

論文の内容の要旨

論文題目：極低温における単層カーボンナノチューブへの分子吸着に関する研究

氏名 岩田 晋弥

1. 背景

単層カーボンナノチューブ (Single Walled Carbon Nanotubes, SWCNTs) はグラフェンを円筒状にした物質である。SWCNTs は一般的にバンドルを形成し特徴的な構造を持ち、分子を吸着させたときに吸着しやすいサイトとして、グループサイト、チューブ外側、チューブ内側及びバンドル間がある。そこでの分子の吸着・凝集・脱離などの現象は、平坦な表面とは異なり未解明な点が多い。例えば、曲率のある面では平坦な面と比較して吸着エネルギーが変化することが理論的に予想されている。またグループ、チューブ内側及びバンドル間などの1次元的な空間内において、双極子・四極子相互作用の働く分子がどのような配列をし、相転移を示すのかは興味深い。しかし、試料の純度や極低温において分子の吸着・脱離を精度よく実施することに課題があったため、それらを明確に示す実験結果はほとんど報告されていなかった。

このような背景を踏まえ、SWCNTs への分子吸着について以下の3点を目的として研究を行なった。(1) SWCNTs に吸着した水素分子、窒素分子及び一酸化炭素分子の脱離活性化エネルギーを昇温脱離スペクトルから求める。(2) 分子吸着サイトを特定し、そこでの脱離活性化エネルギーの変化を定量的に調べる。(3) SWCNTs の1次元的な空間内での一酸化炭素分子の配列状態を明らかにする。

2. 実験

試料である SWCNTs はアーク放電法で合成し、その後の塩酸処理及び真空中加熱によって、残留触媒やアモルファス物質を除去した。合成後の SWCNTs は、熱重量分析及び高周波誘導結合プラズマ発光分光により評価したところ、質量比収率は95%以上であり、高純度の試料合成に成功した。また、合成後の試料に酸化処理を施すことで、SWCNTs に欠陥を意図的に生じさせることができる。その効果をラマン散乱分光法及び透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) で評価した。ラマン散乱分光では酸化処理の有無によって G/D 比がほとんど変化しなかったが、TEM 像では酸化処理前後の SWCNTs を比較すると、欠陥による変化が生じることを見出した。

ファンデルワールス力を主として相互作用する分子系を調べるために、図1に示す超高真空極低温熱脱離分光・赤外吸収分光装置を開発した。この装置は上段に四重極質量分析器を、下段にマイケルソン干渉計フーリエ変換型赤外分光装置を設置しており、 2×10^{-8} Pa の真空槽において 10 K から 500 K の温度領域で、任意のガスに対して測定が可能である。

3. 結果と考察

3-1. 水素分子の吸着状態

SWCNTs 試料における水素分子の熱脱離スペクトルの測定を行なった結果を図 2 に示す。酸化処理の無い試料(as-purified SWCNTs)の熱脱離スペクトルは、20 K に1つの特徴的なピークを示す。このピークは立ち上がり急峻であり、通常の1次の熱脱離では説明できない。このピーク形状は、脱離速度を表す理論式において、前指数因子に温度依存性を持たせることで表すことができる。一方、酸化処理を施し欠陥を導入したSWCNTs は、20 K と 27 K の 2 つのピークを示すことを見いだした。さらに、重水素分子と水素分子の共吸着状態の TDS を測定することで、水素分子は分子状に物理吸着していることが明らかとなった。脱離ピークの温度に同位体効果が確認され、吸着の零点エネルギー差を $0.6 \pm 0.24 \text{ meV}$ と求めた。熱脱離スペクトルに出現するピーク温度から1次の脱離を仮定して吸着エネルギーを算出すると、それぞれ 51.6 meV と 72.0 meV となる。また、同様の実験を高配向熱分解黒鉛で行なったところ、吸着エネルギーは 43.6 meV となった。過去の理論計算の報告と比較し、水素分子は as-purified SWCNTs ではグループサイト、また酸化処理 SWCNTs では、グループサイトに加えてチューブ内側とバンドル間に物理吸着していることが明らかになった。グループサイトやチューブ内では、水素分子は平坦面に比べて多くの炭素原子とファンデルワールス相互作用をするため、吸着エネルギーが大きくなったと理解できる。また、ラマン散乱分光では G/D 比がほとんど変化しないのに対し、熱脱離分光では明確な違いが観測されることを見だし、この手法が SWCNT の欠陥に敏感な実験法であることを示した。

3-2. 窒素分子と水素分子の共吸着

窒素分子は水素分子と比べると分子サイズが大きく、ファンデルワールス力も強い。吸着エネルギーの異なる分子を共吸着させるとサイト占有の競合が起こり、より明確に吸着サイトの情報を得ることができる。また窒素分子と水素分子のファンデルワールス直径は、それぞれ 0.42 nm と 0.30 nm である。一方、バンドル間に内接する円の直径は、0.34 nm である。つまり、分子サイズから、水素分子はバンドル間に侵入することができるが、窒素分子は侵入することができないと予想される。窒素分子の熱脱離スペクトルを測定し、水素分子と同様に吸着サイトと吸着エネルギーを明らかにした。さらに、水素分子と窒素分子の共吸着状態の熱脱離スペクトルの測定を行なった。

