

【序】単層カーボンナノチューブ (SWNT) はその構造によって金属的になったり半導体的になったりし、ナノテクノロジーにおける先端材料として盛んに研究が行われている。本研究では、メタンの触媒分解により SWNT を作製し、固体 NMR を用いてその化学構造や電子構造について調べた。 ^{13}C をエンリッチした CH_4 ガスを用いることにより、高濃度に ^{13}C をエンリッチした SWNT を作製することができ、非常に S/N 比の高い ^{13}C NMR スペクトルを短時間に測定することができた。シフト位置、線幅、さらに、スピナー格子緩和について測定を行い、それらの機構について考察を行った。

【実験】メタンの触媒分解により 3 種類の SWNT を作製した。 ^{13}C のエンリッチ率は 99.9、50、1.1% (天然存在比) である。触媒は Fe-Mo 系を使用した。生成物に含まれる不純物を硝酸処理で除去した。TEM 観察により、直径 1.0~1.5 nm の SWNT が生成したことを確認した。試料は、SWNT(100%)、SWNT(50%)、SWNT(1%) と表記する。

NMR 測定は、Bruker 社 ASX400 (磁場強度 9.4 T) および ASX200 (4.7 T) を用いて行った。 ^{13}C の共鳴周波数はそれぞれ 100.61 および 50.32 MHz である。マジック角回転 (MAS) による高分解能スペクトル測定を室温で行った。また、静止試料のスペクトルおよびスピナー格子緩和時間 (T_1) 測定を、試料温度を変えて行った。スペクトルはすべてテトラメチルシラン (TMS) 基準で表示する。

【結果および考察】

Fig. 1 に ^{13}C MAS NMR スペクトルを示した。等方ピークが TMS から約 116 ppm の位置に観測された。ピーク位置は ^{13}C の含有率によって変化することはない、 ^{13}C の含有率は電子構造には変化を与えないと考えられる。116 ppm というピーク位置は文献に報告されている値と比べて低周波数側にシフトしており、伝導電子との相互作用によるナイトシフトの大きさが小さいことを示している。

等方ピークの線幅、約 30 ppm は、シフトの分布の大きさを表しており、グラフエンシートの歪みを反映している。

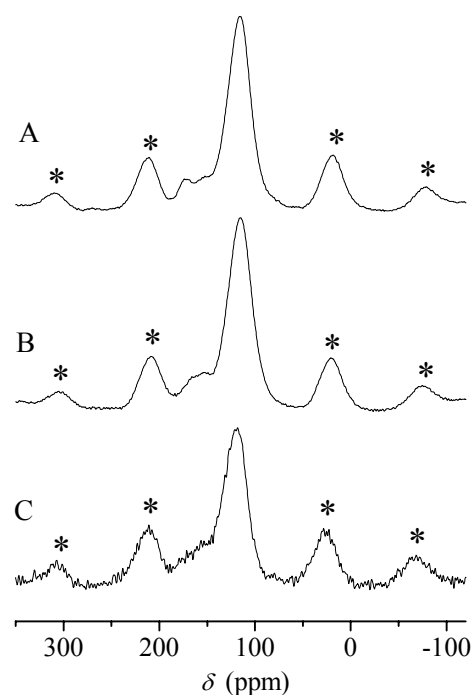


Fig. 1. ^{13}C MAS NMR spectra measured at 100.61 MHz and 297 K for (A) SWNT(100%), (B) SWNT(50%) and (C) SWNT(1%). Spinning rates of the sample were about 10 kHz. The * marks indicate spinning sidebands.

