

論文内容の要旨

論文題目 FT-ICR による金属・炭素クラスターの生成と反応

氏名 井上 修平

1. はじめに

1991年に発見されたカーボンナノチューブは炭素原子の6員環と5員環で編まれたネットワーク構造をもち、単層のナノチューブ(SWNT: single-walled carbon nanotube)と、複数のチューブが入れ子状になった多層ナノチューブ(MWNT: multi-walled carbon nanotube)の2種類に分類される。直径は単層ナノチューブで0.7~2 nm程度、多層ナノチューブの場合4~100 nm程度で、長さは数mmに及ぶ。カーボンナノチューブはその幾何学的構造に基づく、様々な物理・化学的性質から新しい材料としての応用が期待されており、ナノテクノロジーの代表的な新素材である。

一方、フラーレンの発見と同時に予想されていた金属内包フラーレン(金属原子をフラーレンケージ内に内包したのも、その後量的な生成と単離が可能となり、理論面からの研究と例えばMRIの造影剤としての応用などの期待が高まってきているが、その生成収率は1%以下と極めて低く、応用上はより大量な合成が必須である。

SWNTや金属内包フラーレンを生成する方法としてよく知られたアーク放電法やレーザーオープン法においては、黒鉛材料に添加する金属の種類以外はほとんど同じ実験条件で、SWNTと金属内包フラーレンを作り分けることができる。

本研究ではクラスター生成段階でこれらの金属がどのような影響を及ぼすかに着目し、SWNTや金属内包フラーレンを生成する際に用いられる金属添加炭素試料を用いてレーザー蒸発クラスタービーム源にてクラスターを生成した。これらのクラスターがSWNTや金属内包フラーレンの前駆体となっていると考えられることから、幾何構造や反応性などの基本的な性質を知ることが重要となってくる。これら生成された金属炭素混合クラスター(MCn)および炭素クラスター(Cn)の質量分析および化学反応実験をFT-ICR質量分析装置にておこない、金属の種類による生成効率の違いや、その幾何構造等を検討している。

また最近ではCVDによる生成が大量生産への可能性を多く秘めていると考えられており盛んに研究されている。本研究室においても昨年度にアルコールを炭素供給源としたCVD法の開発に成功している。しかしながらその生成機構についてはまるで分からず、大量生産へのネックとなっている。そこで本研究では、アルコールと金属触媒の初期反応を見ることによりSWNTs生成への新たな知見を得ることに成功している。

2. 実験装置及び方法

Fig. 1 に FT-ICR 質量分析装置を示す. FT-ICR 質量分析は強磁場中でのイオンサイクロトロン共鳴に着目した質量分析である. 一様な磁束密度 B の磁場中に置かれた電荷 q , 質量 m のクラスターイオンは, ローレンツ力を求心力としたイオンサイクロトロン運動を行なうことが知られており, イオンの速度を v , 円運動の半径を r とすると $mv^2/r = qvB$ の関係よりイオンサイクロトロン運動の周波数 f は v/r となり, クラスターの質量 m に反比例する. 質量スペクトルを得るためには, クラスターイオン群に適当な変動電場を加え円運動の半径を十分大きくしたうえで, 検出電極間に誘導される微小電流を計測し, 得られた波形をフーリエ変換する. この質量分析装置は従来から良く用いられている二段加速やリフレクトロンを用いた飛行時間型質量分析装置よりはるかに高い分解能であるのに加え, クラスターイオンを数分のオーダーでトラップ出来ることが大きな特徴となっている. この状態でレーザーによる解離や化学反応などの実験が可能となっている.

クラスターイオンは, 金属添加黒鉛ディスクを試料としたレーザー蒸発超音速膨張クラスター源によって生成した. 蒸発用パルスレーザー(Nd:YAG: 2 倍波 532nm)を固体試料上に約 1mm に集光し, このレーザーと同期した高速パルスバルブからヘリウムガスを噴射する. ヘリウムガスと共にノズルに運ばれた試料蒸気はヘリウム原子と衝突することで冷却されクラスター化し, その後ノズルからヘリウムガスと共に超音速膨張することによってヘリウムに冷却されながら噴射される. こうして生成されたクラスターイオンはスキマー(直径 2 mm)によって軸方向直進成分のみが約 6 T の超伝導磁石方向に送られ, 超伝導磁石内の ICR セルに直接導入される.

