

サイズと構造を特定した炭素クラスターイオンの 衝突誘起解離反応

(東北大院理) ○大滝智広、小安喜一郎、美齊津文典

【序】質量選別されたクラスターの実験では、異性体が共存するためにそれらの異なる寄与を考える複雑な解析が必要である。例えば、炭素クラスターイオン C_n^+ では、原子数 $n=7-10$ において直線および環状の構造異性体が共存し、異性体毎に解離反応性の違いが示唆されている[1]。したがって、これらの構造の違いに起因した情報を得るために、クラスターの質量選別に加えて構造異性体の分離が必要である。

イオン移動度分析法は、クラスターイオンの構造異性体を分離するために有効な手段である。この手法では、イオンはドリフトセル内で印加された電場による加速と満たされた緩衝気体(He)との衝突による減速のバランスによって一定速度となる。そのとき、かさ高いイオン、つまり衝突断面積が大きいイオンほど、緩衝気体との衝突回数が多くなるためこの速度が小さくなる。異性体はこの衝突断面積の差を利用して分離されることになる。

我々は以前にイオン移動度分析法を C_9^+ の異性体分離に適用し、波長 355 nm の光照射による解離を行った。その結果として、各異性体からの解離イオン主生成物に違いがあることを見出した[2]。本研究ではクラスターの幾何構造と反応性の関係をさらに系統的に明らかにするために、 C_n^+ ($n=7-10$) に対して異性体分離を行った後、衝突誘起解離を観測した。その結果から、解離生成分布が異性体によってどのように異なるのかを検討した。

【実験】レーザー蒸発法によって生成された炭素クラスターイオンを、パルス電場でドリフトセルに入射した。その結果、速度の差をセル中の通過時間(イオン加速領域への到達時間)の差として異性体分離を行った。その後、イオンを約 1.3 keV で加速し、反射型飛行時間質量分析計を用いて質量スペクトルを測定した。イオンは、質量分析計の自由飛行領域内でセルから漏れ出す He と衝突することによって解離反応を起こす。その結果生じたイオンを検出し、質量スペクトルを測定した。ここで、反射電極手前にマスクゲートを設置し、測定対象以外のサイズのイオンを取り除いた。

【結果と考察】Figure 1 はセル圧力 $P_{He} = 0.80$ Torr、セル温度 $T = 170$ K における C_n^+ ($n=6-10$) の到達時間分布である。 $n=7-10$ では、二つのピークが観測され、異性体を分離できた。 $n=7$ では二つのピークの大きさは同程度、 $n=8, 9$ では直線構造のピークの方が約 4 倍大きく、 $n=10$ において単環構造が直線構造の生成量を上回る様子が観測された。衝突断面積の違いから到達時間が大きいほうのピークは直線構造、小さいほうのピークは単環構造に帰属される[3]。これは理論計算による構造決定と一致している。

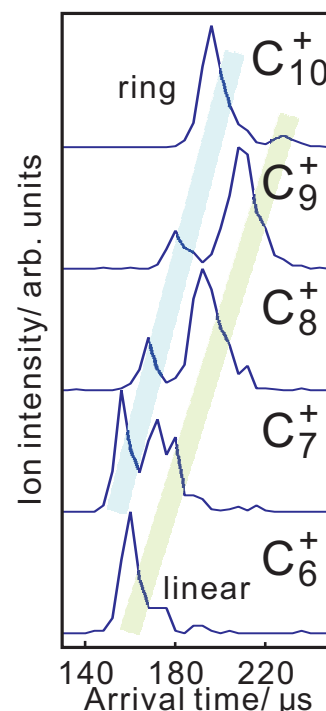


Fig. 1 C_n^+ ($n=6-10$) の到達時間分布

Figure 2は C_n^+ ($n=7-10$) の単環構造、直線構造を対象とした衝突誘起解離による生成イオンの飛行時間質量スペクトルである。このとき、反射電極の電圧を低下させて、運動エネルギーの違いを利用して親イオンを取り除き、解離イオンのピークのみを検出した。縦軸は解離生成確率に比例するようにスケーリングした。異性体分離の条件は Fig. 1 の場合と同様である。

上下のスペクトルを比較すると、 C_7^+ を除いて解離イオンの生成分布に違いが見られた。 C_8^+ の場合、直線構造では小さな C_4^+ 、 C_6^+ のピークが単環構造で比較的大きく観測された。 C_9^+ の単環構造では、直線構造の場合と比較して C_7^+ が大きなピークとして表れた。この結果は、以前行った異性体分離後の光解離実験(355 nm)[2]と同じ傾向を示しているが、光解離に比べて顕著になっている。 C_{10}^+ では C_8^+ のピークが、単環構造のみで目立って観測された。このように、クラスターの構造によって解離反応の結果が異なる様子を観測できた。全体の傾向をまとめると、直線構造からの解離生成物は C_{n-3}^+ が圧倒的に強いものに対して、単環構造からは C_{n-3}^+ の他に、隣接するサイズも C_{n-3}^+ と同程度(例えば C_9^+ の単環構造では C_7^+ が C_6^+ の60%程度のピーク面積比)観測されるという結果が得られた。

質量選別のみを行う光解離実験では C_3 が非常に安定であるため C_{n-3}^+ が解離イオンとして主に生成されることが報告されており[4]、今回の結果はそれを再現している。光励起による解離と衝突誘起による解離で同じ傾向を示していることから、この解離は電子励起状態ではなく、電子基底状態に緩和した後の高振動励起状態を経由して進行すると考えられる。構造による解離生成分布の違いは、解離過程の違いに起因すると考えられる。直線構造では C-C 結合を一か所切ることによって解離が起こるため、反応の前後で構造の大きな変化はなく、反応障壁が小さいと考えられる。しかし、単環構造では少なくとも二つの結合を切断しなければならないため、いくつかの段階を経て解離が進行すると考えられる。もし、単環構造が直線構造を経由して解離を起こすならば、生成物はほとんど C_{n-3}^+ になるはずだが、実際には他のサイズも得られているため、直線構造を経由しない別の解離過程の存在が示唆される。

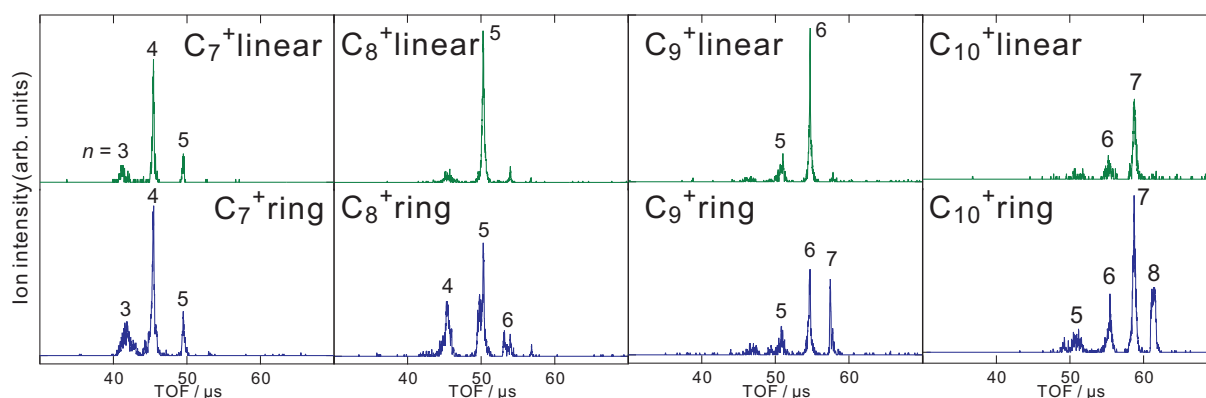


Fig. 2 異性体分離した C_n^+ ($n=7-10$)の衝突誘起解離の質量スペクトル、数字は解離したクラスターイオンのサイズを表す。上段直線構造、下段単環構造

- [1] M. B. Sowa-Resat, P. A. Hintz, and S. L. Anderson, *J. Phys. Chem.* **99**, 10736 (1995).
- [2] F. Misaizu, N. Hori, H. Tanaka, K. Komatsu, A. Furuya and K. Ohno, *Eur. Phys. J. D.* **52**, 59 (2009).
- [3] G. von Helden, M. T. Hsu, N. Gotts, and M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.*, **97**, 8182 (1993).
- [4] M. E. Geusic, M. F. Jarrold, T. J. McIlrath, R. R. Freeman, and W. L. Brown, *J. Chem. Phys.* **86**, 3862 (1987).

