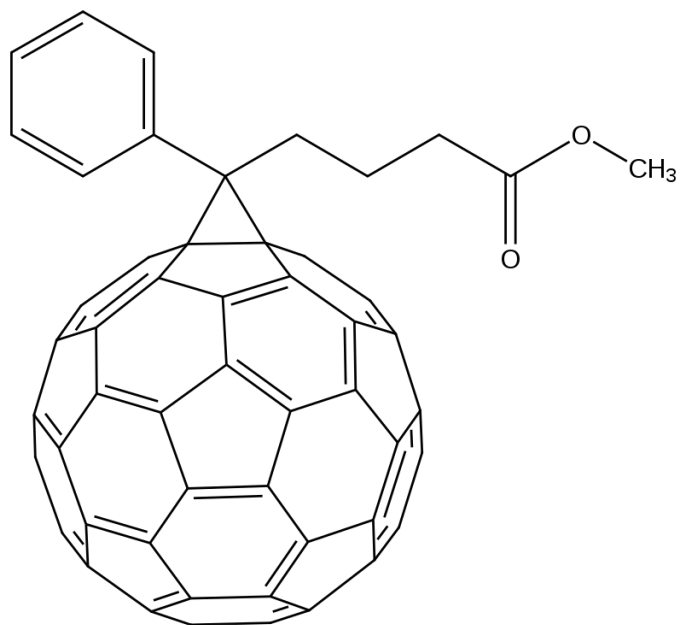


図 3 PCBM 分子の模式図

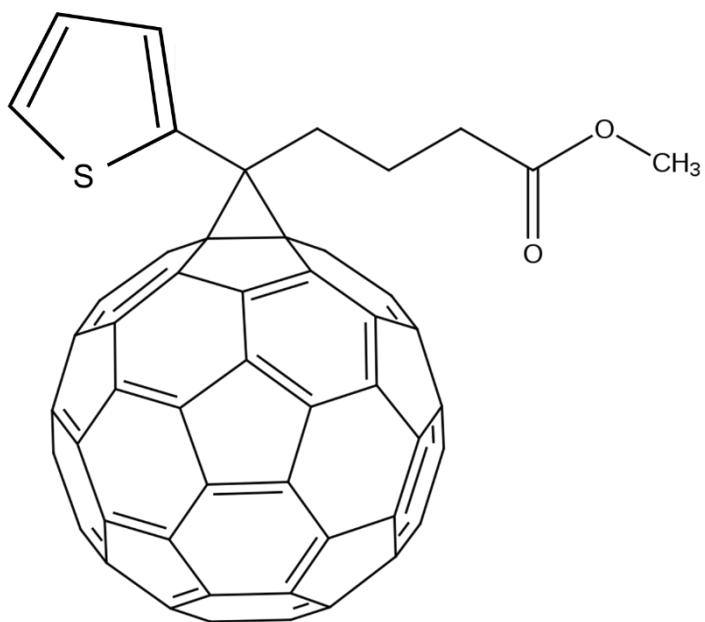


図 4 ThCBM 分子の模式図



径に対する長さの比（アスペクト比）が3以上であり、アスペクト比が100以上の場合はナノファイバーとして扱われる。FNWsには、中空でないものと中空なものとの2種類があり、中空なFNWsを特にフラーレンナノチューブ（FNTs）と呼ぶ。本論文においては、FNWsという言葉を使用するときは中空でないものを指す。その後、トルエンやベンゼンなどのフラーレンの良溶媒と2-プロパノールなどのフラーレンの貧溶媒を用いた液-液界面析出法（Liquid-Liquid Interfacial Precipitation method: LLIP法）により、高い収率でFNWsを生成できることが報告された[24]。溶液法により合成されたFNWsは使用する溶媒によってその大きさや結晶構造が異なるが、基本的にはFNWsの結晶構造は面心立方晶（fcc）であり、溶媒和している状態では六方晶（hcp）であると考えられている（図7）[25]。例えば、トルエンを良溶媒、2-プロパノールを貧溶媒としてLLIP法により合成して室温乾燥したC<sub>60</sub>フラーレンナノウイスキー（C<sub>60</sub> FNWs）は、格子定数  $a = 1.416 \pm 0.005$  nmのfccである[24]。この格子定数の値は、常温常圧における高純度のC<sub>60</sub>結晶（fcc）の格子定数  $a = 1.4166$  nmにほぼ一致している[26]。

C<sub>60</sub> FNWsについては様々な評価が行われている。C<sub>60</sub> FNWsは薄板の積層構造となっていることから、小さな曲率半径で湾曲させることが可能であり、例えば直径530 nmのC<sub>60</sub> FNWsは30 μm以下の曲率半径で破断することなく湾曲し、直径150 nmのC<sub>60</sub> FNWsは4 μmの曲率半径で破断することなく湾曲したと報告されている[27,28]。また、C<sub>60</sub> FNWsのヤング率は32~54 GPa程度であり、直径420 nm C<sub>60</sub> FNWsの引っ張り強さは12 GPa程度と報告されている[29,30]。熱耐性については、C<sub>60</sub> FNWsは大気中で約450 °Cから分解が始まるが、真空中では約600 °Cまで結晶性を保つことが分かっている[31]。C<sub>60</sub> FNWsは基本的に半導体であるが、C<sub>60</sub> FNWsの直径が小さいほど導電率が上昇することが報告されている[32]。これは、C<sub>60</sub> FNWsが軟らかい内層と硬い外層から成るコア-シェル構造をもち、コアよりもシェルの導電性が高くシェルの厚さは直径にあまり依存しないため、直径が小さい方が導電性の高い部分の割合が高くなるためである。実際には、C<sub>60</sub> FNWsの電気抵抗率はおよそ直径の3乗に比例することが分かっている。C<sub>60</sub> FNWsは900 °C程度の真空熱処理によって重合化を起こしてガラス状カーボンファイバーになることが示されているが、このときに硬化と導電性の大きな向上が確認されており、このときC<sub>60</sub> FNWsは導体となる[33]

FNWsを構成するフラーレンとしては、C<sub>60</sub>だけではなく、高次フラーレン、原子内包フラーレン及びフラーレン誘導体の全てが対象である（図8）[34]。すなわちTi@C<sub>60</sub>や[70]PCBMを構成単位としたFNWsを合成することが可能であり、前節で述べたフラーレンの応用をすべてFNWsで行うことができる。例えば、PCBMから成るFNWsはそのロッド状の形状から、バルクヘテロ接合型半導体材料に使用することで高い電子移動度を示すことが期待され、量子ドット型半導体材料にも利用することができる。高温超伝導についても、FNWsにアルカリ金属を添加することで発現することが報告されている[35,36]。この場合もやはりその形状から超伝導線材としての応用が期待され、これまでにない軽くしなやかな超伝導線材となる。生体内でFNWsを使用する際にはその形状から発がん性が懸念されるが、未加工のFNWsについては生体内で速やかにフラーレン分子にまで分解されるため、毒性は非常に低いことが確認されている[37]。ただし、高温真空熱処理によりポリマー化・硬化したFNWsは生分解性が低くなると考えられ、発がん性が上昇すると推測される。

以上の事から、FNWsはフラーレンの応用の中でも、特にバルクヘテロ接合型半導体材料、量子ドット型半導体材料、軽くてしなやかな高温超伝導線材として有用であり、有機薄膜太陽電池や有機トラン

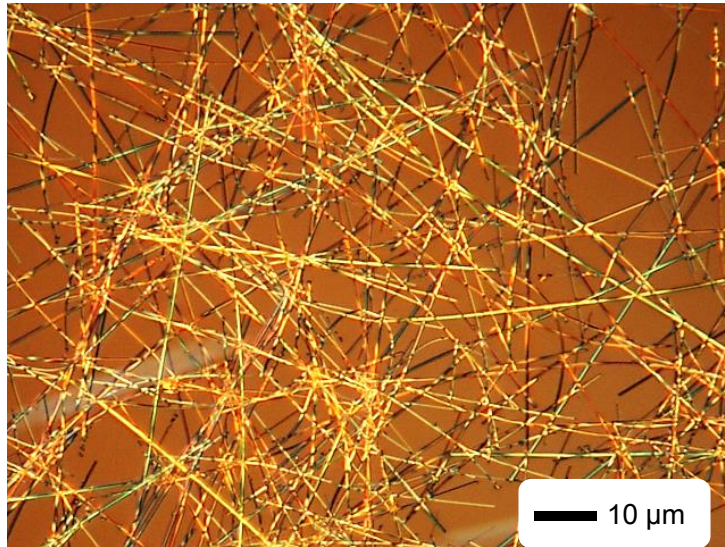


図 5 C<sub>60</sub> FNWs の光学顕微鏡像

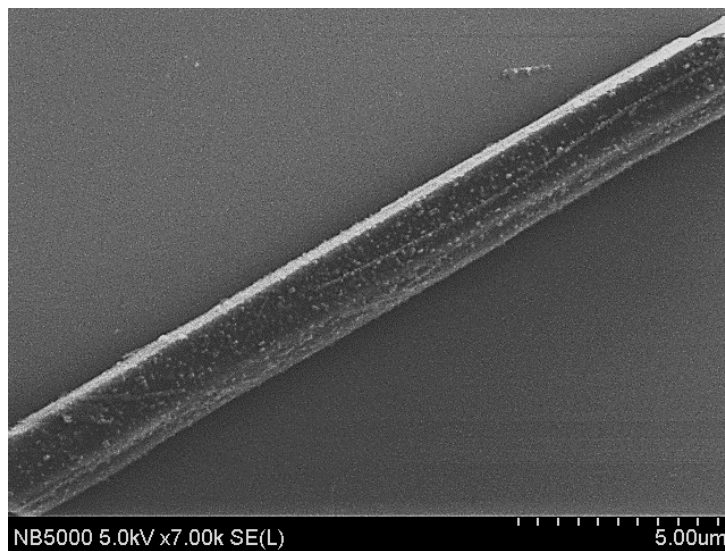


図 6 C<sub>60</sub> FNWs の SEM 画像

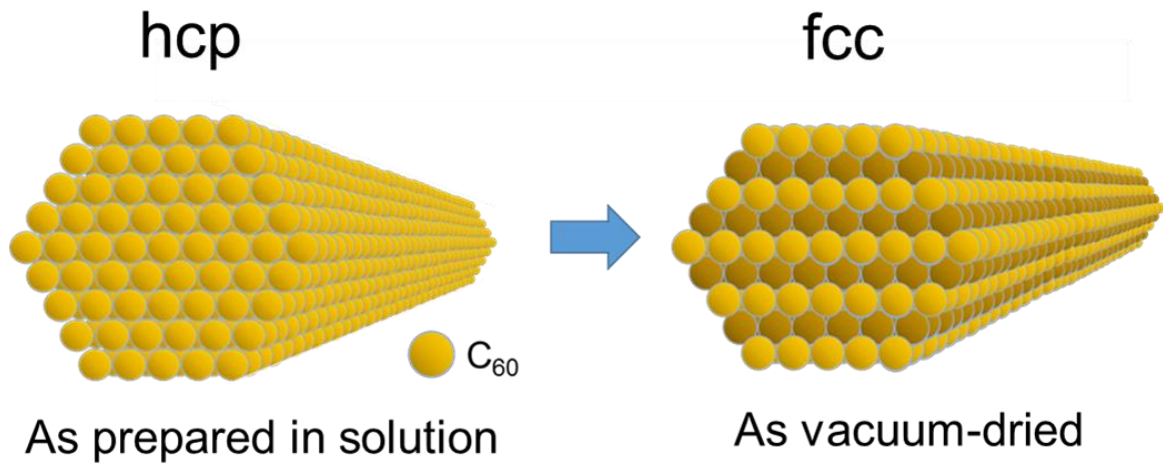


図 7 C<sub>60</sub> FNWs の結晶構造の模式図

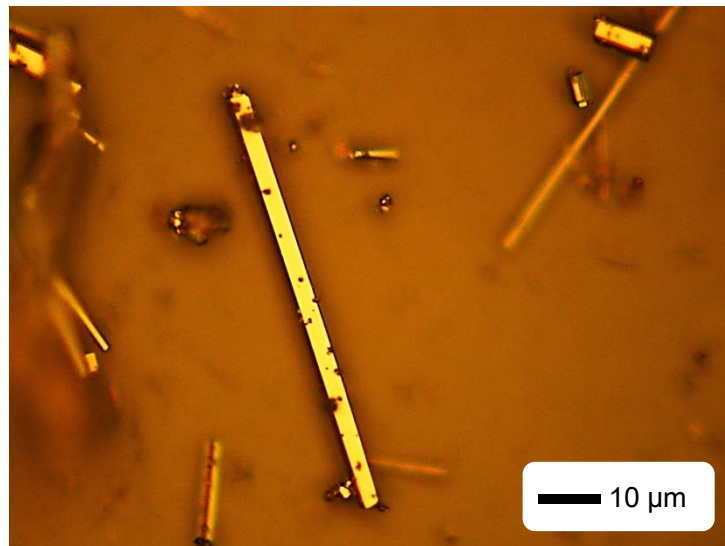


図 8 C<sub>70</sub> FNWs の光学顕微鏡像

ジスタ及び送電線などに応用可能である[38-40]。

### 1.3 節 本研究の目的と概要

前節で述べたように、 $C_{60}$  FNWs についてはその特性評価がこれまでに行われており、超伝導化にも成功している。しかし、 $C_{60}$  FNWs について未解明の機構・未測定 of 物性も存在している。ラマン分光法は、サンプルに光を照射し、入射光とラマン散乱光のエネルギー差すなわち振動数の差を検出してスペクトルとして得ることのできる測定法であり、分子の各種振動モードに対応した振動エネルギーをピーク位置として測定することができるため、サンプルの分子構造の詳細を解析することが可能となる。 $C_{60}$  FNWs 内の  $C_{60}$  分子には、2 個の  $A_g$  振動モードと 8 個の  $H_g$  振動モードが存在し、中でも特にピーク強度が最大で非縮退の  $A_g(2)$  振動モードのピーク位置 ( $A_g(2)$  ピーク位置) については、 $C_{60}$  分子構造の解明を目的として多くの測定が行われてきた。 $A_g(2)$  振動モードは別名 Pentagonal pinch mode と呼ばれており、 $C_{60}$  分子における 5 員環の収縮振動である (図 9)。Versailles Project on Advanced Materials and Standard (VAMAS) においても、 $C_{60}$  FNWs の  $A_g(2)$  ピーク位置は標準値として決定すべきであると考えられてきた。しかし、既往の研究において測定された  $A_g(2)$  ピーク位置の値は  $1458\sim 1469\text{ cm}^{-1}$  であり、かなりばらつきがある [41-49]。これは、 $C_{60}$  FNWs 内の隣り合った  $C_{60}$  分子がラマン測定の際の入射光によって重合化して 2 量体から 4 量体程度の 1 次元斜方晶ポリマーを形成し、5 員環を構成する炭素原子が  $sp^2$  混成軌道から  $sp^3$  結晶混成軌道に変わり、 $A_g(2)$  振動モードの振動エネルギーが減少するためである (図 10) [50]。光重合だけでなく、高温高压処理によっても  $C_{60}$  FNWs 内の  $C_{60}$  分子の重合が起こり、高温高压処理の場合には 2 次元正方晶や 2 次元菱面体晶も形成されることが分かっており、それぞれの振動エネルギーの減少に応じて  $A_g(2)$  ピーク位置は低波数側にシフトする (図 11) [51]。

今回我々は、VAMAS 標準化委員会のプロジェクトの一環として、 $C_{60}$  FNWs の  $A_g(2)$  ピーク位置の標準値を決定することを研究目的とした。 $C_{60}$  FNWs の  $A_g(2)$  ピーク位置の標準値を決定する研究は、本研究が初である。ここで、 $C_{60}$  FNWs の  $A_g(2)$  ピーク位置の標準値を決定する意義はその絶対値を定めることだけではなく、むしろ様々な状態における  $C_{60}$  FNWs の  $A_g(2)$  ピーク位置を各研究者が各ラマン装置を用いて評価できるようになることにある。上記の光重合による問題を解決するためには、入射光のエネルギー照射密度を  $C_{60}$  分子が光重合を起こす閾値よりも小さくする必要がある。これは、理論式と測定値によってエネルギー照射密度を算出し、減光フィルターを用いることで解決可能である。また、標準値の決定のために測定の不確かさの評価も行うこととした。さらに測定と不確かさ評価のプロトコルを作成し、それに従って異なる複数の研究機関によるラウンドロビンテストを行うことで標準値の決定になると考えた。ラウンドロビンテストとは、複数の研究機関において同一サンプルを異なる測定者が異なる測定装置を用いて測定する試験であり、平均値と不確かさの信頼性を向上させることができる。本論文においては、測定・不確かさ評価・プロトコル作成について詳細に述べ、ラウンドロビンテストについては概要を示す。 $C_{60}$  FNWs の  $A_g(2)$  ピーク位置の標準値を決定することは  $C_{60}$  分子構造の解明だけでなく、他の研究にもつながると考えられる。特に、超伝導化を目的として  $C_{60}$  FNWs にアルカリ金属を添加した際にも光重合と同様の  $A_g(2)$  ピーク位置のダウンシフトがあるため、アルカリ金属添加の前後に本論文で後述するプロトコルに従って  $C_{60}$  FNWs の  $A_g(2)$  ピーク位置の精密な測定を行うことで、アルカリ金属添加による  $C_{60}$  分子状態の変化を解析することが可能になり、超伝導化の機構解明に

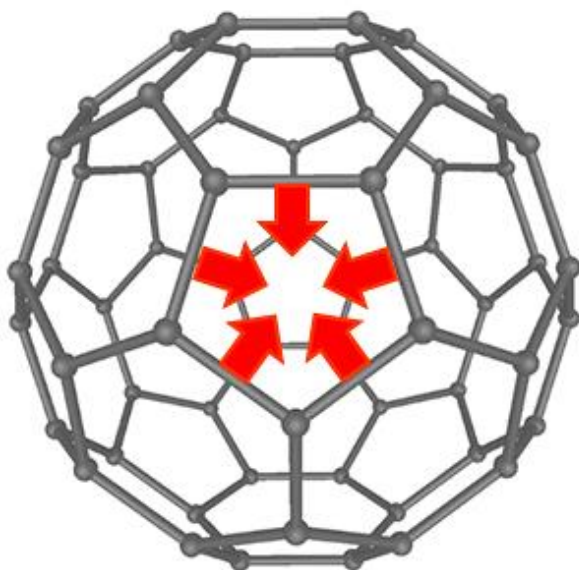


図 9 C<sub>60</sub> 分子の A<sub>g</sub>(2) 振動モード

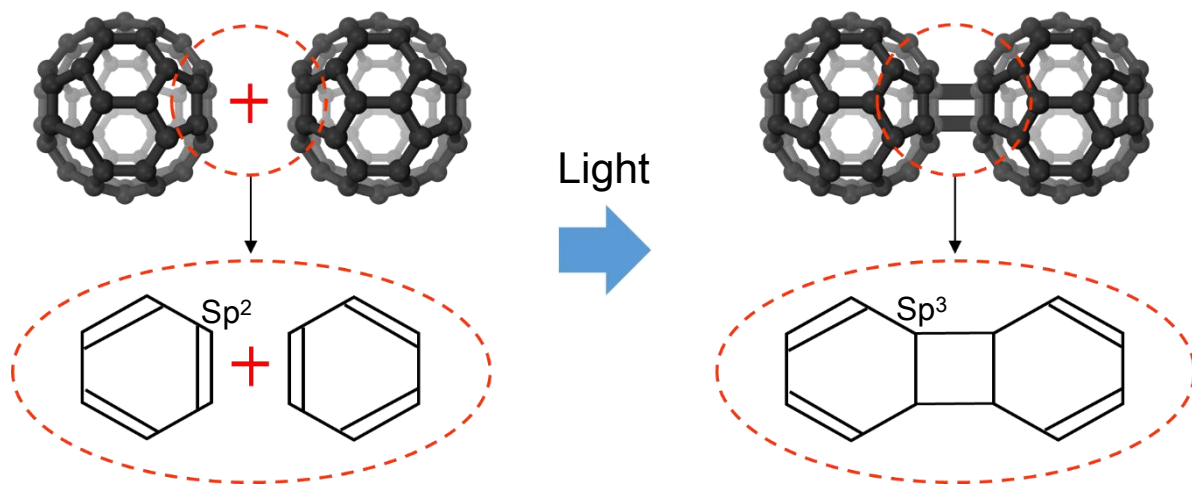


図 10 C<sub>60</sub> FNWs における C<sub>60</sub> 分子の光重合

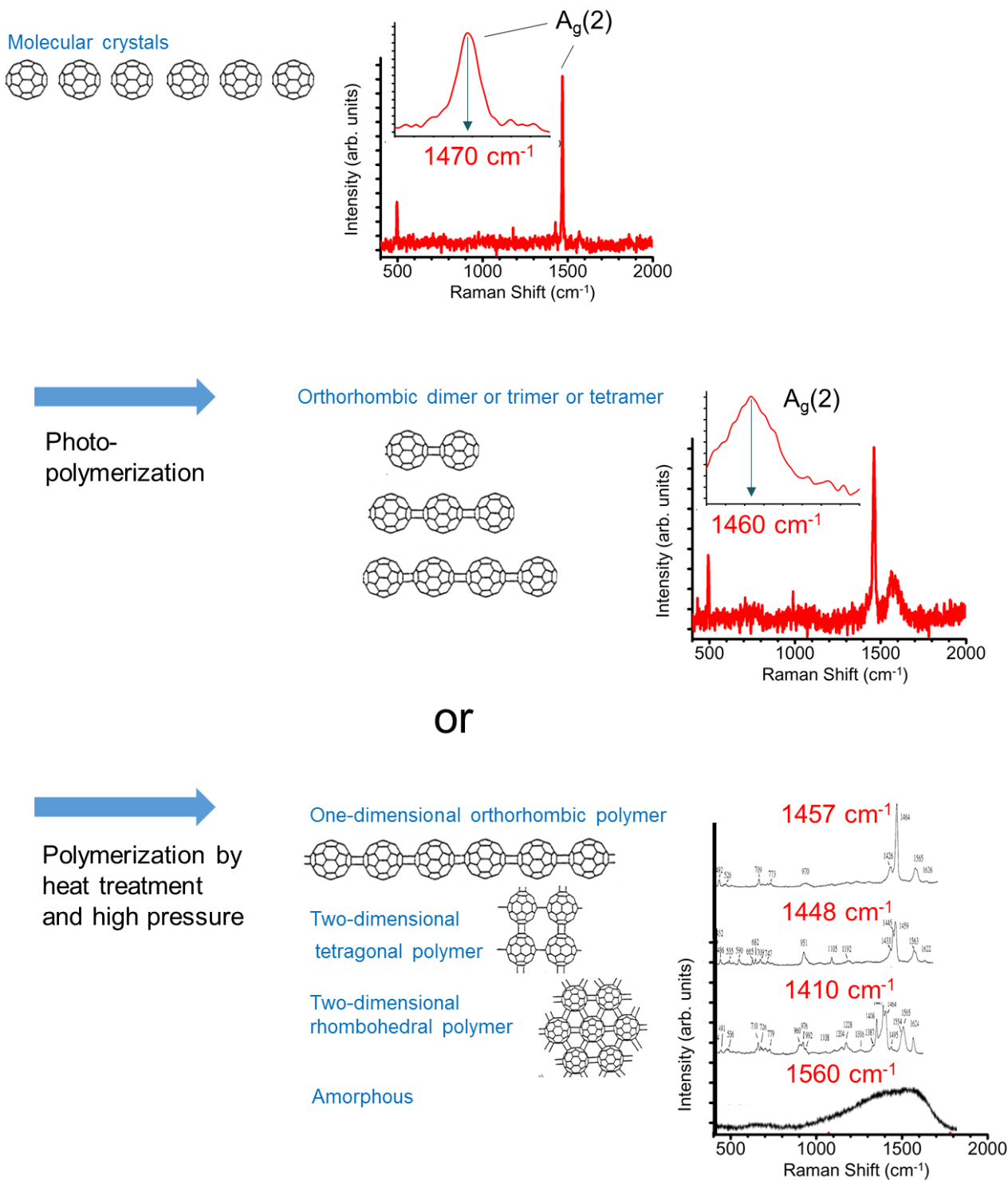


図 11 C<sub>60</sub> FNWs における C<sub>60</sub> 分子の重合による A<sub>g</sub>(2) ピーク位置のダウンシフト

役立つ可能性がある[52,53]。また、光や高温高压処理を原因とする重合によって C<sub>60</sub> FNWs の構造・生分解性・各種溶媒への溶解度・ヴィッカース硬さなどの物理的・科学的性質が著しく変化するため、重合前後に C<sub>60</sub> FNWs の A<sub>g</sub>(2)ピーク位置の精密な測定を行うことで重合度の定量評価を行い、各種物性値も見積もることが可能となる可能性がある[51,53]。

FNWs は高次フラーレンや金属内包フラーレンを構成単位とすることも可能であることは前節で述べたが、さらに 2 成分以上の FNWs も合成可能である。多成分 FNWs は、固溶体を形成することが考えられる。固溶体とは 2 種類以上の元素が互いに溶け合い全体が均一の固相となっているものであり、侵入型固溶体と置換型固溶体がある。固溶する元素半径が母相の元素半径と近いときは置換型固溶体を形成するため、多成分 FNWs は置換型固溶体を形成すると考えられる。固溶体を形成した場合には固溶硬化が起こるため、多成分 FNWs は一成分 FNWs よりも強度が増すことが期待される (図 12、図 13) [54,55]。さらに、多成分 FNWs は一成分 FNWs に比べて光吸収が変化することも予想される。変化の具合によっては、太陽電池などの光活性材料として有利になると考えられる。また、フラーレンの合成の際には C<sub>60</sub> だけでなく高次フラーレンも副次的に生成されるため、そういった様々なフラーレンが混ざっているときに精製を行うことなく多成分の FNWs の作製を行うことができるようになることも期待される。フラーレン合成の際に最も多く生成されるのは C<sub>60</sub> と C<sub>70</sub> である。したがって、今回我々は 2 成分 FNWs として C<sub>60</sub> と C<sub>70</sub> を用いた C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> 2 成分 FNWs という新規ナノ材料の合成、構造解析を行うことを目的とした。

以上より、本論文では C<sub>60</sub> FNWs の A<sub>g</sub>(2)ピーク位置の標準値を決定することを研究目的として「C<sub>60</sub> フラーレンナノウィスカーのラマンスペクトルにおける A<sub>g</sub>(2)ピーク位置の標準化」という題目で一点目の研究を行った。また、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> 2 成分 FNWs という新規ナノ材料の合成、構造解析を行うことを目的として、「C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> 2 成分フラーレンウィスカーの特性評価」という題目で二点目の研究を行った。次章以降、それぞれの研究内容について詳しく述べる。

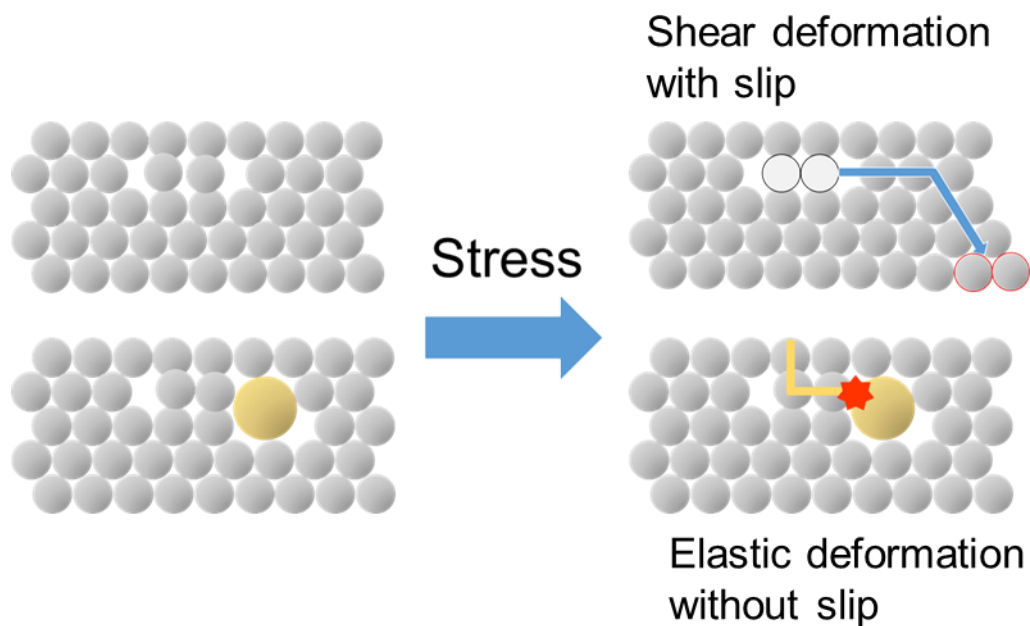


図 12 置換型固溶体における固溶硬化のメカニズム

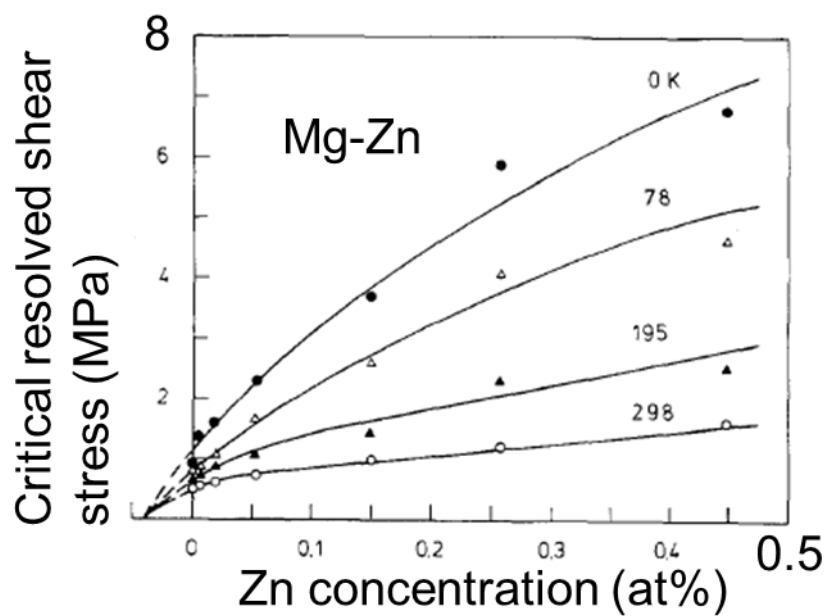


図 13 マグネシウム-亜鉛系の置換型固溶体における臨界分解せん断応力の変化 [54]



## 第2章 C<sub>60</sub> フラーレンナノウィスカーのラマンスペクトルにおける A<sub>g</sub>(2)ピーク位置の標準化

### 2.1 節 方針

第1章で述べたように、本研究では C<sub>60</sub> FNWs の A<sub>g</sub>(2)ピーク位置の標準値を決定することが研究目的である。C<sub>60</sub> FNWs は合成条件によって大きさや構造が変化するため、あらゆる C<sub>60</sub> FNWs の A<sub>g</sub>(2)ピーク位置の標準値を決定することが理想であるが、今回はフラーレンの良溶媒としてトルエン、貧溶媒として 2-プロパノールを用いて液-液界面析出法によって室温で合成し、真空乾燥させた直径 640 nm 程度の C<sub>60</sub> FNWs をサンプルとして、その A<sub>g</sub>(2)ピーク位置の標準値を決定することとした。注意すべき点は、入射光のエネルギー照射密度を C<sub>60</sub> 分子が光重合を起こす閾値よりも小さくすることと、不確かさの評価を行うことである。

エネルギー照射密度については、理論式と測定値によって算出し、減光フィルターを用いることで解決可能である。具体的には、減光フィルターを用いないときの入射光のエネルギー照射密度を算出し、減光フィルターを用いて光強度を 1/10、1/100、1/1000 と順に小さくしながら C<sub>60</sub> FNWs のラマン分光測定を行い、それぞれのラマンスペクトルを解析し、C<sub>60</sub> 分子が光重合を起こす閾値を見積もり、その値よりも小さいエネルギー照射密度でサンプルの測定を行う。ここで、エネルギー照射密度を小さくしすぎるとピーク強度が小さくなりノイズも多くなるため、精密なピーク位置の測定に影響があるため、C<sub>60</sub> 分子が光重合を起こす閾値よりもわずかに小さいエネルギー照射密度でサンプル測定を行うことに注意した。

不確かさの評価については、測定値のばらつきを生む原因となる各要素の標準不確かさを計算し、それらを合成して合成標準不確かさを得て、それに係数をかけて拡張不確かさを評価し、平均値±拡張不確かさを標準値とした。不確かさの意味や具体的な計算方法などは 2.3 節で詳細に述べるが、大まかな解釈としては C<sub>60</sub> FNWs の A<sub>g</sub>(2)ピーク位置の真の値は高い確率で平均値±拡張不確かさの範囲に含まれる、と考えられる。不確かさの評価を含む精密な測定を行うにあたって、同じ条件で同一のサンプルのみの測定を繰り返すのが本来の方法であるが、本研究においては完全に同じ条件で合成された直径が近い C<sub>60</sub> FNWs は均質であると仮定し、複数の C<sub>60</sub> FNWs を同一のサンプルとして扱うこととした。

ラマン分光測定については、入射光の波長が 532 nm で波数分解能が 3.5 cm<sup>-1</sup> のラマン分光計を用いて測定を行った。波数分解能すなわちスペクトル分解能は、ピークの高さの半分の位置におけるピーク幅（半値幅）を示しており、一般的に隣り合ったピークとのピーク位置の差よりも大きければピーク位置の測定に十分である。スリット幅の変更によって波数分解能を上げることは可能だが、必要以上に分解能を高くすることは不要なノイズを増加させ、分析効率を悪くすることにつながる[56]。今回は C<sub>60</sub> FNWs の A<sub>g</sub>(2)ピーク位置において光重合していないときは 1470 cm<sup>-1</sup> 付近で光重合しているときは 1460 cm<sup>-1</sup> 付近なので、波数分解能が 3.5 cm<sup>-1</sup> は十分な値であると考えた。

ラマン分光測定に関して、精密な測定を行うために波数較正曲線の作成及び利用を行った。ラマン分光測定は装置によってピーク位置に有意な差が生まれるため、精密な測定の際は波数較正が必須である。したがって、今回は十分にプロットの多い波数較正曲線を作成し、C<sub>60</sub> FNWs のラマンスペクトルの波数較正を行った。