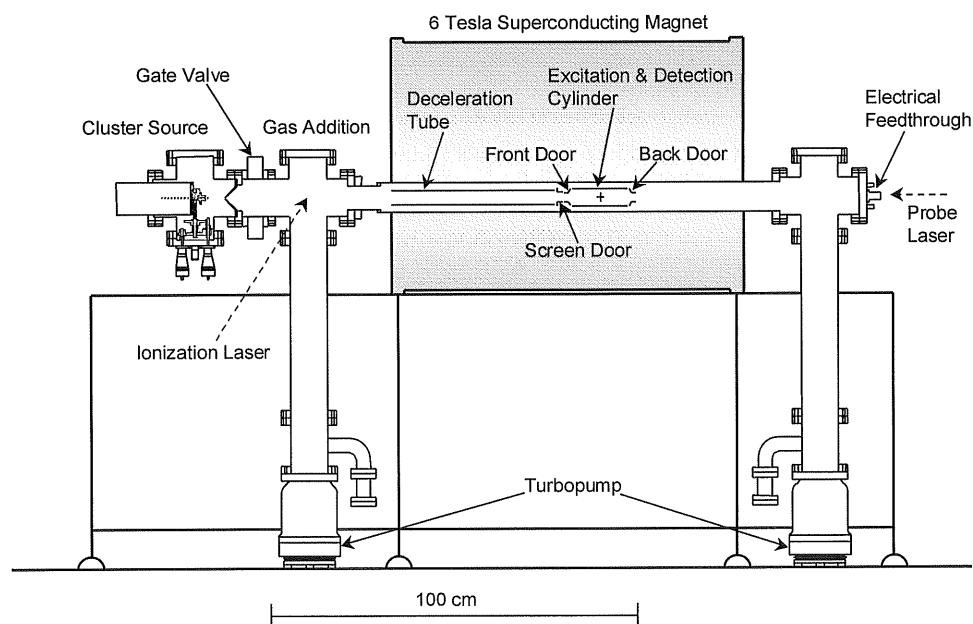


Fig. 1 FT-ICR mass spectrometer directly connected with laser-vaporization cluster beam source.

3. 金属内包・SWNTs 前駆体クラスター

生成された LaCn-の幾何構造をプローブするために NO との化学反応実験を行なった. Fig. 2 に各反応段階における質量スペクトルを示す. C_{47}^- が高い反応性を示し $C_{47}NO^-$ を生成しており, C_{44}^- も若干反応し $C_{44}NO^-$ を生成していることがわかる. 一方, 今回の実験条件では LaC_{44}^- と NO の反応は観測されなかった. 金属原子がフラーレンケージの外側に付着している MCn は高い反応性を示すことが知られていることから, この LaC_{44}^- は La 原子を内包したフラーレン構造をしているものと考えられる. 今回の一連の測定で, $LaCn-$ ($n =$ 偶数, $n \geq 36$) の反応は観測されなかったことから, これらのクラスターも金属を内包しているものと考えられる. また質量スペクトルにおいて LaC_{36}^- から炭素原子数が偶数個のクラスターが優位的に生成されていることを併せて考えると, 今回我々の生成条件では, LaC_{36}^- が最小の金属内包炭素クラスターである可能性が高い. 今回の実験より他の金属でも Sc や Y は内包し, Ni はケージ構造の外に付くことが分かった.