多核原子内包フラーレン

— 紫外光電子スペクトルと構造・電子状態 (VII) —

(愛媛大院理工) 宮崎隆文、青木雄祐、八木 創、日野照純

我々はこれまでにフラーレンケージ内に複数の原子が取り込まれた内包フラーレンの紫外光電子スペクトル(UPS)を測定し、その結果を理論計算と対比することにより、これら内包フラーレンの電子状態や内包原子団からケージへの電荷移動に関する知見を明らかにしてきた。その結果、金属内包フラーレンの電子状態は主としてフラーレンケージの構造や内包原子の酸化状態(ケージへの電子移動量の相違)によって決定されており、内包される原子の種類には余り依存しないという経験則があることを示した[1]。しかし、この経験則は、 C_{78} ケージでは一見成立していないようにも思われる。今回の講演では $M@C_{78}$ ($M=Ti_2C_2, La_2, Sc_3N$) について UPS と電子状態計算の結果を述べる。あわせてこれら内包フラーレン内のクラスターの構造や電子状態、ケージとクラスターとの相互作用についても報告する。

金属内包フラーレンの構造最適化は、Hartree-Fock (HF) 近似レベルで行った。この最適化構造を元に密度汎関数法を用いて電子状態を求めた。

図1には $Ti_2C_2@C_{78}$ の UPS と最適化構造から得られた3つの構造(isomer 1~3)によるシュミレーションスペクトル(SP)を示す。いずれのSPも実測を良く再現しているが、特に、isomer 1は最も良く再現した。即ち、 $Ti_2C_2@C_{78}$ の構造は isomer 1 (図2) であると考えられる。この構造(他の isomer も同様)では Ti の酸化状態は+2価、内包炭素原子はほぼ-1 価であるので全体では $(Ti_2C_2)^{2+}@C_{78}^{2-}$ と見積もられた。また、isomer 1 構造の予想では、内包された炭素原子同士は三重結合を形成すると考えられる。

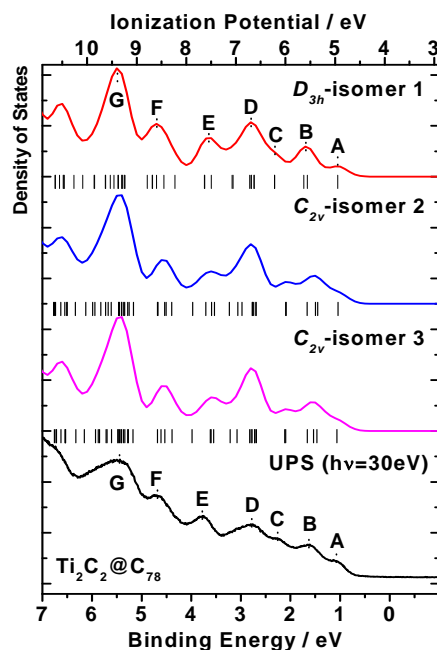
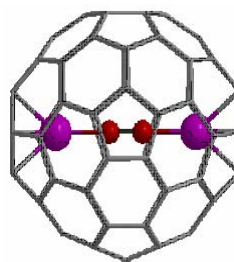
図1. $Ti_2C_2@C_{78}$ の UPS と isomer の SP図2. $Ti_2C_2@C_{78}$ の最適化構造(isomer 1)

図 3 に $\text{La}_2@C_{78}$ の UPS と最適化構造から得られた SP を示す。 $\text{La}_2@C_{78}$ の場合に理論計算が収束した最適化構造は 1 つだけで、その SP は UPS を非常に良く再現している。この最適化構造では La の価数は +3 であり、 $\text{La}_2^{6+}@C_{78}^{6-}$ の電子構造をとると考えられる。

図 4 には $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}$ の UPS と SP を示す。Isomer 2 の SP は UPS を最も良く再現しており、その最適化構造を図 5 に示す。内包原子団は N を中心とする平面構造をとり、N 原子と 3 つの Sc 原子の間には低い電子密度が認められ、両者間には弱い結合が存在しているものと思われる。また、同程度の電子密度が Sc とケージの炭素間にも認められた。

クラスター内包 C_{78} フラーレンでは、① 内包されたクラスター分子によりその構造がいろいろと変化していること、② 内包クラスターからの電荷移動量が 2 個から 6 個まで変化していること、③ 内包クラスターは、比較的弱くケージと相互作用していること、などが明らかとなった。このように、フラーレンケージ内は様々なクラスターの特異な電子構造を保持できる特異な空間であり、今後さらなる研究が望まれる。

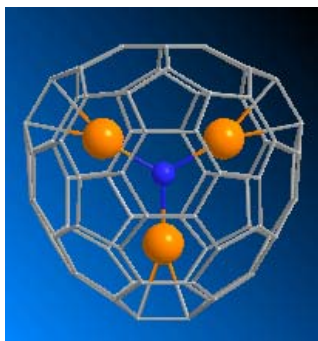


図 5. の $D_{3h}\text{-Sc}_3\text{N}@C_{78}$ の最適化された構造 (isomer 2)

[参考文献]

[1] 宮崎 他, 分子科学討論会2008, 4B08 ; 宮崎 他, 分子科学討論会2009, 3D08.

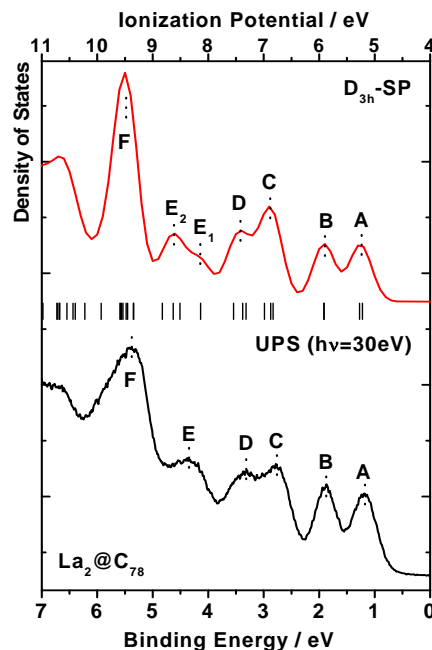


図 3. $\text{La}_2@C_{78}$ の UPS と SP

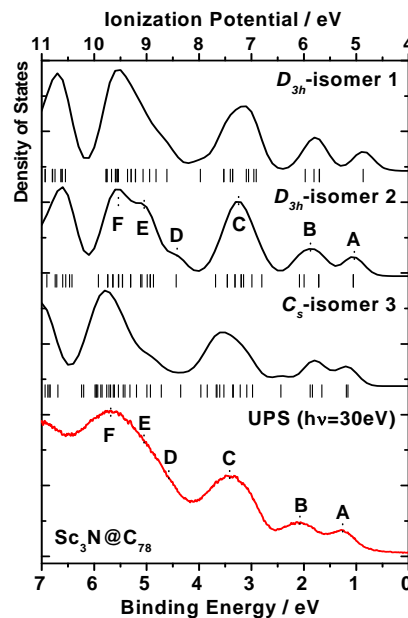


図 4. $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}$ の UPS と isomer の SP

Li@C₆₀の光電子スペクトル

(愛媛大院・理工¹、(株)イデアルスター 開発部²) 八木 創¹、小笠原 直子¹、善木 将嗣¹、
宮崎 隆文¹、才田 守彦²、山下 冬子²、日野 照純¹

【序】金属内包フラーレンは、内包する金属(クラスター)種によってその電子状態が様々に変化するので、電子デバイス材料等への応用が期待されている。C₆₀は最も大量に合成できるフラーレンであり、有機薄膜太陽電池や電解効果トランジスタ等への応用研究が活発に行われているが、C₆₀ベースの金属内包フラーレンは一般に溶媒抽出が難しいので報告例は少ない。Li@C₆₀は1996年にイオン注入法により初めて生成された[1]。しかし得られた量が微量な事ため物性測定の手法が限られていた。しかし、近年、プラズマシャワー法により十分な量のLi@C₆₀が生成できるようになり[2]、電子材料として注目を集めている。今回我々はLi@C₆₀の光電子スペクトルの測定を行ったので、その結果について報告する。

【実験】紫外光電子スペクトル(UPS)測定はHeI、X線光電子スペクトル(XPS)測定はMgK α を励起光とし、電子エネルギー分析器はSCIENIA社のSES100を用いた。Li@C₆₀はそのままではC₆₀から単離する事が困難なため、PF₆塩として単離されているものを使用した。測定用試料は擦り付け法および真空蒸着法によって作成した。擦り付け法では、銅基板に試料を塗布した後、清浄表面を得るため測定前に真空チャンバー内にて190℃で2時間加熱した。真空蒸着法では金コートした銅基板上に金の薄膜を真空蒸着し、その後Li@C₆₀・PF₆塩を真空蒸着してin situで測定した。試料の蒸着時にはPF₆が基板上に蒸着される事を防ぐため基板を200℃に加熱して行った。