また、ここまで述べた C<sub>60</sub> FNWs の A<sub>g</sub>(2)ピーク位置の測定方法と全く同じ方法で C<sub>60</sub> 薄膜の A<sub>g</sub>(2)ピーク位置についても測定することとした。これは、C<sub>60</sub> 薄膜についても A<sub>g</sub>(2)ピーク位置の標準値がこ

れまでに決定されていなかったことが一つ目の理由である。二つ目の理由は、溶媒の影響を見積もるためである。C<sub>60</sub> 薄膜は気相法で作製し、C<sub>60</sub> FNWs は溶液法で合成するため、C<sub>60</sub> FNWs のみに溶媒の影響が表れる可能性がある。三つ目の理由は、個体差の見積もりである。不確かさの評価を行う場合、同じ条件と同一のサンプルで複数回の測定を行うのが正しいが、ラマン分光測定の場合は一回の測定ごとにサンプルが変質している可能性があるため、測定点を変えて複数回の測定を行う。C<sub>60</sub> FNWs の場合は複数本の C<sub>60</sub> FNWs に対して測定を行うが、C<sub>60</sub> 薄膜の場合は一つのサンプルの複数の測定点に対して測定を行う。一つの C<sub>60</sub> 薄膜の複数の測定点については個体差が無視できる範囲であるが、複数本の C<sub>60</sub> FNWs については個体差が無視できない可能性があるため、その度合いを評価する。

## 2.2 節 ラマン分光測定

### 2.2.1 サンプル作製

サンプルについては、前節の方針で述べたように C<sub>60</sub> FNWs と C<sub>60</sub> 薄膜を作製した。

まずは C<sub>60</sub> FNWs の合成について示す。C<sub>60</sub> FNWs は、修正された液-液界面析出法により 15 °C で行った[57]。今回行った液-液界面析出法の概要を図 14 に示し、具体的に説明する。まず、C<sub>60</sub> 粉末 (MTR Ltd. 99.99% pure) をトルエン (non-dehydrated, Wako JIS 試薬特級) に 3 g l<sup>-1</sup> 以上入れ、超音波攪拌機 (Iuchi VS-150) で 30 分間攪拌し、溶解させた。この溶液をシリンジフィルター (Whatman 25 mm GD/X) を用いて濾過することで、濾液として C<sub>60</sub> 飽和トルエン溶液を調製した。この C<sub>60</sub> 飽和トルエン溶液を 100 ml ガラス瓶 (AS ONE No.8) に 40 ml ずつ入れて、インキュベータ (SANYO MIR-153) 内に保存して 15 °C に設定した。また、2-プロパノール (non-dehydrated, Wako JIS 試薬特級) についても 15 °C に設定した。次に 15 °C に設定したウォーターバス (AS ONE UNIT1000) 内で、ガラス瓶内の C<sub>60</sub> 飽和トルエン溶液に同量の 2-プロパノールを、ガラス瓶の壁面を伝わらせながらゆっくりと重層させ、C<sub>60</sub> 飽和トルエン溶液と 2-プロパノールの間に液-液界面を形成させた。次に溶液入りガラス瓶を手で 30 回軽く振った。手振りは、C<sub>60</sub> FNWs の成長を促進させる目的と、大きさを均一化させるねらいによるものである。その後、溶液入りガラス瓶を 15 °C のインキュベータで 6 日間保存し、C<sub>60</sub> FNWs の成長を待った。6 日後、ガラス瓶内は沈殿した析出物と上澄み溶液に分かれていることを確認した。上澄み溶液だけを取り除き、同量の 2-プロパノールを入れ、減圧濾過 (KIRIYAMA 5B-21) を行い、析出物を得た。この析出物を 120 °C で 2 時間真空乾燥 (AS ONE VO-300) し、C<sub>60</sub> FNWs を得た。

次に、C<sub>60</sub> 薄膜の作製について示す。C<sub>60</sub> 薄膜は真空蒸着装置 (SANVAC RD-1300R) を用いて真空蒸着法により基板に蒸着させて作製した。まず、16 mg の C<sub>60</sub> 粉末 (MTR Ltd. 99.99% pure) を乳鉢ですりつぶし、モリブデン製の蒸着ボートに載せた。1 cm × 1 cm の SiO<sub>2</sub> 基板を用意して、エタノールを用いて超音波洗浄 (AS ONE USM) を行った。次に C<sub>60</sub> 粉末を載せた蒸着ボートと SiO<sub>2</sub> 基板を、図 15 に示すようにお互いに 5 cm 離れて平行な状態で真空蒸着装置の中に設置した。真空蒸着装置の中の真空度を 10<sup>-4</sup>~10<sup>-3</sup> Pa に保ち、C<sub>60</sub> 粉末を載せた台に 25~33 V の電圧をかけ、SiO<sub>2</sub> 基板に C<sub>60</sub> を蒸着させた。蒸着を行っている間は水晶振動子を用いて膜厚測定を行い、膜厚がおよそ 1 μm になったところで電圧を下げて蒸着を止めた。

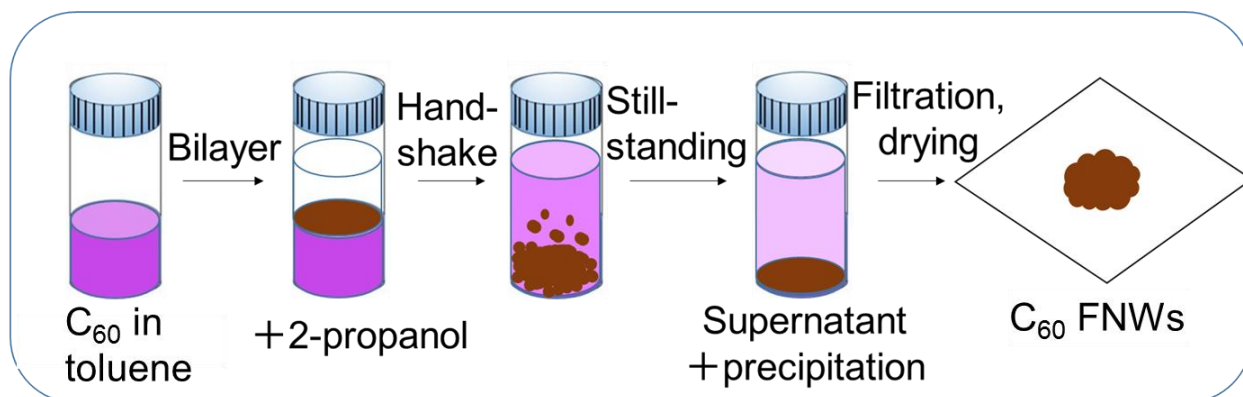


図 14 液-液界面析出法による  $C_{60}$  FNWs の合成方法

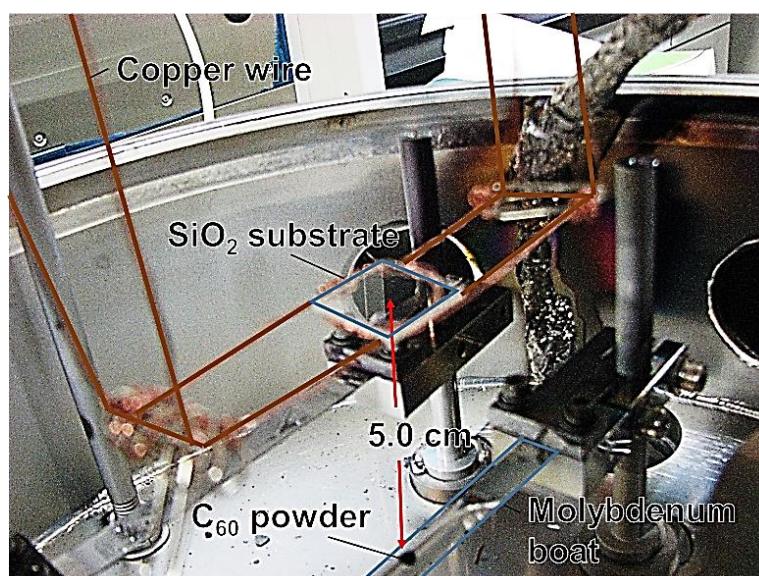


図 15 真空蒸着法による  $C_{60}$  薄膜の作製前の装置内の状態

### 2.2.2 サンプル解析

まず、合成した C<sub>60</sub> FNWs の光学顕微鏡像を図 16 に示す。C<sub>60</sub> FNWs は赤茶色をしていた。走査型電子顕微鏡 (SEM : JEOL JSM-6700F) を用いて観察した SEM 画像を図 17 に示す。SEM 画像を用いて測定した C<sub>60</sub> FNWs の直径と長さの分布を図 18 に示す。その平均直径は 640±170 nm、平均長さは 6.6±2.5 μm であった。ガラス瓶の手振り混合を行ったことにより、大きさのばらつきは少なくなったと考えられる。また、X 線回折計 (Rigaku UltimaIII) を用いて C<sub>60</sub> FNWs の結晶構造の解析を行った。測定の際には放射線として Cu Kα 線 (8.048 keV) を用いた。C<sub>60</sub> FNWs の X 線回折パターンを図 19 に示す。図 19 において、面心立方晶 (fcc) と六方晶 (hcp) の結晶構造のピークが見られた。第 1 章で述べたように、FNWs の結晶構造は基本的に面心立方晶であり、溶媒和している状態では六方晶である。したがって、今回の結果は既往の研究結果と一致しており、トルエンと 2-プロパノールを溶媒として液-液界面析出法を行い、120 °C で 2 時間真空乾燥させた場合には、C<sub>60</sub> FNWs 内に溶媒がわずかに残っていることが分かった。また、図 19 のピーク位置とリートベルト解析を用いて、C<sub>60</sub> FNWs の面心立方晶と六方晶それぞれの格子定数を解析した結果を、表 1 に示す。面心立方晶と六方晶ともに既往の文献の値と有意な差はなかった[26,58]。

次に、作製した C<sub>60</sub> 薄膜の写真を図 20 に示す。C<sub>60</sub> 薄膜は茶色がかった赤色をしていた。C<sub>60</sub> 薄膜の SEM 画像を図 21 に示す。SEM 画像を用いて C<sub>60</sub> 薄膜の膜厚を計測すると、1.18±0.6 μm であった。ここで、図 21 は俯角 42°の図であるため、表示されている値は膜厚に cos(42°)をかけた値である。

### 2.2.3 エネルギー照射密度の決定

ラマン分光測定の際の、ラマンレーザー光 (入射光) がサンプルに与えるエネルギー照射密度 ( $P$ ) の計算を、以下の計算式を用いて行った[59]。

$$P[\text{W m}^{-2}] = \text{入射光の照射エネルギー} [\text{W}] / \text{入射光の照射面積} [\text{m}^2] \quad (1)$$

$$\text{入射光の照射面積} [\text{m}^2] = \pi \times (\text{入射光の直径} [\text{m}] / 2)^2 \quad (2)$$

$$\text{入射光の直径} [\text{m}] = 1.22 \times \text{入射光の波長} [\text{m}] / \text{対物レンズの絞り値} \quad (3)$$

今回使用した装置においては、入射光の波長は 532 nm であり、対物レンズの絞り値は 0.95 である。これらの値と式(3)を用いると、入射光の直径は 683 nm と計算された。この値と式(2)によって入射光の照射面積を計算すると、0.37 μm<sup>2</sup>となった。入射光の照射エネルギーについては、シリコン製の光検出器 (Hamamatsu S2281) を用いて測定した結果、2.07 mW であった。入射光の照射面積 0.37 μm<sup>2</sup> と入

表 1 C<sub>60</sub> FNWs の格子定数

サンプル	結晶構造	格子定数 (nm)	文献値 (nm)
C <sub>60</sub> FNWs	面心立方晶 (fcc)	$a = 1.422 \pm 0.006$	$a = 1.4166$ [26]
C <sub>60</sub> FNWs	六方晶 (hcp)	$a = 1.010 \pm 0.019,$ $c = 1.654 \pm 0.007$	$a = 1.00, c = 1.64$ [58]

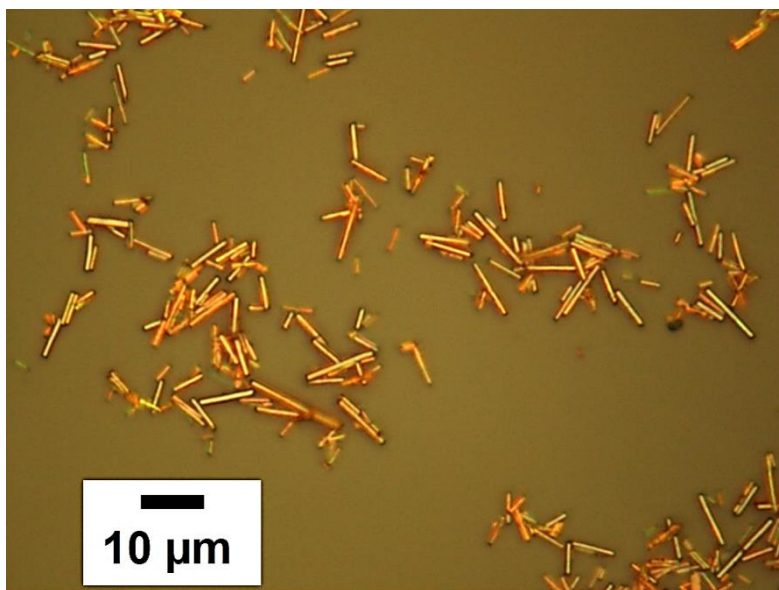


図 16 C<sub>60</sub> FNWs の光学顕微鏡像

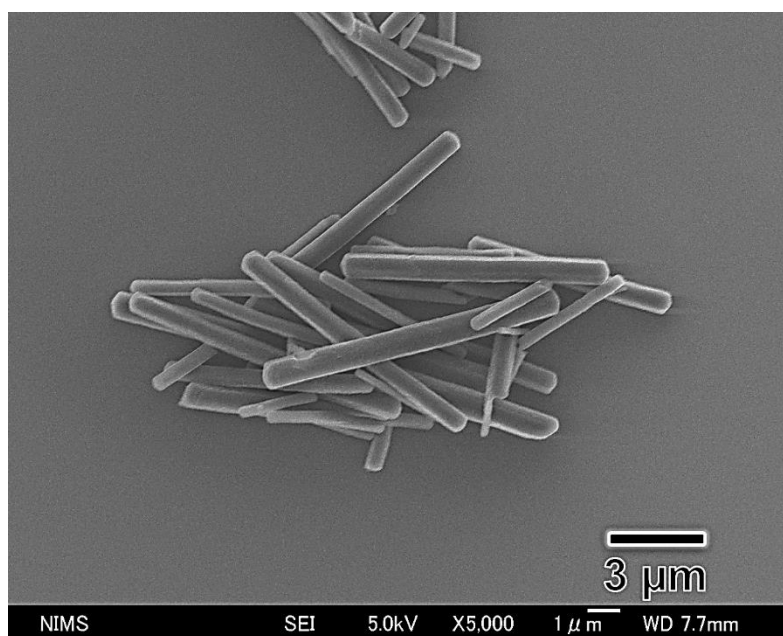


図 17 C<sub>60</sub> FNWs の SEM 画像

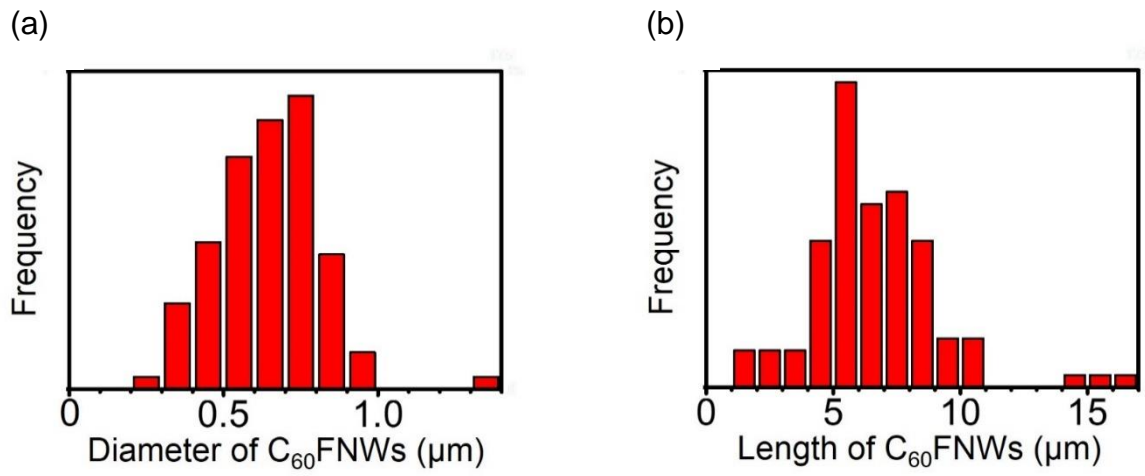


図 18 C<sub>60</sub> FNWs の (a) 直径と (b) 長さの頻度分布

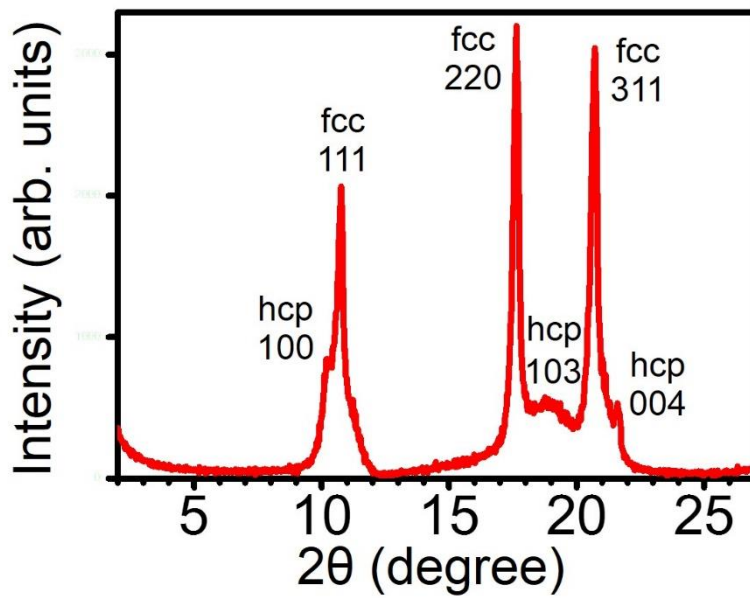


図 19 C<sub>60</sub> FNWs の X 線回折パターン

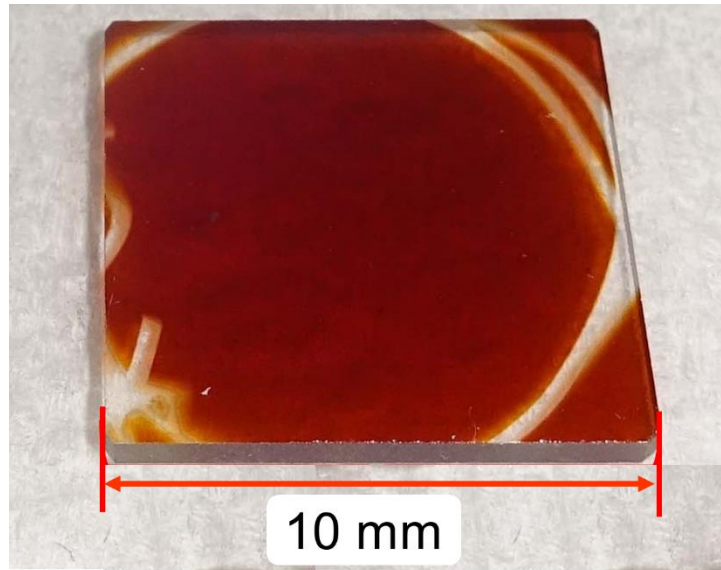


図 20 C<sub>60</sub> 薄膜の画像

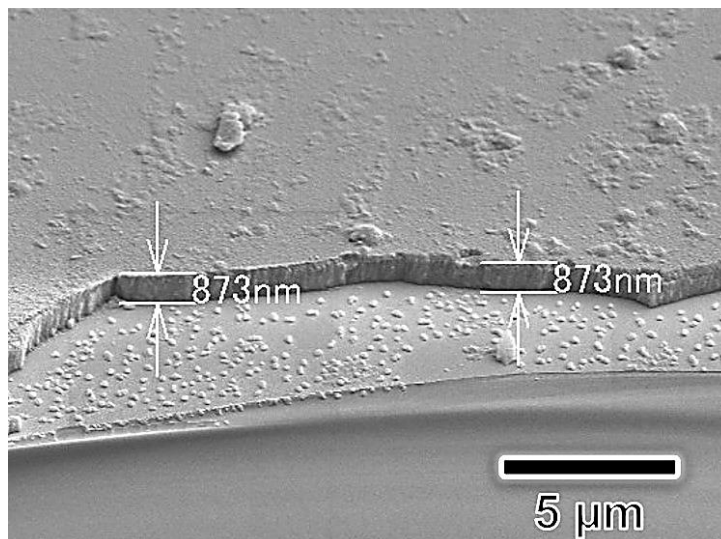


図 21 C<sub>60</sub> 薄膜の SEM 画像

射光の照射エネルギー2.07 mW を式(1)に代入し、エネルギー照射密度として  $5.7 \times 10^9 \text{ W m}^{-2} = 5.7 \times 10^6 \text{ mW mm}^{-2}$  という値を得た。すなわち、今回使用した装置において減光フィルターを用いないで入射光をサンプルに直接照射した場合、サンプルに与えるエネルギー照射密度は  $5.7 \times 10^6 \text{ mW mm}^{-2}$  である。減光フィルターを用いてエネルギー照射密度を小さくしながら測定した C<sub>60</sub> FNWs のラマンスペクトルを図 22 に示す。まず、減光フィルターを用いないで測定した場合、すなわちエネルギー照射密度が  $5.7 \times 10^6 \text{ mW mm}^{-2}$  の場合、C<sub>60</sub> FNWs は  $1560 \text{ cm}^{-1}$  付近にブロードなピークを持つアモルファスカarbonによく似たラマンスペクトルを示しており、大部分がアモルファスになっていることが分かった。A<sub>g</sub>(2)ピーク位置もポリマー化により  $1460 \text{ cm}^{-1}$  にダウンシフトしている。減光フィルターを用いて光を 1/10 に減らした場合、すなわちエネルギー照射密度が  $5.7 \times 10^5 \text{ mW mm}^{-2}$  の場合も  $1560 \text{ cm}^{-1}$  付近にブロードなピークがあることからアモルファスになっている部分があり、A<sub>g</sub>(2)ピーク位置は  $1460 \text{ cm}^{-1}$  にダウンシフトしていることからポリマー化している部分もあることが分かる。減光フィルターを用いて光を 1/100 に減らした場合、すなわちエネルギー照射密度が  $5.7 \times 10^4 \text{ mW mm}^{-2}$  の場合には、アモルファスはほとんど形成されなかったが、光重合化している部分が多く、A<sub>g</sub>(2)ピークは  $1470 \text{ cm}^{-1}$  と  $1460 \text{ cm}^{-1}$  が重なり合っていた。減光フィルターを用いて光を 1/1000 に減らした場合、すなわちエネルギー照射密度が  $5.7 \times 10^3 \text{ mW mm}^{-2}$  の場合は、アモルファス化は全く起こらず、光重合化も無視できる程度しか起こらないことが分かった。したがって、本論文においては C<sub>60</sub> FNWs の A<sub>g</sub>(2)ピーク位置の標準値を測定するために、C<sub>60</sub> 分子が光重合を起こす閾値よりもわずかに小さいエネルギー照射密度でサンプル測定を行うにあたり、入射光のエネルギー照射密度を  $5.7 \times 10^3 \text{ mW mm}^{-2}$  と決定した。条件を統一するために、C<sub>60</sub> 薄膜についても同じエネルギー照射密度で測定することとした。

## 2.2.4 較正曲線の作成

精密なラマン分光測定を行うために波数較正曲線の作成を行った。ラマン分光測定は装置によってピーク位置に有意な差が生まれるため、ASTM E1840-96 に従ってピーク位置の標準値が分かっているレファレンスサンプルのラマン測定を行い、レファレンスサンプルピーク位置の標準値を横軸、レファレンスサンプルピーク位置の測定値を縦軸としてプロットし、フィッティングを行うことで波数較正曲線を作成した[60]。今回はレファレンスサンプルとして硫黄 (SIGMA-ALDRICH purity 99.998%) とナフタレン (SIGMA-ALDRICH purity  $\geq 99\%$ ) を用いた。測定した硫黄とナフタレンのラマンスペクトルを図 23 に示す。図 23 において較正曲線の作成に使用したピークに青矢印を付けており、硫黄のスペクトルにおいてピーク 1 個、ナフタレンのスペクトルにおけるピーク 7 個を使用した。それぞれのピークの標準値を表 2 に示す。(レファレンスサンプルピーク位置の標準値、レファレンスサンプルピーク

表 2 レファレンスサンプルのピーク位置の標準値

ピーク番号( <i>i</i> )	1	2	3	4	5	6	7	8
標準物質	硫黄	ナフタレン						
ピーク位置 ( $\text{cm}^{-1}$ )	473.2 $\pm 0.49$	513.8 $\pm 0.31$	763.8 $\pm 0.31$	1021.6 $\pm 0.49$	1147.2 $\pm 0.34$	1382.2 $\pm 0.31$	1464.5 $\pm 0.29$	1576.6 $\pm 0.29$



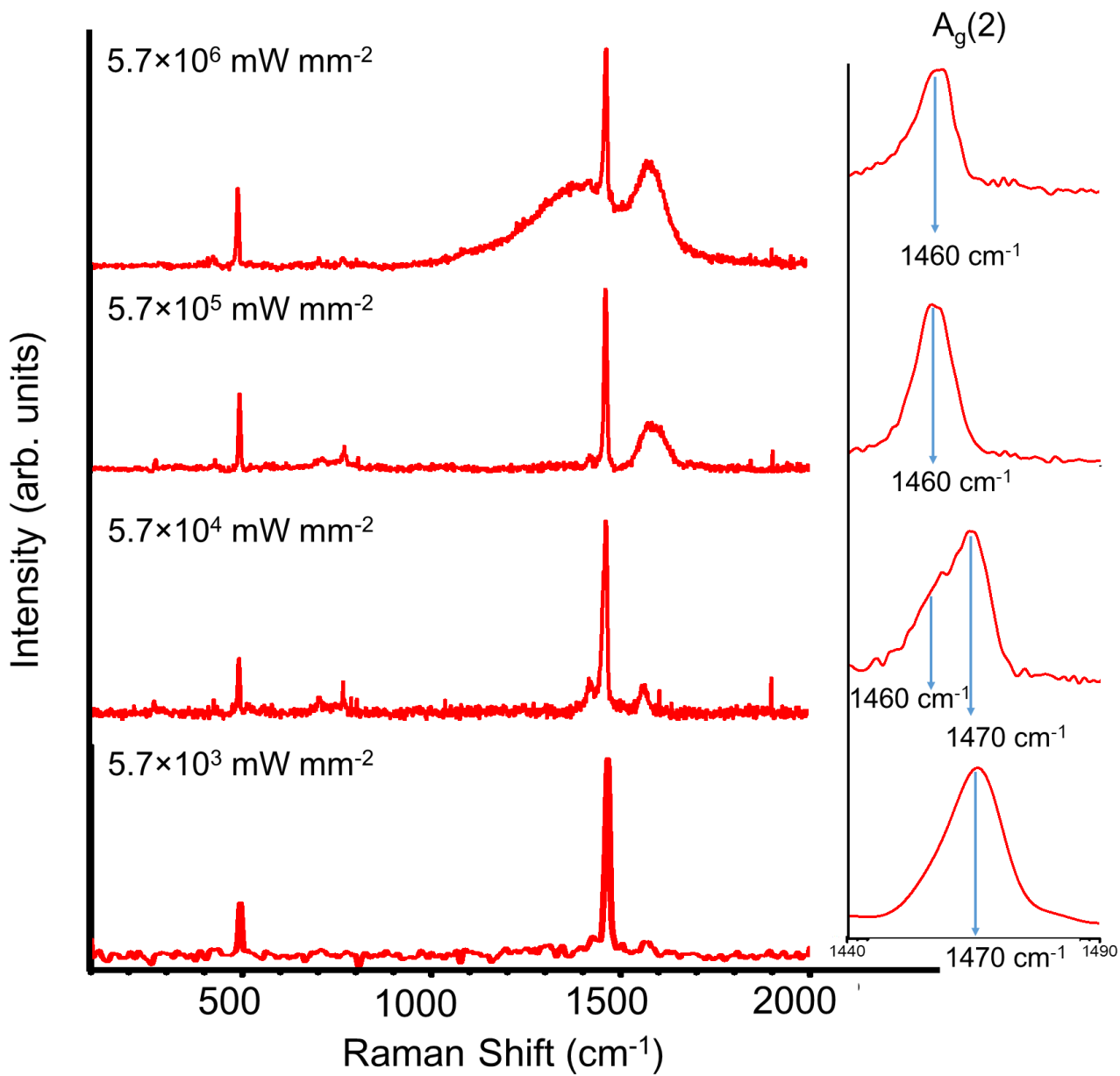


図 22 様々なエネルギー照射密度での C<sub>60</sub> FNWs のラマンスペクトル

位置の測定値)の座標をプロットしていくため、1個のピークの測定値を1個得られれば、校正曲線のプロットが1個とることができる。したがって、硫黄とナフタレンを1回ずつ測定すれば、8個のピークの測定値を1個ずつ合計8個得られるので、プロットを8個とることができる。後述する測定の不確かさを小さくするために多くのプロットをとる必要があるため、今回は硫黄とナフタレンを13回ずつ測定し、合計 $8 \times 13 = 104$ 個のプロットをとった。この104個のプロットに対して線型最小二乗法を用いてフィッティングを行い、図24の波数校正曲線を得た。

### 2.2.5 サンプル測定および $A_g(2)$ ピーク位置の算出

ラマン分光測定は、波長が532 nmのグリーンレーザーを入射光として備えたラマン分光計(JASCO NRS-3100)を用いて大気中、室温で測定を行った。詳細な測定条件については、表3に示す。また、ラマン分光計の波数分解能については、標準物質のラマン測定を行い、そのピークの高さの半分的位置におけるピーク幅(半値幅)を解析し、 $3.49 \pm 0.20 \text{ cm}^{-1}$ という値を得た。方針でも述べた通り、スリット幅などを変化させることで波数分解能を上げることは可能であるが、今回必要な波数分解能は $<10 \text{ cm}^{-1}$ であり、必要以上に分解能を高くすると不要なノイズを増加させて分析効率が悪くなるため、今回は約 $3.5 \text{ cm}^{-1}$ の波数分解能で十分と考えて測定を行った。次に、不確かさの評価を含む精密な測定を行うにあたって、同じ条件で同一のサンプルのみの測定を繰り返すのが本来の方法であるが、本研究においては完全に同じ条件で合成された直径に近い $C_{60}$  FNWsは均質であると仮定し、複数の $C_{60}$  FNWsを同一のサンプルとして扱うこととした。ラマン測定の際には、なるべく直径が平均直径である640 nmに近い $C_{60}$  FNWsを選んで測定するようにした。完全に同じ条件で合成された直径に近い $C_{60}$  FNWsを同一のサンプルとして扱うことができるかどうかについては、ラマン測定後に改めて議論する。 $C_{60}$  薄膜については一つのサンプルの複数の測定点に対して測定を行った。こちらは一つのサンプルの複数の測定点を同一のサンプルとして扱うことができると考えた。

$C_{60}$  FNWsと $C_{60}$  薄膜に対してそれぞれ表3の条件でラマン分光測定を行い、得られたラマンスペクトルの一つずつをそれぞれ図25(a)、(b)に示す。図25(a)、(b)ともに図24の波数校正曲線を用いて横

表3 ラマン分光測定の測定条件

環境	大気中
温度	室温
相対湿度	50%
励起波長	532 nm
波数分解能	$3.5 \text{ cm}^{-1}$
エネルギー照射密度	$5.7 \times 10^3 \text{ mW mm}^{-2}$
露光時間	4 s
積算回数	10回
サンプリング間隔	$0.1 \text{ cm}^{-1}$

