

レーザー蒸発法による金属・炭素混合クラスターの生成

Generation of Metal-Carbon Binary Clusters by Laser Vaporization Method

化学 *河野 正道 (東大工) 機学 井上 修平 (東大工)
伝正 丸山 茂夫 (東大工)

Masamichi KOHNO¹, Shuhei INOUE², Shigeo MARUYAMA^{1,2}

¹Eng. Res. Inst., The University of Tokyo, 2-11-16 Yayoi, Bunkyo, Tokyo, 113-8656

²Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo, Tokyo 113-8656

Metal-Carbon binary clusters (MC_n $M = La, Ni$ or Co) and carbon clusters (C_n) were produced by a pulsed laser-vaporization supersonic-expansion cluster beam source directly connected to the FT-ICR (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance) mass spectrometer and chemical reaction of MC_n and C_n with nitrogen monoxide was studied. Depending on the metal species, the generation efficiency of metal-carbon binary clusters was drastically different. Furthermore, the reactivity to NO of those binary clusters was completely different. In case of LaC_n ($n = \text{even}, n \leq 36$), chemical reaction between LaC_n and NO was not observed while pure carbon clusters were reacted. On the other hand, for MC_n ($M = Ni$ or Co), the reactivity was much higher than pure carbon clusters. As a result, it was speculated that LaC_n ($n = \text{even}, n \leq 36$) had fullerene-like cage structures with a metal atom inside, and MC_n ($M = Ni$ or Co) had imperfect caged structure where a metal atom preferentially attached to the imperfect site.

Key Words: FT-ICR Mass Spectrometer, Metal-Fullerenes, Carbon Nanotubes, Metal-Carbon Binary Clusters, Chemical Reaction

1. はじめに

1991年に発見された炭素ナノチューブ⁽¹⁾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しており、単層のナノチューブと、複数のチューブが入れ子状になった多層ナノチューブの2種類に分類される。直径は単層ナノチューブで0.7~3nm、多層ナノチューブの場合4~50nm程度で、長さは数 μm に及ぶ。カーボンナノチューブはその幾何学的特徴、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、CRTの電子源⁽²⁾、走査型電子顕微鏡の探針⁽³⁾や水素吸蔵材⁽⁴⁾として利用するための応用研究も活発に行われている。一方、金属原子を内包した金属内包フラーレンも近年、MRIの造影剤⁽⁵⁾としての期待が高まってきている。しかしながら、工業的に利用するためには、その生成収率をあげることや、構造によって物性が異なるため、ネットワーク構造や直径、長さ等を制御して生成を可能とすることが課題となっている。この課題を克服するためには、未だに解明されていないその生成機構を知ることが必要である。単層ナノチューブを生成する際には触媒としてNiやCo等の金属の存在が不可欠であり、

金属内包フラーレンは、Sc, Y, Laなどで選択的に生成されることから、炭素とこれら金属の間でどのような相互作用があるかを知ることはナノチューブおよび金属内包フラーレン生成機構解明の大きな手がかりとなる。ナノチューブ・金属内包フラーレンを生成する方法としてアーク放電法や高温高圧レーザー蒸発法等の大量合成法がよく知られているが、ここに至り再びクラスターレベルでの研究が不可欠になってきている。本研究ではナノチューブ・金属内包フラーレンを生成する際に用いられる炭素混合試料を用いてレーザー蒸発法で生成した金属炭素混合クラスター(MC_n)および炭素クラスター(C_n)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、その幾何構造等を検討したので報告する。