Fig. 3 は SWNTs を生成すると言われている試料より生成した負イオンスペクトルである. クラスター生成時の条件を調節しできる限り最大サイズのクラスターを生成したところ, 試料により生成できる

Table 1 Comparison of cluster size and SWNTs diameter.

| materials | cluster size | SWNTs diameter |
|------------------------------|--------------|----------------|
| (a) Ni/Co/C (0.6 at. % each) | C150 (1.1nm) | 1.2nm |
| (b) Ni/C (1.2 at. %) | C140(1.1nm) | 1.2nm |
| (c) Rh/Pd/C (1.0 at. % each) | C60 (0.7nm) | 0.8nm |
| (d) Ni/Co/C (6.0 at. % each) | C70 (0.8nm) | n/a |

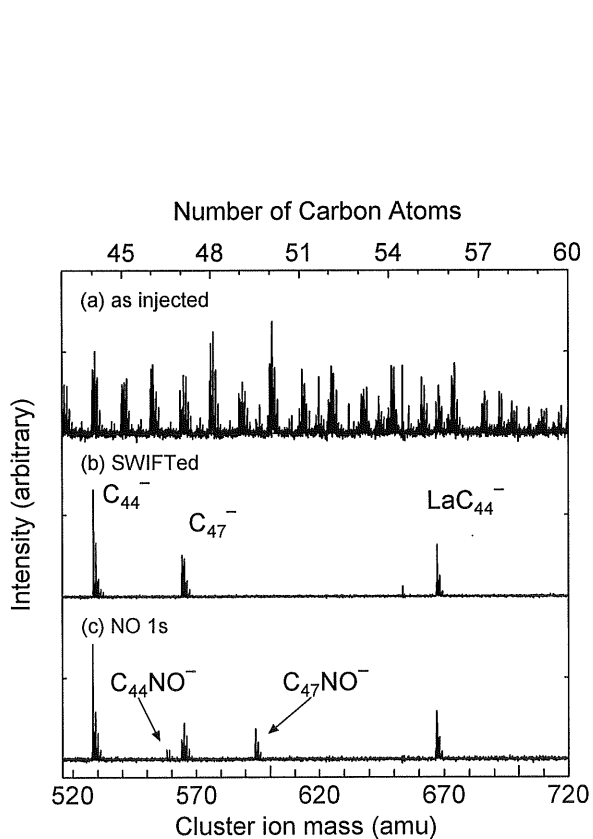


Fig.2 Reaction of C44, C47, and LaC44 with NO.

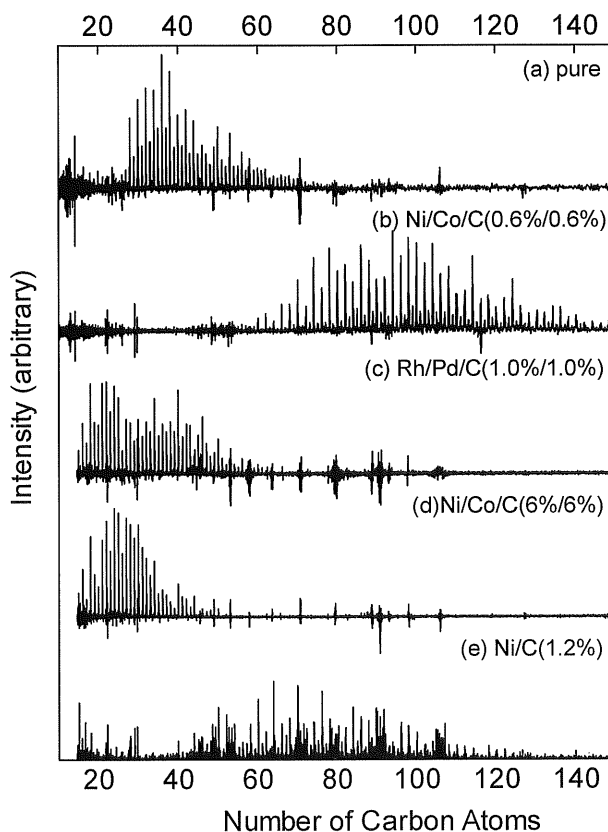


Fig. 3 Mass spectra of SWNTs precursor clusters.

