

ナノチューブ前駆体クラスターの FT-ICR 質量分析

FT-ICR Mass Spectroscopy of Precursor Clusters of Carbon Nanotubes

伝正 丸山茂夫(東大工)
河野正道(東大工)
伝正 井上満(東大工)

*向江俊和(東大工院)
井上修平(東大工院)

Shigeo MARUYAMA, Toshikazu MUKAE, Masamichi Kohno
Shuhei INOUE and Mitsuru INOUE

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

In order to study the generation mechanism of single-walled carbon nanotubes(SWNTs), we have studied metal-carbon clusters generated by the laser vaporization of Ni/Co doped graphite materials used for production of SWNTs by means of the FT-ICR(Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance) mass spectrometer. The mass spectrum of the positive clusters did not show a trace of Ni or Co and were similar to higher fullerene series observed in macroscopic generation of fullerenes. On the other hand, mass spectrum of negative ions showed signals of CoC_n , NiC_n , Co_2C_n , CoNiC_n and Ni_2C_n . Eventually some metal-carbide nano-cluster with 15 Co metal atoms were observed. These results suggest catalytic effect of metal atoms at the very early stage of SWNT generation.

Keywords: FT-ICR, Mass Spectrometer, metal, Cluster, Single-Walled Nanotube

1. はじめに

マイクロクラスター研究の延長線上で発見されたフラーレンやナノチューブには、その特徴的な構造、物性、反応性などから、新素材としての活用や工学的な応用が期待されている。特にナノチューブに関しては、幅広い応用への期待から、諸製品の試作品等も登場し、大量生成プラント等を含めた開発が進められている。しかしながら、その生成機構や生成条件に関しては、未解明のところが多い。特に単層炭素ナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotubes, SWNT)の生成においては、Ni, Co 等の触媒が不可欠であるが、その触媒メカニズムが明らかでない。本研究では極めて高い質量分解能を持ち、大きなサイズのクラスターを扱うことのできるフーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴 (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance, FT-ICR) 質量分析装置にレーザー蒸発・超音速膨張クラスタービーム源を取り付け、レーザー蒸発によって、SWNT 生成用試料(Ni/Co/C 混合試料)からクラスターを生成し、クラスターレベルからのナノチューブ生成機構を検討した。

2. 実験装置・方法

Fig.1 に装置図を示す⁽¹⁾。ICR セルは内径 84mm の超高真空用ステンレス管の中に納められており、この管が均一な磁場

を発生させる超伝導磁石を貫く設計となっている。また 2 つのターボ分子ポンプ(300 l/s)と前段のターボ分子ポンプ(50 l/s)により背圧約 3×10^{-10} Torr の高真空を実現することができる。クラスター源のサンプルとして、マクロなレーザーオープン法によって用いられる Ni, Co 混合黒鉛(Ni, Co 各 0.6atom%)を用いた。

クラスター源で生成された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の並進エネルギーを奪われ減速させられる。その後 Front Door 極板を越え、Back Door 極板を越えることのできないサイズのクラスター群がセルにトラップされる。また質量分析部手前にあるガス導入バルブからガスを入れることで、トラップされたクラスターに対し、緩衝ガスや反応ガスを流すことができ、本実験では NO ガスを用いて反応実験を行っている。