【結果と考察】擦り付け法で作成したLi@C₆₀(PF₆)₆試料のUPSを図1に示す。比較のためC₆₀の真空蒸着膜のUPSも共に示してある。Li@C₆₀(PF₆)₆の各ピーク位置はC₆₀のものとは比べて幾分高結合エネルギー側にシフトしているが、エネルギーの間隔等はほぼ同じであった。Li@C₆₀(PF₆)₆のスペクトルではC₆₀のUPSと比べて-7~-11 eVの構造がはっきりと見えていないのは、このエネルギー領域に見られるPF₆由来の構造と混ざってしまっているためと考えられる[3]。一方、-1.5 eV付近にC₆₀には見られない新たな構造が見られた。この構造は内包Li原子からC₆₀ケージへと移動した電子によるものと考えられる。この構造のピーク強度は電子1個分弱に相当している。UPSの立ち上がりは約0.7 eVであり、他の金属内包フラーレンと同様に金属種を内包する事でバンドギャップが小さくなる。図2は200℃に加熱した基板上に、Li@C₆₀(PF₆)₆を蒸着源の温度を変えながら徐々に真空蒸着してスペクトルの変化を見たものであり、各スペクトルの右に蒸着源の温度を記してある。図3は図2のE_F付近の拡大図である。基板温度200℃で蒸着膜を作成すると、PF₆は昇華温度が低いいため再昇華して蒸着膜中には取り込まれな

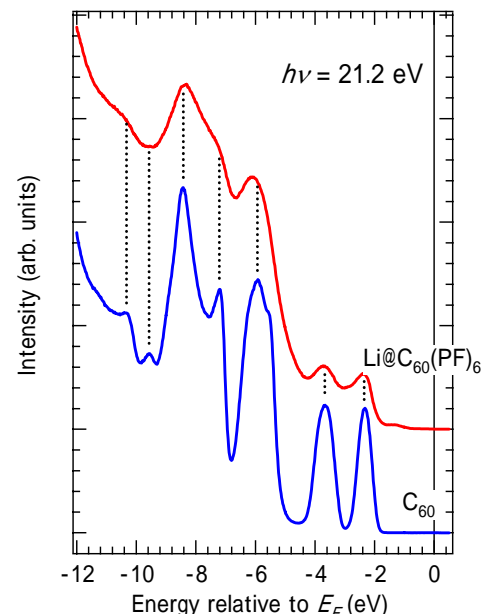


図1：擦り付け法で作成したLi@C₆₀(PF₆)₆膜のUPS

い事が分かっている。得られた UPS は C_{60} の UPS と似通っていたが、擦り付け法の試料と同様に -1.5 eV 付近に C_{60} には見られない構造が見られ、UPS の立ち上がりも同じく約 0.7 eV であった。また、2 次電子のカットオフから見積もった仕事関数は C_{60} より 0.1 eV だけ小さくなっていた。蒸着源の温度を 800 まで上げた時の UPS は他と比べて高結合エネルギー側に 0.1 eV シフトしており、また -8.5 eV 付近のスペクトル強度が増大していた。これは、 $Li@C_{60}$ の蒸着速度が速すぎて PF_6 が完全には基板から再昇華しておらず蒸着膜中に取り込まれてしまっているためと考えられる。図 4 は擦り付け法で作成した膜および 800 で蒸着した後の真空蒸着膜の XPS であり、比較のためいずれのスペクトルも C 1s のピーク強度で規格化してある。 800 で蒸着した後の真空蒸着膜では F 1s の強度が擦り付け法の膜と比べても強い。講演では、DFT 計算より得られた理論スペクトルと UPS との比較を行い、内包 Li の位置や Li からフラージェンテージへの電荷の移動量等についても考察する予定である。

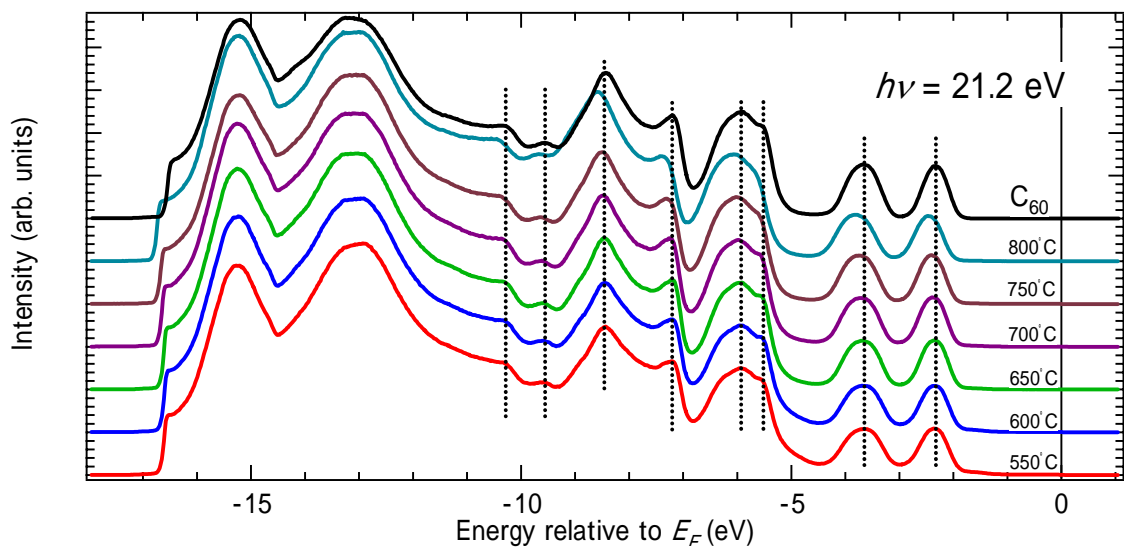


図 2: 真空蒸着法で作成した $Li@C_{60}(PF_6)_6$ 膜の UPS。一番上は C_{60} の真空蒸着膜の UPS

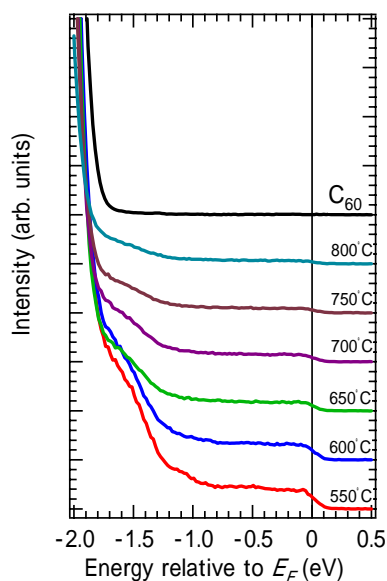


図 3: 図 2 の E_F 近傍の拡大図

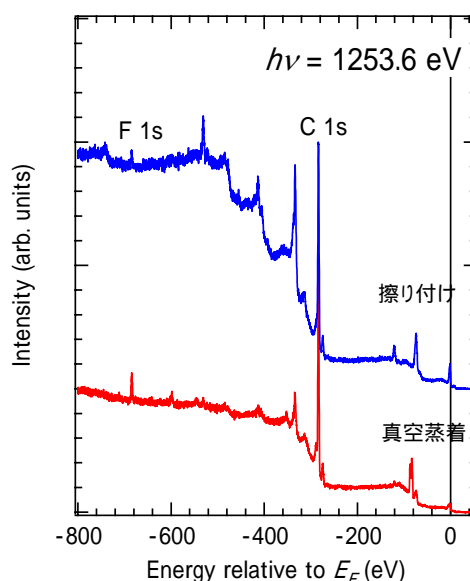


図 4: 擦り付け法および真空蒸着法で作成した $Li@C_{60}(PF_6)_6$ 膜の XPS

- [1] R. Tellmann *et al.*, Nature **382**, 407 (1996).
- [2] H. Okada *et al.*, The 38th Fullerene-Nanotubes General Symposium, **2-4** (2010).
- [3] K. Kanai *et al.*, J. Electro. Spectrosc. Relat. Phenom. **174**, 110 (2009).

画像観測法を用いた高次フラレン (C₇₀) の光分解機構の解明(1分子研・²総研大) ○片柳英樹^{1,2}、見附孝一郎^{1,2}

【序】 気相でのフラレン類の極紫外域における光分解の機構を明らかにすることを目的として、放射光励起および高温試料に適した解離生成物画像観測装置を開発した[1]。この装置では、エネルギー可変の放射光を励起光源に用いているため、光分解の初期エネルギーを系統的に変化させながら並進エネルギー放出 (KER) を求めることができる。これを用いてフラレン (C₆₀) から解離生成するフラグメントの KER を求めた。その結果から、C₅₀²⁺ フラグメントを生成する反応の KER が他に比べて小さく、このことは、C₅₀²⁺ が相対的に安定であることを示していることがわかった[2]。そこで、この手法を、フラグメントとして C₆₀ を生成することが可能な、高次フラレン (C₇₀) に適用し、C₇₀ の光分解機構に、炭素数 60 の魔法数としての性質が影響を及ぼしている可能性を検討した。

【実験】 測定は分子研の放射光施設 (UVSOR) のビームライン 2B で行った。高次フラレン (C₇₀) 試料粉末を円筒形の石英セルに充填し、真空中で 700-800 K に加熱して昇華させた。発生した C₇₀ の蒸気は二つのオリフィスにより角度を制限され、分子線として Eppink-Parker 型[3]の撮像電極中に導入される。分子線の強度は、下流に設置された膜厚計で常時測定されている。分子線は撮像電極の中で放射光と直角に交わり、光イオン化により電場中にフラレンイオンおよび光電子が生成される。生成したイオンは電場で加速されて、約 375 mm 離れて設置された位置敏感型検出器 (PSD) に投影される。PSD の *x* 軸は分子線の進行方向、*y* 軸は放射光の進行方向に一致している。一方、放出された光電子は PSD と対向に設置されたマイクロチャンネルプレートにより検出される。光電子の検出をスタート信号として、イオンが PSD に到着するまでの飛行時間 (TOF, *t*) と、到着位置 (*x*, *y*) を実時間で記録した。