サイズに違いがあることが分かった。触媒の種類により SWNTs の直径は異なるが、Table1 に示すように SWNTs の直径と本研究でのクラスターの直径とを比較したところ良く一致することが分かった。このことから SWNTs の成長に前駆体クラスターの影響があることが予想される。

4. 金属クラスター

鉄、コバルト、ニッケルは同じ 3d 族の遷移金属に属し、周期律表で並んでいることから推測されるが、非常に類似した性質を持つ。そのため様々な反応の分野で触媒として活躍している。しかしながら本研究の動機ともなっている SWNTs の生成に関しては興味深いことが確認されている。

確かに三つとも SWNTs の生成に使用されているが、それぞれに得意分野とも言うべき生成法があり、触媒金属と生成法にある種の相性のようなものが存在している。レーザーアブレーションによる生成では、ニッケルが主役でありコバルトはその補佐的な役割を果たすにすぎないと考えられており、ニッケルだけを触媒として用いた場合 SWNTs は生成されるが、コバルトだけを触媒として用いたとき SWNTs は生成されないことが分かっている。また ACCVD 法においてはニッケルよりも鉄、コバルトを用いたほうが有利であるという結果も得られつつある。これらの決定的な原因が何であるかは未だ分かっておらず、それ故に遷移金属の難しさ、興味深さがうかがえる。Fig. 4 に示す図はそれぞれのクラスターとエタノールとの相対反応性を表したものであり、図を見ると明らかに反応性のピーク位置が原子番号の順番で右側に 1, 2 個シフトしているのが分かる。序論でも述べたようにアルカリ金属では super shell 理論に基づくマジック性があり、それと対応する反応性を示すと予想されるが、遷移金属には一般にマジック性は見られない。しかしながら、反応性のピークが原子番号と共にシフトしていく様子から、価電子の個数が影響しているのではないかと考えられる。

また、今回の一連の実験からエタノールとの反応が鉄の場合エタノールが単純に吸着するだけであり、

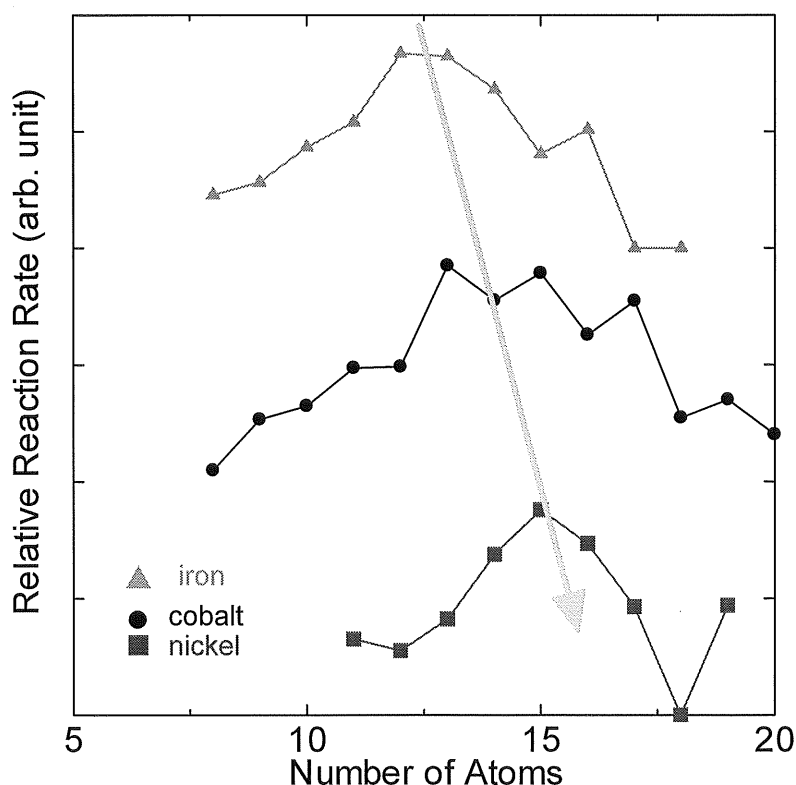


Fig. 4 Comparison of relative rate constant.

