

スルホ化ナノグラフェンネットワークの磁性における水吸着効果

(東工大院理工、東工大院総合理工*)

○柘植 慎治、高井 和之、榎 敏明、中島 清隆*、原 亨和*

【序】

活性炭素繊維(ACFs)はナノグラフェンの集合体である。ナノグラフェンには端が存在し、端構造は zigzag 端及び、armchair 端の 2 種類から形成される。armchair 端構造の端はフェルミ準位付近の電子状態に大きな影響を与えないが、zigzag 端ではフェルミ準位付近に局在した非結合 π 電子状態(エッジ状態)を形成する。このエッジ状態に起因する局在スピンの存在によってナノグラフェンは磁性を示す。ACFs の構造は ~ 3 nm の大きさのナノグラフェンシートが 3 - 4 層、ルーズに積層したナノグラファイトドメインを単位とする 3 次元乱雑ネットワークからなっている。また、ACFs のナノグラファイトドメインの間には隙間(ナノポア)が存在し、多様なゲスト分子が収容されることが知られており、ゲスト分子を導入することにより ACFs の磁性が変調する様子が調べられてきた[1]。本研究では、ホストである ACFs のナノグラフェンに化学修飾を施すことにより、ナノポア周辺の化学環境を変化させ、ゲストの導入による磁気変調機能にどのような変化が現れるのかを調べることが目標とした。今回の実験では、ACFs を親水化するためスルホ基を導入し、水の導入により磁気変調機能がどのような変化するかを調べた。

【実験】

ACFs を発煙硫酸(100 ml)に入れて、80 °C、10 時間の加熱処理を行った。その後、得られた試料を大過剰の沸騰水で十分に洗浄し、溶液が中性になったことを確認することで、スルホ化 ACFs (sul-ACFs)を合成した。ACFs とスルホ化 ACFs それぞれについて、前処理として 150 °C で 20 時間真空加熱処理を行ったサンプルと前処理をしないサンプルを用意し、元素分析を行った。また、150 °C で 20 時間真空加熱処理を行ったサンプル(水吸着前)と、真空加熱処理ののち室温下で 26.7 Torr にて 24 時間水蒸気を吸着させたサンプル(水吸着後)を用意し、SQUID 磁化率測定装置を用いて静磁化率を測定した。また、ACFs と sul-ACFs につい

	ACFs / %	sul-ACFs (前処理無) / %	sul-ACFs (前処理有) / %
C	1	1	1
H	0.17	0.46	0.20
S		0.005	0.007
other	0.10	0.31	0.14

表 1 元素分析測定の結果(C に対するモル比率)

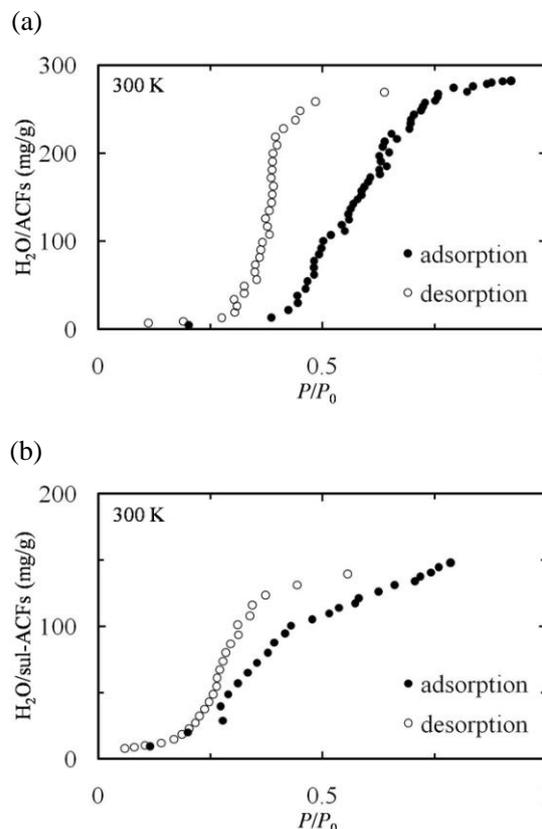


図 1 (a)ACFs と(b)sul-ACFs の水吸着等温線

て 300 K で水吸着等温線を測定した。

【結果と考察】

ACFs と sul-ACFs の元素分析測定の結果を表 1 に示す。合成条件等から表中の other は酸素と思われ、前処理前後での変化は水の脱気によるものと考えられる。sul-ACFs には前処理の有無にかかわらず、ACFs に含まれていない S が含まれていることが確認された。これによって真空加熱処理によるスルホ基への影響がないことが確認された。また、検出された S が全てスルホ基という状態で含まれていると仮定するとナノグラフェン一枚 (~C₃₀₀) にスルホ基が 1 - 2 個導入されていると考えられる。