^a 現在の所属：東京ガス

いずれの試料においても高周波数側に 2 つの小さなピークが観測された。面積強度から全体の約 10%の炭素に相当していた。シフト値は 171 および 152 ppm であり、カルボキシル基 (COOH) および水酸基のついた芳香族炭素 (C-OH) と考えられる。ニトロ基 (CNO_2) の可能性も考えられる。

Fig. 2 に SWNT(50%) の ^{13}C 静止スペクトルを示した。線形は左右非対称であり、線形および線幅に磁場依存性が見られた。線形および線幅を決めているのは、シフトの異方性および双極子相互作用である。2 つの相互作用の磁場依存性を考慮して、Fig. 2 に示したようにスペクトルのシミュレーションを行った。シフトの異方性は Tang ら [1] の値 ($\Delta\delta_{\text{anis}} = -160.5$ ppm、 $\eta_{\text{C}} = 0.33$) を用い、ローレンツ型のブロードニングファクター ($\text{FWHM} = 13$ kHz) で 100.61 および 50.32 MHz で測定した 2 つのスペクトルが同時に再現できた。SWNT(50%) では、 ^{13}C - ^{13}C 双極子相互作用による線幅は 5.3 kHz 程度と予想され、他の双極子相互作用も線幅に寄与している。上で述べた COOH や C-OH 基の ^1H との双極子相互作用が線幅に効いていると考えられる。SWNT(100%) および SWNT(1%) においても ^{13}C - ^1H 双極子相互作用が線幅に寄与していることを示す結果が得られた。 ^1H の存在は ^1H NMR によって確認された。

^{13}C スピナー格子緩和は局所的な電子構造を反映することが期待される。本研究では、297 K から 400 K の範囲、2 つの共鳴周波数に対し測定を行った。緩和曲線は単一の指数関数から極端にずれていた。stretched exponential function や 2 成分系では解析できず、その複合である (1) 式で解析することができた。

$$\frac{M_0 - M(\tau)}{M_0} = C_a \exp\left\{-\left(\frac{\tau}{T_{1a}}\right)^\beta\right\} + C_b \exp\left(-\frac{\tau}{T_{1b}}\right) \quad (1)$$

温度や共鳴周波数に対して明確な依存性が得られず、伝導電子との相互作用による緩和とは考えられなかった。磁気的不純物による緩和の可能性も考えられるが、Tang らの結果 (スペクトル線形に磁気的不純物の効果が表れている試料において伝導電子との相互作用による緩和を観測している) を考慮すると、その可能性は低いと解釈される。本研究の試料は相当量の ^1H を含んでいるため、aromatic- COOH のような化学種の局所的運動が ^{13}C スピンの緩和中心として働いている可能性も考えられる。

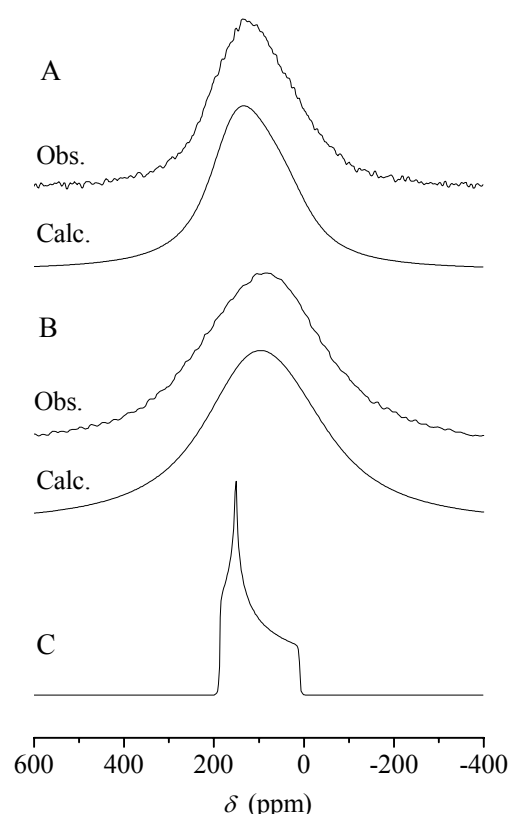


Fig. 2. ^{13}C static NMR spectra of SWNT(50%) and their simulated spectra; spectra at (A) 100.61 MHz and (B) 50.32 MHz and (C) a calculated spectrum with a negligible line broadening.