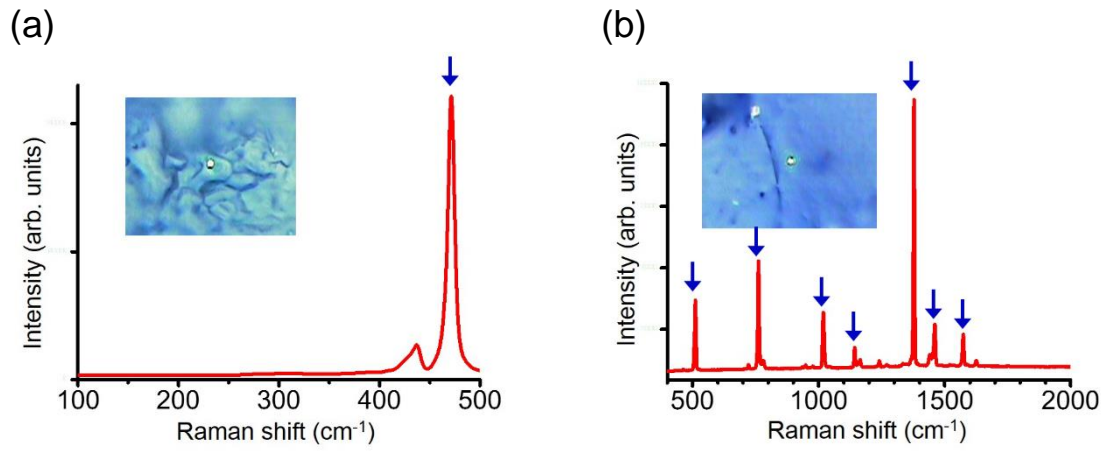


図 23 レファレンスサンプルである (a)硫黄と (b) ナフタレンのラマンスペクトル

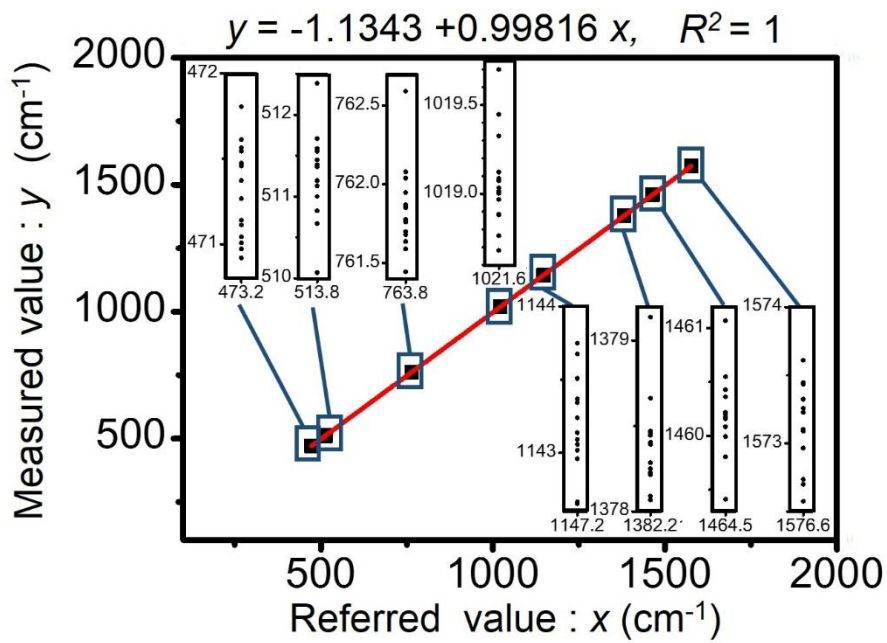


図 24 ASTM E1840-96 に従って作成した波数較正曲線

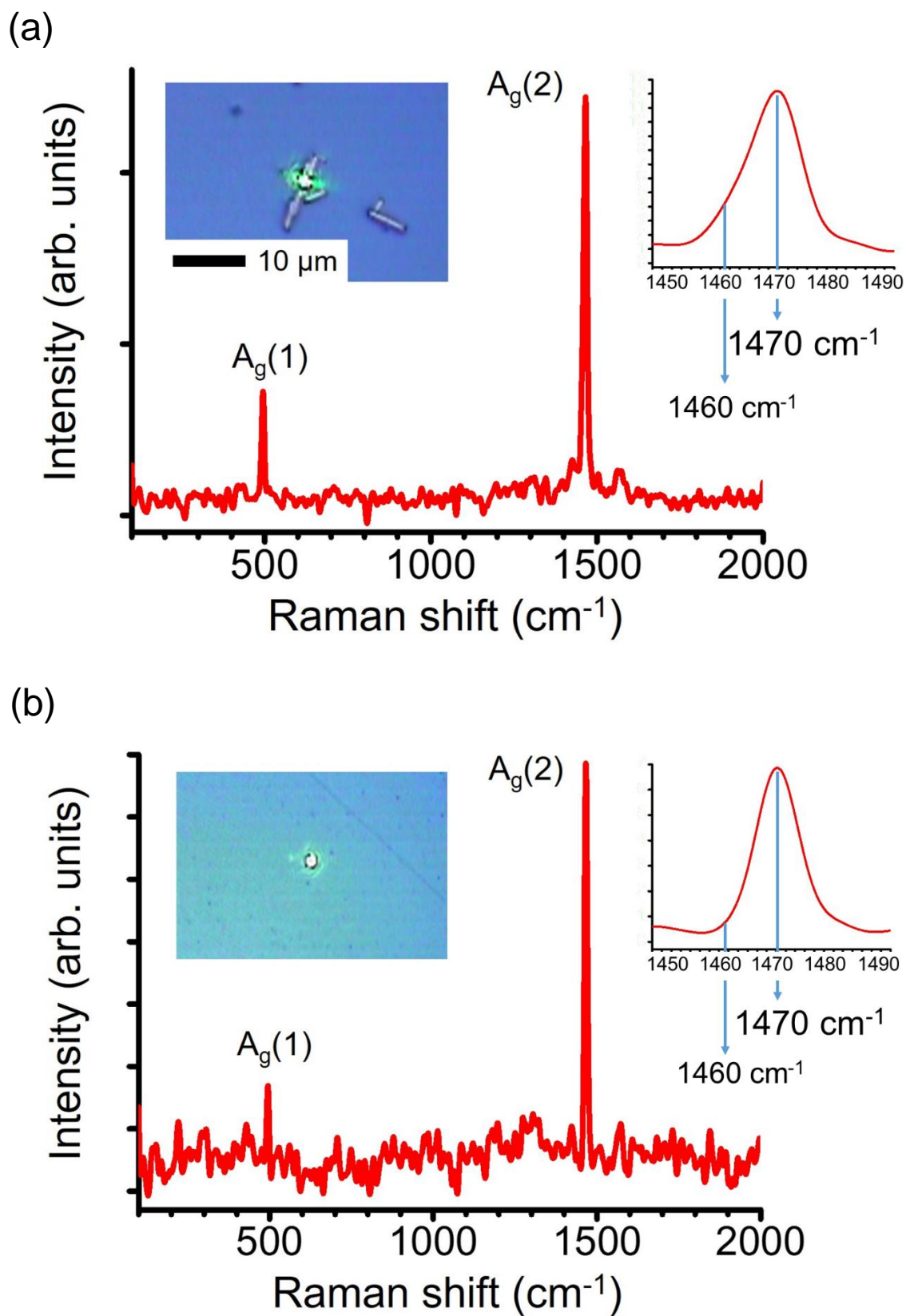


図 25 表 3 の測定条件での (a)  $\text{C}_{60}$  FNWs と (b)  $\text{C}_{60}$  薄膜のラマンスペクトルの一例

軸のラマンシフトはすでに波数較正済みである。それぞれの図において、測定直前のサンプルの図と  $A_g(2)$  ピークの拡大図及びそのピーク位置のおおよその値が記されている。 $C_{60}$  FNWs と  $C_{60}$  薄膜ともに鋭い  $A_g$  ピークが観察され、特に  $A_g(2)$  ピークは強度が高い。 $C_{60}$  FNWs のラマンスペクトルについては図 22 と同様、アモルファス化を示す  $1560\text{ cm}^{-1}$  のブロードなピークは全く見られず、光重合を示す  $1460\text{ cm}^{-1}$  の  $A_g(2)$  ピークもわずかに観察される程度であった。 $C_{60}$  薄膜についてはアモルファス化も光重合化もほとんど起こらなかったと考えられる。

$A_g(2)$  ピーク位置を精密に解析するために、ピークフィッティングソフト (OriginLab Co. Origin9.1J) を用いて、当てはめ関数をローレンツ関数として  $C_{60}$  FNWs のラマンスペクトルに対してピークフィッティングを行った。この際、 $1470\text{ cm}^{-1}$  付近のピークと  $1460\text{ cm}^{-1}$  付近のピークは必ず分離することに注意した。ピークフィッティングにより分離した  $1470\text{ cm}^{-1}$  付近のピークのピーク位置を、重合していない  $C_{60}$  FNWs の  $A_g(2)$  ピーク位置の測定値とした。 $C_{60}$  薄膜についても同様の操作を行った。

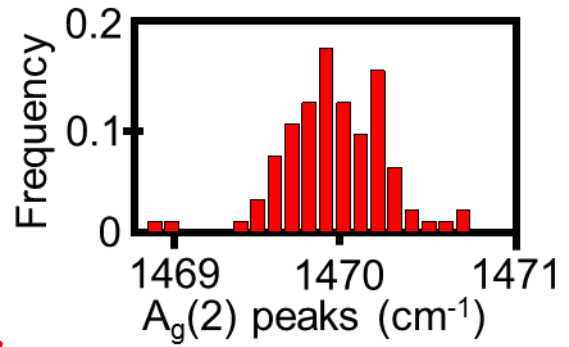
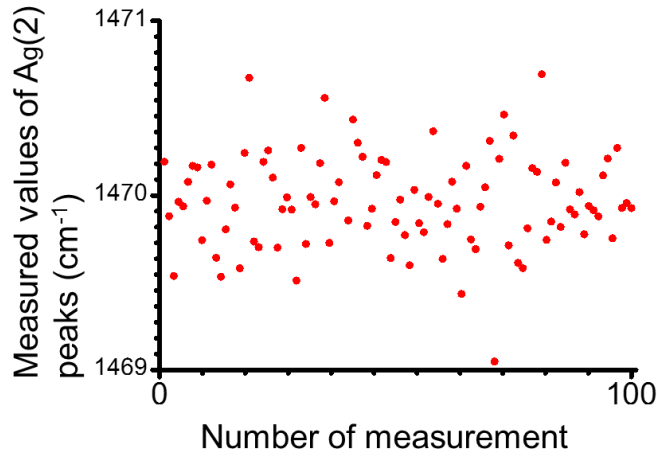
$A_g(2)$  ピーク位置の平均値の収束と後述する不確かさのために、測定回数を  $C_{60}$  FNWs と  $C_{60}$  薄膜それぞれ 100 回ずつとした。 $C_{60}$  FNWs と  $C_{60}$  薄膜の  $A_g(2)$  ピーク位置の測定値を、それぞれ 100 個ずつ図 26 に示す。ここで、 $C_{60}$  FNWs の測定 100 回は 100 本の  $C_{60}$  FNWs に対して 1 回ずつ行ったのに対し、 $C_{60}$  薄膜の測定 100 回は 1 つの  $C_{60}$  薄膜の 100 か所の測定点に対して 1 回ずつ行ったことに注意する。100 回の測定に対して  $C_{60}$  FNWs の  $A_g(2)$  ピーク位置の測定値の標準偏差は  $0.286\text{ cm}^{-1}$ 、 $C_{60}$  薄膜の  $A_g(2)$  ピーク位置の測定値の標準偏差は  $0.150\text{ cm}^{-1}$  であった。まず、 $C_{60}$  薄膜の  $A_g(2)$  ピーク位置の測定値の標準偏差は  $0.150\text{ cm}^{-1}$  であることについて、このばらつきの原因は入射光の当たり方、熱の影響、ノイズの影響などに加えて、100 か所の測定点において密度が異なっていた可能性がある。 $C_{60}$  FNWs の  $A_g(2)$  ピーク位置の測定値の標準偏差は  $0.286\text{ cm}^{-1}$  である原因については、入射光の当たり方、熱の影響、ノイズの影響などに加えて、100 本の  $C_{60}$  FNWs に個体差があったことが考えられる。個体差の具体的な内容としては、まず直径の違いが挙げられる。しかしながら、今回は合成において手振り混合を行っており、 $C_{60}$  FNWs の直径の標準偏差は大きな値ではなく、ラマン測定の際にもなるべく直径が平均直径である  $640\text{ nm}$  に近い個体を選んで測定を行った。したがって、直径の個体差の影響は小さいと考えられる。これ以外の原因として、溶媒の影響が考えられる。それぞれの  $C_{60}$  FNWs に含まれる残存溶媒の量が異なっており、それが  $A_g(2)$  ピーク位置の測定値のばらつきを生んだ可能性がある。図 27 に、 $C_{60}$  FNWs と  $C_{60}$  薄膜の  $A_g(2)$  ピーク位置の平均値の推移を示す。どちらのサンプルについても、測定回数 100 回で平均値が十分に収束していることが分かる。その集束値については、 $C_{60}$  FNWs の  $A_g(2)$  ピーク位置が  $1469.95\text{ cm}^{-1}$ 、 $C_{60}$  薄膜の  $A_g(2)$  ピーク位置が  $1469.81\text{ cm}^{-1}$  と  $0.14\text{ cm}^{-1}$  の差があり、その原因は溶媒であると考えられる。2.2.2 及び図 19 より、今回測定に使用した  $C_{60}$  FNWs にはわずかに溶媒が残っており、 $C_{60}$  FNWs 内で溶媒和していた部分において六方晶が形成されており、分子間距離が長くなることで  $A_g(2)$  モード振動エネルギーがわずかに上昇して対応するラマンシフトも上にシフトしたと考えられる。合成・回収後の真空乾燥の過程において温度、時間、及び真空度を上げることなどで  $C_{60}$  FNWs 内の溶媒の影響を減らすことができると考えられる。

図 26 より、 $C_{60}$  FNWs の  $A_g(2)$  ピーク位置の測定値は  $C_{60}$  薄膜に比べて上にばらついていると考えられるので、 $C_{60}$  FNWs の  $A_g(2)$  ピーク位置のばらつきの原因はやはり溶媒であると考えられる。

以上より、本研究で合成した  $C_{60}$  FNWs の  $A_g(2)$  ピーク位置の平均値は  $1469.95\text{ cm}^{-1}$ 、作製した  $C_{60}$  薄膜の  $A_g(2)$  ピーク位置の平均値は  $1469.81\text{ cm}^{-1}$  と決定した。

(a)

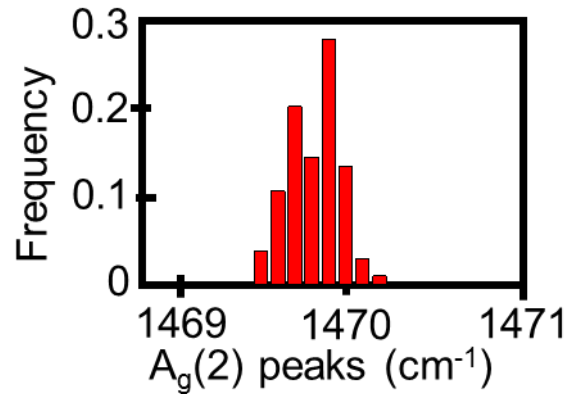
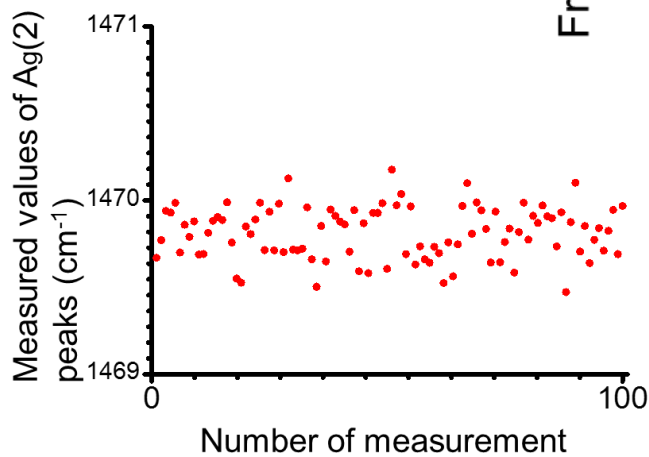
■ The C<sub>60</sub> FNWs  
100 samples



Standard deviation (*Std*)  
= 0.286 cm<sup>-1</sup>

(b)

■ The C<sub>60</sub> film  
100 measurement points for  
one sample

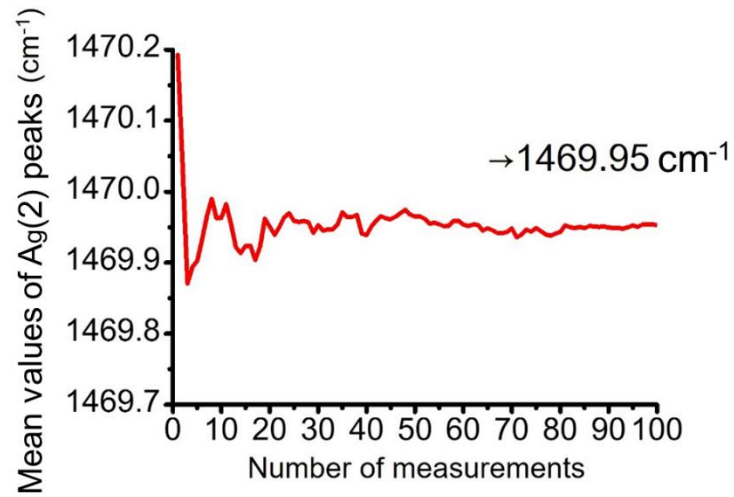


*Std* = 0.150 cm<sup>-1</sup>

図 26 (a) C<sub>60</sub> FNWs と (b) C<sub>60</sub> 薄膜の A<sub>g</sub>(2)ピーク位置の測定値とその頻度分布

(a)

■ The C<sub>60</sub> FNWs



(b)

■ The C<sub>60</sub> film

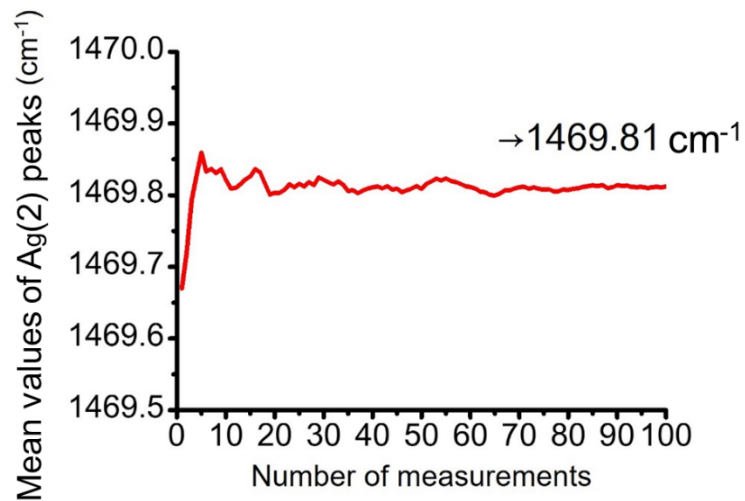


図 27 (a) C<sub>60</sub> FNWs と (b) C<sub>60</sub> 薄膜の Ag(2)ピーク位置の平均値

## 2.3 節 不確かさの評価

### 2.3.1 評価方法

標準値の決定のため、測定の不確かさの評価を行った。測定の不確かさの本来の意味は、ある測定を行ったことにより測定値もしくは平均値を得た場合、サンプルや測定条件を全く同じにして測定を繰り返した場合、測定値もしくは平均値はどの程度ばらつくか、そのばらつきの度合いを定量化したものである。したがって、不確かさを計算すれば真の値が得られるわけではなく、あくまで同じ測定を繰り返す場合にどの範囲に測定値が収まるかを予測するものでしかない。しかしながら、測定方法に致命的な問題がない場合には、測定を無限に繰り返して測定値が高い確率である範囲に収まるのであれば、その範囲に真の値がある可能性は高い。そして、その範囲を示すのが標準値であり、標準値は通常、平均値±拡張不確かさで表す。以上より、不確かさを計算すれば標準値が得られ、その範囲に真の値がある可能性が高い。不確かさには標準不確かさ、合成標準不確かさ、そして拡張不確かさがある。

標準不確かさとは、同じ条件で同じサンプルを測定しても測定値がばらつく場合に、測定値のばらつきを生む原因となる各要素に対するばらつきの定量評価である。今回の測定におけるばらつきを生む原因となる要素は、(あ) 統計的要素、(い) レファレンスサンプルのピーク位置の標準値、(う) 波数較正曲線、(え) ピークフィッティングの4つの要素である。まず、(あ) 統計的要素については、測定回数が少ないうちは平均値が収束するべき値からずれてしまうことによるもので、測定回数を増やすことで統計的要素由来の標準不確かさは減少させることができる。(い) レファレンスサンプルのピーク位置の標準値については、本研究においてはレファレンスサンプルのピーク位置の平均値を使用しているが、実際にはこの平均値が真の値からずれている可能性があり、レファレンスサンプルのピーク位置の標準値そのものが測定値のずれを生む原因になっている。(う) 波数較正曲線由来の標準不確かさについては、レファレンスサンプルのピーク位置の標準値が完全に正しいと仮定した場合に、レファレンスサンプルのピーク位置の測定値と線型最小二乗法を元に作成した波数較正曲線が、作成ごとに異なるものになることに由来する。レファレンスサンプルのピーク位置の測定値などを増やすことで波数較正曲線由来の標準不確かさを小さくすることができる。(え) ピークフィッティング由来の標準不確かさについては、ラマンスペクトルにおけるノイズなどが原因でピークフィッティング時のピーク位置に不確かさが生ずるためであり、ソフト内の標準誤差を元に計算することが可能である。

合成標準不確かさは、すべての標準不確かさを合成した値であり、後述の計算式によって計算される。

拡張不確かさは、真の値もしくは予測される測定値がある範囲に収まることを示す数値であるが、収まる確率によってその値が異なる。真の値もしくは予測される測定値を高い確率で収めるためには範囲を広くしなくてはならないし、範囲を狭めれば真の値もしくは予測される測定値がその範囲から外れる確率が高くなる。例えば、正規分布であれば平均値±2×標準偏差の範囲に標本の95%が含まれる。通常は真の値もしくは予測される測定値が含まれる確率を95%に設定して合成標準不確かさに2程度の係数を乗じて拡張不確かさを得る。

以上より、4つの標準不確かさ、合成標準不確かさ、拡張不確かさをこの順に計算する(図28)。不確かさの意味や計算については、Guide to the expression of uncertainty in measurement や A beginner's guide to uncertainty of measurement 及び Quantifying uncertainty in analytical measurement などの文献を参考にした[61-64]。



Uncertainty : degrees of dispersion of measured valued

True value is estimated to exist in a range of mean value  $\pm$  **expanded uncertainty** with a probability of **confidence level** ( $p$ ).

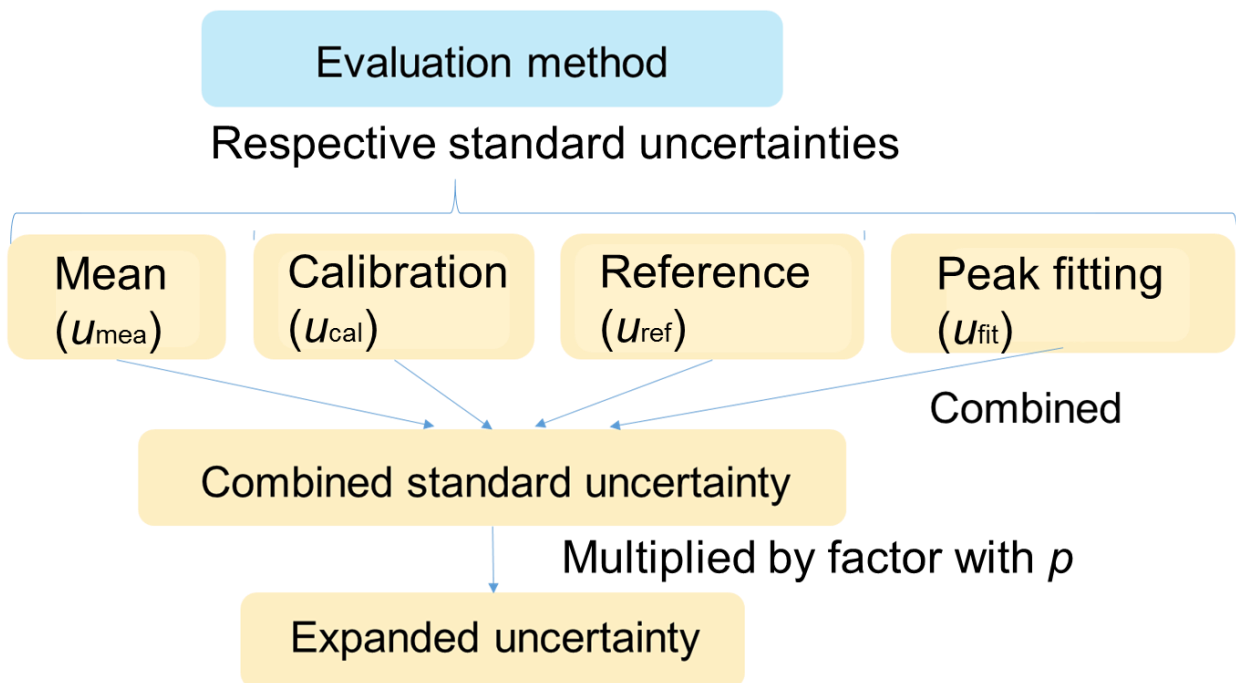


図 28 不確かさの意味と評価手順

### 2.3.2 標準不確かさの計算

#### (あ) 統計的要素由来の標準不確かさ

統計的要素由来の標準不確かさ ( $u_{\text{mea}}$ ) は、ある測定回数での測定値の平均値と無限回測定したときの平均値の収束値のずれを定量化した値であり、以下の計算式を用いて評価することができる。

$$u_{\text{mea}} = A_g(2) \text{ピーク位置の測定値の標準偏差} / \sqrt{\text{測定回数}} \quad (4)$$

式(4)より、測定回数を大きくすることで  $u_{\text{mea}}$  の値を小さくすることが可能である。測定回数を大きくすることにより測定値の平均値が平均値の収束値に近づき、ずれが小さくなるためである。今回の測定において測定回数に対する  $u_{\text{mea}}$  の値の推移を図 29 に示す。今回は測定回数 100 回まで行ったが、 $u_{\text{mea}}$  の値は  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  以下であれば十分小さいと考え、その場合には測定回数は 30 回程度で十分であることが分かった。

#### (い) レファレンスサンプルのピーク位置の標準値由来の標準不確かさ

レファレンスサンプルのピーク位置の標準値由来の標準不確かさ ( $u_{\text{ref}}$ ) は、レファレンスサンプルのピーク位置の標準値そのものが真の値もしくは収束すべき値からどれだけずれているかを定量化した値である。レファレンスサンプルのピーク位置の標準値は、実際には標準値は 7 個の研究機関による測定値を元に平均値±標準偏差で表されており、標準偏差が小さければ付随する平均値は信頼性が非常に高いといえるが、標準偏差が大きければ付随する平均値の信頼性は低い。したがって、 $u_{\text{ref}}$  はレファレンスサンプルのピーク位置の標準偏差を元に計算することが可能であり、今回はレファレンスサンプルの 8 個のピーク位置の標準値に対して、それぞれの標準不確かさ ( $u_{\text{ref}_i}$ ) を以下の計算式により算出した。

$$u_{\text{ref}_i} = \text{レファレンスサンプルの } i \text{ 番目のピークのピーク位置の標準偏差} \quad (\text{表 2 参照}) \\ / \sqrt{\text{レファレンスサンプルのピーク位置の標準値を測定した研究機関の数}} \quad (5)$$

ここで、レファレンスサンプルのピーク位置の標準値を測定した研究機関の数は 7 個である。また、ピーク番号 ( $i$ ) とそれぞれのピーク位置の標準偏差は表 2 を参照している。さらに、 $u_{\text{ref}}$  は  $u_{\text{ref}_i}$  の平均であると考え、以下の計算式で算出した。

$$u_{\text{ref}} = \sum_{i=1}^8 \frac{u_{\text{ref}_i}}{8} \quad (6)$$

$u_{\text{ref}}$ 、 $u_{\text{ref}_i}$  の具体的な数値を表 4 に示す。 $u_{\text{ref}}$  の値は  $0.14 \text{ cm}^{-1}$  となり、無視できない大きさの不確かさを持っていることが分かった。

#### (う) 波数較正曲線由来の標準不確かさ

レファレンスサンプルのピーク位置の標準値の持つ不確かさについては、(い) レファレンスサンプルのピーク位置の標準値由来の標準不確かさの項で計算した。本項で扱うのは、レファレンスサンプルのピーク位置の標準値が完全に正しいと仮定したときの、波数較正曲線がもつ不確かさ ( $u_{\text{cal}}$ ) である。今回、波数較正曲線を作成するために使用したフィッティング関数は線型最小二乗法であり、このときの

表 4 レファレンスサンプルのピーク位置の標準偏差と標準不確かさ

$i$	1	2	3	4	5	6	7	8
$i$ 番目のピークのピーク位置の標準偏差 ( $\text{cm}^{-1}$ ) [60]	0.49	0.31	0.31	0.49	0.34	0.31	0.29	0.29
$u_{\text{ref}_i} (\text{cm}^{-1})$	0.19	0.12	0.12	0.19	0.13	0.12	0.11	0.11
$u_{\text{ref}} (\text{cm}^{-1})$	0.14							

標準不確かさの計算式は以下のようになる。

$$u_{\text{cal}} = \frac{S}{b} \times \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(Y - \bar{y})^2}{b^2 \sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}} \quad (7)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n \{ [y_i - (a + b \times x_k)]^2 \}}{n-2}} \quad (8)$$

ここで、 $a$  は波数較正曲線の傾き、 $b$  は波数較正曲線の切片、 $m$  はサンプルの測定回数、 $n$  は波数較正曲線のプロットの数、 $x_k$  は波数較正曲線の  $k$  番目のプロットの  $x$  座標、 $y_k$  は波数較正曲線の  $k$  番目のプロットの  $y$  座標、 $\bar{x}$  は  $x_k$  の平均値、 $\bar{y}$  は  $y_k$  の平均値、 $\bar{Y}$  はサンプルの  $A_g(2)$  ピーク位置の波数較正前の値の平均値である。図 24 より  $a = -1.1343$ 、 $b = 0.99816$  であり、 $x_k$  と  $y_k$  は図 24 のそれぞれのプロットの座標に示されている。また、 $\bar{x} = 1042.9 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\bar{y} = 1039.0 \text{ cm}^{-1}$  であり、今回は  $m = 100$ 、 $n = 104$  である。式⑦において、 $u_{\text{cal}}$  の大きさに特に効いてくるのが、 $m$  と  $n$  である。図 30 に、 $m$  と  $n$  のどちらか一方を固定してもう一方のみを変化させたときの  $u_{\text{cal}}$  の推移の様子を示す。図 30 より、 $m = 100$ 、 $n = 104$  のときに  $u_{\text{cal}}$  は  $0.10 \text{ cm}^{-1}$  であり、これ以上小さくするのは難しいと考えた。

(え) ピークフィッティング由来の標準不確かさ

ピークフィッティング由来の標準不確かさ ( $u_{\text{fit}}$ ) については、ラマンスペクトルにおけるノイズの多さやピークの形の非対称性などが原因でピークフィッティング時のピーク位置に不確かさが生ずるためである。 $m$  回目の測定に対するピークフィッティング由来の標準不確かさ ( $u_{\text{fit}_m}$ ) を、ソフト内の標準誤差を用いて以下の計算式で算出した。

$$u_{\text{fit}_m} = m \text{ 回目の測定の } A_g(2) \text{ ピークにフィッティングしたローレンツ関数の標準誤差} \quad (9)$$

$u_{\text{fit}}$  は全ての測定における  $u_{\text{fit}_m}$  の平均値であると考え、以下の式で算出した。

$$u_{\text{fit}} = \sum_{m=1}^{100} \frac{u_{\text{fit}_m}}{100} \quad (10)$$

測定回数の変化に対する  $u_{\text{fit}}$  の推移を図 31 に示す。測定回数を増やすことで、 $u_{\text{fit}}$  は  $0.10 \text{ cm}^{-1}$  程度の値に収束することが分かった。

### 2.3.3 拡張不確かさの計算

2.3.2 で 4 つの要素による標準不確かさの計算を行った。本項では、それらの値を用いて合成標準不確かさと拡張不確かさの計算を行う。合成標準不確かさ ( $u_c$ ) については、以下の計算式で 4 つの標準不確かさを合成した。

$$u_c = \sqrt{u_{\text{mea}}^2 + u_{\text{ref}}^2 + u_{\text{cal}}^2 + u_{\text{fit}}^2} \quad (11)$$

合成標準不確かさは各サンプル共におよそ  $0.2 \text{ cm}^{-1}$  となった。さらに拡張不確かさを得るためには、合成標準不確かさに包含係数 ( $k_p$ ) を乗じる必要がある。ここで、 $p$  は拡張不確かさの信頼度であり、 $p$  の確率で平均値 ± 拡張不確かさの範囲に真の値が含まれると解釈することができるため、通常は 0.95 の値が用いられる。本論文においても  $p = 0.95$  として、包含係数は  $k_{0.95}$  について計算する。包含係数の計算には、有効自由度 ( $\nu_{\text{eff}}$ ) が必要であるため、先に計算する。 $\nu_{\text{eff}}$  は測定値の分布の様子 ( $t$  分布) を示す値であり、図 32 が示す確率密度関数のように  $\nu_{\text{eff}}$  によって  $t$  分布は標準正規分布 ( $\nu_{\text{eff}} = \infty$  のとき) からコーシー分布 ( $\nu_{\text{eff}} = 1$  のとき) まで変化する。 $\nu_{\text{eff}}$  は以下の式によって計算した。

$$\nu_{\text{eff}} = \frac{u_c^4}{\frac{u_{\text{mea}}^4}{m-1} + \frac{u_{\text{cal}}^4}{n-2}} \quad (12)$$

$\nu_{\text{eff}}$  はおよそ 1800 であった。また、 $k_p$  は以下の式によって計算した。

$$k_p = t_p(\nu_{\text{eff}}) \quad (13)$$

ここで、 $t_p(x)$  は  $x$  を引数とする信頼度  $p$  の  $t$  分布の逆関数である。信頼度  $p$  の  $t$  分布の逆関数については、図 33 のような  $t$  分布の逆関数表を用いて代わりとすることができる。今回は  $p = 0.95$ 、 $\nu_{\text{eff}} = 1800$  なので、 $k_p = t_p(\nu_{\text{eff}}) \doteq 1.96$  となる。最後に、以下の式のように合成標準不確かさに包含係数を乗じて拡張不確かさを評価した。

$$U = k_p \times u_c \quad (14)$$

C<sub>60</sub> FNWs、C<sub>60</sub> 薄膜ともに A<sub>g</sub>(2) ピーク位置の平均値の拡張不確かさは  $0.4 \text{ cm}^{-1}$  程度であった。標準値としては、 $0.4 \text{ cm}^{-1}$  程度の拡張不確かさは十分に小さな値であると考えられる。以上の計算による不確かさの評価の結果を、表 5 にまとめる。標準不確かさとしては  $u_{\text{mea}}$  と  $u_{\text{fit}}$  がサンプルによって大きく異なる可能性があるが、 $u_{\text{mea}}$  に関しては測定回数を大きくすれば無視できるほど小さくなり、 $u_{\text{fit}}$  に関しては、今回は大きな違いはなかった。しかしながら、C<sub>60</sub> FNWs の方がラマンスペクトルにノイズなどが多く  $u_{\text{fit}}$  がやや大きくなった可能性がある。 $u_{\text{ref}}$  と  $u_{\text{cal}}$  に関してはこれ以上小さくすることは困難であると考えられる。

さらに、A<sub>g</sub>(2) ピーク位置の平均値と拡張不確かさを合わせて表 6 にまとめる。C<sub>60</sub> FNWs の A<sub>g</sub>(2) ピーク位置の平均値 ± 拡張不確かさは  $1469.95 \pm 0.42 \text{ cm}^{-1}$  であり、C<sub>60</sub> 薄膜の A<sub>g</sub>(2) ピーク位置の平均値 ± 拡張不確かさは  $1469.81 \pm 0.38 \text{ cm}^{-1}$  であった。平均値については溶媒が影響していると考えられるが、拡張不確かさについては大きな違いはなかった。