ニッケルでは水素分子が二つ抜ける脱水素反応が確認されている。そしてその中間に位置するコバルトでは、脱水素の領域と単純吸着の領域が存在しており、反応機構までも原子番号の順にシフトしていることが分かる。

そのほかコバルトクラスターに対して Fig. 5 に示すエタノールの同位体 (ethanol-d, ethanol-d3, ethanol-d6) との反応実験を行い外れる水素原子を特定することに成功し、一連の反応実験の経過を観察することにより、反応のメカニズムを提案することができた。Fig. 6 に示すようエタノールは水素原子をそれぞれの炭素原子から二つずつ外すが、順番に一つずつ外していき最終的には炭素同士は結合を切るものと推測される。

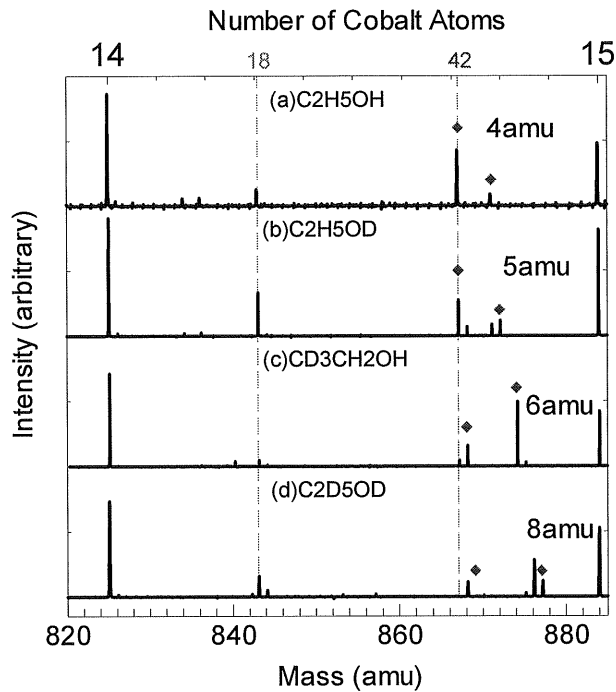


Fig. 5 Isotope experiment of cobalt clusters.

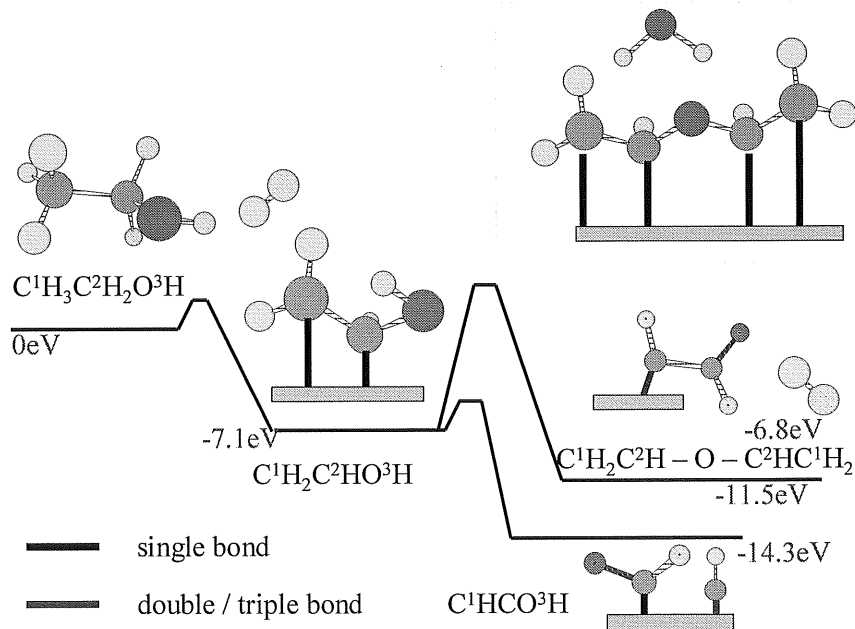


Fig. 6 Reaction mechanism of cobalt cluster with ethanol.