2. 実験

Fig.1にFT-ICR質量分析装置を示す^(6,7)。FT-ICR質量分析は強磁場中でのイオンのサイクロトロン運動に着目した質量分析である。クラスターイオンは、金属炭素混合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され、6Tの超伝導磁石内のICRセルに直接導入される。この際にヘリウムとともに超音速で飛行するクラスターイオンはスキマーを通った後、減速管で一定電圧分並進エネルギーを奪われ減速させられる。その後5Vと10Vの電圧をかけられている2枚の極板(Front Door, Rear Door)間においてFront Doorを越え、Rear Doorを越えることのできないエネルギーを持つクラスター群がICRセル内部にトラップされる。セルにトラップされたクラスターに対しSWIFT(Stored Waveform Inversed Fourier Transform)という手法を用い、目的とするサイズ以外のクラスターをセルから追い出した後、トラップされたクラスターの内部温度を下げるためにArガス(1×10^{-5} Torr 室温)を数秒間導入し、その後反応ガス(一酸化窒素)と反応させた。反応させたのちに、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上で検出電極間に誘導される電流を計測し、得られた波形をフーリエ変換することにより質量スペクトルを得た。

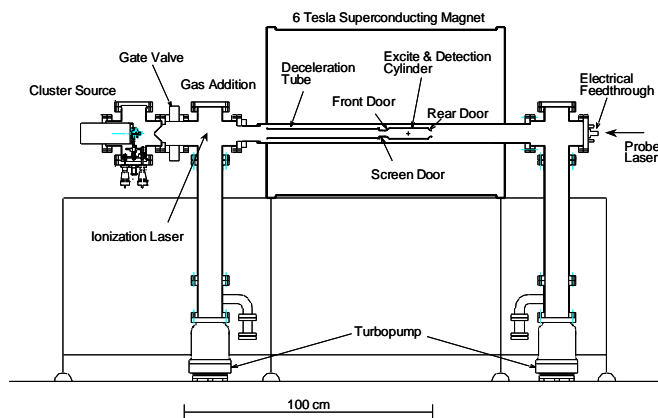


Fig. 1 FT-ICR mass spectrometer.

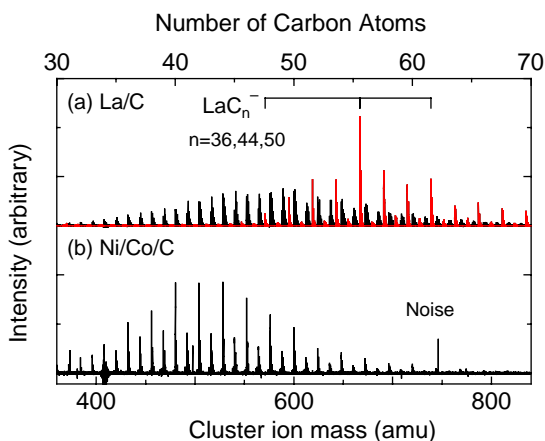


Fig.2 Mass spectra of MC_n and C_n .

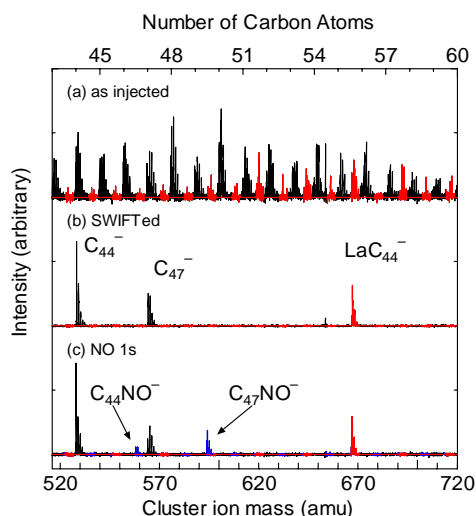


Fig.3. FT-ICR mass spectra of the reaction process of C_{44} , C_{47} and LaC_{44} .