表 5 サンプルの  $A_g(2)$  ピーク位置の平均値の標準不確かさ、合成標準不確かさ、及び拡張不確かさ

サンプル	C <sub>60</sub> FNWs	C <sub>60</sub> 薄膜
$u_{\text{mea}} (\text{cm}^{-1})$	0.0029	0.0015
$u_{\text{ref}} (\text{cm}^{-1})$	0.14	0.14
$u_{\text{cal}} (\text{cm}^{-1})$	0.10	0.10
$u_{\text{fit}} (\text{cm}^{-1})$	0.12	0.084
$u_c (\text{cm}^{-1})$	0.21	0.19
$v_{\text{eff}}$	$1.8 \times 10^3$	$1.2 \times 10^3$
$k_{0.95}$	2.0	2.0
$U (\text{cm}^{-1})$	0.42	0.38

トルエンと 2-プロパノールを溶媒として液-液界面析出法で合成した C<sub>60</sub> FNWs の  $A_g(2)$  ピーク位置の平均値  $\pm$  拡張不確かさは  $1469.95 \pm 0.42 \text{ cm}^{-1}$  と測定されたが、標準値の決定のためにはさらにラウンドロビンテストを行う必要がある。また、異なる条件で合成した C<sub>60</sub> FNWs については測定プロトコルに従って改めて測定及びラウンドロビンテストを行うことが必要である。

#### 2.4 節 熱影響の評価

ラマン分光測定において、熱が測定結果に影響を及ぼすことが知られている。入射光がもつエネルギーによりサンプル温度が上昇した場合、サンプルの熱膨張が起こり、結合距離が上昇することで振動エネルギーが小さくなり、ラマンスペクトルにおけるピーク位置がダウンシフトしてしまう。一般的に熱がピーク位置に与える影響は大きくはないが、標準値の決定及び精密な測定の際にはこの熱影響を評価する必要がある。

まず、今回の測定において入射光がサンプルに与えた照射エネルギー ( $E$ ) は以下のように計算した。

$$\begin{aligned}
 E &= \text{単位時間当たりの照射エネルギー} \times \text{減光フィルターの影響} \times \text{露光時間} = 2.1 \text{ mW} \times 10^{-3} \times 4 \text{ s} \\
 &= 8.3 \times 10^{-6} \text{ J}
 \end{aligned}
 \tag{15}$$

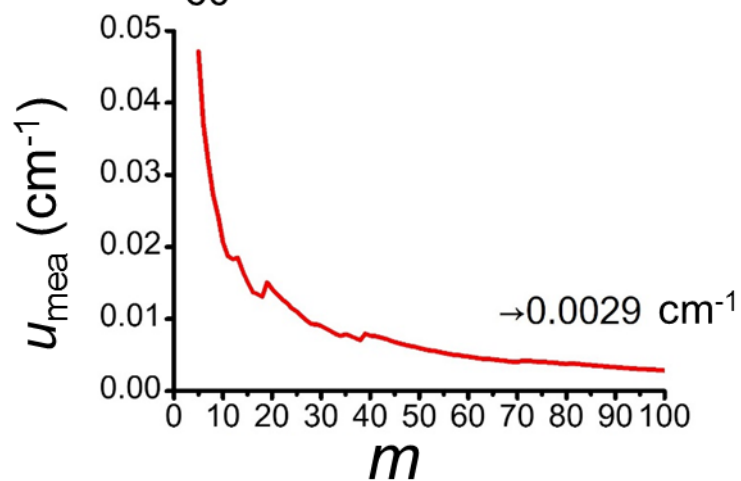
次に、物性値としては C<sub>60</sub> のモル質量 ( $M$ ) =  $7.2 \times 10^2 \text{ g mol}^{-1}$ 、C<sub>60</sub> のモル吸光係数 ( $\epsilon$ ) =  $8.0 \times$

表 6 サンプルの  $A_g(2)$  ピーク位置の平均値の標準不確かさ、合成標準不確かさ、及び拡張不確かさ

サンプル	C <sub>60</sub> FNWs	C <sub>60</sub> 薄膜
$A_g(2)$ ピーク位置の 平均値 $\pm$ 拡張不確かさ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$1469.95 \pm 0.42$	$1469.81 \pm 0.38$

(a)

■ The C<sub>60</sub> FNWs



(b)

■ The C<sub>60</sub> film

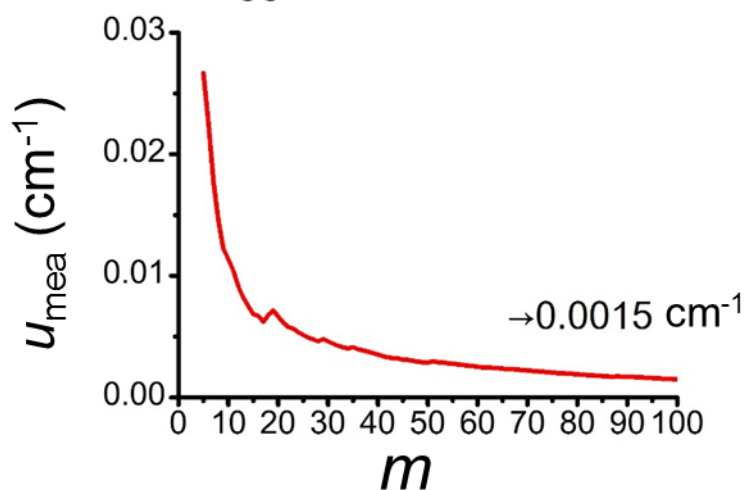


図 29 (a) C<sub>60</sub> FNWs と (b) C<sub>60</sub> 薄膜の統計的要素由来の標準不確かさ ( $u_{\text{mea}}$ ) の測定回数 ( $m$ ) に対する変化

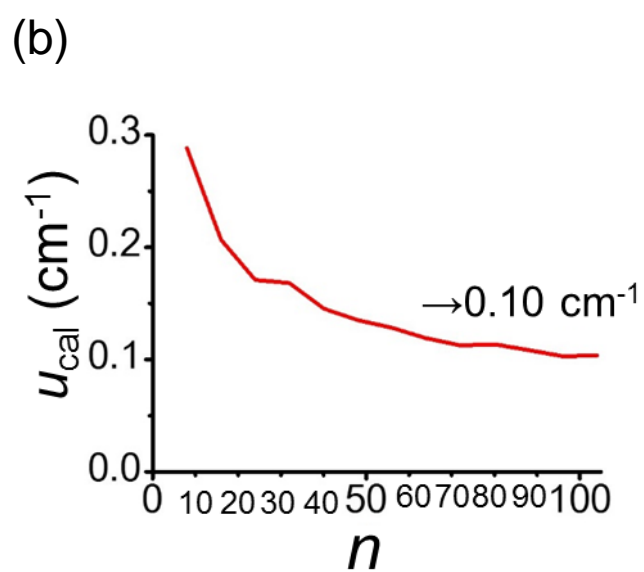
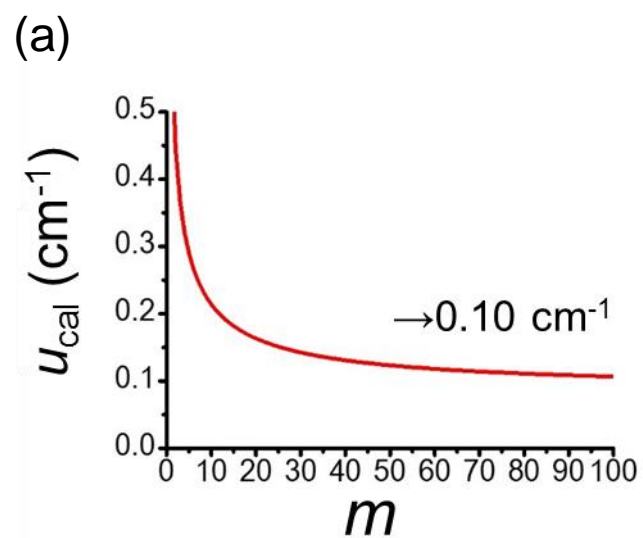
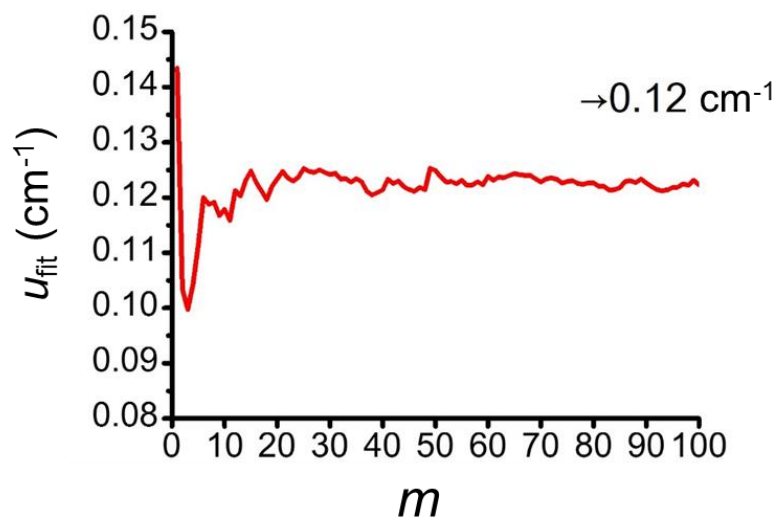


図 30 波数較正曲線由来の標準不確かさ ( $u_{\text{cal}}$ ) の (a) 測定回数 ( $m$ ) に対する変化、(b) プロットの数 ( $n$ ) に対する変化

(a)

■ The C<sub>60</sub> FNWs



(b)

■ The C<sub>60</sub> film

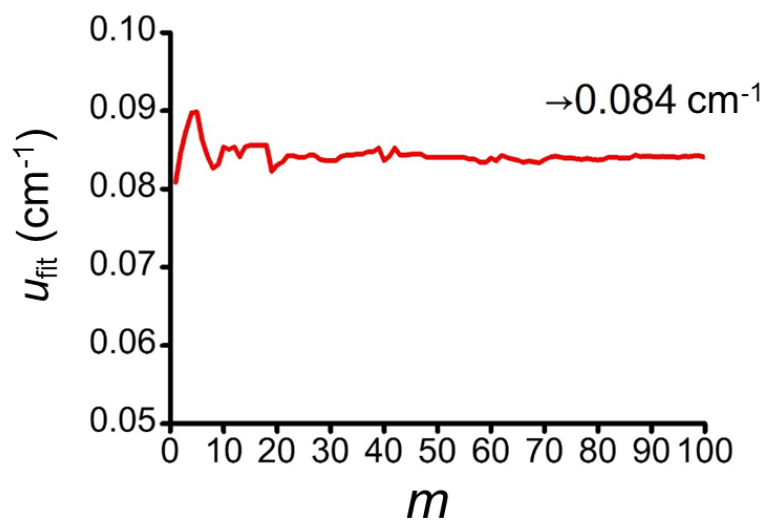


図 31 (a) C<sub>60</sub> FNWs と (b) C<sub>60</sub> 薄膜のピークフィッティング由来の標準不確かさ ( $u_{\text{fit}}$ )



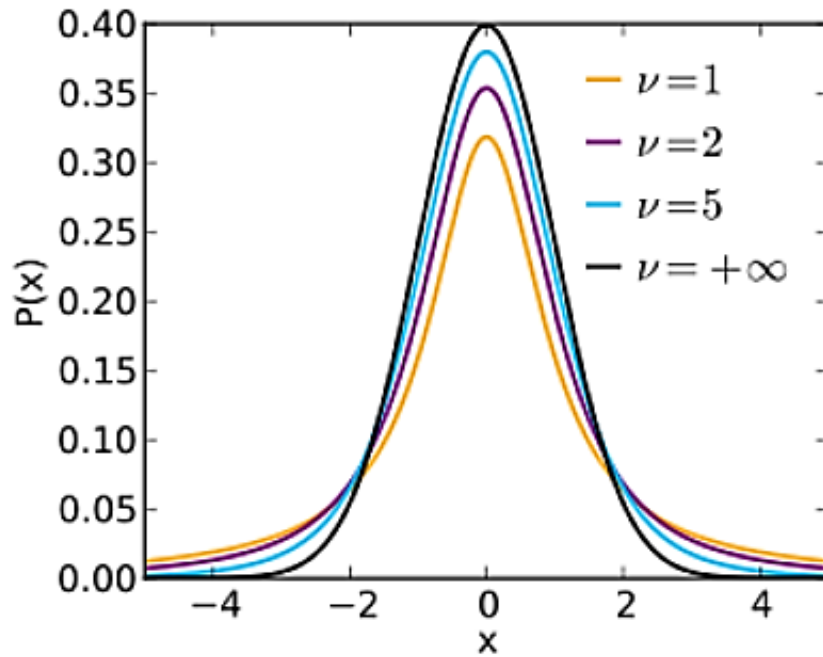


図 32 自由度 ( $\nu$ ) による  $t$  分布の変化 ;  $x$  は測定値の平均値からのずれ、 $P(x)$  は確率密度関数

		$t$ 分布の逆関数の値 : $t_p(v_{\text{eff}})$			
有効自由度 $v_{\text{eff}}$		$1 - p$			
		0.1	0.05	0.02	0.01
1		6.314	12.706	31.821	63.657
2		2.920	4.303	6.965	9.925
3		2.353	3.182	4.541	5.841
4		2.132	2.776	3.747	4.604
5		2.015	2.571	3.365	4.032
1000		1.646	1.962	2.330	2.581
$\infty$		1.645	1.960	2.326	2.576

図 33  $t$  分布の逆関数表を用いた  $t$  分布の逆関数の値の求め方 ; 例)  $p = 0.95$ 、 $v_{\text{eff}} = 1000$  のとき、 $t_p(v_{\text{eff}}) = 1.962$

$10^{-4} \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。 $\text{C}_{60}$  FNWs と  $\text{C}_{60}$  薄膜でいくつかの物性値が異なるため、ここからの計算はひとまず  $\text{C}_{60}$  FNWs について行うことにする。今回測定した  $\text{C}_{60}$  FNWs の密度 ( $\rho$ ) =  $1.5 \text{ g cm}^{-3}$ 、今回測定した  $\text{C}_{60}$  FNWs の光路長 ( $L$ ) =  $640 \text{ nm}$  である。以上の数値を用いて今回測定した  $\text{C}_{60}$  FNWs の吸光度 ( $A$ ) を以下の式によって計算した。

$$A = (\varepsilon \times 10^3) [\text{cm}^2 \text{ mol}^{-1}] \times (\rho / M) [\text{mol cm}^{-3}] \times (L \times 10^{-7}) [\text{cm}] = 1.1 \times 10^{-7} \quad (16)$$

また、物性値として  $\text{C}_{60}$  の比熱 ( $C$ ) =  $8.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.012 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ 、 $\text{C}_{60}$  の熱伝導率 ( $k$ ) =  $0.40 \text{ J s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  を用いて今回合成した  $\text{C}_{60}$  FNWs の熱拡散率 ( $\alpha$ ) を以下の式によって計算した。

$$\alpha = k [\text{J s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ K}^{-1}] / (\rho \times 10^6) [\text{g m}^{-3}] / C [\text{J K}^{-1} \text{ g}^{-1}] = 2.2 \times 10^7 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad (17)$$

さらに、今回測定した  $\text{C}_{60}$  FNWs のラマン測定領域の体積 ( $V$ ) は、測定領域を円筒と仮定すると以下の式で計算される。

$$V = (0.34 \text{ } \mu\text{m})^2 \times \pi \times 0.64 \text{ } \mu\text{m} = 0.23 \text{ } \mu\text{m}^3 \quad (18)$$

大気の熱拡散率 (約  $2 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) は  $\text{C}_{60}$  FNWs の熱拡散率に比べて無視できるほど小さいことから、 $\text{C}_{60}$  FNWs のラマン測定領域の側面積の大気に接している部分 (側面積の 50%と仮定する) からは熱流出が行われないと仮定すると、境界条件および初期条件を用いて熱伝導方程式を解くことにより、露光時間 4 s の間の  $\text{C}_{60}$  FNWs のラマン測定領域からの熱流出 ( $T_L$ ) はおよそ 98.7%と計算された。したがって、 $\text{C}_{60}$  FNWs に吸収された入射光が全て熱に変換されたと仮定すると、4 s の露光時間の  $\text{C}_{60}$  FNWs の温度変化 ( $\Delta T$ ) は、以下の式で計算できる。

$$\Delta T = E [\text{J}] \times (1 - T_L) \times (1 - 1/10^4) / \rho [\text{g cm}^{-3}] / C [\text{J K}^{-1} \text{ g}^{-1}] / (V \times 10^{-12}) [\text{cm}^3] = 5 \text{ K} \quad (19)$$

温度変化に対するピーク位置のシフト量 ( $\Delta R$ ) についてはカーボンナノチューブについて検討した文献を参考にして、以下の式によって計算した[65]。

$$\Delta R = -0.019 \times \Delta T = -0.095 \text{ cm}^{-1} \quad (20)$$

以上より、 $\text{C}_{60}$  FNWs の  $\text{A}_g(2)$  ピーク位置は本来の値より約  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  低波数側にシフトしていた可能性がある。また、 $\text{C}_{60}$  薄膜についても同様の計算を行ったので、 $\text{C}_{60}$  FNWs と  $\text{C}_{60}$  薄膜それぞれの計算結果を表 7 に示す。熱影響によるピーク位置のダウンシフトは  $0.05 \sim 0.1 \text{ cm}^{-1}$  程度であり、無視できない大きさを持っていることが分かった。熱影響を考慮すると、 $\text{C}_{60}$  FNWs と  $\text{C}_{60}$  薄膜ともに本来の  $\text{A}_g(2)$  ピーク位置は前節で述べた値よりもわずかに大きい可能性がある。熱影響によるピーク位置のダウンシフトを最小限に抑えるためには、入射光の照射エネルギーをより小さくする必要がある。減光フィルターを用いて入射光の照射エネルギーをより小さくした場合、熱影響によるピーク位置のダウンシフトは抑えられるが、ラマンスペクトルのノイズが多くなることにより、ピークフィッティングの不確かさ ( $u_{\text{fit}}$ ) が大きくなることが予想される。入射光の照射エネルギーを十分に小さくしたうえで  $u_{\text{fit}}$  の値も小さく抑えるためには、より感度の高い分光器を備えたラマン分光計を用いる方法がある。

## 2.5 節 ラウンドロビンテスト

標準値の決定のためには、同一のサンプルに対する同じ手順での測定を複数の機関によって行う必要がある。C<sub>60</sub> FNWs と C<sub>60</sub> 薄膜の A<sub>g</sub>(2)ピーク位置測定のラウンドロビンテストに参加した機関とその測定環境を表 8 にまとめる。国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS)、National Institute of Metrology, Quality and Technology (INMETRO)、Center for Research and Advanced Studies of the National Polytechnic Institute (CINVESTAV)、National Institute of Metrology (NIM)、Qingdao University of Science and Technology (QUST)、National Center of Metrology (CENAM)の計 6 機関が参加し、C<sub>60</sub> FNWs の測定を 5 環境で行い、C<sub>60</sub> 薄膜の測定を 8 環境で行った。

CINVESTAV において HORIBA Labram II を用いて測定した C<sub>60</sub> FNWs のラマンスペクトル、及び HORIBA Labram HR Evolution を用いて測定した C<sub>60</sub> 薄膜のラマンスペクトルを図 34 に示す。2 個の A<sub>g</sub> ピークと 8 個の H<sub>g</sub> ピークをしっかりと確認することができる。それぞれの測定環境において A<sub>g</sub>(2) ピーク位置の測定を繰り返し、その平均値と不確かさの評価を行った結果を、表 9 にまとめる。残念ながら NIM、QUST、CENAM による測定については、ラマンスペクトルに明らかな C<sub>60</sub> の重合が見られたため、データが無効になった。INMETRO、CINVESTAV による測定では A<sub>g</sub>(2)ピーク位置の平均値と拡張不確かさが算出され、我々が行った NIMS での測定と近い値を示した。しかしながら、INMETRO と CINVESTAV による測定結果では拡張不確かさが大きく、より精密な測定が必要であると考えられる。また、ラウンドロビンテストにおいて熱影響の考慮は行っていないが、一部の測定においては熱影響によるピーク位置のダウンシフトが大きい可能性がある。

## 2.6 節 まとめ

トルエンと 2-プロパノールを溶媒として液-液界面析出法で合成した直径 640 nm の C<sub>60</sub> FNWs と真空蒸着法で作製した C<sub>60</sub> 薄膜の精密なラマン測定を行い、A<sub>g</sub>(2)ピーク位置の平均値と拡張不確かさを決定した。その値は、C<sub>60</sub> FNWs の A<sub>g</sub>(2)ピーク位置の平均値 ± 拡張不確かさは  $1469.95 \pm 0.42 \text{ cm}^{-1}$

表 7 ラマン分光測定における熱影響の評価

	C <sub>60</sub> FNWs	C <sub>60</sub> 薄膜
密度 : $\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.5	1.8
光路長 : $L$ [nm]	640	1180
吸光度 : $A$ [-]	$1.1 \times 10^{-7}$	$2.4 \times 10^{-7}$
熱拡散率 : $\alpha$ [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	$2.2 \times 10^7$	$1.9 \times 10^7$
測定領域の体積 : $V$ [μm <sup>3</sup> ]	0.23	0.44
測定領域からの熱流出 : $\mathcal{L}$ [-]	0.987	0.995
測定時の温度変化 : $\Delta T$ [K]	8	3
ピーク位置のシフト量 : $\Delta R$ [cm <sup>-1</sup> ]	-0.095	-0.057

表 8 C<sub>60</sub> FNWs と C<sub>60</sub> 薄膜の A<sub>g</sub>(2)ピーク位置測定のラウンドロビンテストにおける測定環境

サンプル	測定機関	装置	励起波長 (nm)	入射光のエネルギー照射密度 (mW mm <sup>-2</sup> )	露光時間 (s)	サンプリング間隔 (cm <sup>-1</sup> )	相対湿度 (%)	レファレンスサンプル
C <sub>60</sub> FNWs	NIMS	JASCO, NRS-3100	532	5,700	40	0.1	50	硫黄、ナフタレン
C <sub>60</sub> FNWs	CINVES TAV	HORIBA, Labram II	514.5	120,000	60	1.7	35-38	硫黄、ナフタレン
				330,000				
C <sub>60</sub> FNWs	NIM	PI, TriVista CRSTR557	514	1.1E+10	60	0.6	40	硫黄、ナフタレン
C <sub>60</sub> FNWs	CENAM	Thermo, DXR	532	1.1E+6	15	0.5	45-53	ポリスチレン
C <sub>60</sub> 薄膜	NIMS	JASCO, NRS-3100	532	5,700	40	0.1	50	硫黄、ナフタレン
C <sub>60</sub> 薄膜	INMETRO	Renishaw, Invia Reflex	514.5	3,800	30	1.7	55	シクロヘキサン
C <sub>60</sub> 薄膜	CINVES TAV	HORIBA, Labram HR Evolution	514.5	31,000	60	0.6	35-38	硫黄、ナフタレン
				41,000				
			HORIBA, Labram II	488		99,000		
C <sub>60</sub> 薄膜	CENAM	Thermo, DXR	532	190,000	160	0.1	35	ポリスチレン
C <sub>60</sub> 薄膜	NIM	PI, TriVista CRS TR557	514	570,000	40	0.5	23	硫黄、ナフタレン
C <sub>60</sub> 薄膜	QUST	Renishaw, Invia Raman microscope	532	49,000	20	1.1	20	硫黄、ナフタレン

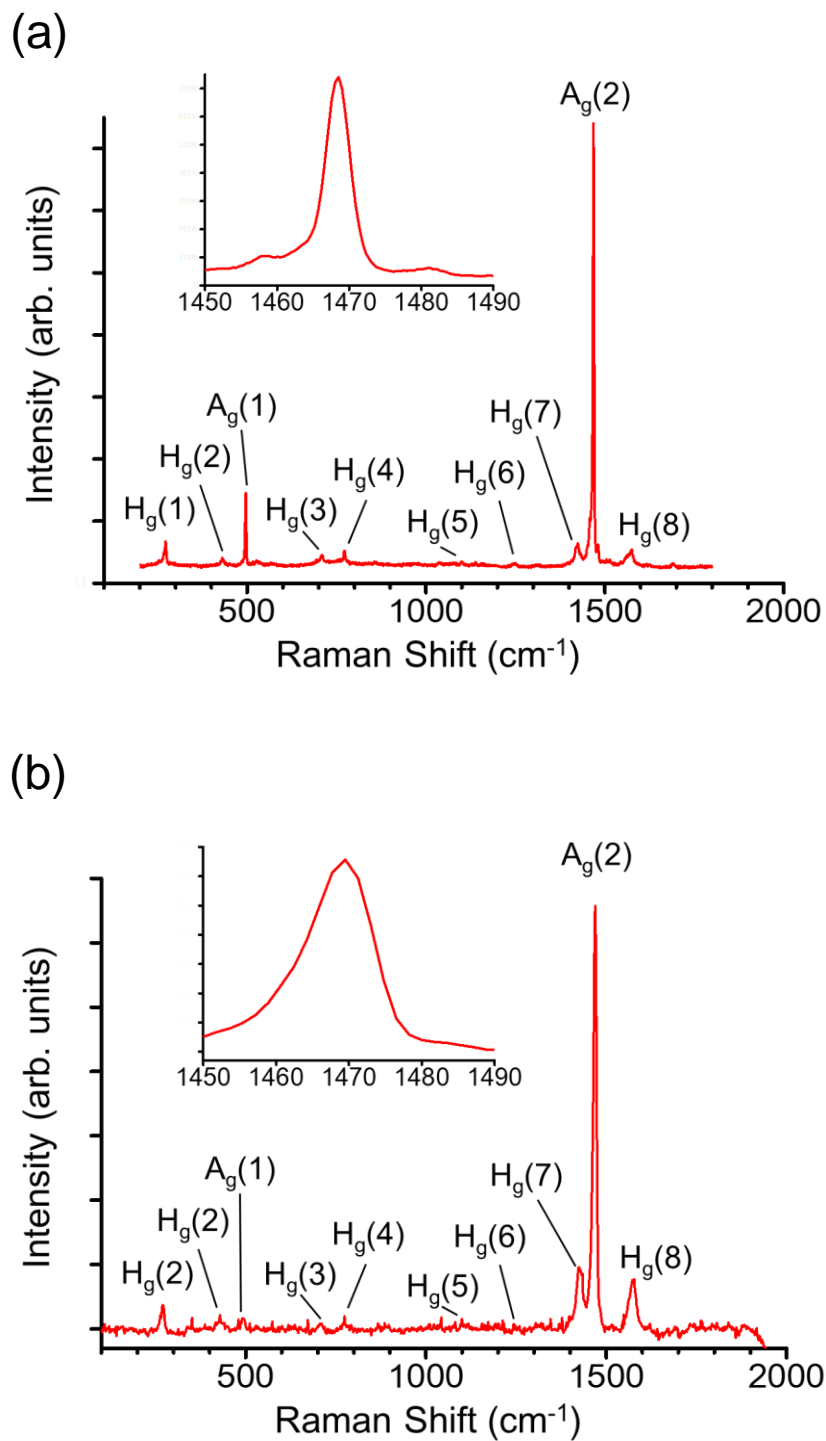


図 34 (a) HORIBA Labram II による C<sub>60</sub> FNWs のラマンスペクトルと (b) HORIBA Labram HR Evolution による C<sub>60</sub> 薄膜のラマンスペクトル

表 9 C<sub>60</sub> FNWs と C<sub>60</sub> 薄膜の A<sub>g</sub>(2) ピーク位置測定のラウンドロビンテストの結果

サンプル	測定機関		A <sub>g</sub> (2) ピーク位置の平均値 ± 拡張不確かさ (cm <sup>-1</sup> )
C <sub>60</sub> FNWs	NIMS		1469.95 ± 0.42
C <sub>60</sub> FNWs	CINVESTAV	P = 120 W mm <sup>-2</sup>	1469.4 ± 1.8
		P = 330 W mm <sup>-2</sup>	1469.2 ± 1.9
C <sub>60</sub> FNWs	CENAM		C <sub>60</sub> が光重合
C <sub>60</sub> FNWs	NIM		C <sub>60</sub> が光重合
C <sub>60</sub> 薄膜	NIMS		1469.81 ± 0.38
C <sub>60</sub> 薄膜	INMETRO		1468.90 ± 0.91
C <sub>60</sub> 薄膜	CINVESTAV	Labram HR Evolution	1469.5 ± 1.4
		Labram II, P = 41 W mm <sup>-2</sup>	1469.4 ± 1.8
		Labram II, P = 99 W mm <sup>-2</sup>	1469.6 ± 1.9
C <sub>60</sub> 薄膜	CENAM		C <sub>60</sub> が光重合
C <sub>60</sub> 薄膜	NIM		C <sub>60</sub> が光重合
C <sub>60</sub> 薄膜	QUST		C <sub>60</sub> が光重合

であり、C<sub>60</sub> 薄膜については 1469.81 ± 0.38 cm<sup>-1</sup> であった。

これらの値は、熱影響により 0.05 ~ 0.1 cm<sup>-1</sup> 程度ダウンシフトしている可能性がある。熱影響を抑えるためには、入射光の照射エネルギーをより小さくする必要がある。

C<sub>60</sub> FNWs 内で C<sub>60</sub> 分子が溶媒和することにより六方晶構造が形成されて分子間距離が長くなり、A<sub>g</sub>(2) モードの振動エネルギーが上昇することで A<sub>g</sub>(2) ピーク位置が上に 0.1 ~ 0.2 cm<sup>-1</sup> 程度シフトしていた可能性がある。また、C<sub>60</sub> FNWs の A<sub>g</sub>(2) ピーク位置の測定値の標準偏差が大きかった原因も溶媒であると考えられる。C<sub>60</sub> FNWs 内の残存溶媒を減少するためには、合成後の真空乾燥の温度、時間、及び真空度を上げることが必要である。

以上より、C<sub>60</sub> FNWs の A<sub>g</sub>(2) ピーク位置の精密な測定のプロトコルとしては、液-液界面析出法で合成した C<sub>60</sub> FNWs を効率の良い方法で十分に真空乾燥させ、感度の高いラマン分光計と減光フィルターを使用して入射光の照射エネルギーを 8.3 × 10<sup>-6</sup> J の半分以下にすることに注意して、それ以外は今

回の測定方法と概ね同じで良いと考えられる。

ラウンドロビンテストについては、特に入射光のエネルギー照射密度および入射光の照射エネルギーの統一を行うことで有効なデータを増やすことができると考えられる。

また本研究により、Kなどのアルカリ金属添加の前後に C<sub>60</sub> FNWs の A<sub>g</sub>(2)ピーク位置の精密な測定を行うことで、C<sub>60</sub> 分子の振動状態や分子構造の変化を解析することが可能となり、超伝導化の機構解明につながることや、C<sub>60</sub> 分子の重合度を定量評価することが可能となり、変性した C<sub>60</sub> FNWs の各種物性を簡便に見積もることができるようになると期待される。

### 第3章 C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> 2成分フラーレンウィスカーの特性評価

#### 3.1節 方針

第2章では、C<sub>60</sub> FNWs についての研究を進めた。第3章では、C<sub>60</sub> FNWs 以外の FNWs について、研究を進める。FNWs は高次フラーレンや金属内包フラーレンなどの C<sub>60</sub> 以外のフラーレン分子を構成単位とすることも可能であり、さらに2種類以上のフラーレン分子を組み合わせた FNWs も合成可能である。2種類以上のフラーレン分子を用いて FNWs を合成した場合、FNWs は固溶体を形成することが予想される。固溶体とは、2種類以上の元素が互いに溶け合い全体が均一の固相となっているものであり、構成成分の大部分を占める元素は母相を形成し、構成成分の一部を占める元素は固溶状態にある。固溶体には侵入型固溶体と置換型固溶体があり、前者は固溶する元素が母相の元素に比べて非常に小さいとき、後者は固溶する元素半径が母相の元素半径と近いときにのみ起こる。フラーレン分子については数字の近いフラーレンは当然分子半径も近いため、置換型固溶体を形成すると考えられる。したがって、2種類以上のフラーレン分子を用いて FNWs を合成した場合、置換型固溶体を形成して固溶硬化が起こることにより、一成分 FNWs よりも強度が増すことが期待される。また、2種類以上のフラーレン分子を用いて FNWs を合成した場合、光吸収が一成分 FNWs と異なると予想される。太陽電池では太陽光の内、主に可視光~近赤外線が発電に用いられるため、その領域の光吸収を増加させることができれば太陽電池のエネルギー変換効率の向上に役立つことが期待される。さらに、2種類以上のフラーレン分子を用いて FNWs を合成する技術はコストの削減にもつながる。フラーレンの合成の際には C<sub>60</sub> だけでなく C<sub>70</sub> や C<sub>74</sub> などの高次フラーレンも副次的に生成されるため、精製を行う必要がある。しかし、多成分 FNWs を合成する場合には複数の種類のフラーレンが混ざっている状態で精製することなく合成を行うことができる。したがって、多成分 FNWs は精製コストの減少につながることが期待される。以上より、多成分 FNWs は一成分 FNWs に比べて固溶硬化による強度の上昇、光吸収の変化による太陽電池の変換効率の向上、精製不要によるコストの減少などのメリットをもつことが期待される。

現在の燃焼法やアーク放電法によるフラーレン合成の際に最も多く生成されるのは C<sub>60</sub> と C<sub>70</sub> である。したがって、現在最も安く手に入るフラーレンは C<sub>60</sub> と C<sub>70</sub> の混合フラーレンであり、コスト削減のメリットを最大限得るために、本研究においては多成分 FNWs として C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> 2成分フラーレンナノウィスカー (C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> FNWs) の合成を行うこととした。C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> FNWs については、コスト減少のメリットは十分に得られる。また、C<sub>60</sub> の分子半径と C<sub>70</sub> の分子半径は近い値を示すことから、図 35 に示す置換型固溶体を形成し、固溶硬化による強度の上昇が見込まれる。実際に、本研究に先立ち C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> FNWs のヤング率の測定が行われており、固溶硬化によるヤング率の上昇が確認されている (図 36)。光吸収については、C<sub>60</sub> よりも C<sub>70</sub> の方が可視光域に強い吸収を持つため、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> FNWs も C<sub>60</sub> FNWs よりも可視光域での光吸収が強くなることが予想される。

本研究においては、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> FNWs の合成及び光吸収を含む各種特性の評価を行うことを目的とした。特性評価については、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) による組成分析、X線回折 (XRD) による結晶構造の解析、紫外・可視 (UV-vis) 分光法による光吸収測定、集束イオンビーム加工観察装置 (FIB) を用いた機械特性の評価、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた内部構造の観察、ラマン分光法による内部組成の分析を行った (図 37)。