【結果と考察】 実験で得られた (*x*, *y*, *t*) のリストを、*x* について積分し、検出されたイオンの量を *y-t* マップ上にプロットしたものが図 1 (a-c) である。実験では、電子と時間相関をもたないイオンの信号がバックグラウンドとして観測されるが、図ではこれを差し引いて表示してある。照射した放射光のエネルギーは (a) 95、(b) 105、(c) 115 eV である。図の横軸は光電子の検出を時刻ゼロとした、イオンの到着時刻であり、イオンの電荷質量比 (*m/z*) に対応している。図 1 (a) にみられる強度の強いスポットは、TOF の遅い順に、それぞれ解離していない親イオン C₇₀⁺、C₇₀²⁺ および C₇₀³⁺ に帰属される。放射光のエネルギーの大きい、図 1 (b) および (c) では、C₇₀⁴⁺ も認められる。さらに *y* について積分して TOF スペクトルを抽出したものを図 1 (d) に示す。TOF でも、親イオン (C₇₀²⁺, *z*=1-4) のピークが見られ、また、C₇₀²⁺ と、C₇₀³⁺ の低質量側には解離生成したフラグメントの成分が裾野を形成している。裾野部分をよく見ると C₆₀²⁺ フラグメントに対応する TOF である *t* = 22.8 μs において、他のフラグメントより強度が強くなっている。これは、従来の我々の報告[4]で、115 eV 付近では C₆₀²⁺ が隣接する質量のフラグメント (C₅₈²⁺、C₆₂²⁺) より大きな収量を持つと述べたことと一致して

いる。また、図 1 (c) の $y-t$ マップでも、 C_{60}^{2+} フラグメントに対応する位置の強度が強いことがわかる。

強度の変化に加えて、 $y-t$ マップでは、裾野の成分が親イオンに比べて y 方向に広がっていることがわかる。これはフラグメントイオンが解離の際に並進エネルギーを得て、加速されていることを示している。本研究ではこの KER の大きさを定量的に求めた。まず各フラグメントの m/z に対応する飛行時間の範囲で、 t を積分して y についての一次元投影像を得た。次にこれを Maxwell-Boltzmann 分布でフィットして、各フラグメントの並進温度 (T) を求めた。115 eV の場合の 2 価フラグメントの並進温度 (T) を表 1 に示す。表 1 には、今回の測定で精度良く求められた C_{60}^{2+} フラグメントまでの結果を示す。なお $n=0$ における T の値は親分子線の y 方向への拡がりを表しており、分子線がオリフィスにより充分絞られていることを反映して、昇華温度より非常に低い値になっている。 C_{68}^{2+} から C_{62}^{2+} までは、フラグメントの質量が小さくなるにつれ T は約 100 K ずつ単調に上昇している。この上昇分から、段階的 C_2 放出機構を仮定して、各反応における KER を求めたところ、その値はいずれも約 0.4 eV となった。この値は C_{60} の場合とほぼ同じである[2]。一方 C_{60}^{2+} フラグメントの並進温度は C_{62}^{2+} の場合とほとんど変わらない値であった。そのため $C_{62}^{2+} \rightarrow C_{60}^{2+} + C_2$ の反応について KER の値を求めると、70 meV 程度となり、他よりも著しく小さい値となった。

解離反応のエネルギー分配が統計的であると仮定すれば、KER が小さいことは、解離に必要なエネルギーが大きいか、あるいは反応物の内部エネルギーが小さいことを表す。 C_{70} の光分解の収量曲線の測定[4]から、 C_{60}^{2+} 生成ステップの解離エネルギーは他のステップよりむしろ小さいと考えられる。したがって C_{62}^{2+} は、他より小さな内部エネルギーで生成物 (C_{60}^{2+}) を与えていることになる。以上より、 C_{70} の解離反応における魔法数の影響が KER の変化に現れていることがわかった。また、これは C_{70} の極紫外光による解離がフラーレン殻構造を保ったまま進行することを示唆している。

【参考文献】 [1] Md. S. I. Prodhon et al., Chem. Phys. Lett. **469** (2009) 19. [2] H. Katayanagi and K. Mitsuke, J. Chem. Phys. in press. [3] A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, Rev. Sci. Instrum. **68** (1997) 3477. [4] K. Mitsuke et al., AIP Conf. Proc. **811** (2006) 161.

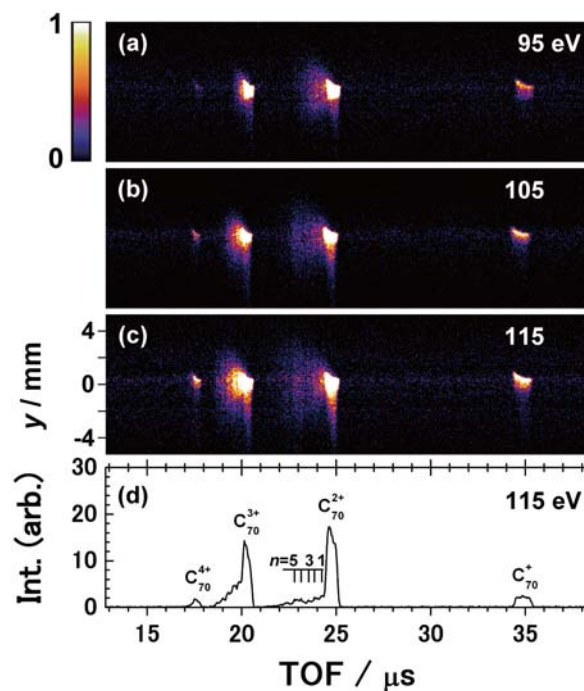


図 1 (a) - (c) 生成した親イオン (C_{70}^{2+}) およびフラグメントイオン (C_{70-2n}^{2+}) の到着時刻 t と到着位置 y の分布。(d) 上図から求めたイオンの TOF スペクトル。

表 1 図 1 (c) の $y-t$ マップから求めた C_{70-2n}^{2+} フラグメントの並進温度 (T)。

n	T / K
0	12
1	107
2	202
3	313
4	410
5	414

4D06

カーボンナノチューブ中における楕円形 C₇₀ の分子配向

(産総研ナノチューブ応用^{*}, JST さきがけ^{**}, 筑波大院数理物質科学^{***}, 名城大理工^{****})

○岡崎俊也^{*,***}, 大窪清吾^{*}, 廣瀬香里^{*}, 末永和知^{*}, 岡田晋^{***}, 坂東俊治^{****}, 飯島澄男^{*,****}

【序】単層カーボンナノチューブ (SWCNTs) は次世代有機エレクトロニクス材料として期待される材料であり、その電子構造は内部中空に分子を内包することによって変化させることができる。これまで我々の研究グループは主に発光 (PL) 法や共鳴ラマン散乱分光を用いることによって、C₆₀ 内包による SWCNTs 電子状態変化を明らかにしてきた[1-5]。これらの評価手法は SWCNT の電子構造変化を分子構造ごとにとらえることができるため、詳細な議論に適している。その結果、内包 C₆₀ と SWCNTs との相互作用は、比較的直径の小さい場合 ($1.25 \text{ nm} < d_t < 1.32 \text{ nm}$) には、C₆₀ と SWCNTs 間の隙間がせまい ($l < 0.3 \text{ nm}$) ために主に斥力的相互作用が働いていることがわかった。斥力相互作用は SWCNT の直径を押し広げ、その歪みによる効果で SWCNT の光学遷移エネルギーが変化する。一方、比較的チューブ直径が大きい場合 ($d_t > 1.32 \text{ nm}$) には、SWCNT と C₆₀ の π 軌道が効率よく混合し、結果的に引力的相互作用が働く。この引力的相互作用が SWCNT の光学遷移エネルギー変化に大きく寄与していることがわかった。興味深いことに、その相互作用は $l \sim 0.34 \text{ nm}$ ($d_t \sim 1.39 \text{ nm}$) の場合に、もっとも強く、この距離はグラファイトにおける層間距離とほぼ一致している (= 0.335 nm)。

C₆₀ がほぼ球形の「サッカーボール」分子であるのに対し、C₇₀ は楕円形の「ラグビーボール」形状を有している。そのような構造異方性をもつ分子は SWCNTs 内部で様々な配向をとることができると予想され、SWCNTs 電子構造に対しユニークな変化をもたらすと期待できる。今回、我々は C₇₀ 内包 SWCNTs (C₇₀ ナノピーポッド) の電子状態を PL 法によって詳細に調べたので報告する。