3. 結果と考察

Fig.2 に La 炭素混合試料 (La の含有量約 0.8%) Ni/Co 炭素混合試料 (Ni および Co の含有量はそれぞれ 0.6%) 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されたクラスター負イオンの質量スペクトルを示す。なお, La 原子は金属内包フラレンを生成しやすい金属として知られているが, Ni や Co を内包したフラレンは現在のところ発見されていない。また, これら試料中における金属の含有量は, 大量合成法で生成する場合に La 内包フラレンおよび単層ナノチューブを最も生成しやすいとされている量である。Fig.2(a)が La 炭素系, Fig.2(b)は Ni/Co 炭素系のスペクトルである。(Ni/Co 炭素系の横軸を拡大したスペクトルを Fig.4(a)に示す) La 炭素系(a)の特徴として, LaC_{36} 以上の炭素原子数が偶数個の MC_n が主に生成されている。 LaC_{44} が強いマジック数として観測されている。 C_n に於いて MC_n で見られた様な偶奇性やマジックナンバーが観測されていない等が挙げられる。一方, Ni/Co 炭素系スペクトル Fig.2(b)においては, La 炭素系と比較して MC_n の生成量が C_n に比べてごく僅かではない。(Fig.4(a)を見るとごく僅かではあるが, Ni 原子あるいは Co 原子が配位していると思われるクラスターが観測されている。) MC_n に於いて特に目立ったマジック数が観測されない。炭素原子数が偶数個の C_n が優勢に生成されている等が挙げられる。

次にこれら負イオンのクラスターの構造をプローブする

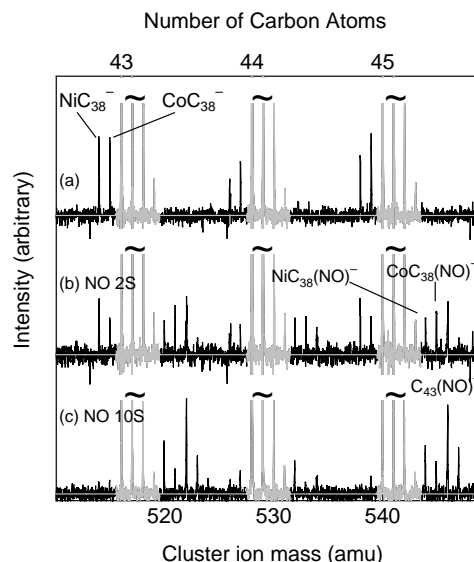


Fig.4 FT-ICR mass spectra of the reaction process of NiC_{38} , CoC_{38} and C_{43} . Notice all pure carbon spectra are out of scale.

ために NO との化学反応実験を行った。Fig.3(a)は反応前の La 炭素系の質量スペクトルである。Fig.3(b)は SWIFT によって C_{44} , C_{47} , LaC_{44} をセルの中に残した様子を示したものである。Fig.3(c)は Ar ガスにて 3 秒間冷却し, NO (1×10^{-7} Torr) と 2 秒間反応させた後の様子を示している。 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} の反応が観測されなかった。仮に La 原子がフラレンケージの外についているのであれば, 高い反応性を示すことが予想されることから, この LaC_{44} は La 原子を内包したフラ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, LaC_n ($n =$ 偶数, $n \leq 36$) 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。一方, Fig.4(a)は反応前の Ni/Co 炭素系の質量スペクトルである。Fig.4(b)はクラスターを NO と 2 秒間反応させた結果であるが, NiC_{38} , CoC_{38} が NO と反応し $NiC_{38}(NO)$ および $CoC_{38}(NO)$ 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, $C_{43}(NO)$ の生成も観測された。10 秒反応させた結果 Fig.4(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。今回, この様な一連の化学反応実験から NO とクラスターの反応性が MC_n ($M = Ni$ or Co) > 奇数の C_n > 偶数の C_n > LaC_n ($n =$ 偶数, $n \leq 36$) の順で高いことがわかった。以上の結果から今回我々が生成した負イオンの 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ことはありえず, 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。

4. 謝辞

本研究の遂行にあたり, 文部省科学研究費基盤研究 09450085 および奨励研究 11750155 の補助を受けた。

5. 参考文献

- (1) S. Iijima, *Nature*, **354**, (1991), 56.
- (2) W.A. de Heer et al, *Science*, **270**, (1995), 1179.
- (3) H. Dai et al, *Nature*, **384**, (1996), 147.
- (4) A.C. Dillon et al, *Nature*, **386**, (1997), 377.
- (5) D.W. Cage et al, *Electrochem. Soc. Proc.*, **97-14**, (1997), 361.
- (6) Maruyama et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **61-12**, (1990), 3686.
- (7) 丸山ら, *日本機械論文集(B)*, **65-639**, (1999), 3791.