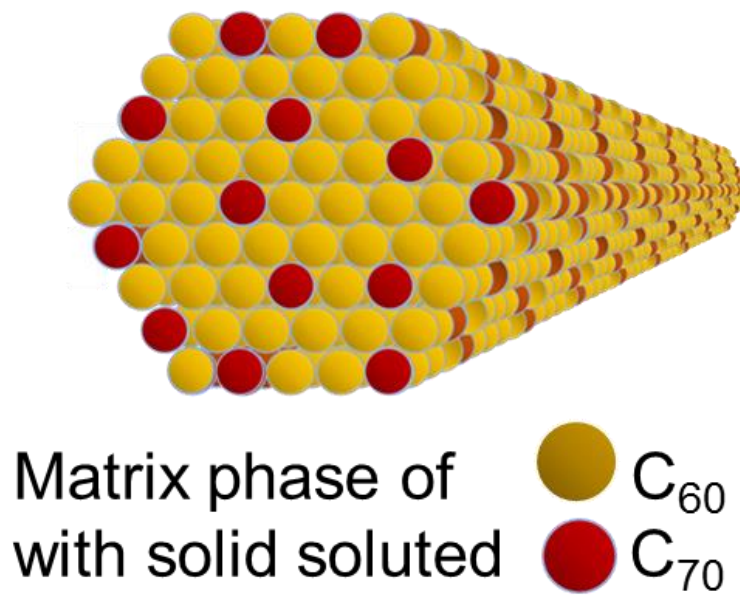


図 35  $C_{60}$ - $C_{70}$  2 成分フラーレン whisker の模式図

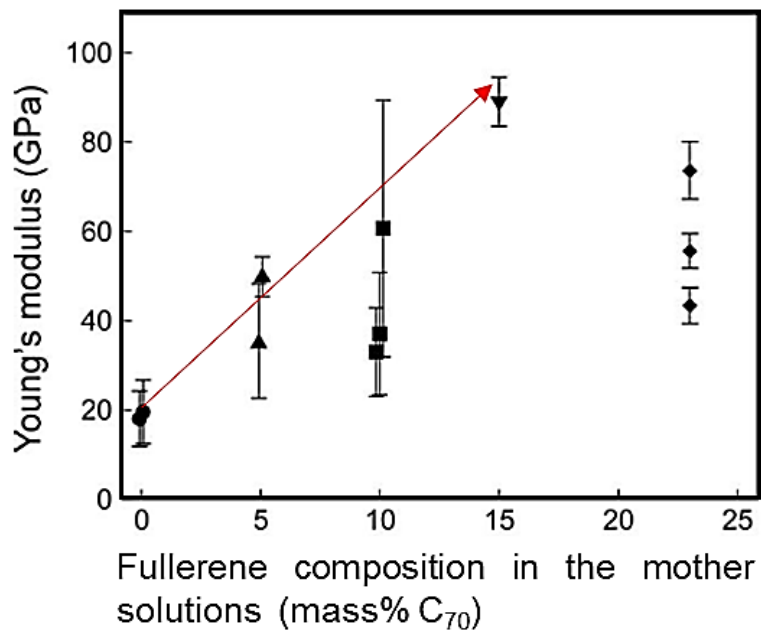


図 36  $C_{60}$ - $C_{70}$  2 成分フラーレン whisker のヤング率

## Chemical composition

- Composition of C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub>

FNWs and solutions

by HPLC

### Micro structure

- Dimension analysis using SEM
- Crystal structure by XRD

### Properties

- Light absorption by UV-vis spectroscopy
- Fracture toughness,
- Plasticity using FIB

- Inner structure of the fractured surfaces using SEM

- Composition of the fracture surfaces by Raman spectroscopy

図 37 C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> フラーレンウィスカーの特性評価の方法

### 3.2 節 C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> 2 成分フラーレンウイスカーの合成

C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> FNWs は、第 2 章の C<sub>60</sub> FNWs と同様に修正された液-液界面析出法により 15 °C で行った。今回行った液-液界面析出法の概要を図 38 に示し、具体的に説明する。まず、C<sub>60</sub> 粉末 (MTR Ltd. 99.5% pure) をトルエン (non-dehydrated, Wako JIS 試薬特級) に 3 g l<sup>-1</sup> 以上入れ、超音波攪拌機 (Iuchi VS-150) で 30 分間攪拌し、溶解させた。この溶液をシリンジフィルター (Whatman 25 mm GD/X) を用いて濾過することで、濾液として C<sub>60</sub> 飽和トルエン溶液を調製した。同様に、C<sub>70</sub> 粉末 (MTR Ltd. 99.0% pure) を同様なトルエンに 2 g l<sup>-1</sup> 以上入れ、超音波攪拌機で 30 分間攪拌してできた溶液を同様なシリンジフィルターを用いて濾過することで、濾液として C<sub>70</sub> 飽和トルエン溶液を調製した。ここで、精製度の低い混合フラーレン粉末から合成することを想定して、C<sub>60</sub> 粉末と C<sub>70</sub> 粉末ともに第 2 章の C<sub>60</sub> 粉末に比べて純度の低いものを使用している。調整した C<sub>60</sub> 飽和トルエン溶液と C<sub>70</sub> 飽和トルエン溶液を任意の割合で混合した 10 ml の溶液を仕込み溶液とした。仕込み溶液の混合割合は、(10.0 mL [C<sub>60</sub> 飽和トルエン溶液], 0 mL [C<sub>70</sub> 飽和トルエン溶液])、(9.5, 0.5)、(9.0, 1.0)、(8.5, 1.5)、(8.0, 2.0)、(7.0, 3.0)、(6.0, 4.0)、(5.0, 5.0)、(4.0, 6.0)、(3.0, 7.0)、(2.0, 8.0)、(1.5, 8.5)、(1.0, 9.0)、(0.8, 9.2)、(0.6, 9.4)、(0.5, 9.5)、(0.4, 9.6)、(0.2, 9.8)、(0, 10.0) の 19 種類とした。仕込み溶液のフラーレン組成は、後に改めて HPLC (JASCO UV-2070, PU2089, CO-2065, LC-NetII/ADC) により測定した。今後、本論文において仕込み溶液のフラーレン組成を示す時は、HPLC により測定した値を用いる。調整した仕込み溶液を 30 ml ガラス瓶 (AS ONE No.6) に 10 ml ずつ入れて、インキュベータ (SANYO MIR-153) 内に保存して 15 °C に設定した。また、2-プロパノール (non-dehydrated, Wako JIS 試薬特級) についても 15 °C に設定した。次に 15 °C に設定したウォーターバス (AS ONE UNIT1000) 内で、ガラス瓶内の仕込み溶液に同量の 2-プロパノールを、ガラス瓶の壁面を伝わらせながらゆっくりと重層させ、仕込み溶液と 2-プロパノールの間に液-液界面を形成させた。次に溶液入りガラス瓶を手で 30 回軽く振った。手振りは、FNWs の成長を促進させる目的と、大きさを均一化させるねらいによるものである。その後、溶液入りガラス瓶を 15 °C のインキュベータで 5 日間保存し、FNWs の成長を待った。5 日後、ガラス瓶内は沈殿した析出物と上澄み溶液に分かれていることを確認した。上澄み溶液だけを取り除き、同量の 2-プロパノールを入れ、減圧濾過 (KIRIYAMA 5B-21) を行い、析出物を得た。この析出物を常温で 1 時間真空乾燥 (AS ONE VO-300) し、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> FNWs を得た。

合成した C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> FNWs の光学顕微鏡像を図 39 に示す。仕込み溶液の組成によって様々な形態と金属光沢が観察された。また、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> FNWs の SEM 画像を図 40 に示す。図 40 において、(a)~(d) では直径が 1000 nm 未満の針状結晶が多く、FNWs と呼ぶにふさわしいものであった。一方、(e)~(j) においては直径が 1000 nm を超える針状結晶が多く、FNWs の定義から外れていた。したがって、本論文ではこれ以降、今回合成した C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> 2 成分フラーレン針状結晶をすべて C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウイスカーと呼ぶことにする。

### 3.3 節 C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> 2 成分フラーレンウイスカーの解析

#### 3.3.1 固溶限

HPLC (JASCO UV-2070, PU2089, CO-2065, LC-NetII/ADC) によって上澄み溶液、析出物、及び C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウイスカーのフラーレン組成を測定した。HPLC 測定においては、検量線を用いることで C<sub>60</sub> 濃

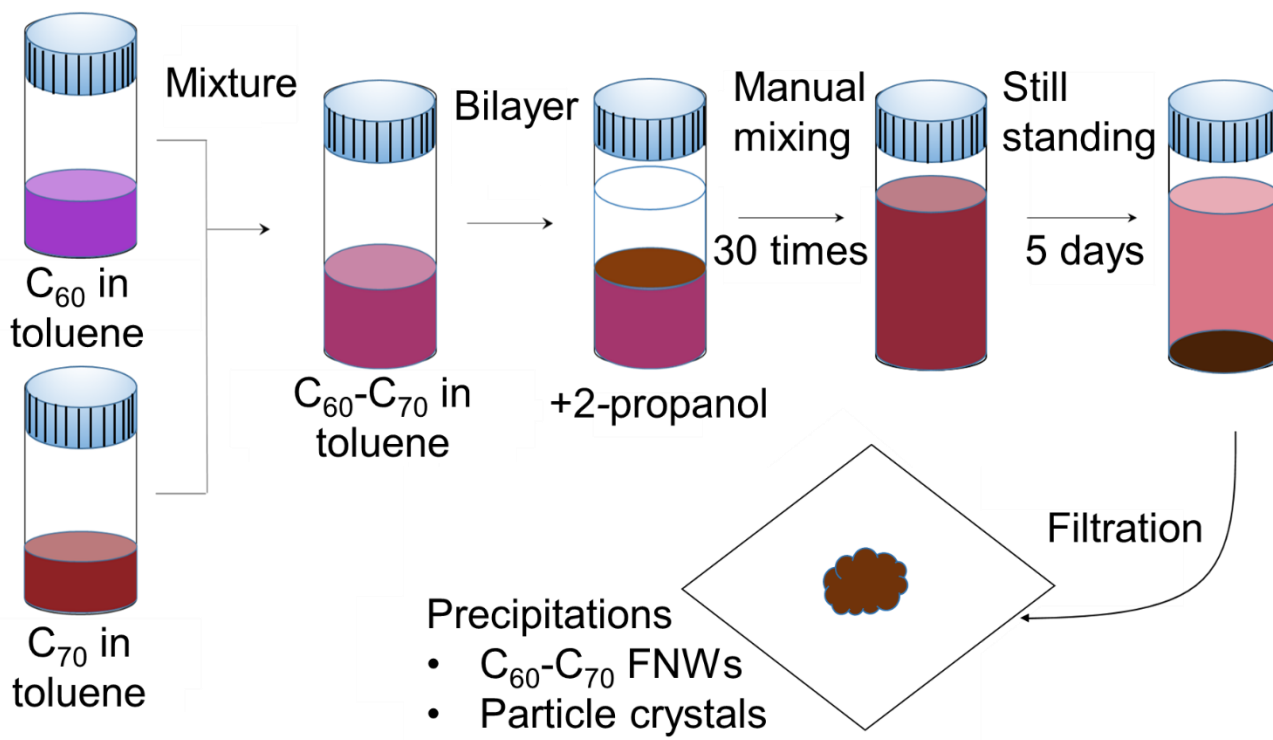


図 38  $C_{60}-C_{70}$  FNWs の合成手順

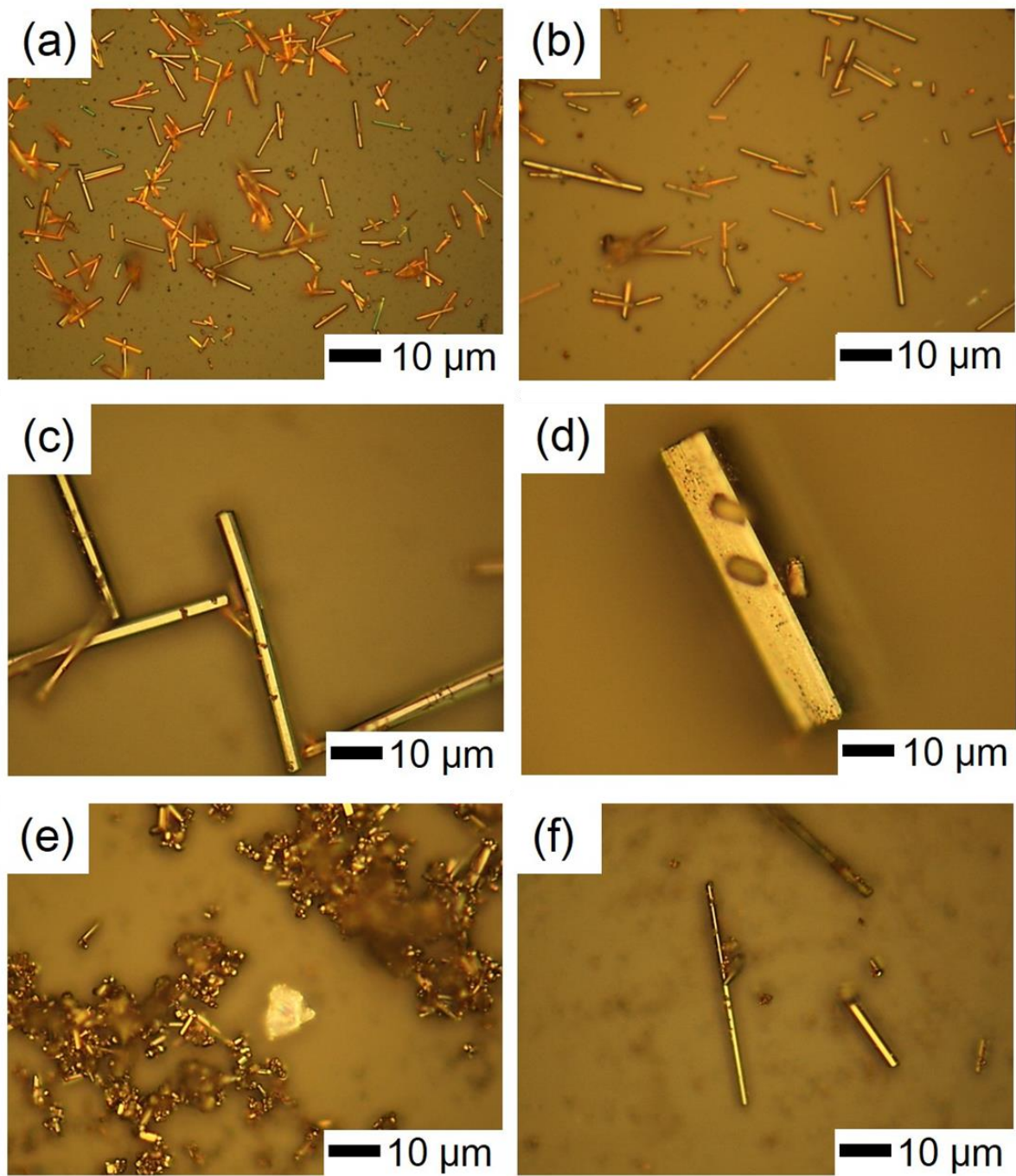


図 39 仕込み溶液のフラレン組成が (C<sub>60</sub> [wt%], C<sub>70</sub> [wt%]) = (a) (91.2, 8.8)、(b) (76, 24)、(c) (63, 37)、(d) (55, 45)、(e) (22, 78)、(f) (0, 100) のときの C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> FNWs の光学顕微鏡像

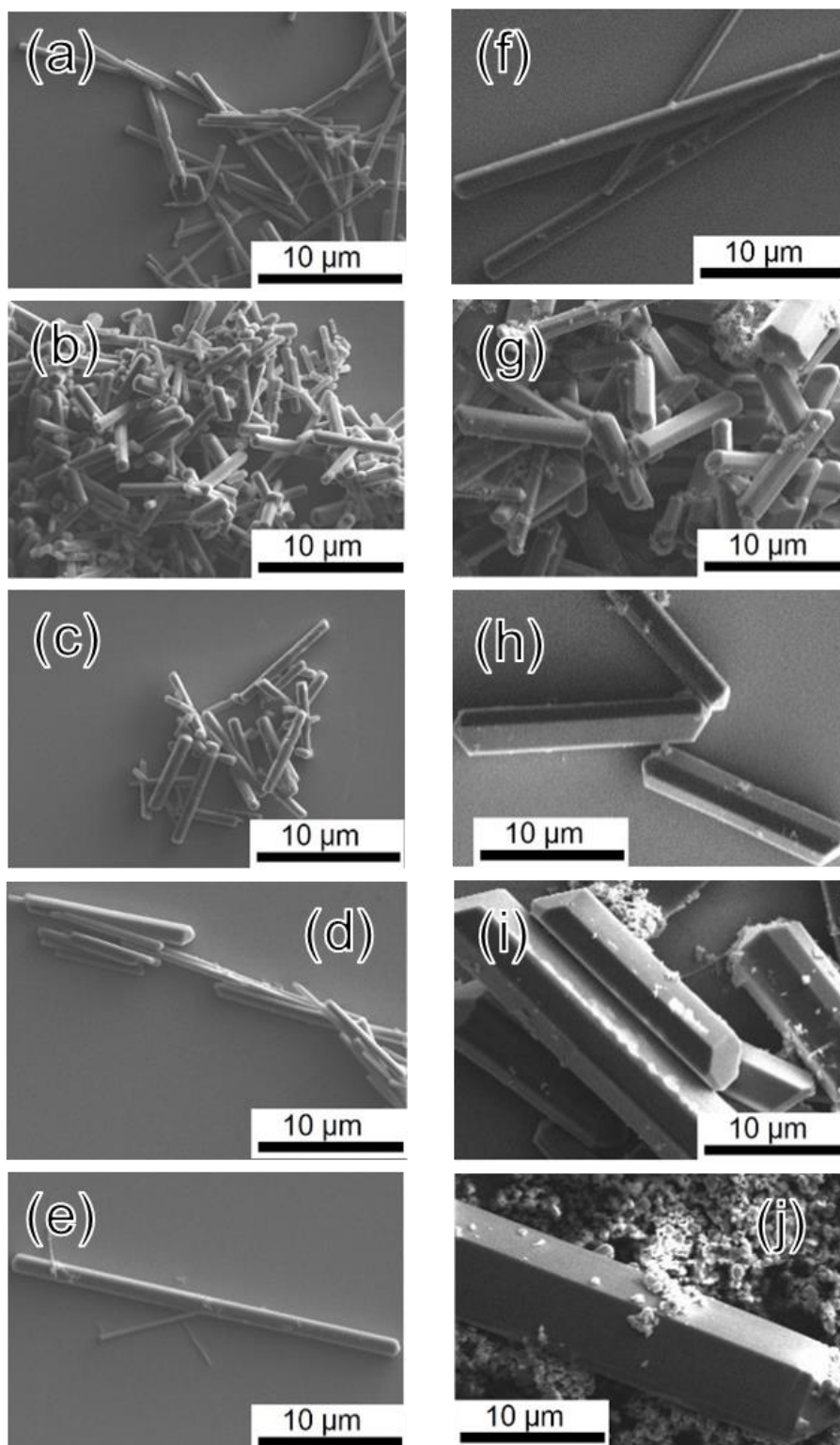


図 40 仕込み溶液のフラーレン組成が  $(C_{60} [\text{wt}\%], C_{70} [\text{wt}\%]) =$  (a) (100, 0)、(b) (90, 10)、(c) (80, 20)、(d) (70, 30)、(e) (60, 40)、(f) (50, 50)、(g) (30, 70)、(h) (20, 80)、(i) (10, 90)、(j) (0, 100) のときの  $C_{60}$ - $C_{70}$  FNWs の SEM 画像

度と C<sub>70</sub> 濃度を測定し、以下の式によってフラーレン組成 [wt% C<sub>70</sub>]としている。

$$\text{フラーレン組成 [wt\% C}_{70}\text{]} = 100 \times \text{C}_{70} \text{濃度 [g l}^{-1}\text{]} / (\text{C}_{60} \text{濃度} + \text{C}_{70} \text{濃度}) \text{ [g l}^{-1}\text{]} \quad (21)$$

上澄み溶液については、結晶成長後の上澄み溶液を用いて、析出物が混ざらないように注意した。析出物については、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーと粒子状結晶の混合物約 5 mg をトルエン (non-dehydrated, Wako JIS HPLC 用) に溶解させて測定した。C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーについては、特に大きいものを選び、1 本ずつ分離して同様のトルエンに溶解させて測定した。

仕込み溶液のフラーレン組成に対する上澄み溶液と析出物のフラーレン組成をそれぞれ図 41(a)、(b) に示す。それぞれの図は傾きの異なる 3 つの領域に分けられる。すなわち、領域 I においては C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカー内で C<sub>60</sub> が飽和し C<sub>70</sub> が未飽和の状態、領域 II においては C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカー内で C<sub>60</sub> と C<sub>70</sub> がともに飽和状態、領域 III においては C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカー内で C<sub>70</sub> が飽和し C<sub>60</sub> が未飽和の状態であると考えられる。ここで重要なのは、領域を隔てる仕込み溶液のフラーレン組成の値である。図 41(a) において、領域 I と領域 II の境界は仕込み溶液のフラーレン組成 = 12.4 wt% C<sub>70</sub> であり、領域 II と領域 III の境界は仕込み溶液のフラーレン組成 = 73.4 wt% C<sub>70</sub> である。前者は C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーにおける C<sub>60</sub> 母相に対する C<sub>70</sub> の固溶限を示しており、後者は C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーにおける C<sub>70</sub> 母相に対する C<sub>60</sub> の固溶限を示していると考えられる。したがって、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーにおける C<sub>60</sub> 母相に対する C<sub>70</sub> の固溶限はおよそ 12.4 wt% であり、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーにおける C<sub>70</sub> 母相に対する C<sub>60</sub> の固溶限は 26.6 wt% 程度であると推測される。

さらに C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーにおける C<sub>60</sub> 母相に対する C<sub>70</sub> の固溶限を明らかにするために、特に大きい C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーを細いファイバーを用いて 1 本ずつ分離して組成分析を行った。このとき、特に大きい C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの仕込み溶液のフラーレン組成はすべて 45.4 wt% C<sub>70</sub> であった。組成分析の結果を、表 10 に示す。C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーのフラーレン組成は仕込み溶液のフラーレン組成よりも小さく、平均値が 11.1 ± 2.2 wt% C<sub>70</sub>、最大値でも 13.7 wt% C<sub>70</sub> であった。このことから、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーにおける C<sub>60</sub> 母相に対する C<sub>70</sub> の固溶限はおよそ 11 ~ 13 wt% であることが分かった。図 41(b) において仕込み溶液のフラーレン組成が 45.4 wt% C<sub>70</sub> のときに析出物のフラーレン組成が 60 wt% C<sub>70</sub> 以上であることから、固溶限を超える C<sub>70</sub> は粒子状結晶として析出したと考えられる。

以上のことから、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーにおける C<sub>60</sub> 母相に対する C<sub>70</sub> の固溶限は 11 ~ 13 wt% であることが明らかになった。また、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーにおける C<sub>70</sub> 母相に対する C<sub>60</sub> の固溶限は 26.6 wt% 程度であると推測される。固溶限を超える量の C<sub>60</sub> や C<sub>70</sub> は粒子状結晶として析出した可能性が高い。

表 10 1 本ずつ分離した C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーのフラーレン組成

	仕込み溶液	C <sub>60</sub> -C <sub>70</sub> ウィスカー	
		平均値	最大値
フラーレン組成 (wt% C <sub>70</sub> )	45.4 ± 4.1	11.1 ± 2.2	13.7

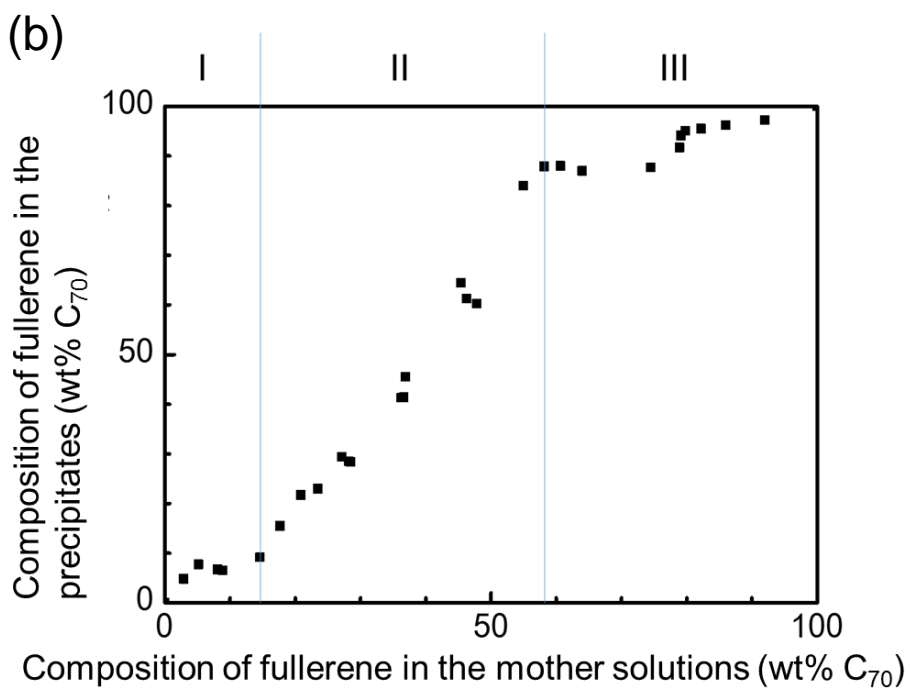
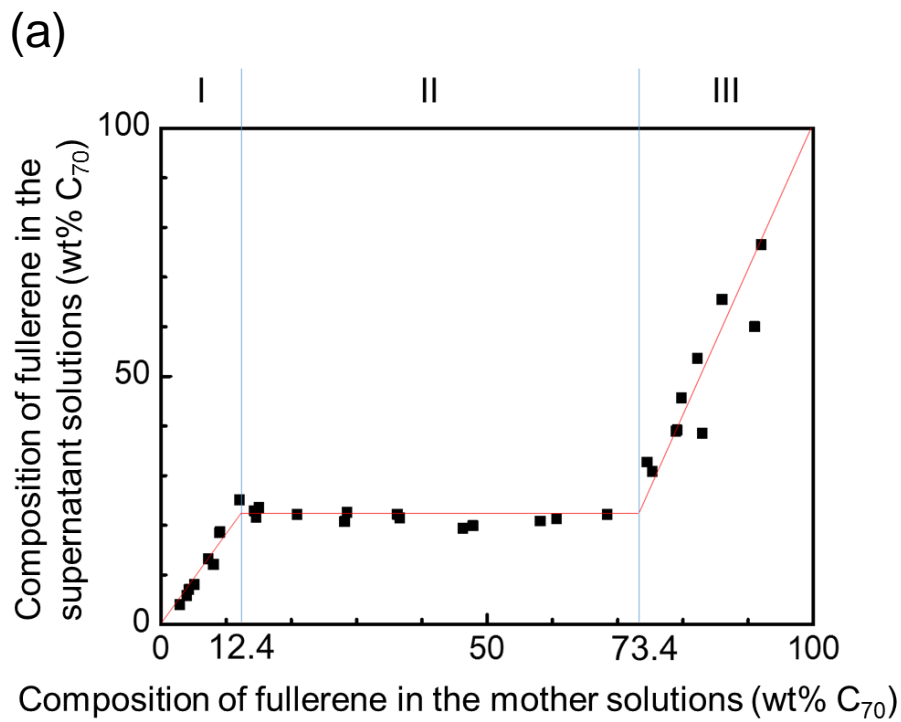


図 41 仕込み溶液のフラーレン組成に対する (a) 上澄み溶液のフラーレン組成と (b) 析出物のフラーレン組成



### 3.3.2 大きさ

SEM 画像を用いて、仕込み溶液の組成に対する C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの直径と長さの分布を測定した結果を図 42(a)、(b)にそれぞれ示す。図 42(a)、(b)ともに右肩上がり W 型を示しており、極小となるときが 2 回ずつあった。図 42(a)、(b)より、仕込み溶液の組成に対する C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの直径と長さの分布は、右肩上がりかつ極小値をそれぞれ 2 個持つことが分かった。この原因について考察する。まず、過飽和度 ( $S$ ) を以下の式で定義する。

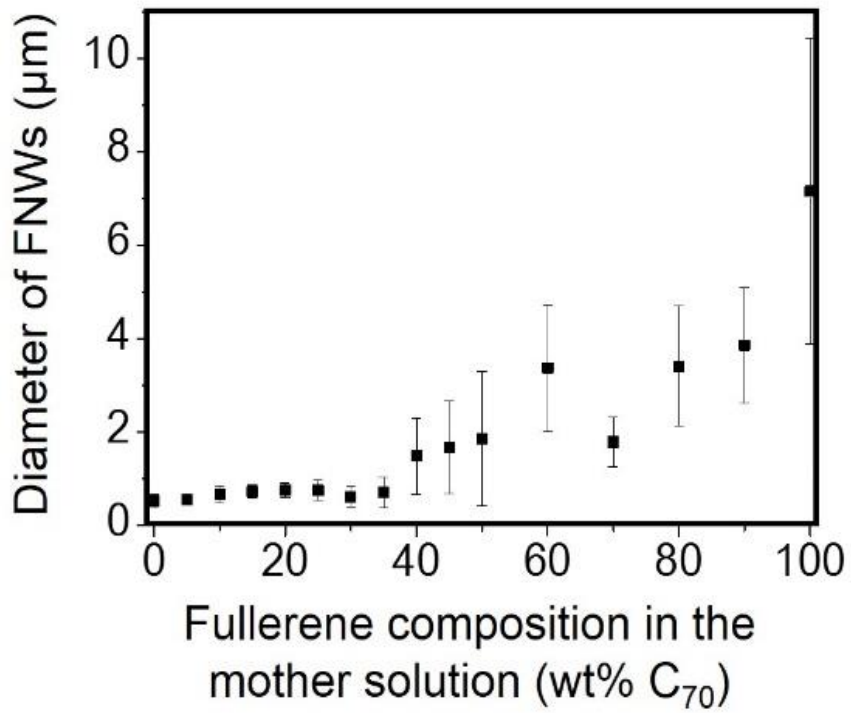
$$S = \frac{(C - C_{eq})[\text{g l}^{-1}]}{C_{eq} [\text{g l}^{-1}]} \quad (22)$$

ここで、 $C$  は仕込み溶液におけるフラレン濃度であり、 $C_{eq}$  は仕込み溶液と 2-プロパノールの混合溶液に対するフラレンの溶解度である。今回の実験においては  $C = 1.4 \sim 2.5 \text{ g l}^{-1}$  であり、 $C_{eq} = 0.1 \text{ g l}^{-1}$  程度であるから、 $S = 14 \sim 25$  となり、結晶核は核形成後に安定していると考えられる[66]。したがって、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの大きさは溶液中での C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの数密度に依存したと考えられる[67]。仕込み溶液のフラレン組成に対する C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの数密度の変化を図 43 に示す。図 43 は直径や長さ分布のグラフと関連しており、右肩下がり M 型曲線であり、極大値を 2 個持っている。さらに、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの数密度は C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの結晶成長速度 ( $R$ ) に依存していたと考えられる。 $R$  は以下の式によって計算される[68]。

$$R [\text{m s}^{-1}] = a [\text{m}] \times V_s [\text{m}^3] \times v [\text{s}^{-1}] \times (C_m - C_{m,eq}) [\text{m}^{-3}] \times \exp\left(\frac{-E_{des}}{k_B \times T}\right) [\text{g}^{-1}] \quad (23)$$

ここで、 $a$  はフラレン分子の高さ、 $V_s$  は結晶表面における析出可能な領域の体積、 $v$  はフラレン分子の熱振動数、 $C_m$  は仕込み溶液におけるフラレンの分子数濃度、 $C_{m,eq}$  は仕込み溶液と 2-プロパノールの混合溶液におけるフラレンの分子数濃度、 $E_{des}$  はフラレン分子の脱溶媒和エネルギー、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は温度である。今回の実験において、仕込み溶液のフラレン組成を変化させたときに特に変化するのは  $C_m$  と  $V_s$  である。我々が測定した結果、常温での C<sub>60</sub> のトルエンに対する溶解度は  $2.5 \text{ g l}^{-1}$ 、C<sub>70</sub> ウィスカーのトルエンに対する溶解度は  $1.4 \text{ g l}^{-1}$  であり、仕込み溶液において C<sub>70</sub> 含量が増加することにより仕込み溶液におけるフラレン濃度は減少し、 $C_m$  も減少したと考えられる。C<sub>70</sub> にとっての  $V_s$  は、仕込み溶液のフラレン組成が C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーにおける C<sub>60</sub> 母相に対する C<sub>70</sub> の固溶限、すなわち 11 ~ 13 wt% C<sub>70</sub> において極大になると考えられる。なぜなら、このとき C<sub>70</sub> は C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーと粒子状結晶のほぼ全ての結晶表面に析出可能だからである。同様に、C<sub>60</sub> が C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーと粒子状結晶のほぼ全ての結晶表面に析出可能であることから、C<sub>60</sub> にとっての  $V_s$  は、仕込み溶液のフラレン組成が C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーにおける C<sub>70</sub> 母相に対する C<sub>60</sub> の固溶限、すなわち約 73 wt% C<sub>70</sub> において極大になると考えられる。以上より、仕込み溶液において C<sub>70</sub> 含量が増加するにつれて  $C_m$  は減少し、 $V_s$  は仕込み溶液のフラレン組成が 11 ~ 13 wt% C<sub>70</sub> と約 73 wt% C<sub>70</sub> において極大になると考えられる。したがって、 $R$  の理論値を仕込み溶液のフラレン組成に対してプロットしていくと、図 44 のように右肩下がりかつ極小値を 2 つもつグラフとなる。C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの数密度が  $R$  に依存していたと考えると、図 43 及び図 42 は図 44 から説明可能である。

(a)



(b)