図 3 は酸化処理 SWCNTs に 10 K で窒素分子を吸着させた後に (a) 31K (b) 57 K までそれぞれ加熱し、再び 10 K で水素分子を吸着させたときの熱脱離スペクトルである。図 3 (a) より窒素分子は 30 K と 70 K に、水素分子は 30 K にピークが出現することが分かった。窒素分子の 70 K のピークに相当する吸着エネルギーは 193 meV であり、水素分子と同様に、平坦なカーボン面よりも吸着エネルギーが大きくなることが分かった。さらに、窒素分子と水素分子はチューブ内側に吸着していることが分かった。また、図 3 (b) より、57 K まで加熱した場合は、窒素分子は 70 K に水素分子は 20 K にそれぞれピークが出現し、水素分子がグループサイトに窒素分子が内側サイトにそれぞれ吸着していることが確認された。

これらの結果は、吸着時における分子の拡散の効果を反映している。つまり、31 K まで加熱した場合は、窒素分子の拡散が不十分のためチューブ内側にはまだ空きがあり

グループサイトは窒素分子で占有されている。そこに水素分子を暴露すると、グループサイトには吸着できず、チューブ内側の空いたサイトに吸着する。一方、57 K まで加熱した場合は、加熱の過程で窒素分子は拡散してチューブ内側に吸着し、その後に水素分子を曝露すると空いているグループサイトに吸着することになることを示す。

3-3. 一酸化炭素分子の吸着

一酸化炭素分子は電気双極子を持ち、1次元的な空間であるグループサイトやチューブ内側では双極子相互作用により配列することが期待される。分子の吸着状態での配向や分子間の配列を調べるため、熱脱離スペクトルと赤外吸収スペクトルを測定した。

酸化処理を施した SWCNTs からの一酸化炭素分子の熱脱離スペクトルでは、29 K, 32 K, 49 K および 64 K に脱離ピークが出現することが分かった。それぞれ、多層吸着、チューブ外側、グループサイトおよびチューブ内側に吸着した一酸化炭素分子に由来する。

図 4(a)は一酸化炭素分子を吸着させた後に 36 K まで加熱した後に、10 K に冷却して測定した赤外吸収スペクトルである。2138.5 cm^{-1} に吸収ピークが確認できる。これは、CO の伸縮振動に対応しており、CO 固体 (α 相) に特徴的なピークと類似している。また、2142 cm^{-1} にもピークが観測された。さらに、2200 cm^{-1} 付近には伸縮振動と格子振動のカップリングに起因する吸収が観測された。図 4(b)は 2138.5 cm^{-1} のピークの拡大図であり、吸収ピークは非対称的な形状をしている。Voigt 関数でピーク分離を行なったところ 2138.5 cm^{-1} と 2139.5 cm^{-1} に吸収ピークが存在することが分かった。

図 4(c)は加熱温度を変化させたときの伸縮振動の吸収強度を熱脱離分光の強度と共に示したグラフである。41 K まで加熱した場合は、一酸化炭素分子のチューブ内側への拡散が開始していると考えられる。吸着後の加熱温度が上昇するに従って、2138.5 cm^{-1} と 2139.5 cm^{-1} の赤外吸収スペクトルの積分強度の比率が変化し、2138.5 cm^{-1} のピークの比率が大きくなることが分かった。出現したピークはいずれも、気相の伸縮振動から低波数もしくは高波数側にシフトしていることから、シフトの大きさを振動シュタルク効果を用いて定量的に求め、SWCNTs の吸着サイトにおける CO の配列モデルを求めた。