次に、ACFs と sul-ACFs における水の吸着等温線の結果を図 1 に示す。sul-ACF では水蒸気圧が高まるにつれ徐々に吸着量が上昇していく様子が観察された。一方、ACFs では図から明らかなように $P/P_0 \sim 0.5$ (P_0 : 飽和蒸気圧) をしきい値として急激に吸着量が立ち上がっている。この違いはナノポア空間における親水性の違いによっておこると考えられる。水吸着は、ナノポア内に存在するナノグラファイト端の親水性官能基が起点となる。まず親水性官能基に水が吸着し、次に吸着した水を核として次々に水が凝集しクラスターをつくることによって吸着していくと考えられている。sul-ACFs では親水基であるスルホ基が存在するため、水吸着の起点となる核が生まれやすく吸着量が徐々に増加していったものと考えられる。ACFs では、ナノグラフェン端に十分な量の親水基が存在しないため蒸気圧が一定の圧力に達するまで水吸着の起点が生まれない。よって、しきい値を境に水吸着が急激に起こると考えられる。

次に、ACFs と sul-ACFs における水吸着前後での逆磁化率の温度変化を図 2 に示す。このグラフより求めた各試料のスピンの濃度を表 2 に示す。水吸着前の ACFs と sul-ACFs では、sul-ACFs の方がスピンの濃度が低くなっている。スルホ基は電子吸引基でもあるため、ナノグラフェンの π 電子ネットワークから電子を奪ったためにフェルミエネルギーにおけるエッジ状態の寄与が減少し、局在スピンの減少したのではないかと考えられる。ACFs、sul-ACFs ともに水が吸着することによってスピンの濃度が減少した。これは、どちらもナノポアに水が吸着し、その実効圧によりナノグラフェンが圧迫されナノグラフェン間の距離が減少するために、ナノグラフェン端に存在しているスピン間の反強磁性相互作用が増大し、スピン磁気モーメントが打ち消しあうためであると考えられる。一方、水吸着前後でのスピンの濃度の減少率をみると、ACFs では約 60% 減少したのに対し、sul-ACFs では約 80% と減少率が上昇した。これは、スルホ化によって sul-ACFs のナノポア空間がより親水性になったためナノポア空間内に水がより吸着しやすくなり、水による実効圧が増したためだと考えられる。そのため、ACFs よりも sul-ACFs では水吸着による磁性変化がより顕著に表れたのだと考えられる。

【結果と考察】

[1] H. Sato et al., *Solid State Commun.* **125**, 641 (2003)

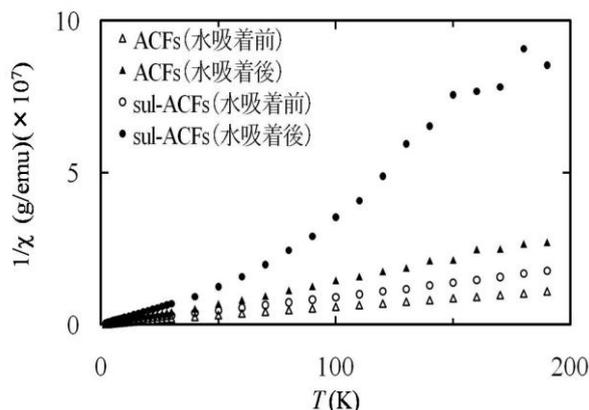


図 2 ACF と sul-ACF の逆磁化率の温度変化

	水吸着前	水吸着後
ACFs	2.9	1.1
sul-ACFs	1.7	0.3

表 2 水吸着前後でのスピン濃度 ($\times 10^{19} \text{ g}^{-1}$)
(温度領域: 50 - 200 K)