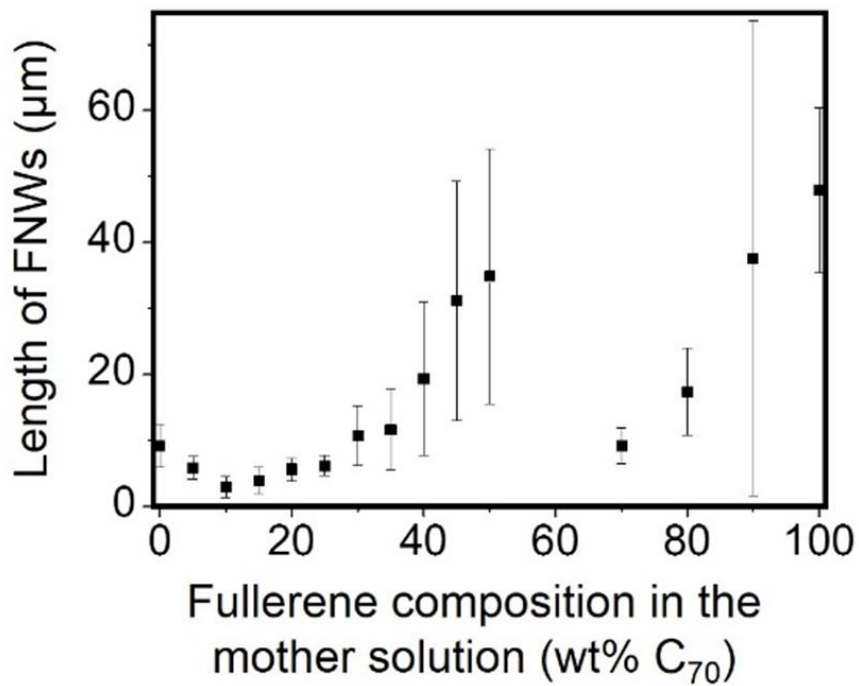


図 42 C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの仕込み溶液の組成に対する (a) 直径分布と (b) 長さ分布

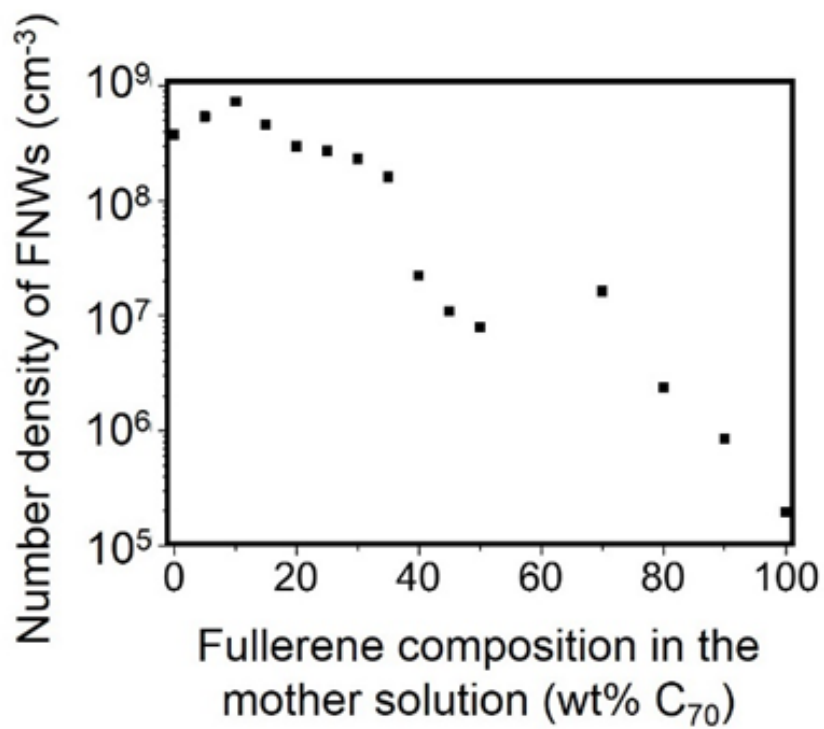


図 43 仕込み溶液の組成に対する C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの数密度の変化

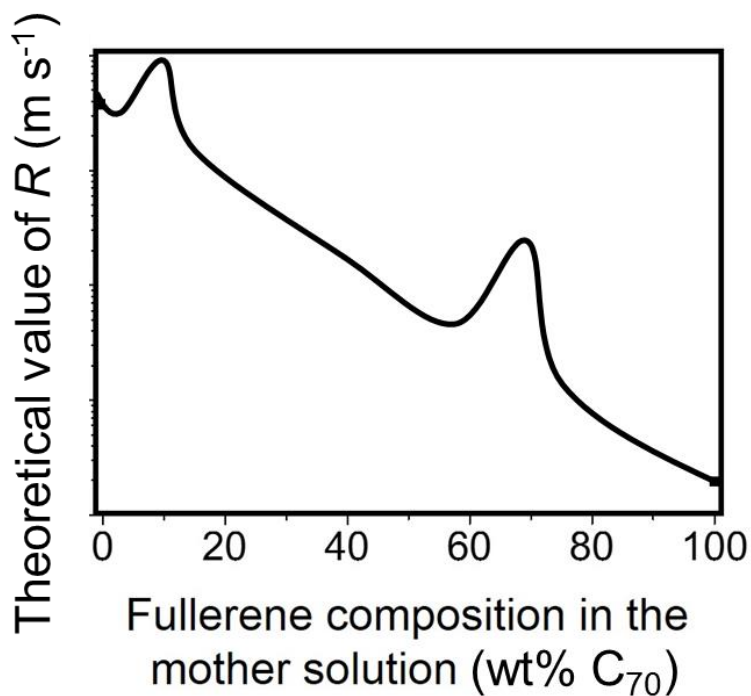


図 44 仕込み溶液の組成に対する C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの成長速度の理論値の変化

### 3.3.3 結晶構造

X線回折 (XRD) によって C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーと C<sub>60</sub> FNWs の結晶構造解析を行った。C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーについては、C<sub>70</sub> が十分に固溶していると考えられる仕込み溶液のフラーレン組成が 24 wt% C<sub>70</sub> のものを使用した。C<sub>60</sub> FNWs については、第 2 章で合成した C<sub>60</sub> FNWs を使用した。XRD については、粉末 X 線回折法を用いて波長 1.5418 Å の CuK $\alpha$  特性 X 線を入射光として備えた X 線回折計 (Rigaku Ultima III) を用いて測定を行った。C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの XRD パターンと C<sub>60</sub> FNWs の XRD パターンを図 45 に示す。C<sub>60</sub> FNWs の XRD パターンについては、第 2 章でのサンプル解析の結果と一致しており、面心立方晶 (fcc) と一部六方晶 (hcp) が観測された。C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの XRD パターンについては、fcc と一部 hcp が観測されたのは C<sub>60</sub> FNWs の XRD パターンと同様であり、さらに複数のピークが観測された。これらのピークは、C<sub>60</sub> FNWs を高温高压処理した際に菱面体晶 (rh) の 2 次元ポリマーが形成されたときの XRD パターンにおけるピークに非常によく似ている (図 46) [69]。したがって、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの XRD パターンの fcc、hcp 以外のピークは rh のピークであると考えられ、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカー内に菱面体構造が形成されていることが分かった。C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカー内の菱面体構造については、C<sub>60</sub> 母相に対して C<sub>70</sub> が置換型固溶をしたことにより、結晶構造が部分的にゆがんだことで形成されたと考えられる。

また、図 45 を元に C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーと C<sub>60</sub> FNWs の fcc 構造と rh 構造の格子定数と単位胞体積を計算した結果を、表 11 に示す。C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの fcc 構造の格子定数は  $a = 1.433 \pm 0.011$  nm であり、C<sub>60</sub> FNWs の fcc 構造の格子定数である  $a = 1.422 \pm 0.005$  nm に比べて 0.77% 上昇していた。これは、C<sub>60</sub> 分子がより分子半径の大きい C<sub>70</sub> 分子に置き換わったことで分子間結合距離が長くなったことによると考えられる。C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの rh 構造については、C<sub>60</sub> 母相に対して C<sub>70</sub> が置換型固溶をしたことにより、部分的に C<sub>60</sub> 分子が押されて空隙を無くすように結晶構造が圧縮されたことで形成されたと考えられる。したがって、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの rh 構造の単位胞体積が C<sub>60</sub> FNWs の fcc 構造の単位胞体積よりも小さいのは、空隙を無くすように圧縮されたからであると考えられる。

C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの XRD パターンにおいても hcp 構造が観測されたことから、今回合成した C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカー内には溶媒が残存しており、フラーレン溶媒和物を形成していた可能性が高い。C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカー内に溶媒が残存していたかどうか、フラーレン溶媒和物を形成していたかどうかについては、後述する C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの内部構造の項において、さらに詳しく解析する。

表 11 C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーと C<sub>60</sub> FNWs の各結晶構造の格子定数と単位胞体積

サンプル	結晶構造	格子定数 (nm)	単位胞体積 (nm <sup>3</sup> )
C <sub>60</sub> FNWs	面心立方晶 (fcc)	$a = 1.422 \pm 0.005$	0.719
C <sub>60</sub> -C <sub>70</sub> ウィスカー	fcc	$a = 1.433 \pm 0.011$	0.736
C <sub>60</sub> -C <sub>70</sub> ウィスカー	菱面体晶 (rh)	$a = 1.174, c = 1.652$	0.657

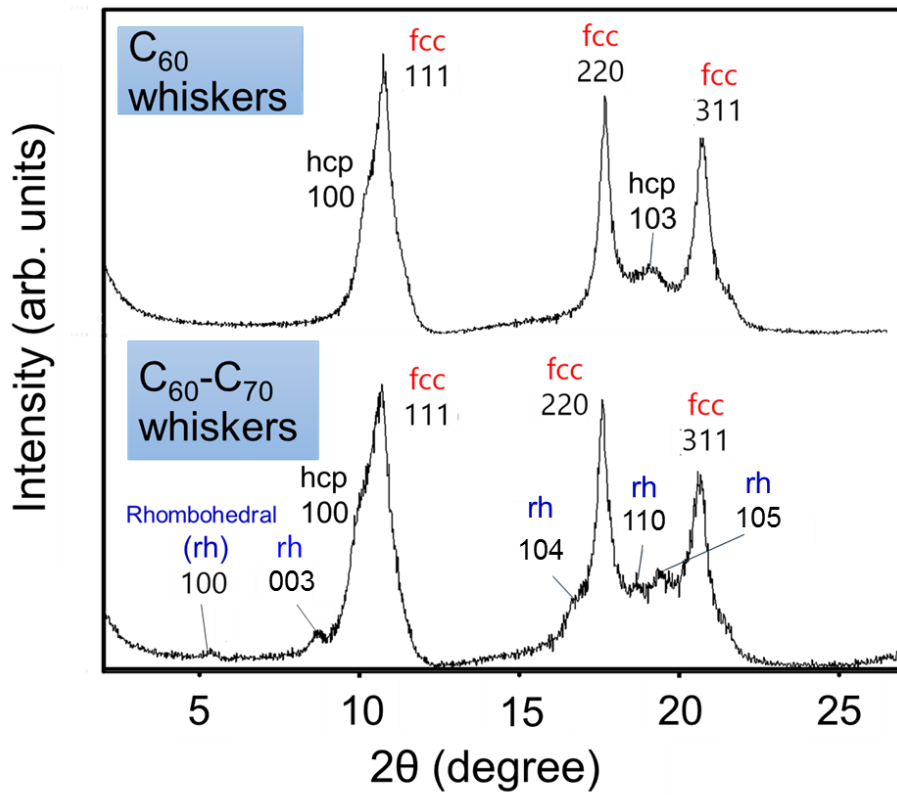


図 45  $C_{60}$ - $C_{70}$  ウィスカーと  $C_{60}$  FNWs の XRD パターン

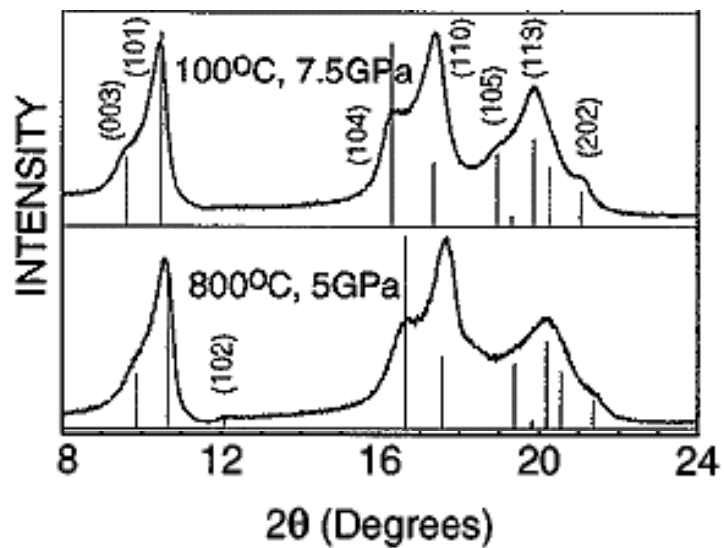


図 46 高温高圧処理後の  $C_{60}$  FNWs の XRD パターンと菱面体晶構造の指数

### 3.3.4 光吸収特性

C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの光特性を調べるために、紫外・可視 (UV-vis) 分光による測定を行った。サンプルは、XRD と同様に仕込み溶液のフラーレン組成が 24 wt% C<sub>70</sub> の C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーと第 2 章で合成した C<sub>60</sub> FNWs を使用した。UV-vis 分光については、UV-vis 分光計 (JASCO V-570) を用いて、積分球を使用した反射率測定法による測定を行った。得られた UV-vis スペクトルの可視光域を図 47 に示す。図 47 の縦軸はクベルカーム関数 ( $f(R_{\infty})$ ) であり、サンプルの絶対拡散反射率 ( $R_{\infty}$ ) に依存する関数である。絶対拡散反射率とは、入射光に対するサンプル表面での拡散反射光の割合である。測定値としての  $f(R_{\infty})$  の値は、光の散乱距離に対してサンプルの厚さが十分に厚いと仮定した場合、以下の式によって計算される。

$$f(R_{\infty}) = \frac{A}{F} \quad (24)$$

ここで、 $A$  はサンプルの吸光係数、 $F$  はサンプルの散乱係数である。 $f(R_{\infty})$  の値は測定値として算出されたが、サンプルの表面状態によって影響を受けるため絶対値そのものに意味はあまりなく、UV-vis スペクトルの形状に意味がある。図 47 の C<sub>60</sub> FNWs の UV-vis スペクトルと C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの UV-vis スペクトルを比較すると、全体の形状は非常に似ているが C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの UV-vis スペクトルの方が波長 600 nm 付近においてへこみが小さくならかな形状になっていることが分かる。したがって、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーは C<sub>60</sub> FNWs と比較して、波長 600 nm 付近において吸光度が上昇したことが分かった。

波長 600 nm 付近において吸光度が上昇することは、太陽電池の光活性材料として使用する際に有効である。図 48 に太陽光エネルギーの放射スペクトルを示す[70]。太陽光エネルギーは可視光域から近赤外域の範囲で大きいため、その領域の吸光度の高い光活性材料を用いることで太陽電池の変換効率を向上すると考えられる。すなわち、C<sub>60</sub> FNWs よりも C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの方が、有機薄膜太陽電池の光活性材料として使用した場合に変換効率が向上すると考えられる。

### 3.3.5 機械特性

C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの機械特性を調べるために、集束イオンビーム加工観察装置 (FIB) を用いて 2 本の C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの破断試験を行った。C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーについては、仕込み溶液のフラーレン組成が 24 wt% C<sub>70</sub> であり、直径 30  $\mu\text{m}$ 、長さ 150  $\mu\text{m}$  程度の非常に大きいものを使用した。装置としては、ガリウム (Ga) イオンビームを備えた FIB-SEM (Hitachi NB5000) を用いた。

FIB-SEM を用いた破断試験の概要を図 49 に示す。まずは C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーをシリコン基板上に分散させ、Ga イオンビームを用いたスパッタリングにより C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの側面を一部削った。次にタングステンをを用いたデポジションにより、削った側面の下部とシリコン基板を固定した。さらに固定部分から離れたところに Ga イオンビームを用いたスパッタリングにより V 字切れ込みを入れて、モリブデン製のプローブでゆっくりと押すことで C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの破断を行った。また、実際に破断試験を行った様子を図 50 に示す。図 50(a)において C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの側面の下部とシリコン基板がタングステン(W)デポジションにより固定されており、V 字切れ込みがすでに作成されている。図 50(b)、(c)とプローブで少しずつ押ししており、図 50(d)で完全に破断している。

機械特性として、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの破断時の曲げ応力 ( $\sigma_{\text{ben}}$ ) と応力拡大係数 ( $K$ ) の評価を行っ

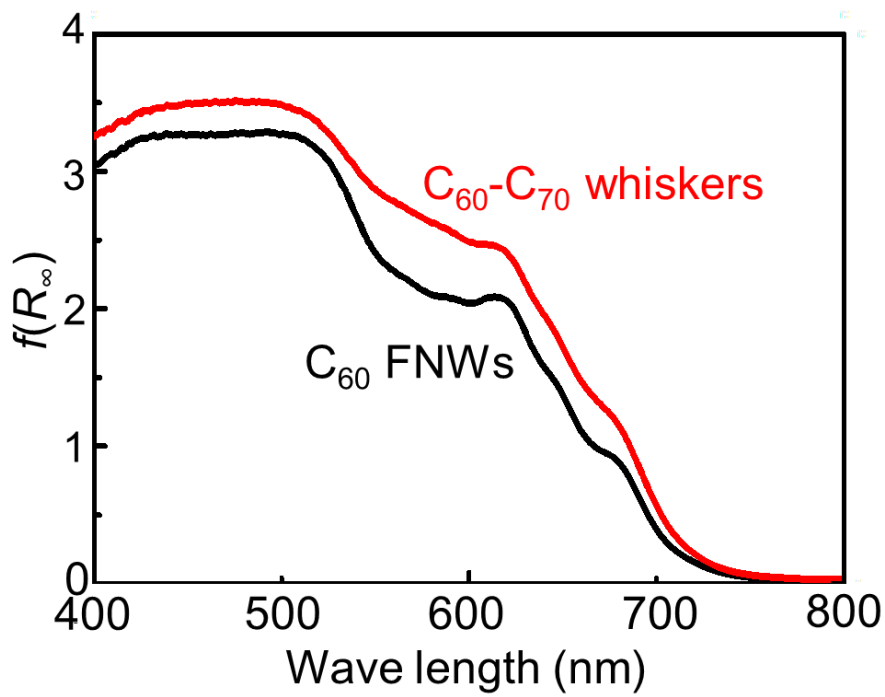


図 47  $C_{60}$ - $C_{70}$  ウィスカーと  $C_{60}$  FNWs の紫外・可視吸収スペクトル

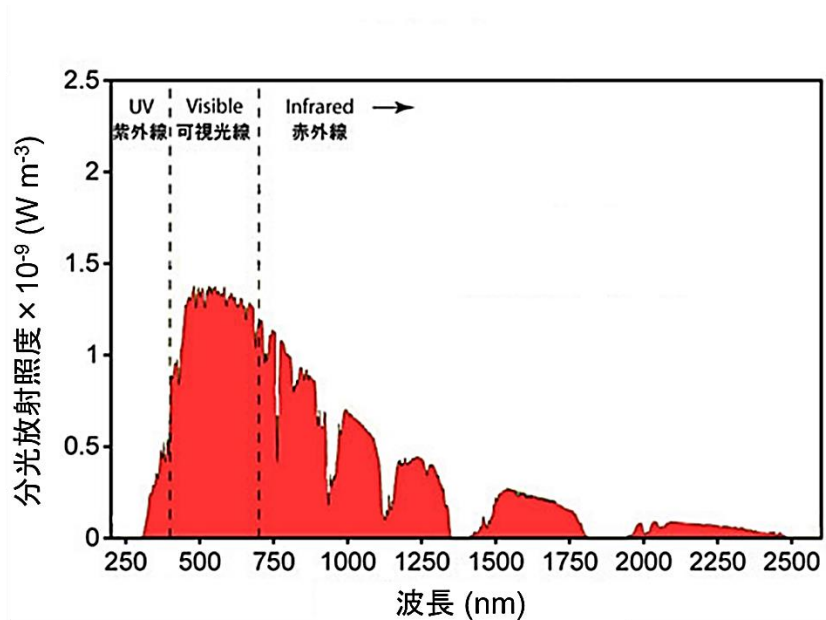


図 48 太陽光の放射エネルギースペクトル

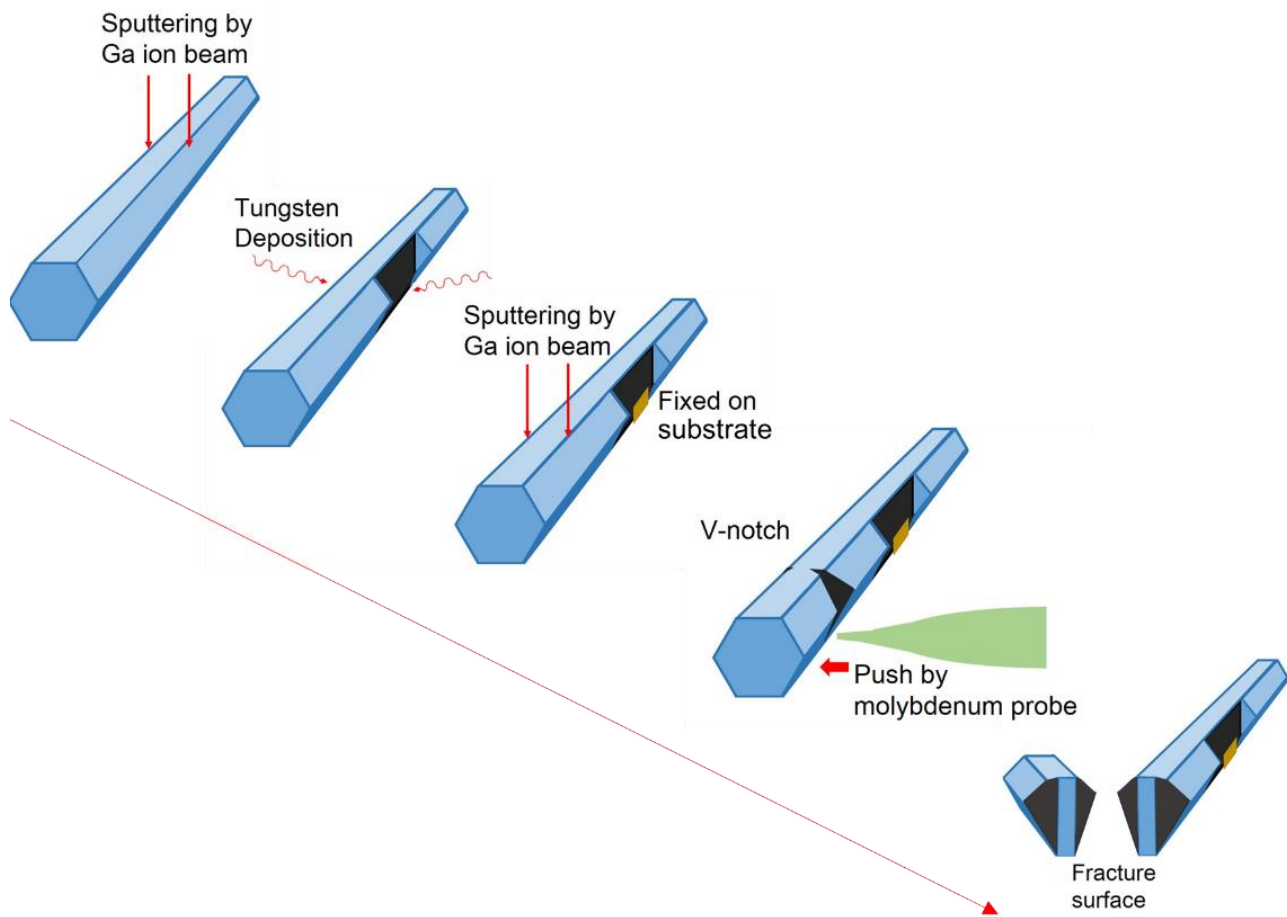


図 49 FIB-SEM を用いた  $C_{60}$ - $C_{70}$  ウィスカーの破断の模式図



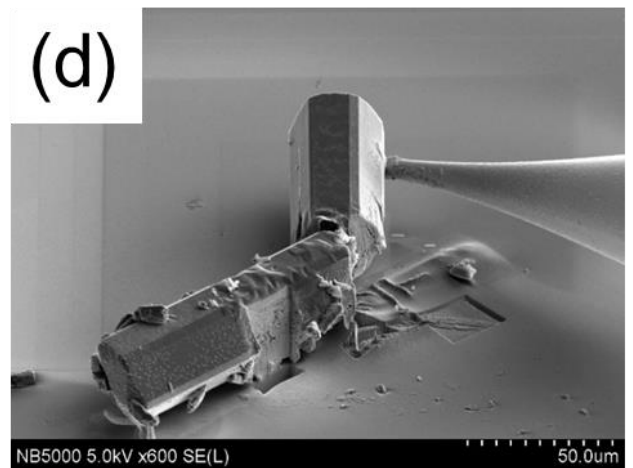
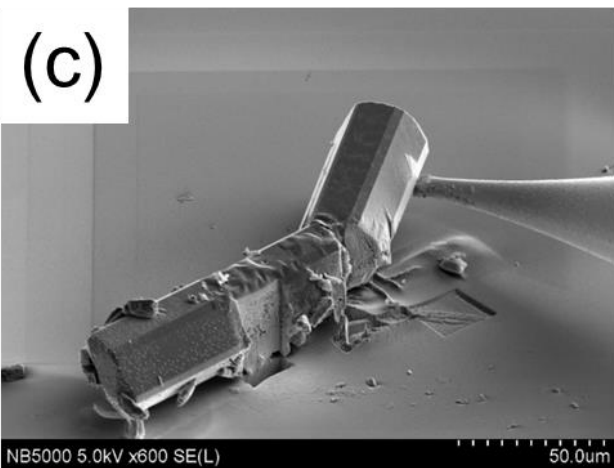
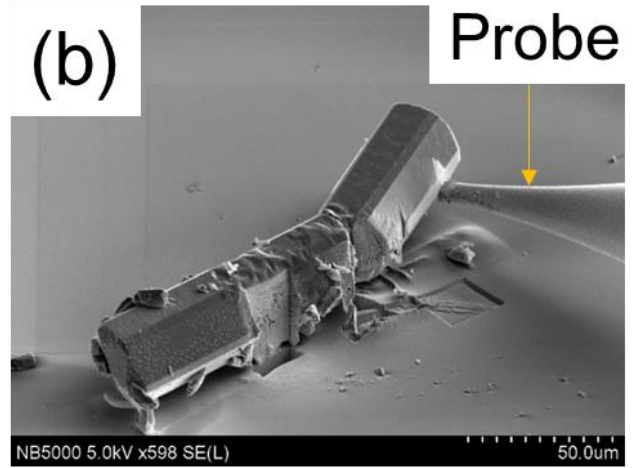
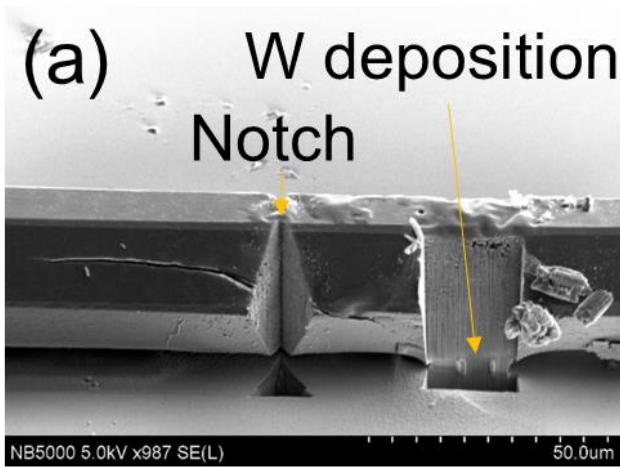


図 50 (a)→(b)→(c)→(d)→の順に行った FIB-SEM を用いた C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの破断 ※W はタン  
グステン

た。サンプルの一端を固定して一端に荷重を加えるときの曲げ応力は、片持ち梁の応力として以下の式によって計算できる[71]。

$$\sigma_{ben} = \frac{M}{Z}, \quad (25)$$

$$Z = \frac{b \times h^2}{6}, \quad (26)$$

$$M = P \times x \quad (27)$$

ここで、 $M$ は曲げモーメント、 $Z$ は破断面の断面係数、 $P$ は荷重の大きさ、 $b$ は荷重に垂直な方向の破断面の長さ、 $h$ は荷重に平行な方向の破断面の長さ、 $x$ は力点と作用点の距離すなわち荷重を加えた点と破断面への距離である。さらに、 $P$ とサンプルのたわみ量 ( $\delta$ ) には次のような関係がある[72]。

$$\delta = \frac{P \times l^3}{3 \times E \times I}, \quad (28)$$

$$I = \frac{b \times h^3}{12} \quad (29)$$

ここで、 $E$ はサンプルのヤング率、 $I$ は破断面の二次モーメント、 $l$ は支点と力点の距離すなわち C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーとシリコン基板を固定していた部分から荷重を加えた点への距離である。

式(25)~(29)をまとめると、以下の式が得られる。

$$\sigma_{ben} = \frac{3hx\delta E}{2l^3} \quad (30)$$

$E$ すなわち C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーのヤング率を 80 GPa と仮定する[55]。また、 $h$ 、 $l$ 、 $x$ について、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの対応している部分を表した模式図を図 51 に示し、破断を行った 2 本の C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの長さを図 52 に示す。1 本目の C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーについては  $h = 6.5 \mu\text{m}$ 、 $l = 46 \mu\text{m}$ 、 $x = 18 \mu\text{m}$  であり、2 本目の C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーについては  $h = 2.1 \mu\text{m}$ 、 $l = 46 \mu\text{m}$ 、 $x = 20 \mu\text{m}$  であった。また、 $\delta$  について、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの対応している部分を表した模式図を図 53 に示し、破断直前の 2 本の C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの  $\delta$  について図 54 を用いて計測し、その結果、1 本目の C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーについては  $\delta = 0.50 \mu\text{m}$  であり、2 本目の C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーについては  $\delta = 1.1 \mu\text{m}$  であった。これらの値を用いて破断直前の  $\sigma_{ben}$  を計算すると、1 本目の C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーについては  $\sigma_{ben} = 71 \text{ MPa}$  であり、2 本目の C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーについては  $\sigma_{ben} = 58 \text{ MPa}$  であった。すなわち、本実験での C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの引っ張り強さは 58~71 MPa であった。この値は、直径 160 nm の C<sub>60</sub> FNWs の引っ張り強さである 11.5 MPa のおよそ 6 倍である[29]。引っ張り強さを密度で割った値である比強度については、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの密度を 1.7 g cm<sup>-3</sup> とすると、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの比強度は 34~42 N m kg<sup>-1</sup> であり、アルミナの比強度である 35 N m kg<sup>-1</sup> と同等以上であることが分かった[73]。

さらに、曲げにおける C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカー内の応力分布を、開裂変形であるモード I 変形の応力拡大係数として以下の式によって算出した。

$$K = \sigma_{ben} \times \sqrt{\pi \times a} \quad (31)$$

ここで、 $a$  はサンプル内の亀裂の半分の長さ（亀裂半長）である。応力拡大係数は最も大きな亀裂の周りで最大値をとり、サンプルの破断もそこで起こると考えられるので、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの破断面における亀裂半長の最大値を計測した。図 55(a)に C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの破断面の一例を示す。また、図 55(b)に図 55(a)の破断面における亀裂半長の頻度分布を示す。図 55(b)より、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの破断面における亀裂半長の最大値はおよそ 3.0  $\mu\text{m}$  と測定された。この値と  $\sigma_{\text{ben}} = 58 \sim 71 \text{ MPa}$  を式(31)に代入すると、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカー内における最も大きな亀裂の周りでの破断直前の応力拡大係数は、 $K = 0.18 \sim 0.22 \text{ MPa m}^{\frac{1}{2}}$  となった。すなわち、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの破壊靱性値は  $0.18 \sim 0.22 \text{ MPa m}^{\frac{1}{2}}$  であることが分かった。この値はアルミナの破壊靱性値である  $1.5 \sim 1.9 \text{ MPa m}^{\frac{1}{2}}$  よりも小さい値であり、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーが脆性破壊を起こしやすいことを示している[73]。この C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの脆性は、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカー内の亀裂が一因であると考えられる。

### 3.3.6 内部構造

前項で作成した C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの破断面の SEM 画像を図 56 に示す。C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの破断面は大部分が多孔質で滑らかな破面であった。また、部分的に繊維状の破面が観察され、局所的に球状の物質が確認された。

図 57 に、滑らかな破面と繊維状の破面の典型例を示す[74,75]。滑らかな破面は脆性破壊による脆性破面、繊維状の破面は延性破壊による延性破面であることが報告されている。したがって、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの破断面については大部分が脆性破面であり、部分的に延性破面が形成されていたことが分かった。

図 58(a)に、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの滑らかな脆性破面の高倍率 SEM 画像を示す。前節で測定した大きな亀裂以外にも、直径数百 nm の小孔が多く分布していたことが分かった。これらの孔については、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカー内においてフラーレン分子が溶媒和している状態から真空乾燥時に急激に溶媒が蒸発したことで形成されたと考えられる。C<sub>60</sub> FNWs の脆性破面や孔については既往の文献において確認されており、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーにおいても大きな違いはないことが分かった。[76-79]。前節の解析結果と合わせると、フラーレンウィスカーの内部に孔が多いことからそれらが連なって亀裂が生じ、亀裂の端で応力集中が起こることでフラーレンウィスカーの脆性破壊が引き起こされると考えられる[80]。

図 58(b)に C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの繊維状の延性破面の高倍率 SEM 画像、図 58(c)に C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの破断面における球状の物質の高倍率 SEM 画像を示す。これらは脆性破面とは異なり、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの破断面の一部で観察された。トルエンを溶媒として合成した直径 1000 nm 以下の C<sub>60</sub> FNWs を室温で 2 時間真空乾燥させた場合でも内部に 1 wt%程度のトルエンが残存していたと報告されているため、本実験においても直径約 30  $\mu\text{m}$  の C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカー内には 1 wt%以上のトルエンが残存しているウィスカーの破断の際に膨張して引き延ばされて形成されたのが図 58(b)の繊維状の延性破面であると考えられる[81]。したがって、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの延性破面及び溶媒和物は真空乾燥後も C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカー内に残存していた溶媒の影響であることが分かった。

以上より、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーは C<sub>60</sub> FNWs と同様に多孔質で脆性を示すが、溶媒が内部に残っている場合にはフラーレン溶媒和物が形成された部分で延性を示すことが推測された。