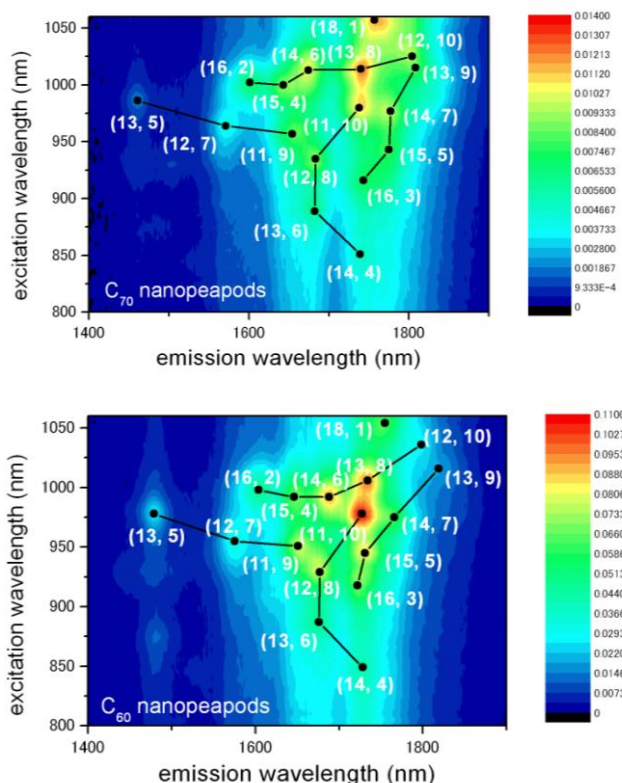


図 1. C₇₀ ナノピーポッド (上) と C₆₀ ナノピーポッド (下) の 2 次元 PL 等高線マップ。どちらの試料も SDBS ミセル重水溶液。

【実験】実験でもちいた SWCNT はレーザー蒸発 (PLV) 法 (直径約 1.2-1.4 nm) およびアーク放電法 (Meijo Arc APJ-type、名城ナノカーボン社製、直径約 1.3-1.5 nm) で合成されたものを、アルカリおよび酸などで精製してもちいた。フラーレンの SWCNT へのドーピングは気相蒸発法でおこなった。合成したナノピーポッドは超音波破碎機によってミセル重水溶液にした。もちいた界面活性剤は dodecylbenzene sulfonate (SDBS) である。PL 測定には NIR-PL システム (島津製作所)、ラマン散乱測定には BRM-900 システム (分光計器)、励起レーザーには Ti: Sapphire レーザー (Spectra Physics 3900S) をもちいた。

【結果と考察】図 1 はアーク放電法で合成された SWCNTs をテンプレートとしてもちいて合成した C_{70} ナノピーポッドおよび C_{60} ナノピーポッドから得られた 2 次元 PL 等高線マップである。 C_{70} ナノピーポッド (上) と C_{60} ナノピーポッド (下) の PL パターンの類似性から、内包 C_{70} と SWCNTs との相互作用が、 C_{60} と SWCNTs 間の相互作用と非常に似ていることがわかる。しかしながら、一方で (16, 3), (14, 6) や (15, 5) チューブの PL ピーク位置は大きく異なっている。

そこで、光学遷移エネルギー変化の直径依存性を C_{70} ナノピーポッドと C_{60} ナノピーポッドで比較したところ、ちょうど (16, 3), (14, 6) や (15, 5) チューブに当たる、直径 1.4 nm 付近 (それぞれ直径が 1.405 nm, 1.411 nm, 1.431 nm) で両者の差が大きいことがわかった。一方、 C_{70} の長軸の長さ (= 0.796 nm) と C_{60} の直径 (= 0.710 nm) との差は 0.086 nm である。我々の PL およびラマン分光の結果から、 C_{60} がストレスなく内包される SWCNT の直径は約 1.32 nm であることがわかっている [1-5]。つまり、もしチューブ直径が 1.406 nm 以上であれば、 C_{70} 分子は「起きあがる」のに十分な空間を SWCNT 内部に見つけるだろう。驚くべきことに、1.406 nm という直径は (16, 3) チューブの直径とほとんど同じである。この一致は (16, 3) チューブより C_{70} は「横型」配列から「縦型」配列へ変化していることを示唆している。そして SWCNT はその分子配向を敏感に感じ取り、その電子構造が変化する。

これらの結果が示唆するのは、SWCNT の電子構造は内包分子の種類を変えることのみならず分子配向によっても制御することができるということである。内包分子の配向を変えることによる SWCNT 電子構造の制御には色々な利点がある。例えば、配向変化によりチューブ壁を傷つけることはないので、SWCNT の優れた特性は失われない。また、チューブ壁が酸素などの活性分子から内包分子を守るため耐久性に優れるだろう。さらに、1 本の SWCNT の異なった部分に異なったバンドギャップをもたせることが、分子配向を制御することによって容易に可能となるだろう。

参考文献

- 1) T. Okazaki *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 4122-4128 (2008).
- 2) S. Okubo *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 571-575 (2009).
- 3) S.-K. Joung *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 027403 (2009).
- 4) Y. Iizumi *et al.*, *Chem. Commun.*, **46**, 1293-1295 (2010).
- 5) S.-K. Joung *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 8118-8122 (2010).

光吸収分光法による単層カーボンナノチューブの評価手法開発 1

○齋藤 毅, 大森滋和, Bikau Shukla, 湯村守雄, 飯島澄男
(産総研ナノチューブ応用研究センター)

【序】単層カーボンナノチューブ (SWCNT) において、その直径と近赤外領域の許容な光学遷移に相関関係があることや、半導体型と金属型でそれぞれ特性吸収帯を有することから、SWCNT の有効な評価手法として光吸収分光法がこれまでたびたび用いられてきた。特に直径評価に関しては、上記の定量的な相関関係は理論的にも古くから調べられてきたことから特に有効であると考えられるが、これまで広い直径範囲で様々な制御された SWCNT が得られにくかったことや、直径制御性も低かったことから、十分に検証されるには至っていなかった。近年、我々は主に 2 種類の炭素源の精密な制御による SWCNT の直径制御合成法として改良直噴熱分解合成法 (eDIPS 法) の開発を行ない、直径 1 ~ 2 nm 程度の直径範囲で様々な直径の SWCNT を作り分けることができるようになってきた¹⁾。そこで本研究では、eDIPS 法で合成した様々な直径の SWCNT に関して光物性の基礎特性である光吸収特性を紫外~赤外の広いエネルギー範囲にわたって検討し、それぞれの電子遷移ピーク位置と直径との相関関係を明らかにして直径評価のための指針を得ることを目的とし、さらに紫外領域の吸収についても検討を行った。

【実験】eDIPS 法において異なる条件で合成した 5 種類の SWCNT (A-E) に関して、平均直径を得るために透過電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った (JEOL, JEM1010F)。得られた直径のヒストグラムを図 1 に示す。ガウス型曲線によるカーブフィッティングを行い、このピーク位置を平均直径と定義すると、これらの SWCNT 試料は平均直径が 1.2-1.8 nm の範囲におよそ 0.1-0.2 nm 間隔で異なっていることが示された。

光吸収スペクトル測定用の SWCNT 分散液および SWCNT 薄膜試料は以下のように調製した。1 mg の SWCNT を濃度 1 wt% のコール酸ナトリウム (SC) もしくはカルボキシメチルセルロースナトリウム塩 (CMC) の重水溶液 20 g に加え、超音波ホモジナイザー (SONICS VCX500) を用いて分散した。分散条件は出力 200 W でオン 1 秒 オフ 2 秒のパルスで 30 分間超音波照射した。それぞれの分散液は 127600 × g で 2.5 時間遠心分離 (日立工機、CP 100MX、P56ST スウィングローター) を行って上澄みを分取した。SC で分散した上澄み液を分散液試料として使用した。また、CMC を用いて分散した上澄み液をガラス基板上にキャスト成膜して薄膜試料を得た。