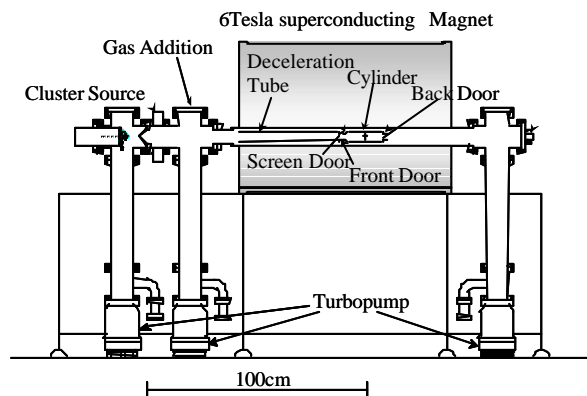


Fig. 1 FT-ICR mass spectrometer with direct injection cluster beam source

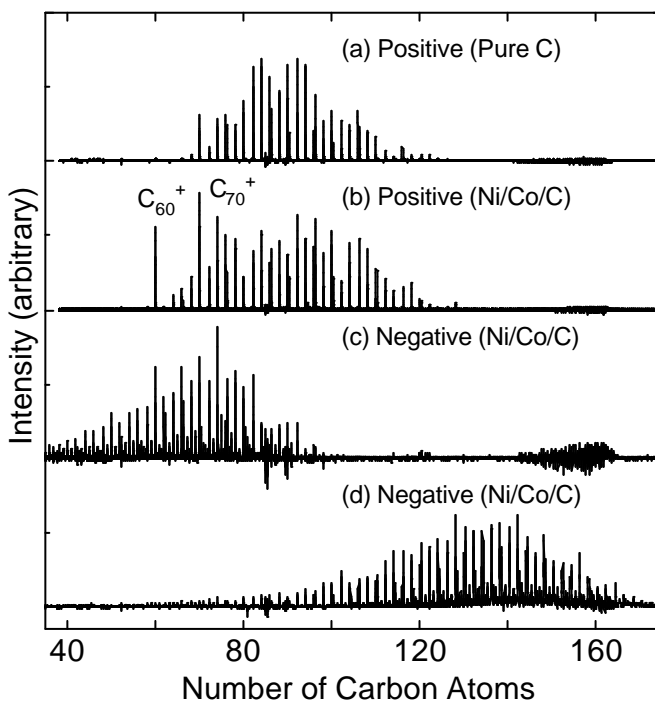


Fig. 2 FT-ICR mass spectrum

3. 結果と考察

Fig.2(a)はカーボンだけの試料から、Fig.2.(b)は Ni/Co を含む試料からクラスターを生成した時の正イオンクラスターの質量スペクトルである。これらと比較すると、(b)の方が C_{60}^+ 、 C_{70}^+ 等の魔法数クラスターが非常に強く検出されており、(b)の分布はむしろ諸大量生成法によって生成されたフラーレンを含むすの分布に似ている。Ni、Coが入ったことで、クラスタリングが触媒効果により非常に早く進んでいると考えられる。Fig.2(c)は Ni/Co/C を用いた負イオンクラスターの質量スペクトルである。カーボンが奇数個のクラスターが検出されていることや、Ni、Co を含むメタルクラスターのスペクトルが計測され、さらに生成条件によっては Fig.2(d)のように炭素だけの試料では検出されることがない比較的大きなサイズの負イオンクラスターが生成されている。これも Ni/Co の触媒効果によるものと考えられ、クラスターの成長を促す効果を与えている。

Fig.3 は Fig.2(c)のスペクトルを720amu付近で拡大したものである。(a)は FT-ICR によって検出されたスペクトル、(b)はガウス分布を用い、複数のクラスターの理想的な同位体分布を持ったスペクトルを図中の生成割合で足しあわせたものである。(a)、(b)は非常によく一致しており、 C_{60}^- とその同位体が完全に分離されていることや、さらには719.93amuなどに見られる Ni を含むメタルクラスターのスペクトルがほぼ正確に検出されており、本実験装置が極めて高い分解能を持っていることがわかる。またそのメタルクラスターの存在分布を検討すると、Ni、Co ではそのクラスター生成比率がおおよそ同程度になっており、触媒金属3つを含んだ $Ni_3C_{43}O^-$ なども、比較的多く存在している。これらのメタルクラスターは、サイズ領域が CoC_{27}^- 、 NiC_{27}^- 程度から存在しており、Niを3つ含んだ $Ni_3C_{29}O^-$ なども確認された。

Ni/Co/C を用いると、条件によっては Fig.4 のように 888amu 付近を境に極端にスペクトルの様相が変化する。FT-ICR が高分解能であることをもとに同定を進めると、計測されたスペクトル Fig.5(a)は、ガウス分布を用いてあらわ