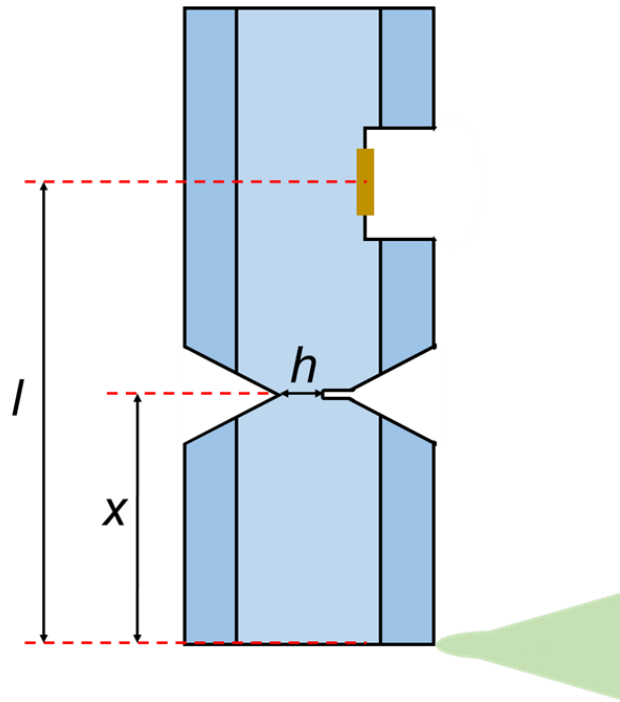
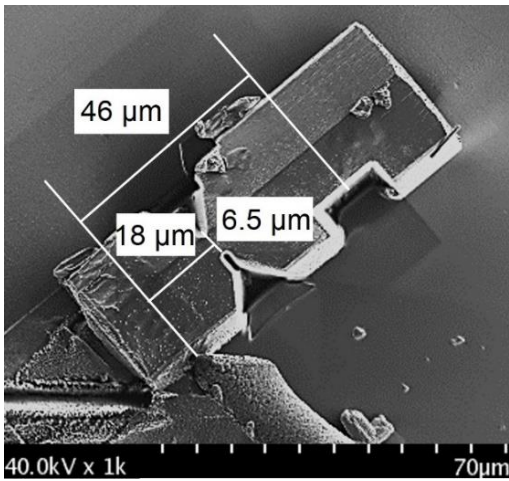


図 51 C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの破断に関わる長さの模式図

(a)



(b)

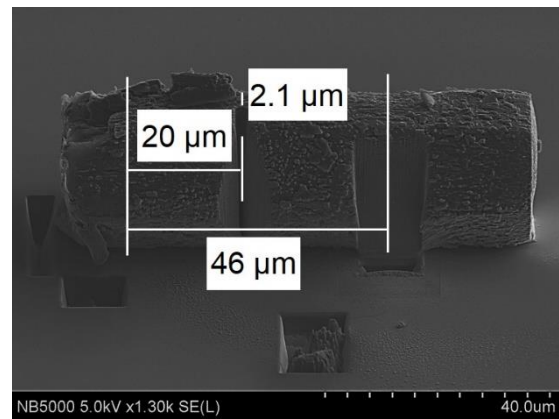


図 52 (a) 1 本目と (b) 2 本目の C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの破断に関わる長さ

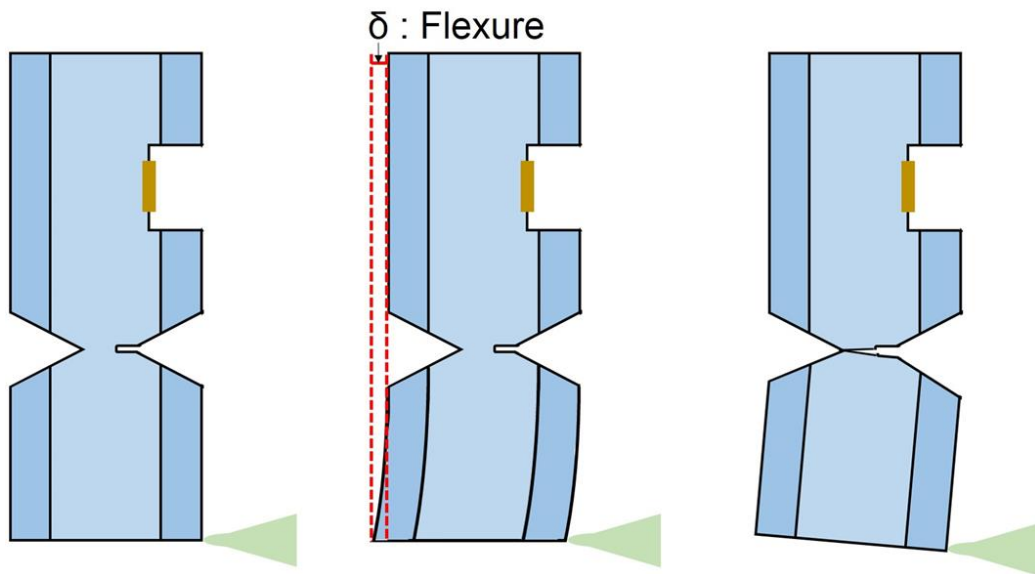


図 53 C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの破断直前のたわみ量の模式図

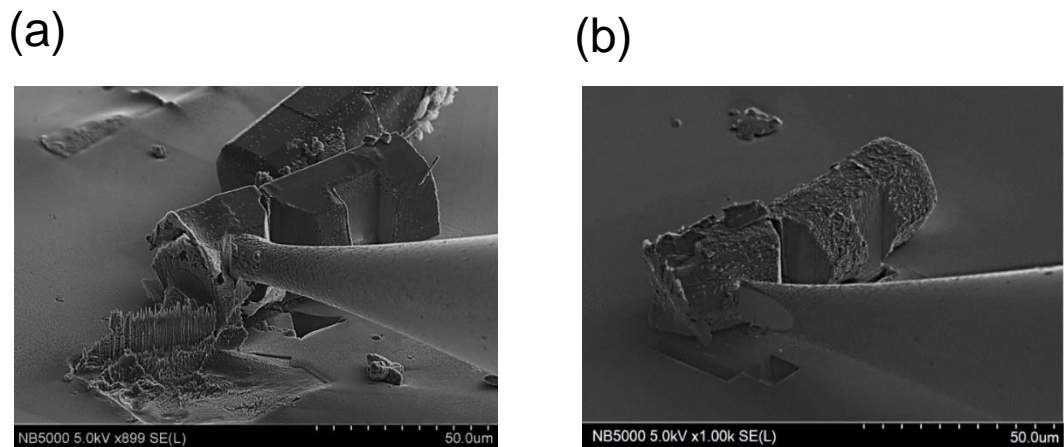
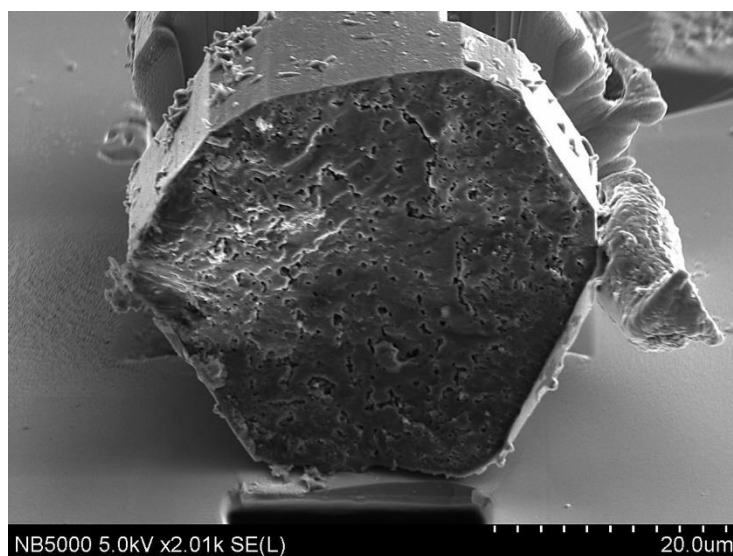


図 54 (a) 1 本目と (b) 2 本目の C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの破断直前のたわみ量

(a)



(b)

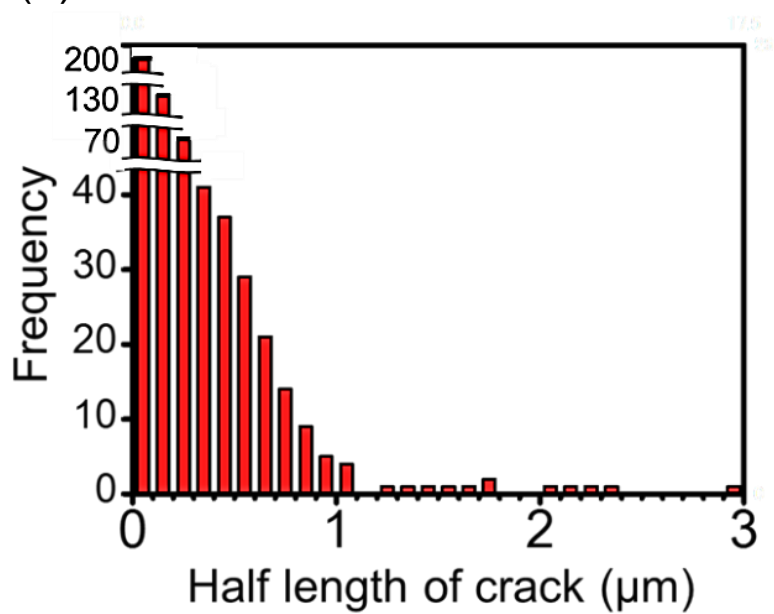


図 55 C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの (a) 破断面と (b) その亀裂半長の分布

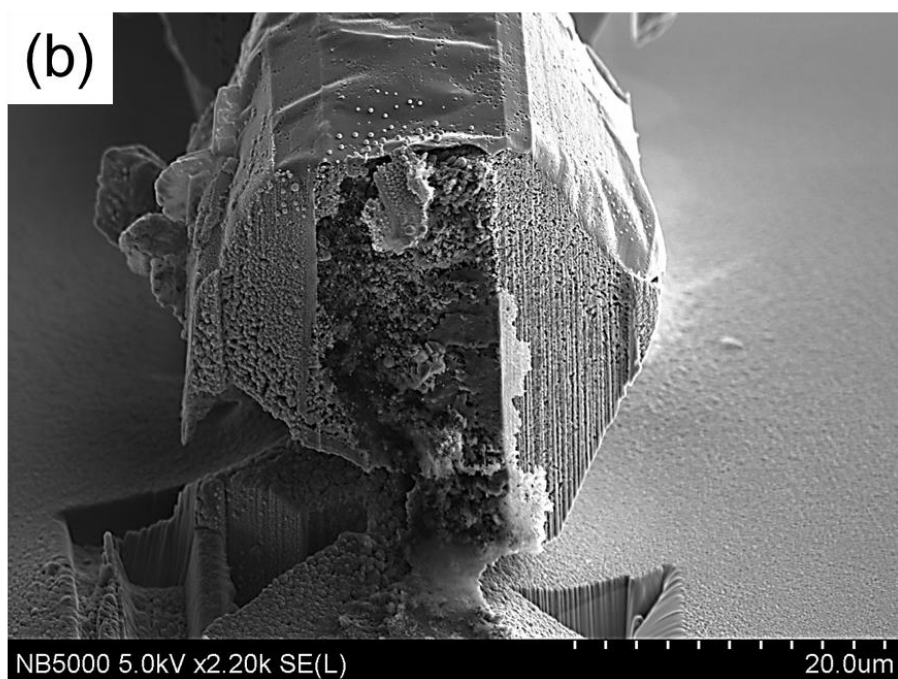
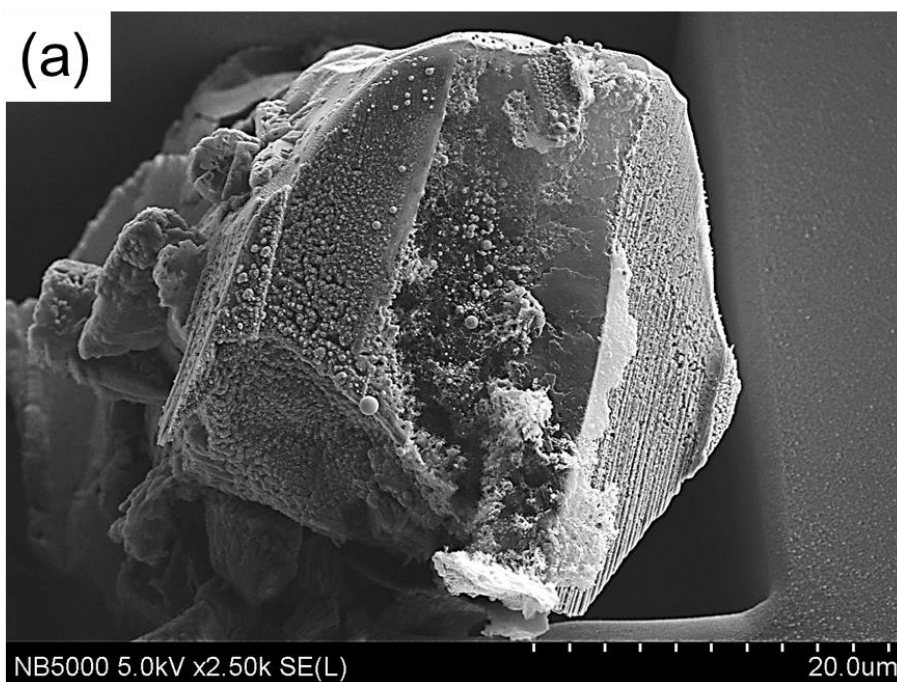
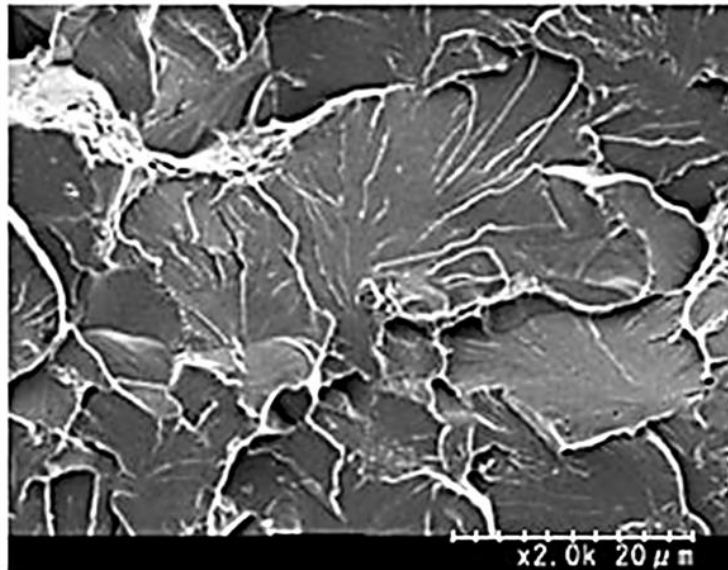


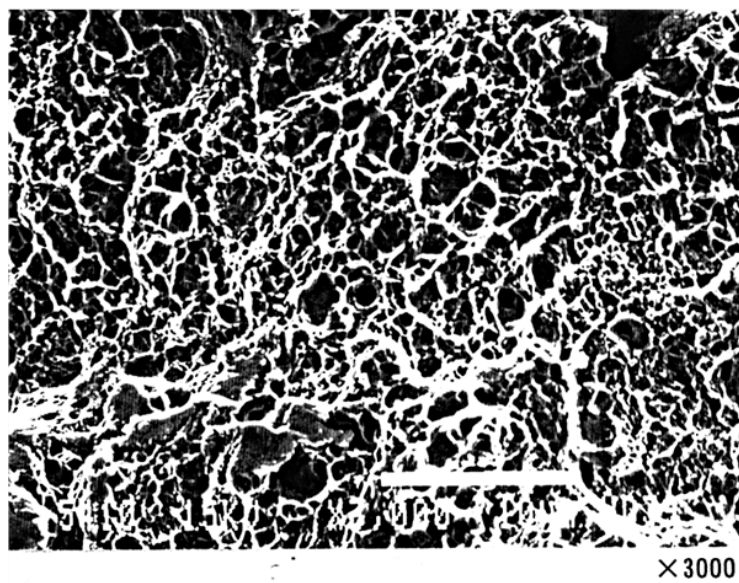
図 56 (a) 1 本目と (b) 2 本目の  $C_{60}$ - $C_{70}$  ウィスカーの破断面の SEM 画像

(a)



Typical brittle fracture surfaces

(b)



Typical ductile fracture surfaces

図 57 (a) 脆性破面と (b) 延性破面の典型例



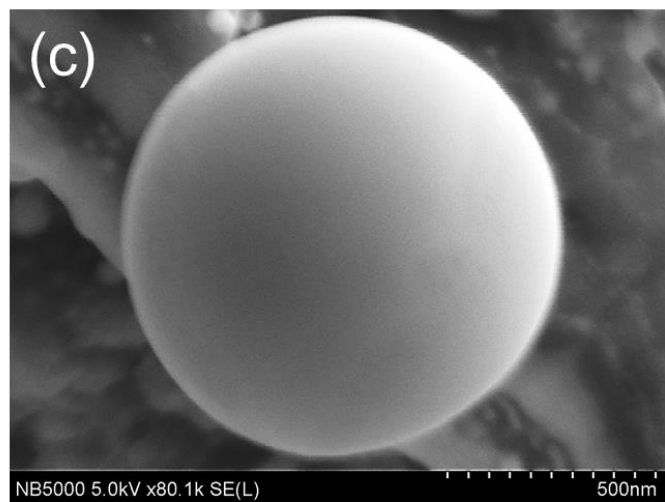
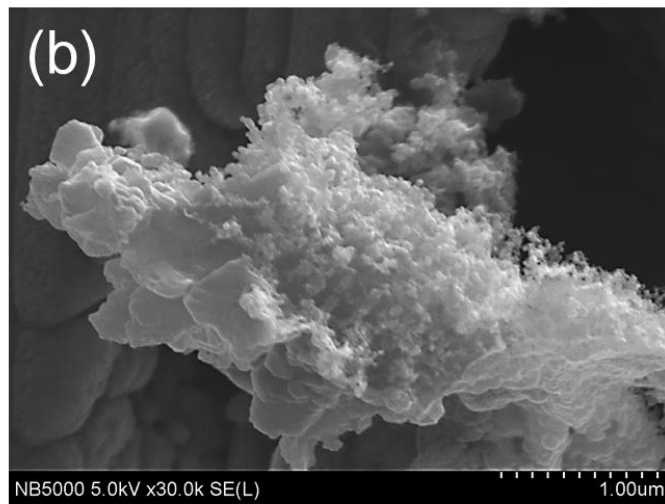
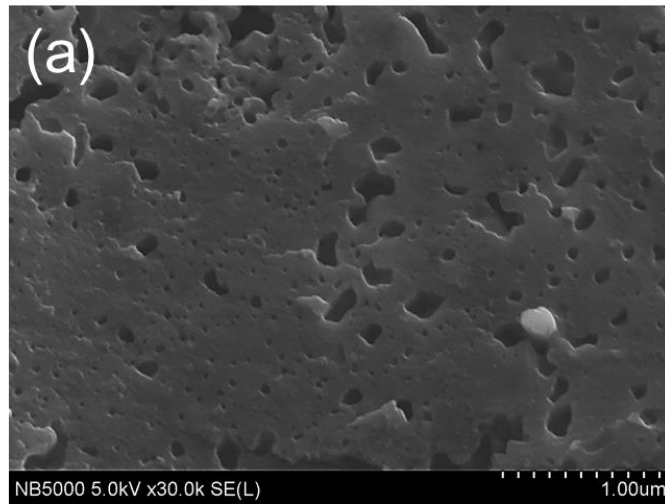


図 58 C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの破断面における (a) 脆性破面、(b) 延性破面、(c) フラーレン溶媒和物の SEM 画像

### 3.3.7 内部組成

ラマン分光によって、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーなどの組成分析を行った。図 59 に、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> 2 成分フラーレンウィスカーのラマンスペクトルの一例を示す。C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> 2 成分フラーレンウィスカーのラマンスペクトルにおいて、1470 cm<sup>-1</sup> 付近にある C<sub>60</sub> の A<sub>g</sub>(2) ピークと 1570 cm<sup>-1</sup> 付近にある C<sub>70</sub> の A<sub>g</sub>(2) ピークをはっきりと確認することができる。ここで、C<sub>70</sub> ピーク面積比を、以下の式によって定めた。

$$\text{C}_{70} \text{ ピーク面積比 } [\%] = 100 \times \frac{\text{C}_{70} \text{ の A}_{g}(2) \text{ ピーク面積}}{\text{C}_{60} \text{ の A}_{g}(2) \text{ ピーク面積} + \text{C}_{70} \text{ の A}_{g}(2) \text{ ピーク面積}} \quad (32)$$

C<sub>60</sub> ウィスカーの C<sub>70</sub> ピーク面積比を測定した結果は 20% 程度であり、C<sub>70</sub> ウィスカーの C<sub>70</sub> ピーク面積比を測定した結果は 95% 程度であった。C<sub>60</sub> ウィスカーの C<sub>70</sub> ピーク面積比が 0% に、C<sub>70</sub> ウィスカーの C<sub>70</sub> ピーク面積比が 100% になるように補正する補正曲線を作成し、それによって補正した C<sub>70</sub> ピーク面積比をラマン分光によるフラーレン組成 (wt% C<sub>70</sub>) とした。

上記に方法を用いたラマン分光による組成分析を、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの表層、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの内層、粒子状結晶の表層に対して行った結果を図 60 に示す。まず、粒子状結晶の組成については、仕込み溶液のフラーレン組成が 20 wt% C<sub>70</sub> 以上では粒子状結晶のフラーレン組成は仕込み溶液のフラーレン組成に関係なく約 80 wt% C<sub>70</sub> であった。このことから、3.3 節で考えた通り、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーにおける固溶限を超える C<sub>70</sub> は粒子状結晶として析出していた、ということが分かった。次に、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの表層の組成については、仕込み溶液のフラーレン組成に関係なく 10~20 wt% C<sub>70</sub> であった。これは、3.3 節での C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーにおける C<sub>60</sub> 母相に対する C<sub>70</sub> の固溶限はおおよそ 11~13 wt% である、という実験結果と一致していると考えられる。C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの内層の組成については、元々破断していた C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーを用いて測定を行った。その結果、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの内層は C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの表層よりも C<sub>70</sub> 含量がはるかに大きいことが分かった。したがって、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの内部の組成をより詳細に測定するために、3.3.5 の方法で作成した C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの破断面の組成分析をラマン分光により行うこととした。

C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの破断面のうち、ラマン分光による組成分析を行うのに有効な領域の模式図を図 61 に示す。ここで、図 60 に示した長方形の破断面以外の領域は FIB の Ga イオンビームによりダメージを受けてしまっているため、ラマン分光による組成分析に対して有効ではない。C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの破断面のフラーレン組成としては、図 62(a) のような均一組成か図 62 (b) のような不均一組成があり得る。3.3.5 の方法で作成した C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの破断面のフラーレン組成を図 63(a), (b) に、元々破断していた C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの破断面のフラーレン組成を図 63(c) に示す。ここで、図 63 のフラーレン組成を示す右側の図については、それぞれ 50~100 点程度の測定点に対してラマン分光によりフラーレン組成を測定し、それらを滑らかにつなぎ合わせた図である。図 63 より、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの破断面のフラーレン組成は不均一組成であり、周期的な変調構造であることが分かった。C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカー内部のフラーレン組成は、合成直後は均一であったと考えられる。おそらく、合成後の真空乾燥の際に溶媒が急激に蒸発したことで C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカー内部の過飽和度が急減少し、そのときに C<sub>70</sub> 分子が拡散することで不均一組成が形成されたと考えられる。図 63(c) より、フラーレン組成の周期は 6.44 μm 程度であることが分かった。したがって、真空乾燥の際の C<sub>70</sub> 分子の拡散距離は、3.72 μm 程度であると考えられる。C<sub>70</sub> 分子の拡散距離 ( $L$ ) については、理論的には以下の式によって計算される [82-84]。

$$L [\text{m}] = \sqrt{D [\text{m}^2 \text{s}^{-1}] \times t [\text{s}]}, \quad (33)$$

$$D [\text{m}^2 \text{s}^{-1}] = \frac{1}{6} \times (\lambda [\text{m}])^2 \times \beta \times v_0 [\text{s}^{-1}] \times \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (34)$$

ここで、 $D$ は拡散係数、 $Q$ は拡散の活性化エネルギー、 $R$ は気体定数、 $T$ は温度、 $t$ は拡散の時間、 $\lambda$ は拡散粒子の隣接粒子の位置への移動距離、 $\beta$ は微視的状态数、 $v_0$ は拡散粒子の振動数である。 $R=8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、である。また、今回は  $T=288 \text{ K}$ 、 $t=5 \text{ 日間} = 432000 \text{ s}$ 、 $\beta = 1$ 、 $v_0=10^9 \text{ s}^{-1}$ 、拡散粒子の隣接粒子の位置への移動距離については  $\text{C}_{60}\text{-C}_{70}$  ウィスカーの fcc 構造における格子定数を用いて、 $\lambda = 1.433 / \sqrt{2} = 1.013 \text{ nm}$  と仮定した。

以上の数字を式(33)と式(34)に代入すると、以下の式が得られる。

$$L = 0.008596 \times \exp\left(-\frac{Q}{4789}\right) \quad (35)$$

$L$  と  $Q$  の関係を表したグラフを図 64 に示す。今回は  $L=3.72 \text{ }\mu\text{m}$  程度なので、対応する活性化エネルギーの値は  $37.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  となった。この値は、 $\text{C}_{60}$  分子の結合エネルギーである  $54.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  よりも小さな値であり、 $\text{C}_{70}$  分子の拡散が  $\text{C}_{60}$  分子の結合を切ることなく行われた結果と一致した。

### 3.4 節 まとめ

様々な組成の仕込み溶液を用いて液-液界面析出法によって  $\text{C}_{60}\text{-C}_{70}$  2 成分フラーレンウィスカーを合成した。

$\text{C}_{60}\text{-C}_{70}$  ウィスカーは仕込み溶液の組成によって細い FNWs から太い針状結晶まで変化した。

HPLC による組成分析の結果、 $\text{C}_{60}\text{-C}_{70}$  ウィスカーにおける  $\text{C}_{60}$  母相に対する  $\text{C}_{70}$  の固溶限はおおよそ 11~13 wt% であり、 $\text{C}_{70}$  母相に対する  $\text{C}_{60}$  の固溶限は 26.6 wt% 程度であることが分かった。固溶限を超える量の  $\text{C}_{60}$  や  $\text{C}_{70}$  が析出した場合、粒子状結晶を形成したと考えられる。

仕込み溶液の組成に対する  $\text{C}_{60}\text{-C}_{70}$  ウィスカーの直径と長さのグラフは右肩上がりの W 型を示し、極小となる 때가 2 回ずつあった。この要因は、結晶表面における析出可能な領域の体積と仕込み溶液におけるフラーレンの分子数濃度が大きく変化したことによると考察された。

XRD による結晶構造の解析の結果、 $\text{C}_{60}\text{-C}_{70}$  ウィスカー内に単位胞体積が  $\text{C}_{60}$  FNWs の面心立方構造の単位胞体積よりも小さい菱面体構造が形成されていることが分かった。この原因は、 $\text{C}_{60}$  母相に対して  $\text{C}_{70}$  が置換型固溶をしたことにより、 $\text{C}_{60}$  分子が押されて空隙を無くすように結晶構造が圧縮されたことで形成されたと考えられる。

UV-vis 分光による光吸収測定の結果、 $\text{C}_{60}\text{-C}_{70}$  ウィスカーは  $\text{C}_{60}$  FNWs よりも波長 600 nm 付近において吸光度が上昇しており、有機薄膜太陽電池の光活性材料として使用した場合に、変換効率が  $\text{C}_{60}$  FNWs よりも向上することが期待される。

FIB を用いた機械特性評価の結果、直径 30  $\mu\text{m}$  の  $\text{C}_{60}\text{-C}_{70}$  ウィスカーの引っ張り強さは 58~71 MPa と、直径 160 nm の  $\text{C}_{60}$  FNWs の引っ張り強さである 11.5 MPa のおおよそ 6 倍であり、 $\text{C}_{60}\text{-C}_{70}$  ウィスカーの比強度は 34~42  $\text{N m kg}^{-1}$  であり、アルミナの比強度である 35  $\text{N m kg}^{-1}$  と同等以上であることが分かった。また、 $\text{C}_{60}\text{-C}_{70}$  ウィスカーの破壊靱性値は 0.18~0.22  $\text{MPa m}^{\frac{1}{2}}$  と測定され、 $\text{C}_{60}\text{-C}_{70}$  ウィスカーが脆性破壊を起こしやすいくことを示していた。

SEM を用いた内部構造の観察の結果、 $\text{C}_{60}\text{-C}_{70}$  ウィスカーは  $\text{C}_{60}$  FNWs と同様に多孔質であり亀裂の

端で応力集中が起こるために脆性を示すが、溶媒が内部に残っている場合にはフラーレン溶媒和物が形成された部分で延性を示すことが推測された。

ラマン分光による内部組成の分析の結果、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの破断面は周期的な組成の変調を示しており、真空乾燥の際の過飽和度の急激な変化が原因で C<sub>70</sub> 分子の拡散が起こったと推測された。このときの拡散の活性化エネルギーは 37.1 kJ mol<sup>-1</sup> と計算された。

以上より、C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーは C<sub>60</sub> FNWs に比べてヤング率や比強度が向上しており、波長 600 nm 付近において吸光度が上昇していることから、超伝導線材や太陽電池の光活性材料として C<sub>60</sub> FNWs よりも有用である可能性が示唆された。

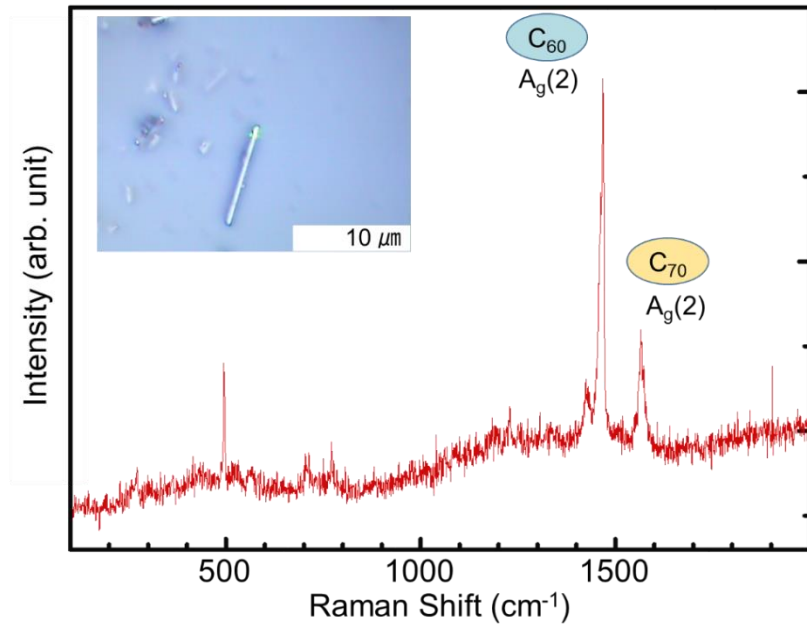


図 59 C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーのラマンスペクトル

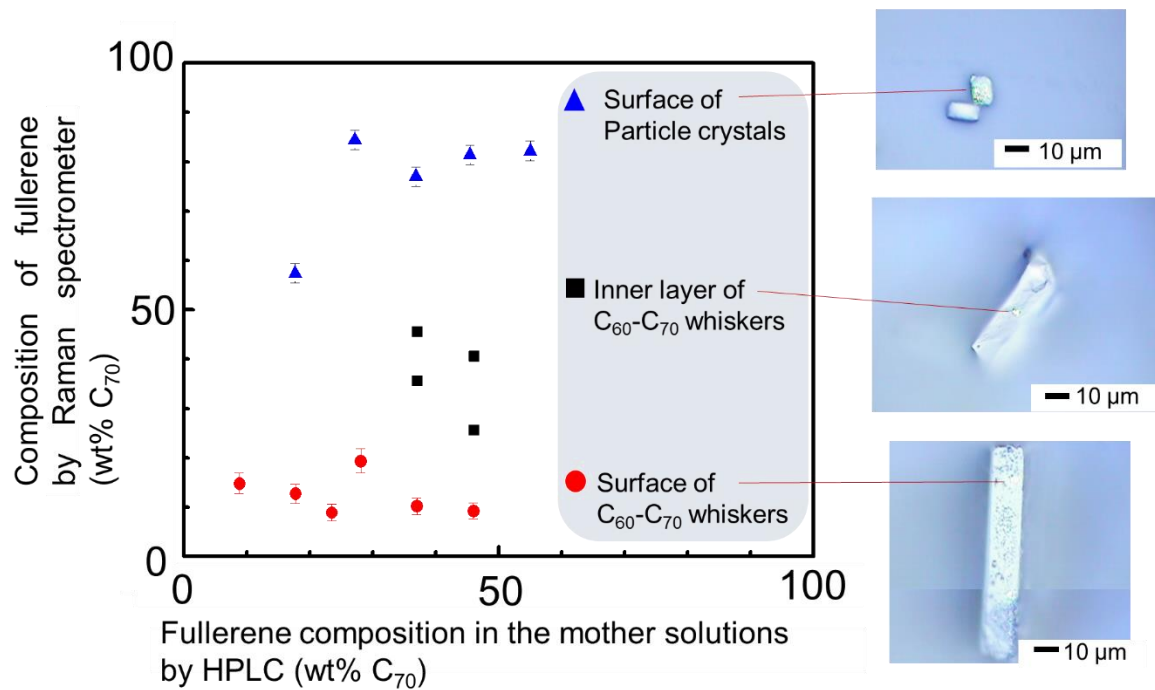
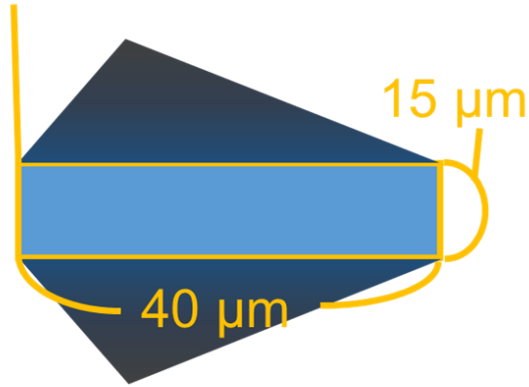