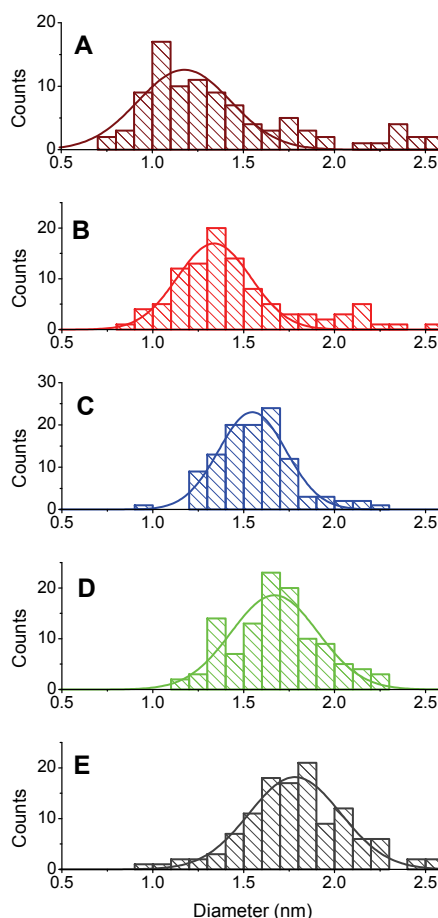


図 1. eDIPS 法で合成した SWCNT 試料 (A-E) の直径ヒストグラム。

【結果と考察】平均直径の異なる SWCNT (A-E) の分散液試料と薄膜試料の光吸収スペクトルを図2および図3にそれぞれ示す。直径が細くなるに従って (E→A) フェルミ準位近傍の van Hove 特異点間の各種電子遷移が高エネルギー側に観測されることを確認した。薄膜試料の光吸収スペクトルから得た各種電子遷移のピーク位置をそれぞれの平均直径の逆数に対してプロットしたものを図4に示す。各種電子遷移エネルギーと直径の逆数との間に明瞭な比例関係がみられ、この結果から下記の相関関係式を得た²⁾。

$$E(S_{11}) = 0.962 / d_m \quad (1)$$

$$E(S_{22}) = 1.73 / d_m \quad (2)$$

$$E(M_{11}) = 2.60 / d_m \quad (3)$$

これらの式を用いることによって、従来から用いられてきたラマン分光法と同様か、それよりも比較的広い直径範囲で光吸収分光法によって直径を評価することが可能であると考えられる。

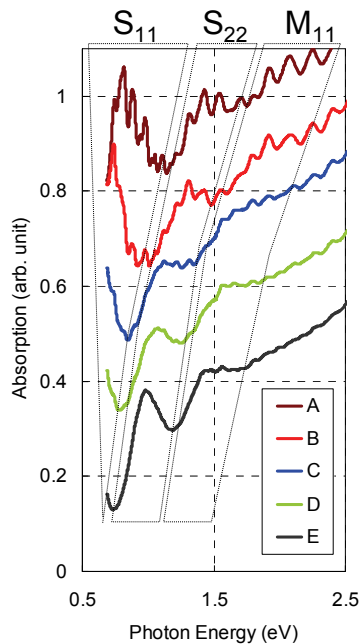


図2. 分散液試料の光吸収スペクトル。

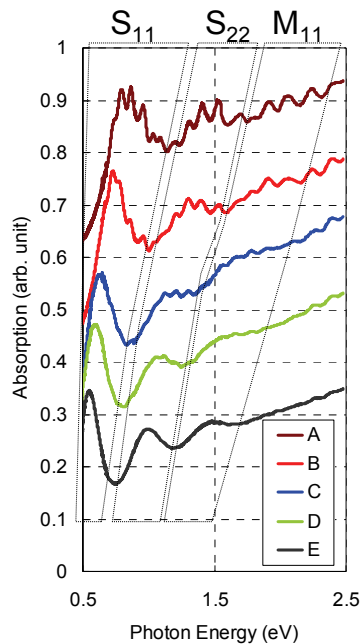


図3. 薄膜試料の光吸収スペクトル。

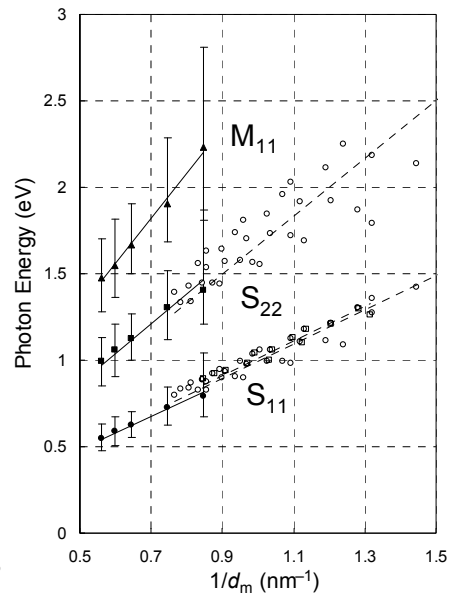


図4. 直径と電子遷移ピーク位置との相関関係。

更に、紫外領域に見られる吸収ピークにも、直径によって s 性が異なることに由来する考えられるピークシフトを確認した。本発表ではこれらの結果についても議論する。

Reference

- (1) T. Saito, S. Ohshima, T. Okazaki, S. Ohmori, M. Yumura, and S. Iijima, *J. Nanosci. Nanotech.* **8**(2008)6153.
- (2) T. Saito, S. Ohmori, B. Shukla, M. Yumura, and S. Iijima, *Appl. Phys. Express*, **2**(2009)095006.

単層カーボンナノチューブは、グラフェンシートを巻いた円筒構造であり、擬一次元物質として、その電子構造に多くの関心がもたれている。その電子構造は巻き方次第で、周回の境界条件により、金属型から半導体型に変化する一方、カイラル指数で定義されるカイラル度により、半導体型でも、その電子構造が大きく変化することが知られている。したがって、ナノチューブの電子構造のカイラル度依存性を利用して、FET やナノセンサー等の電子デバイスとして応用展開する際、理想的には単一のカイラル指数をもつカーボンナノチューブの作製とその利用が必要となる。

一方、フラレンは5員環、6員環のカーボンネットワークが完全に閉じた0次元物質であり、5員環を12個、残りを6員環でネットワーク形成をすることにより、閉じたネットワークが完成する。5員環と6員環の配列には原子数にも依存するが、組み合わせの自由度があり、その結果、サイズは同一でも5, 6員環の配列の異なった構造異性体の存在が許される。当然、配列の異なったフラレン構造異性体は、原子数は同一でも、その電子状態は大きく変化する。したがって、極端な例として、たとえば、空のフラレンと、金属原子を単数あるいは、複数内包した金属内包フラレンでは、サイズは同一でも5, 6員環の配列が全く異なった異性体構造が選択的に生成する。これは、“かご”に内包された金属原子から炭素ネットワーク上へ電子が移動し、その結果、炭素原子数は同一でも、異なったネットワークが安定化するからである。

5員環だけでフラレン構造を作成すれば、正12面体の最小のフラレン C_{20} ができるが、その時、5員環数を6個にとどめて、炭素ネットワークを形成すると、お椀型の C_{15} 半球構造ができる。この5員環6個だけのお椀構造は、5員環の配列の組み合わせの違いにより、3種類の構造異性体を有する。これら3種類の構造異性体は、当然、円周上に異なった3種類のエッジ構造を有する。ついで、お椀構造の5員環の配列を保ったまま、6員環を積み上げていけば、(3,3)、(4,2)、(5,0)に指数付けされるナノチューブ構造になる。こうした3種類のナノチューブ構造はそれぞれ、armchair, chiral, zigzag構造と呼ばれている。すべてのカーボンナノチューブは、大別すれば、この3種類の構造のどれかに帰属される。 C_{60} 分子から5, 6員環の配列を維持したままお椀構造を作成し、チューブ構造にすれば、 C_{15} の場合と同じカイラル構造が発生するが、この場合には、チューブ径は大幅に増大し、ナノチューブとしては、(5,5)、(8,2)、(9,0)に指数

付けされる。

さらに、ここでは、 C_{60} フラレンを C_5 回転対称軸を保ったままお椀構造にした、(5,5)カイラリティのエッジ構造と、 C_3 回転対称軸をもつ(9,0)カイラリティのエッジ構造、これら両者におけるチューブ成長の相違を考える。(5,5)カイラリティのエッジ構造は5個のアームだけからなる構造であり、炭素原子を20個加えることによりチューブは成長し、構造は完全にもとに戻る。一方、(9,0)カイラリティのエッジ構造は、9個のジグザグの山をもつ構造であり、18個の炭素原子を円周上に加えると、やはりチューブは伸びて、構造は戻る。ここで、チューブ成長の炭素供給が C_1 と C_2 に限られるとしたら、それぞれのチューブの成長はどのような相違があるであろうか。(9,0)チューブを一段成長させるためには、9枚の新たな6員環を作る必要がある。そのためには、はじめに3個の C_1 で1個の6員環を作り、ついで、 C_2 を連続して7個加え、最後に、 C_1 を加えると完成する。一方、(5,5)チューブでは、 C_2 だけを連続して10個加えると終了する。ただし、途中段階の C_2 が5個加わったところで、円周が完全にアームだけで満たされるエッジ構造を経験する。つまり、成長の原子過程というミクロな視点で見れば、(9,0)チューブと(5,5)チューブの成長には大きな差異があることになる。

(5,5)チューブの直径やカイラリティ構造にきわめて類似しているが、成長の観点からは異なったチューブとして、(6,5)構造があげられる。(6,5)カイラリティのお椀構造における5個の5員環と近接の6員環の配列は、(5,5)と同一であるが、1つの5員環が6員環を挟んで、わずかに(5,5)からずれている。その結果、(6,5)のエッジ構造は5個のアームと1個のジグザグの山から成っている。カイラル構造の特徴として、チューブ側面の6員環の配列は螺旋構造になる。また、この螺旋構造が故に、チューブとしての構造を完全に再現するためには、200原子を超える炭素数を加える必要がある。しかし、(6,5)チューブの成長付近の構造をローカルにみれば、 C_2 をエッジ構造に加えるたびごとに6員環1個が増え、もとのローカルエッジ構造は再現される。 C_2 を供給し続ければ、チューブは成長点付近の構造を保ったまま、無限に伸びる。

