

FT-ICR による金属・炭素混合クラスターの生成と反応

(東大院工¹)

まるやましげお いのうえしゅうへい よしながさとし
○丸山茂夫¹・井上修平¹・吉永聰志¹

FT-ICR Study of Generation and Reaction of Metal-Carbon Binary Clusters

(The Univ. of Tokyo¹)

S. Maruyama¹, S. Inoue¹, S. Yoshinaga¹

Abstract: By using FT-ICR (Fourier transform ion cyclotron resonance) mass spectrometer, we studied laser-vaporized clusters from La, Sc, Y, Ni/Co, Ni/Y and Rh/Pd loaded graphite samples. These samples are used for bulk generation of metallofullerene or single-walled carbon nanotubes (SWNTs) in laser-furnace and arc-discharge methods. The structure of generated clusters was studied by the chemical reaction of clusters inside FT-ICR cell. Relatively small carbon cluster with La, Y and Sc metal were found to be closed form. On the other hand, carbon clusters with Ni and Co were reactive with metal atoms in the outer surface. Furthermore, it was found that the generated cluster size distribution was different for different bi-metallic combinations.

Keywords: FT-ICR, Cluster, Carbon Nanotube, Fullerene, Mass Spectroscopy

1. はじめに

レーザーオープン法やアーク放電法において、炭素材料に混合する触媒金属の種類をかえると金属内包フラーレンと単層カーボンナノチューブ(SWNT)を作り分けることができる。しかしながら、これらの生成機構については未知の部分が多い。本研究では実際に内包フラーレンや SWNT を合成するとき用いる金属混合炭素試料から生成されるクラスターの質量分析を行い、生成過程を考察する。

2. 実験装置・方法

クラスターイオンは、金属混合炭素試料 (金属触媒 Ni/Y, Co/Ni, Rh/Pd, La などそれぞれ約 1%wt. 混合) からレーザー蒸発・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, 10mJ/pulse)を固体試料上に 1mm-2mm 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が約 6 T の超伝導磁石内の ICR セルに直接導入され

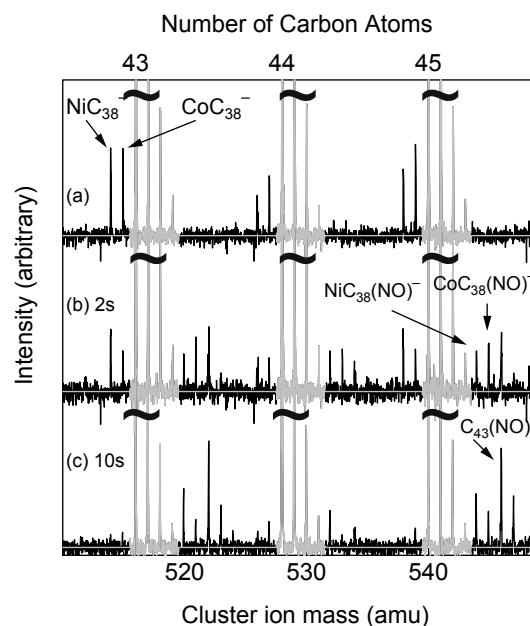


Fig. 1 Reaction of NiC_{38}^- and CoC_{38}^- with NO.

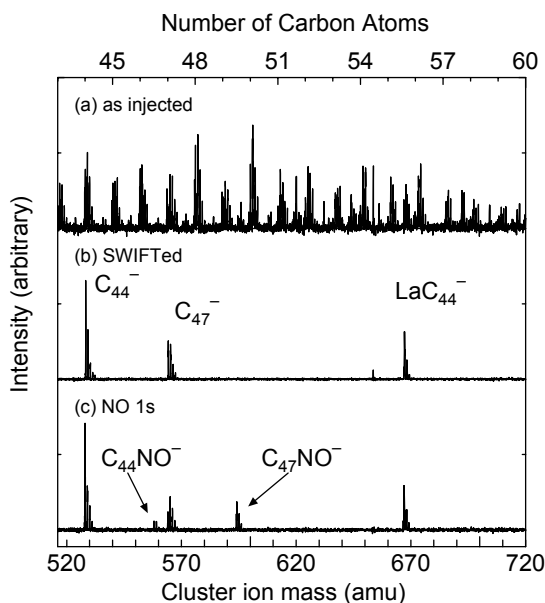


Fig. 2 Chemical reaction of LaC_{44}^- with NO compared with bare clusters.