図 60 ラマン分光法による組成分析

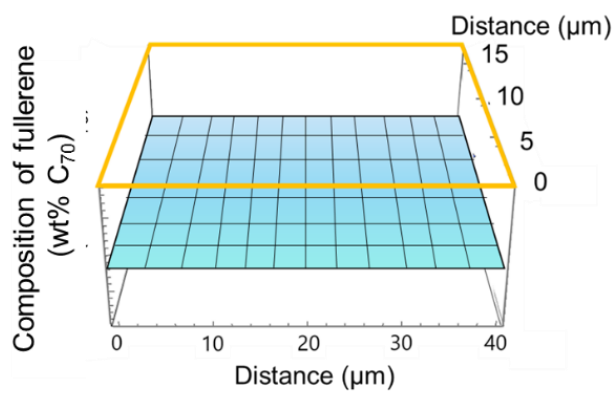
Analysis area



Fractured surfaces  
of C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> whiskers

図 61 C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーの破断面のラマン分光法による組成分析領域の模式図

(a) Homogeneous distribution



(b) Heterogeneous distribution

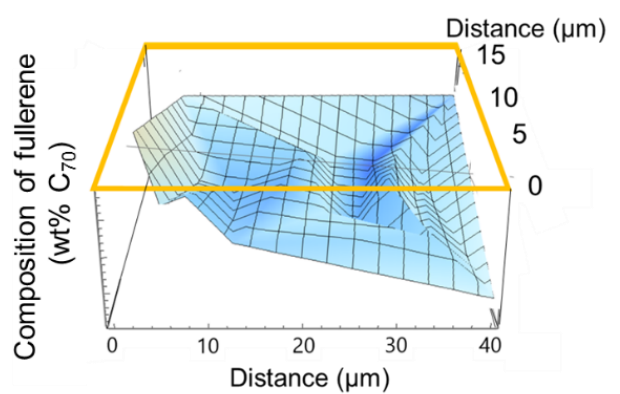
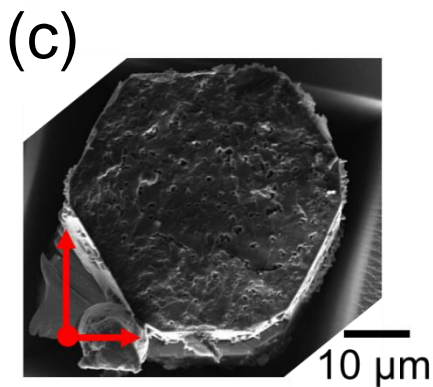
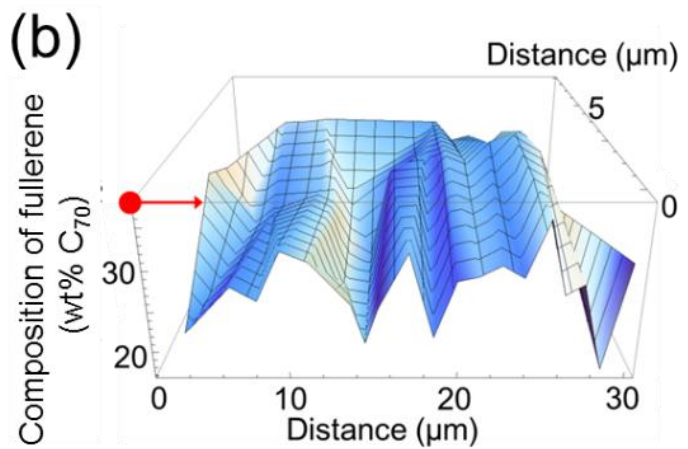
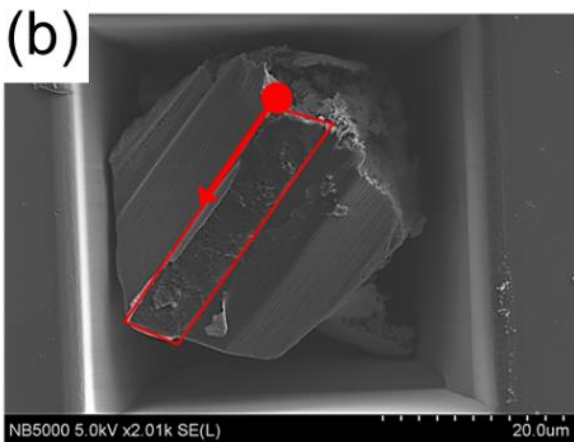
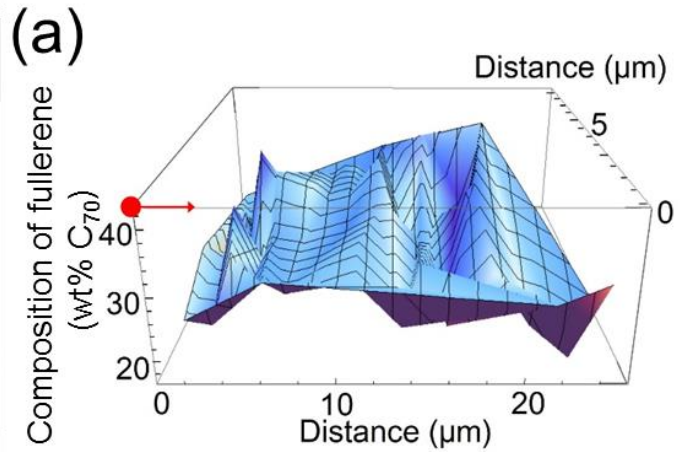
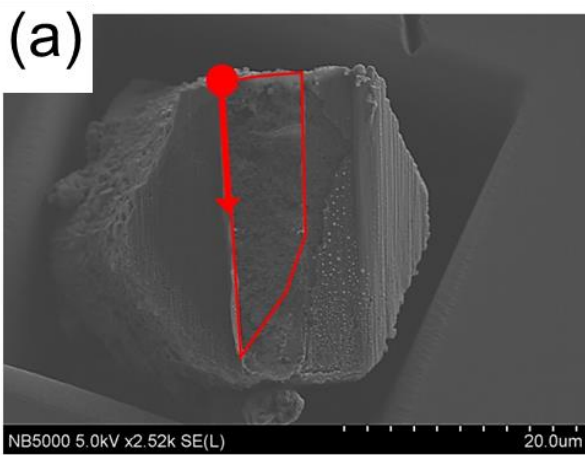


図 62 (a) 均一組成と (b) 不均一組成を表した組成分布の模式図



Fractured surface  
of a  $C_{60}$ - $C_{70}$   
needle-like crystal

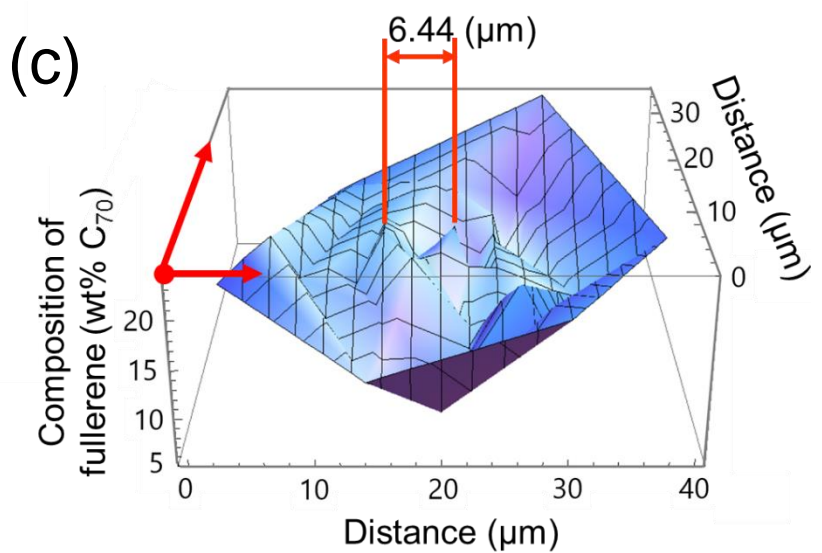


図 63 (a) 1 本目、(b) 2 本目、(c) 3 本目の  $C_{60}$ - $C_{70}$  ウィスカーの破断面とその組成分布

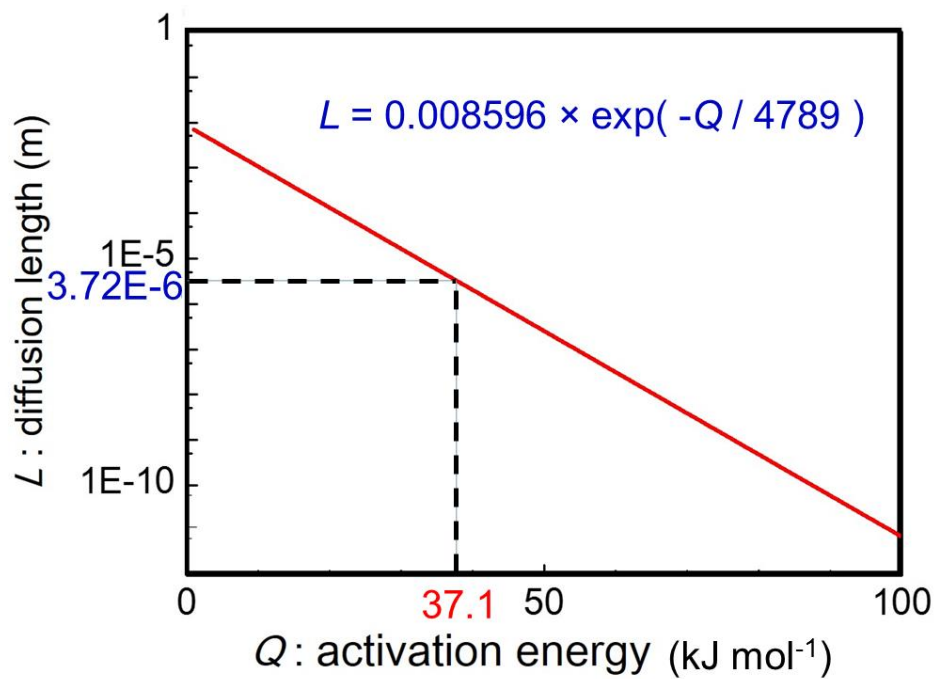


図 64 C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> ウィスカーにおける C<sub>70</sub> 分子の拡散長と活性化エネルギーの関係



## 第4章 総括と結論

本論文で達成した成果を簡潔にまとめる。

「 $C_{60}$  フラーレンナノウiskアーのラマンスペクトルにおける  $A_g(2)$  ピーク位置の標準化」という題目で研究を行い、トルエンと 2-プロパノールを溶媒として液-液界面析出法で合成した直径 640 nm の  $C_{60}$  FNWs と真空蒸着法で作製した  $C_{60}$  薄膜の精密なラマン測定を行い、 $A_g(2)$  ピーク位置の平均値と拡張不確かさを決定した。 $C_{60}$  FNWs の  $A_g(2)$  ピーク位置の精密な測定のプロトコルとしては、今回の測定プロトコルに加えて真空乾燥、ラマン分光計の感度、入射光の照射エネルギーに注意する必要があることが分かった。本研究によって、様々な合成条件の  $C_{60}$  FNWs での  $C_{60}$  の分子構造やその変化の解明、アルカリ金属添加による  $C_{60}$  FNWs の超伝導化の機構解明と応用につながる事が期待される。

「 $C_{60}$ - $C_{70}$  2 成分フルーレンウiskアーの特性評価」という題目で研究を行い、トルエンと 2-プロパノールを溶媒として液-液界面析出法で合成した  $C_{60}$ - $C_{70}$  ウiskアーの大きさ、結晶構造、固溶限、内部組成を明らかにした。また、 $C_{60}$ - $C_{70}$  ウiskアーは  $C_{60}$  FNWs に比べてヤング率や比強度が数倍に向上しており、可視光域において吸光度が上昇していることから、超伝導線材や太陽電池の光活性材料として  $C_{60}$  FNWs よりも有用である可能性が示唆された。

以上のように、本研究では  $C_{60}$  FNWs と  $C_{60}$ - $C_{70}$  2 成分ウiskアーの研究を進めた。将来的にフルーレンウiskアーとして合成が考えられるのは、フルーレン誘導体や金属内包フルーレンを構成単位とした 1 成分フルーレンウiskアーや 2 成分フルーレンウiskアーである (図 65)。これらのフルーレンウiskアーの構造や特性については、今後の研究が期待される。

最後に種々のフルーレンウiskアーの今後の展望を述べる (図 66)。 $C_{60}$  FNWs については、 $A_g(2)$  ピーク位置の標準化により  $C_{60}$  FNWs の超伝導化の機構解明や応用が進めば超伝導線材として送電線などに用いられることが期待される。 $C_{60}$ - $C_{70}$  ウiskアーについては、比強度、光吸収で  $C_{60}$  FNWs を上回り、コストの面でも上回る可能性があるため、超伝導化が成功すれば  $C_{60}$  FNWs の上位互換材料として有用であると考えられる。フルーレン誘導体や金属内包フルーレンを構成単位としたフルーレンウiskアーについては、電子移動度の高さを生かして有機薄膜太陽電池のバルクヘテロ接合型光活性材料や量子ドット型光活性材料に応用されることが期待される。

One component FNWs      Two component FNWs

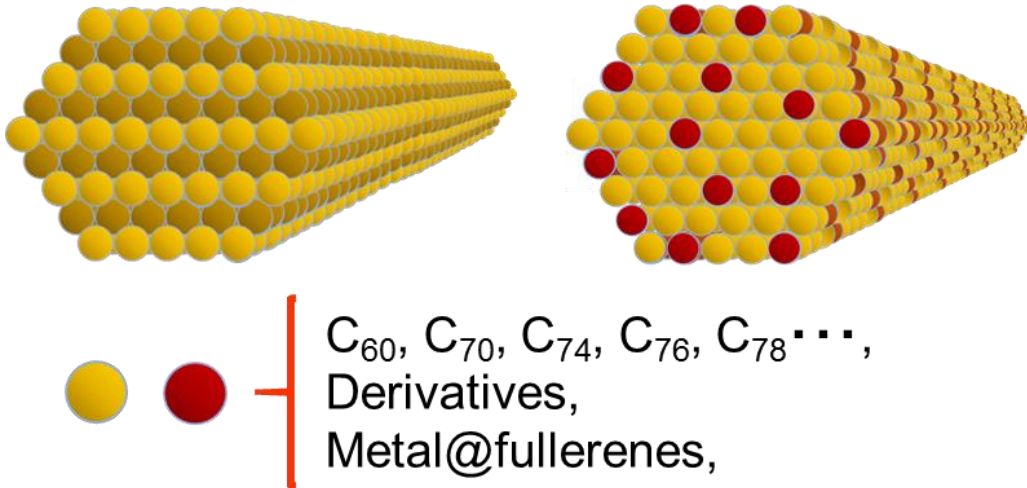


図 65 様々なフラーレン分子から成る 1 成分 FNWs と 2 成分 FNWs の模式図

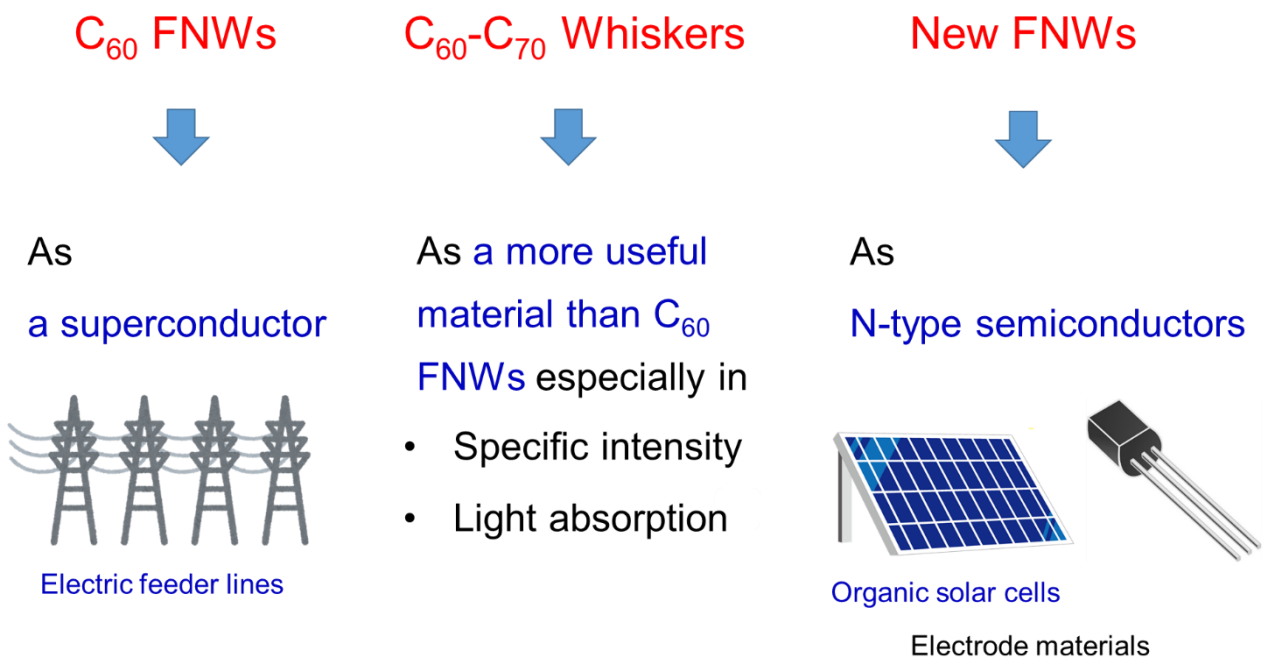


図 66 種々のフラーレンウィスカーの応用

参考文献

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature*, **318**, pp.162-163 (1985).
- [2] W. Krätschmer, L. D. Lambt, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffmant, *Nature*, **347**, pp.354-358(1990).
- [3] L. T. Scott, M. M. Boorum, B. J. McMahon, S. Hagen, J. Mack, J. Blank, H. Wegner, and A. Meijere, *Science*, **295**, pp.1500-1503 (2002).
- [4] J. B. Howard, J. T. McKinnon, Y. Makarovsky, A. L. Lafleur, and M. E. Johnson, *Nature*, **352**, pp.139-141 (1991).
- [5] H. J. Johnston, G. R. Hutchison, F. M. Christensen, K. Aschberger, and V. Stone, *Toxicol. Sci.*, **114**, pp.162-182 (2010).
- [6] R. S. Ruoff, D. S. Tse, R. Malhotra, and D. C. Lorents, *J. Phys. Chem.*, **97**, pp.3379–3383 (1993).
- [7] K. Yanagi, S. Okubo, T. Okazaki, and H. Kataura, *Chem. Phys. Lett.*, **435**, pp.306–310 (2007).
- [8] S. H. Friedman, D. L. DeCamp, R. P. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, and G. L. Kenyon., *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, pp.6506-6509 (1993).
- [9] R. Bakry, R. M. Vallant, M. Najam-ul-Haq, M. Rainer, Z. Szabo, C. W. Huck, and G. K. Bonn., *Int. J. Nanomedicine*, **2**, pp.639-649 (2007).
- [10] R. Maeda-Mamiya, E. Noiri, H. Isobe, W. Nakanishi, K. Okamoto, K. Doi, T. Sugaya, T. Izumi, T. Homma, and E. Nakamura, *PNAS*, **107**, pp.5339-5344 (2010).
- [11] J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, and F. Wudl, *J. Org. Chem.*, **60**, pp.532–538 (1995).
- [12] T. D. Anthopoulos, D. M. Leeuw, E. Cantatore, P. Hof, J. Alma, and J. C. Hummelen, *J. Appl. Phys.*, **98**, 054503 (6pages) (2005).
- [13] N. S. Saricifci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, and F. Wudl., *Science*, **258**, pp.1474-1476 (1992).
- [14] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, and J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, pp.841-843 (2001).
- [15] M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. Hal, and A. J. Janssen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, pp.3371-3375 (2003).
- [16] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang, *Nat. Mat.*, **4**, pp.864-868 (2005).
- [17] L. M. Popescu, P. Hof, A. B. Sieval, H. T. Jonkman, and J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 213507 (3pages) (2006).
- [18] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, and A. R. Kortan, *Nature*, **350**, pp.600–601 (1991)
- [19] M. J. Rosseinsky, A. P. Ramirez, S. H. Glarum, D. W. Murphy, R. C. Haddon, A. F. Hebard, T. T. M. Palstra, A. R. Kortan, S. M. Zahurak, and A. V. Makhija, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, pp.2830-2832 (1991).
- [20] K. Tanigaki, T. W. Ebbesen, S. Saito, J. Mizuki, J. S. Tsai, Y. Kubo, and S. Kuroshima, *Nature* **352**, pp.222–223 (1991).

- [21] A. Y. Ganin, Y. Takabayashi, Y. Z. Khimyak, S. Margadonna, A. Tamai, M. J. Rosseinsky, and K. Prassides, *Nature Materials*, **7**, pp.367–371 (2008).
- [22] E. V. Barrera, J. Sims, D. L. Callahan, V. Provenzano, J. Milliken, and R. L. Holtz, *J. Mater. Res.*, **9**, pp.2662-2669 (1995).
- [23] K. Miyazawa, A. Obayashi, and M. Kuwabara, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, pp.3037–3039 (2001).
- [24] K. Miyazawa, Y. Kuwasaki, A. Obayashi, and M. Kuwabara, *J. Mater. Res.*, **17**, pp.83–88 (2002).
- [25] J. Minato and K. Miyazawa, *Diam. Relat. Mat.*, **15**, pp.1151-1156 (2006).
- [26] D. McCready and M. Alnajjar, Powder Diffraction File No. 44-558, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA (1994).
- [27] K. Miyazawa, K. Hamamoto, S. Nagata, and T. Suga, *J. Mater. Res.*, **18**, pp.1096 (2003).
- [28] 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、“フラーレンナノウイスキー・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).
- [29] K. Asaka, R. Kato, K. Miyazawa, and T. Kizuka, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 071912 (5pages) (2006).
- [30] K. Asaka, R. Kato, R. Yoshizaki, K. Miyazawa, and T. Kizuka, *Diam. Relat. Mat.*, **16**, pp.1936–1939 (2007).
- [31] K. Miyazawa, J. Minato, M. Fujino, and T. Suga, *Diam. Relat. Mat.*, **15**, pp.1143-1148 (2006).
- [32] K. Miyazawa, Y. Kuwasaki, K. Hamamoto, S. Nagata, A. Obayashi, and M. Kuwabara, *Surf. Interface Anal.*, **35**, pp.117-122 (2003).
- [33] K. Ogawa, T. Kato, A. Ikegami, H. Tsuji, N. Aoki, Y. Ochiai, and J. P. Bird, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 112109 (5pages) (2006).
- [34] K. Miyazawa, *J. Mater. Res.*, **17**, pp.2205 (2002).
- [35] H. Takeya, K. Miyazawa, R. Kato, T. Wakahara, T. Ozaki, H. Okazaki, T. Yamaguchi, and Y. Takano, *Molecules*, **17**, pp.4851-4859 (2012).
- [36] H. Takeya, R. Kato, T. Wakahara, K. Miyazawa, T. Yamaguchi, T. Ozaki, H. Okazaki, and Y. Takano, *Mater. Res. Bull.*, **48**, pp.343-345 (2013).
- [37] K. Miyazawa, T. Mashino, and T. Suga, *J. Mater. Res.*, **18**, pp.2730-2735 (2003).
- [38] P. R. Somani, S. P. Somani, and M. Umeno, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 173503 (3pages) (2007).
- [39] K. Miyazawa, J. Minato, H. Zhou, T. Taguchi, I. Honma, and T. Suga, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, pp.429-435 (2006).
- [40] Q. Wang, Y. Zhang, K. Miyazawa, R. Kato, K. Hotta, and T. Wakahara, *J. Phys. Conf. Ser.*, **159**, 012023 (5pages) (2009).
- [41] K. Miyazawa and K. Hotta, *J. Nanopart. Res.*, **13**, pp.5739-5747 (2011).
- [42] K. Miyazawa, C. Ringor, K. Nakamura, M. Tachibana, T. mashino, and S. Nakamura, *NSTI-Nanotech. 2007*, **2**, pp.124-127 (2007).
- [43] K. Asaka, T. Nakayama, K. Miyazawa, and Y. Saito, *Carbon*, **50**, pp.1209-1215 (2012).
- [44] M. Sathish and K. Miyazawa, *Molecule*, **17**, pp.3858-3865 (2012).
- [45] M. Sathish, K. Miyazawa, and T. Sasaki, *J. Solid State Electr.*, **12**, pp.835-840 (2008).

- [46] M. Sathish, K. Miyazawa, and T. Sasaki, *Chem. Mater.*, **19**, pp.2398-2400 (2007).
- [47] G. Li, Z. Han, G. Piao, J. Zhao, S. Li, and G. Liu, *Mat. Sci. Eng. B-Solid*, **163**, pp.161-164 (2009).
- [48] J. Geng, W. Zhou, P. Skelton, W. Yue, I. A. Kinloch, A. H. Windle, and B. F. G. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, pp.2527-2534,(2008).
- [49] M. S. Amer, T. K. Todd, and J. D. Busbee, *Mater. Chem. Phys.*, **130**, pp.90-94 (2011).
- [50] A. M. Rao, P. Zhou, K. Wang, G. T. Hager, J. M. Holden, Y. Wang, W. Lee, X. Bi, P. C. Eklund, D. S. Cornett, and M. A. Duncan, *Science*, **259**, pp.955-957 (1993).
- [51] S. Yamanaka, N. S. Kini, A. Kubo, S. Jida, and H. Kuramoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, pp.4303-4309 (2008).
- [52] G. Li, Z. Han, G. Piao, J. Zhao, S. Li, and G. Liu, *Mat. Sci. Eng. B-Solid*, **163**, pp. 161-164 (2009).
- [53] S. Okada, S. Saito, and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, pp.1986-1999 (1999).
- [54] M. Z. Butt and P. Feltham, *J. Mater. Sci.*, **28**, pp.2557-2576 (1993).
- [55] D. Matsuura, T. Konno, T. Wakahara, K. Miyazawa, and T. Kizuka “Young’s Modulus of C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub> Alloy Nanowhiskers”, *Abstracts of 2014 Tsukuba Nanotechnology Symposium (TNS’14)*, July 25-26, 2014, University of Tsukuba, Tsukuba, Japan.
- [56] サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社、分散ラマンスペクトルの分解能、  
<http://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/M02004-JA.pdf>
- [57] K. Miyazawa and K. Hotta, *J. Cryst. Growth*, **312**, pp.2764 - 70 (2010).
- [58] J. Gong, G. Ma, and G. Chen, *J. Mater. Res.*, **11**, pp.2071-2075 (1996).
- [59] F. Adar, S. Mamedov, and A. Whitely, *Microsci. Microanal.*, **11**, pp.728-729 (2005).
- [60] The ASTM Committee on Standards E1840-96 2007 Standard guide for Raman shift standards for spectrometer calibration.
- [61] The Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM) 2008 Guide to the expression of uncertainty in measurement.  
[http://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM\\_100\\_2008\\_E.pdf](http://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf)
- [62] Stephanie Bell, Measurement Good Practice Guide No. 11 (Issue 2) 2001 A beginner’s guide to uncertainty of measurement, National Physical Laboratory.  
[http://www.wmo.int/pages/prog/gcos/documents/gruanmanuals/UK\\_NPL/mgpg11.pdf](http://www.wmo.int/pages/prog/gcos/documents/gruanmanuals/UK_NPL/mgpg11.pdf)
- [63] EURACHEM/CITAC Working Group 2000 Quantifying uncertainty in analytical measurement.  
<http://www.citac.cc/QUAM2000-1.pdf>
- [64] National Institute of Technology and Evaluation 2011 Japan Calibration Service System JCG200S21 (in Japanese).
- [65] S. Chiasi Y. Murakami, Y. Miyauchi, and S. Maruyama, “Temperature measurements of single-walled carbon nanotubes by Raman scattering”.
- [66] N. Ueda, *J of JSCM*, **43**, pp.612-621 (1970) (in Japanese).
- [67] P. P. Weimarn, *Chem. Rev.*, **2**, pp.217-242 (1925).
- [68] Y. Saito, “Kessyou seityou”, *Syoubakou*, Tokyo, (2002) (in Japanese).
- [69] C. S. Sundar, P. Ch. Sahu, V. S. Sastry, G. V. N. Rao, V. Sridharan, M. Premila, A. Bharathi, Y.

- Hariharan, and T. S. Radhakrishnan, *Phys. Rev. B*, **53**, pp.8180-8183 (1996).
- [70] Marusyo sangyo co. ltd., 太陽に含まれる光エネルギー, Eco thermos coat  
<http://www.marusyosangyo.jp/etc/74>
- [71] W. H. Duckworth, *J. Am. Ceram. Soc.*, **34**, pp.1-9 (1951).
- [72] The Engineer's book vo.18, HEISHIN Ltd., Kobe, 2012.
- [73] H. Prielipp, M. Knechtel, N. Claussen, S. K. Streiffer, H. Müllejans, M. Rühle, J. Rödel, *Mat. Sci. Eng. A-struct*, **197**, pp.19-30 (1995).
- [74] E. M. Schulson and D. R. Barker. *Scr. Metall.*, **17**, pp.519-522 (1983).
- [75] H. Peterlik, P. Roschger, K. Klaushofer, and P. Fratzl, *Nat. Mater.*, **5**, pp.52-55 (2006).
- [76] T. Kizuka, K. Miyazawa, and T. Tokumine, *J. Nanotech.*, **12**, 583817 (2012).
- [77] M. P. Larsson and S. Lucyszyn, *J. Phys.: Conf. Series*, **159**, 012006 (2009).
- [78] M. Watanabe, K. Miyazawa, K. Kojima, and M. Tachibana, *IEEJ Trans SM*, **128**, pp.321-324 (2008).
- [79] R. Kato and K. Miyazawa, *Diam. Relat. Mater.*, **20**, pp.299-303 (2011).
- [80] Y. Murakami, 応力集中の考え方, Yokendo, Tokyo, 2005.
- [81] M. Watanabe, K. Hotta, K. Miyazawa, and M. Tachibana, *J. Phys.: Conf. Series*, **159**, 012010 (2009).
- [82] M. Vos, P. L. Grande, D. K. Venkatachalam, S. K. Nandi, and R. G. Elliman, *Phys. Rev. Lett.*, **112**, 175901(2014).
- [83] S. Kawasaki, and E. Sakai, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **4**, pp.273-278 (1967).
- [84] E. Fujita, Kinzoku Butsuri Zairyou Kagaku no Kiso, Agne, 661(1996) (in Japanese).

本研究に関する発表論文

出版済み論文

1. Toshio Konno, Takatsugu Wakahara, and Kun'ichi Miyazawa, Synthesis and Structural Analysis of C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> Two-Component Fullerene Nanowhiskers, *Journal of Crystal Growth*, **416**, pp. 41–46 (2015).
2. Toshio Konno, Erlon Henrique Martins Ferreira, Lingling Ren, Guangzhe Piao, José Manuel Juárez, García, Froy Martínez Suárez, Sergio Joaquín Jiménez Sandoval, Takatsugu Wakahara, and Kun'ichi Miyazawa, Raman Shift Measurement of the A<sub>g</sub>(2) Mode of C<sub>60</sub> Fullerene Nanowhiskers Synthesized by the Liquid-liquid Interfacial Precipitation Method, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **41**, pp. 289–295 (2016).
3. Toshio Konno, Erlon Henrique Martins Ferreira, Lingling Ren, Guangzhe Piao, José Manuel Juárez, García, Froy Martínez Suárez, Sergio Joaquín Jiménez Sandoval, Takatsugu Wakahara, and Kun'ichi Miyazawa, Raman Spectroscopic Measurement of a Vacuum-Deposited C<sub>60</sub> Thin Film, *Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties*, **4**, 01MAN02 (5pages) (2015).
4. Hiroyuki Takeya, Toshio Konno, Chika Hirata, Takatsugu Wakahara, Kun'ichi Miyazawa, Takahide Yamaguchi, Masashi Tanaka, and Yoshihiko Takano, Superconductivity in Alkali-doped Fullerene Nanowhiskers, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **28**, 354003 (8pages) (2016).
5. Tokushi Kizuka, Kou Watanabe, Daisuke Matsuura, Toshio Konno, Shuichi Shimomura, Takatsugu Wakahara, and Kun'ichi Miyazawa, Measurements of Young's Modulus of Fullerene C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> Alloy Crystalline Nanowhiskers, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **18**, pp. 451-454 (2018).

投稿論文

1. Toshio Konno, Takatsugu Wakahara, Kun'ichi Miyazawa, and Kazuhiro Marumoto, Dramatically Improved Tensile Strength of Fullerene Needle-like Crystals (submitted to New Carbon Mater.).

2. Toshio Konno, Takatsugu Wakahara, Chika Hirata, Kun'ichi Miyazawa, and Kazuhiro Marumoto, Analysis of the Size of Two-Component C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> Fullerene Nanowhiskers, (to be submitted to *Transactions of the Materials Research Society of Japan*).



## 謝辞

本論文は筆者が国立研究開発法人物質材料研究機構フラーレン工学グループ研究業務員、表面界面キネティクスグループ研究業務員に在籍中の研究成果、及び筑波大学大学院数理物質科学研究科ナノサイエンス・ナノテクノロジー専攻社会人博士後期課程に在籍中の研究成果をまとめたものである。同専攻准教授 丸本一弘先生には指導教官として本研究の実施の機会を与えて戴き、その遂行にあたって終始、ご指導を戴いた。ここに深謝の意を表す。同専攻教授 黒田真司先生には主査として大変有益なご助言を戴いた。ここに深謝の意を表す。筑波大学大学院数理物質科学研究科物性・分子工学専攻教授 松石清人先生、並びに国立研究開発法人物質材料研究機構主幹研究員 若原孝次博士には副査としてご助言を戴くとともに本論文の細部にわたりご指導を戴いた。ここに感謝の意を表す。本研究の実験及び考察では国立研究開発法人物質材料研究機構フラーレン工学グループグループリーダー（現 沖縄科学技術大学院大学イメージングセクション） 宮澤薫一博士に研究遂行にあたり日頃より有益なご討論ご助言を戴いた。ここに感謝の意を表す。また、本研究の第 2 章の不確かさ評価においては National Institute of Metrology, Quality and Technology の Erlon Henrique Martins Ferreira 博士、National Institute of Metrology の Lingling Ren 博士、Qingdao University of Science and Technology の Guangzhe Piao 博士、National Center of Metrology の José Manuel Juárez García 博士、Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politecnico Nacional の Froy Martínez Suárez 博士、Sergio Joaquín Jiménez Sandoval 博士に有益なご討論ご助言を戴いた。ここに謝意を表す。