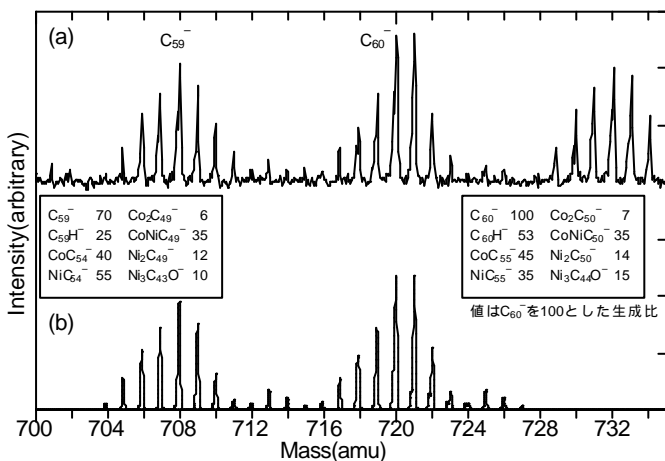


Fig. 3 Enlargement near C_{60}^-

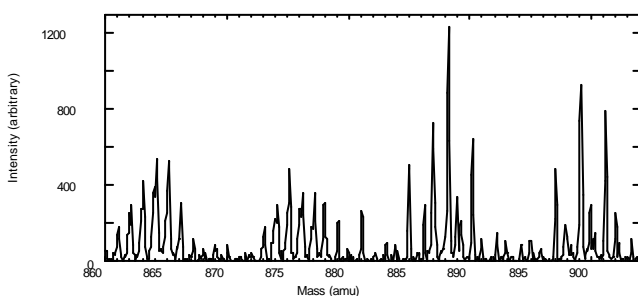


Fig. 4 Enlargement near 888amu

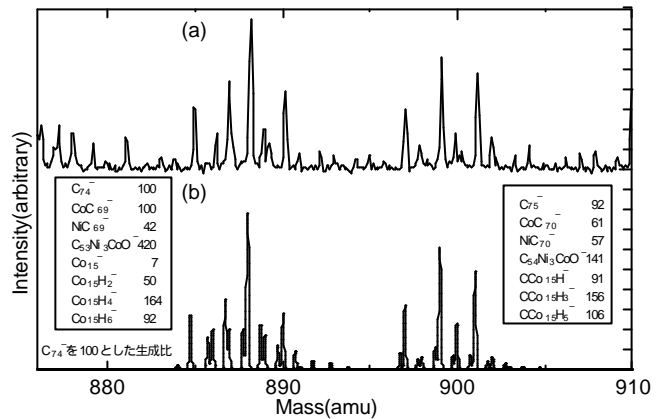


Fig. 5 Spectra of Carbon Clusters with Metals(Ni, Co)

されたスペクトル Fig.5(b)によってカーボンクラスターと、金属を複数個含むクラスター($C_{53}Ni_3CoO^-$ など)、さらに金属を中心としたメタルカーバイドクラスター ($Co_{15}H_n^-$ 、 $CCo_{15}H_n^-$ など)によって構成されていることが分かる。これらの一見不規則に見えるスペクトル群の一部は、 $C_nCo_{15}H_{m-n}$ をもとにしたクラスターによるものと考えられ、メタルカーバイドが数多く存在していると考えられる。

その後、同様の条件下において NO を用いた反応実験を行うと La、Y 等の内包されやすい金属においては、反応性に乏しいことやサイズ領域に下限があることに対して、Ni、Co においては、反応性が高い、金属を複数個を含む、サイズ領域の下限が存在しないことなどから、特徴としてケージに内包されにくいと考えられる。また、一部の反応速度の低いクラスターの存在も確認され、それらは、そのスペクトルに同位体分布がほとんど存在しないことから、同位体を持たない Co を中心としたメタルカーバイドクラスターと考えられる。正二十面体構造を取る Co_{13} クラスターや、正十二面体構造を取り M_8C_{12} の構成比を持った Met-car⁽²⁾、 $3 \times 3 \times 3$ のキューブ構造を持ち $C_{13}M_{14}$ の構成比を取る Nanocrystal と呼ばれるメタルカーバイドなどは特別に安定とされ、条件によっては、これらが多量に生成されていると考えられる。

クラスターレベルからナノチューブ生成の検討を行うための実験データはこれまで皆無であったが、本研究においてナノチューブ生成の際に核となるランダムケージ構造のサイズ領域(60~120程度)であるような触媒金属(M)と炭素(C)からなる M-C クラスターが生成されることが確認された。触媒金属の導入によりクラスタリングを加速し、ランダムケージ構造を構成するようなサイズの複数の金属をも含む多くの M-C クラスターが生成される。これまで SWNT の生成機構を考える上で、金属の触媒効果が生成のどの段階で重要であるかの議論が続いているが、生成の初期段階であるマイクロクラスター段階での顕著な触媒効果が明らかとなった。また生成条件によっては、メタルカーバイドが多量に生成され、このメタルカーバイドの形成によって、触媒効果が減衰されることが考えられる。

4. 結論

SWNT 生成に用いられる Ni/Co/C 混合試料は、マイクロクラスターレベルから Ni、Co の触媒効果の影響を受け、クラスタリング過程を加速されることが明らかになった。また、条件によっては、メタルカーバイドなどが比較的大量に生成される特徴的な傾向も見出された。

5. 参考文献

- [1]丸山茂夫, 吉田哲也, 河野正道, 日本機械学会論文集(B編)65-639, 1999, pp. 3791-3798.
- [2]B. C. Guo, S. Wei, J. Purnell, S. Buzza, and A. W. Castleman, Jr., *Science*, **256**(1992), 818