ここまで述べた事柄は、一部を除いてすべて、紙の上に描いた想像上の絵空事である。実際のカーボンナノチューブの成長はどのようなのだろうか。ここからが本講演の本題である。我々の研究グループでは、フラレンの構造異性体の選択的成長やカーボンナノチューブのカイラリティ制御の実験的研究を20年間進めてきた。研究の最大の目標は、炭素ナノ構造体の成長シナリオを完全に理解し、単一構造のフラレンや単一カイラリティのカーボンナノチューブだけを作成する手法の開発にある。また、天まで届く無限の長さをもつ単一カイラリティのナノチューブを作ることである。講演では最近の成果を紹介する。

4D10

多層グラフェン壁を持つ肺胞状炭素 (Graphene-multiwalled Alveolate Carbon) の創成と次世代電池電極への応用

(分子研¹、金沢大学大学院自然科学²、新日鉄化学炭素材料研³)

○西 信之¹、太田明雄²、沼尾成悟¹、臼井千夏¹、水内和彦³

先に、鉄ナノ粒子の表面からグラフェンがあたかも σ 結合を作って生えるように3.5nmの一定の厚さのグラファイト被覆層で覆われることを示した¹⁾が、金属ナノ粒子、特に鉄や銅の表面に接触した炭素原子は金属のp、d電子軌道と炭素の π 電子との電荷移動相互作用により鉄の場合はグラフェンの σ 結合と、最外殻が1電子系の銅や銀の場合は π 電子系との相互作用が生じ、前者ではグラフェンは金属表面と垂直に、後者では平行になり易いと考えられる。ある程度炭素の配向が揃ったところで金属を追い払うと、金属があった空間には、空洞が生じ、この空洞の壁は、高温にすることで、グラフェン壁となる。

我々は先に主として単層グラフェン壁から出来たMesoporous Carbon Nano-Dendrite(MCND)を報告した²⁾が、これはマイクロ孔とメソ孔を併せ持っている。電解液が分子イオンを含んでいる時は、マイクロ孔でのイオンの流動に抵抗が生じるため、メソ孔主体のグラフィティックなナノ構造体の合成が求められている。

近年、環境エネルギー問題が社会の重要な課題となり、高出力電池の開発がますます競争となって進められている。高い電気伝導性と化学的な安定性、そして高い比表面積を持ちメソ細孔に富む炭素ナノ構造体は、2次電池、燃料電池、キャパシタ等新しい電池電極物質として多くの研究者により開発されて来た。我々はMCNDを開発し、様々な民間の研究機関の協力によってこれが電池電極として最高の性能を示すことを実証してきた。単層グラフェン壁は、しかしながら酸化されやすいエッジ部分が多いため化学的に不安定な構造をとりやすい。そこで、3層以上の多層グラフェン壁を持つ肺胞構造炭素(Graphene-multiwalled Alveolate Carbon:GAC)の創成を目指して金属アセチリドを炭素と内包金属ナノ粒子とに偏析させ、簡便な方法で金属ナノ粒子を追い出す事によって、図1のような球形空洞が肺胞状に連なり壁が多層グラフェンで出来たナノ構造体を大量に且つ簡便に合成する事に成功した。具体的な内容は講演で述べる。合成は容易であり、原料も安価であるので、大量生産に適している。図2に窒素吸脱着曲線を示す。BET比表面積はMCNDより小さいが、これはマイクロ孔が少なくほとんどがメソ孔となっている為である。また、細孔の平均径も作り方によって変化させる事が可能である。高分解能TEM観察から、それぞれの肺胞壁は3層前後のグラフェン壁が連続的に繋がっている所と、エッジを肺胞毎に露出させている所が共存しており、個々の肺胞空間は外と繋がっていることが判る。この出入り口から肺胞状メソ孔の内部に、電池反応等の機能を持つ粒子を導入し閉じ込め高い電導性と電池反応等機能を持つ粒子の流出を防ぐという機能を担わせることが可能である。

次世代電池の電極については、様々な事情から詳細には触れないが、良好な結果を得ている。
更に、講演では小角X線散乱の解析結果と TEM 観察との興味深い対応についても報告する。

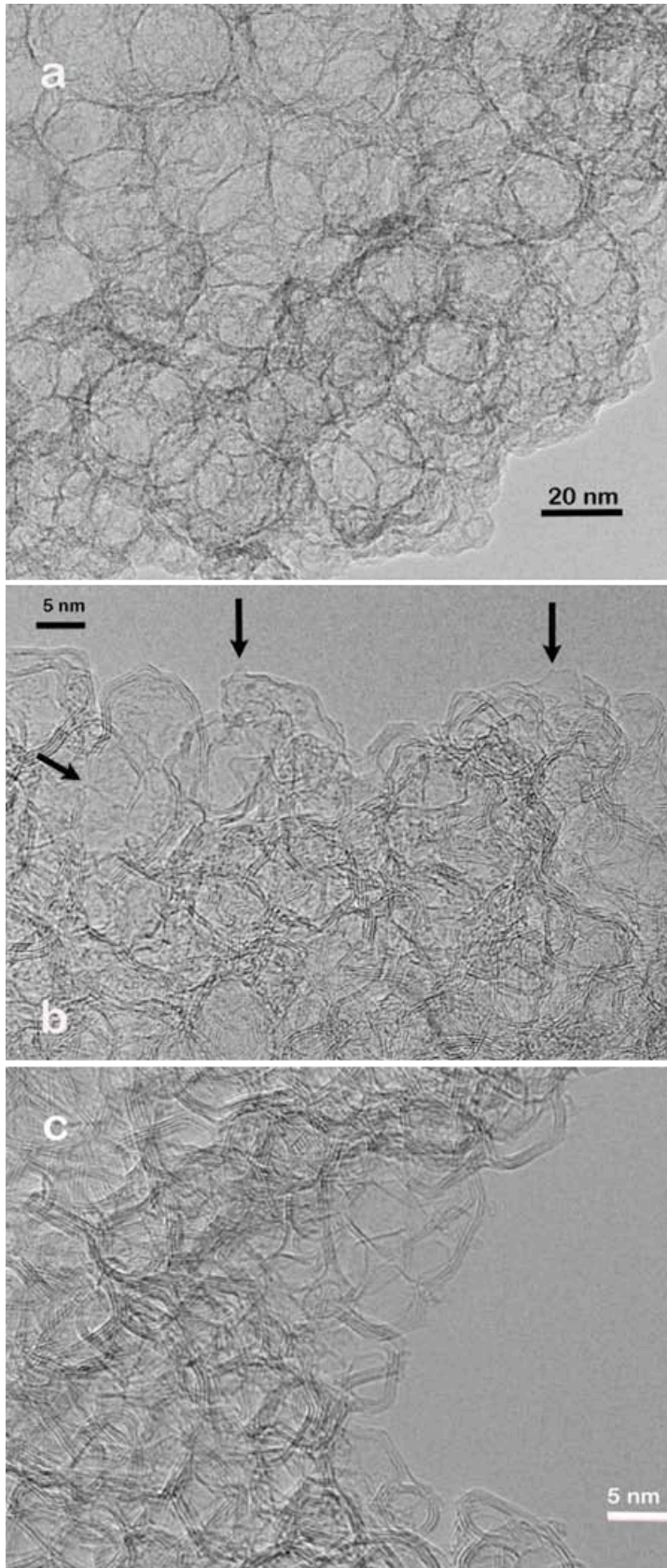


図 1 : 多層グラフェン壁を持つ肺胞構造炭素 (GAC) の透過電子顕微鏡 (TEM) 写真。TEM 像は上下の構造体が重なってイメージされてしまうことに注意。

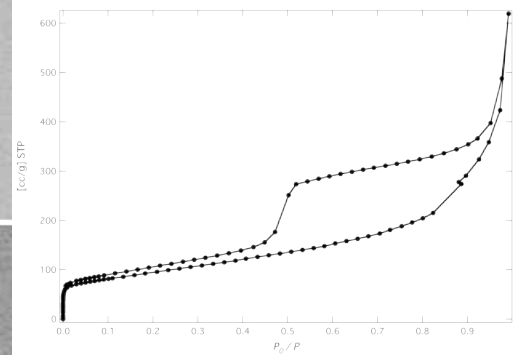


図 2 : GAC の窒素吸脱着曲線。脱着曲線はメソ細孔に特有のヒステリシスを示す。

¹⁾ K.Kosugi et al., *Appl. Phys. Lett.* 84, 1753-1755 (2004)、²⁾ S. Numao et al. *Carbon*, 47, 306-312(2009)