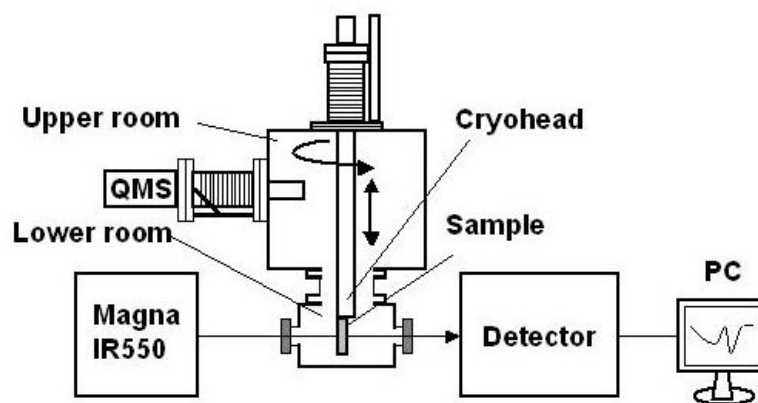


図1: 実験装置の模式図。上段に四重極質量分析器, 下段にフーリエ変換型赤外分光装置を配置し、試料はクライオヘッド先端にセットされ任意の高さに移動できる。

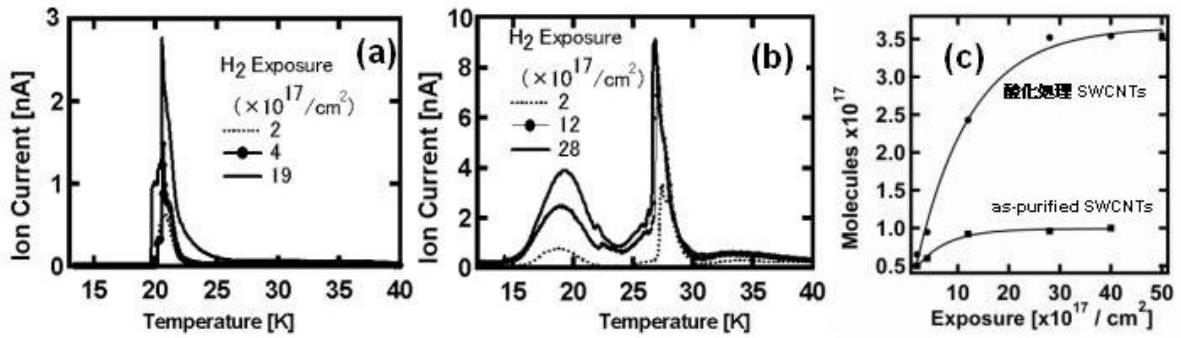


図2: SWCNTsに吸着した水素分子の熱脱離スペクトル. (a) as-purified SWCNTs (b) 酸化処理SWCNTs. 酸化処理によってチューブ内側及びバンドル間に由来するピークが出現する. (c) 曝露量と脱離量の関係.

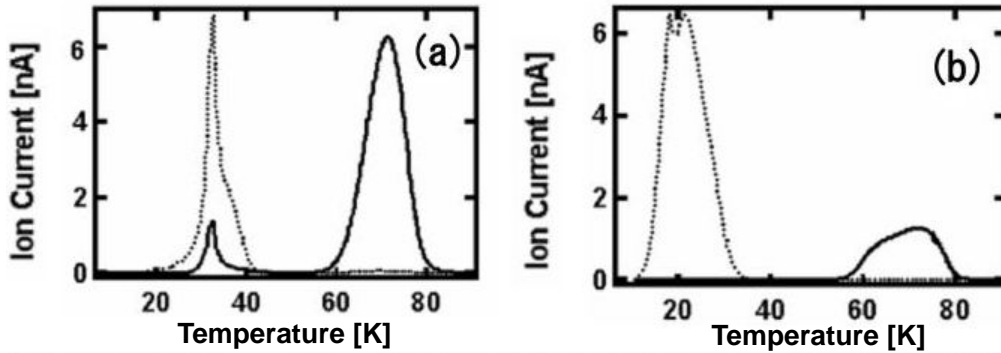


図3: 酸化処理SWCNTsに吸着した水素分子(点線)及び窒素分子(実線)の熱脱離スペクトル. 加熱温度 (a) 31K (b) 57K.

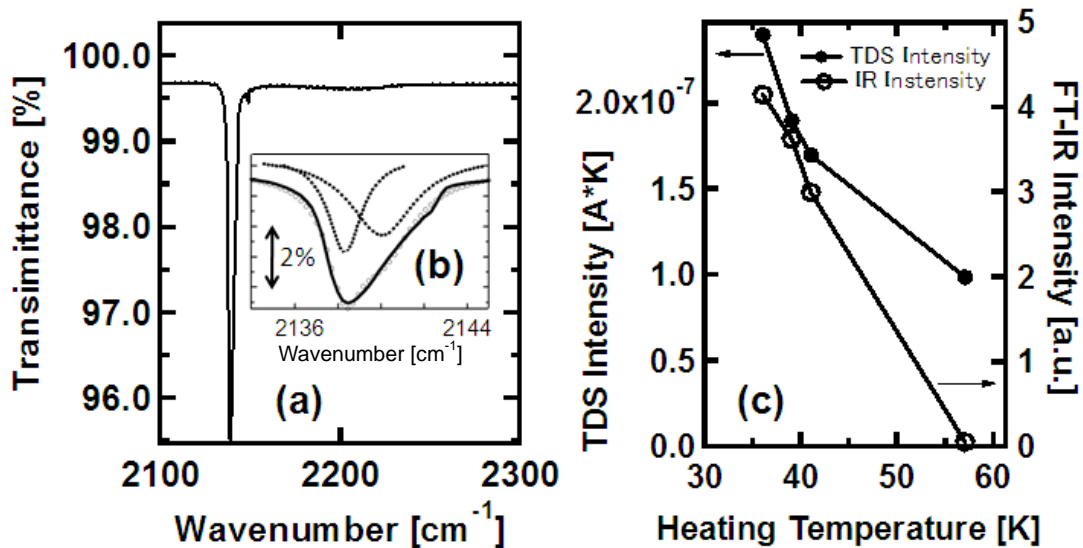


図4: (a)酸化処理SWCNTsに吸着した一酸化炭素分子の赤外吸収スペクトル. (b)COの伸縮振動に起因する吸収スペクトルをVoigt関数で2つに分離した結果. (c)加熱温度を変化させたときの伸縮振動の赤外吸収強度と熱脱離スペクトルの強度の関係.