る。ICR セル内にトラップされたクラスター群に、Gas Additionバルブより一酸化窒素 (室温, 約 1×10^{-6} Torr) を数秒間反応させた。

3. 結果・考察

図 1(a)は反応前の Ni/Co 炭素系の質量スペクトルである。図 1(b)はクラスターを NO と 2 秒間反応させた結果であり、 NiC_{38} 、 CoC_{38} が NO と反応し $\text{NiC}_{38}(\text{NO})$ および $\text{CoC}_{38}(\text{NO})$ が生成されていることがわかる。また奇数の炭素クラスターも一部が NO と反応し、 $\text{C}_{43}(\text{NO})$ の生成も観測された。10 秒反応させた結果の図 1(c)では、ほとんどすべての MC_n^- が NO と反応したことがわかる。以上の結果から本報で生成された負イオンの MC_n^- (M = Ni or Co) の構造について考察すると、金属原子が内包されているとは考えにくく、恐らく炭素ゲージの不完全なサイトに付着していると考えられる。これに対し図 2 に示すランタン混合試料からの同様の実験では La 原子が付いたクラスターの反応性がほとんど無いことから、ランタン金属は炭素ケージに内包されていることが示唆されまた C_{44} に比べても反応性が低いことからよりアニーリングされた状態であると考えられる。

レーザーオープン法により SWNT が生成される金属触媒を混合した炭素試料から生成できる最大限のクラスターサイズを生成した様子を図 3 に示す。これにより Ni/Co と Rh/Pd より生成されるクラスターの最大サイズには大きな違いがあることが分かる。これらのクラスターが球形であると仮定するとそれぞれの直径はおおよそ 1.3nm, 0.8nm となり実際に生成されるナノチューブの直径にほぼ一致することになる。

4. 結論

炭素試料に混合する金属によりクラスターの反応性が大きく変化しており、それは内包の有無、アニーリング効果の違いに影響されていると考えられる。またカーボンナノチューブ触媒金属に関しては触媒金属が生成されるチューブの直径に影響を与えているような結果も得られた。

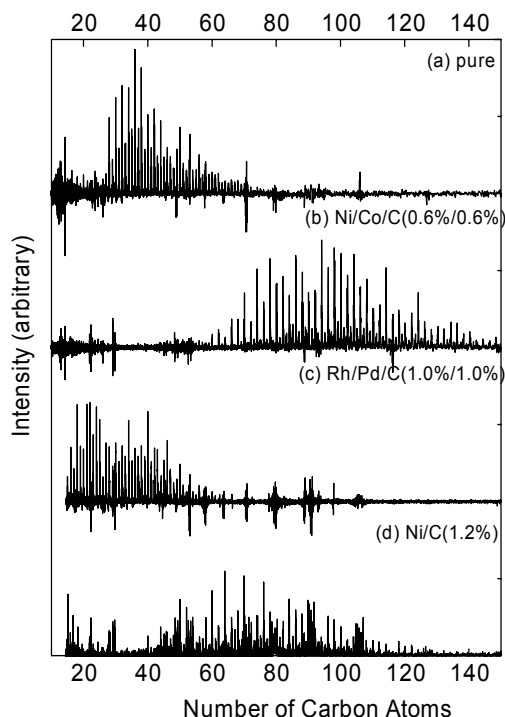


Fig. 3 Maximum cluster size depending on catalytic metals.