分子クラスター-ナノカーボン複合体の創製と電池反応の解析

(名大院理*、分子研**) ○河崎直也*、濱中俊*、王恒*、横山利彦**、吉川浩史*、阿波賀邦夫*

【序】近年、携帯電話、ポータブル機器、電気自動車などに利用される次世代エネルギー材料として、急速充電かつ高容量な2次電池の開発に注目が集まっている。従来のリチウムイオン電池は正極にコバルト酸リチウム(LiCoO₂)、負極に黒鉛を用いており、その充放電反応はLiCoO₂層間へのリチウムイオンの出入りを伴う。そのため、放電容量が大きい(約150 Ah/kg)という特徴を持つ一方で、充電時間が長いという欠点があった。この欠点を解消するため、本研究室ではこれまでにMn12クラスター([Mn₁₂O₁₂(CH₃COO)₁₆(H₂O)₄], Mn12Ac)、ポリオキソメタレート([PMo₁₂O₄₀]³⁻, POM)などの分子クラスターを正極活物質とする「分子クラスター電池」を開発してきた^{[1], [2]}。分子クラスターは多電子、多段階の酸化還元を示すことから、電池の正極活物質として利用することで急速な充電と高容量化が期待される。Mn12Acを正極活物質とした分子クラスター電池の充放電特性を測定したところ、約200 Ah/kgと従来のリチウムイオン電池よりも大きい放電容量を示すことを明らかにした。しかしながら、サイクル特性の劣化や急速充放電における容量減少などの問題があった。そこで、我々は単層カーボンナノチューブ(SWNT)をプラットフォームとした分子クラスターの集積化による分子ナノシステムを構築することによって、これらの欠点を解消することを試みた。SWNTは「ナノ電線」として知られており、その内部空孔はイオンの通り道としても利用できる。図1に示すような分子クラスターとSWNTからなる複合体を作製することができれば、活物質である分子クラスターからのスムーズな電子移動や、電解液中におけるリチウムイオンの素早い保持、拡散が予想され、高容量化と急速充電が可能になると考えられる。ここではSWNTと分子クラスターからなる高次構造体の創製と、正極材料への応用について報告する。

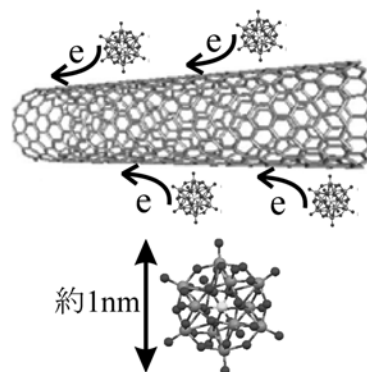


図1、SWNT-POM複合体の模式図

【実験】精製したSWNT 40 mgをトルエン 50 mlに懸濁させ、(n-Bu₄N)₃[PMo₁₂O₄₀] 20mgのアセトニトリル溶液 5mlをゆっくり滴下して数分間攪拌した。その後、メンブレンフィルターでろ過し、真空乾燥することでSWNT-POM複合体を得た。TEM、EDX及びろ液のICPによって同定をおこなった。また、SWNT-POM複合体の電池特性を調べるため、SWNT-POM複合体を正極活物質とするコインセル型のリチウム電池を作製し、電圧範囲4.2-1.5 Vで定電流充放電試験を行った。

【結果と考察】作製したSWNT-POM複合体のTEM像を図2に示す。TEM像からSWNT上に黒い粒子が観測され、EDXによってMo元素の存在が確認された。この粒子の大きさは約1.4 nmであり、POM分子の大きさが約1nmであることを考えると、POMが1分子~数分子単位でSWNT上に吸着してSWNT-POM複合体を形成していることが分かる。また、作成途中に得られたろ液のMo濃度をICPによって分析した結果、0.5 μM程度であり、ろ液へのPOMの溶出はほとんど見られず、作成に用いたほぼすべてのPOMが複合化していることが分かった。こ

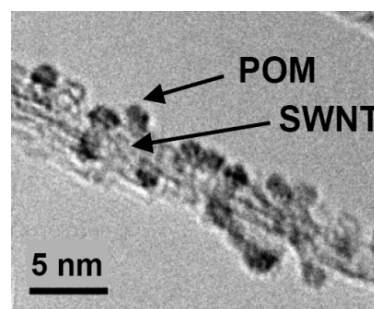


図2、SWNT-POM複合体のTEM像

これは POM のトルエンへの溶解度の低さから、POM が SWNT 上へナノ粒子化して析出し、静電的相互作用によって安定化された複合体を自発的に形成したためと考えられる。POM の SWNT に対する初期濃度を変化させることで、SWNT への POM の担持量が異なる複合体の作成も試みており、詳細は当日報告する。

次に、SWNT-POM 複合体の 1 mA での充放電特性について述べる。ここでは比較のため、POM のみを活物質とする電池を作成し、その電池特性も測定した。図 3(a)に 1 サイクル目の充放電曲線を示す。POM のみを活物質とした場合、放電容量は 260Ah/kg であったが、SWNT-POM 複合体では、放電容量が 320Ah/kg となった。このことは、複合化による容量の増加を示す。放電過程において POM 中の 12 個の Mo イオンすべてが +6 から +4 へ還元されると考えると、その理論容量は 250 Ah/kg となる。理論容量よりも大きな容量が見られた理由として、複合体では POM の酸化還元に伴う電子を SWNT によって効率的に出し入れできるため(図 1)、さらに Mo イオンが還元された可能性が考えられる。また、図 3(b)に示すように、10 サイクル目までサイクル特性を測定したところ、従来の POM 電池と同じサイクル特性を示したため、複合化によるサイクル特性の劣化はないと考えられる。

この電池の充放電速度依存性を検討するため、様々な電流値での充放電特性を測定した。図 4 にその 1 サイクル目の放電曲線の結果を示す。電流値 1mA の場合、放電容量が 320Ah/kg で放電時間が 2.5 時間であった。大きい電流値で充放電をおこなうほど、容量の減少と放電時間の減少が見られ、5mA では放電容量 150Ah/kg かつ放電時間 8 分となった。様々な電流値のうち 2mA で得られた容量(放電時間 1.1 時間)は、POM のみを活物質とした電池の 1mA での容量(放電時間 2.5 時間)に対応するため、複合化することで約 2 倍急速充電が可能になったと言える。このように急速充電が可能になったのは、POM の酸化還元電子が SWNT 上を効率よく移動するようになったためであると考えられる。

【まとめ】本研究では、SWNT 上に POM 分子を集積化した分子ナノシステムの創製に成功した。また、これを電池正極材料に用いることで、高容量化と急速充電を達成することができた。SWNT を介することで分子クラスターからの酸化還元電子を効率よく取り出すことができたためと考えられ、このような固体電気化学における分子クラスターの反応について電池充放電中の *in situ* X 線吸収スペクトル測定をおこない、詳細な検討をする予定である。

(参考文献)

- [1] H. Yoshikawa et al., *Chem. Commun.*, 2007, 3169-3170
 [2] H. Yoshikawa et al., *Inorg. Chem.* 2009, **48**, 9057-9059

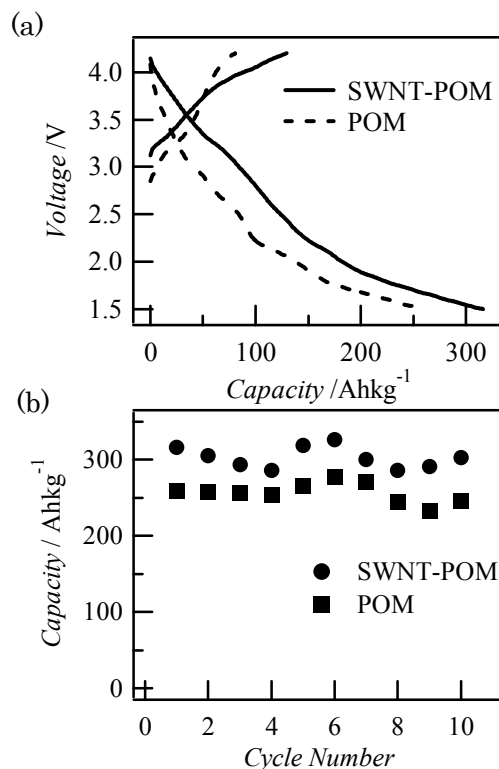


図 3、SWNT-POM 複合体及び、POM 電池の(a)1 サイクル目の充放電曲線と (b)サイクル特性の比較

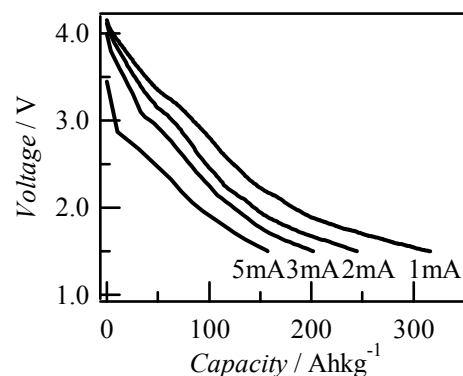


図 4、SWNT-POM 複合体電池の充放電速度依存性