

## 2B18 2層ナノチューブの反応特性と生成過程 (名大物国セ<sup>1</sup>・名大院理<sup>2</sup>・名大高等研究院<sup>3</sup>・CREST/JST<sup>4</sup>) ○菅井俊樹<sup>1</sup>、吉田宏道<sup>2</sup>、篠原久典<sup>2,3,4</sup>

### 【序】

われわれはこれまで、独自にナノカーボンの生成を制御できる高温パルスアーク放電法を開発し、図 1 に示すような高品位 2 層ナノチューブ (HQDW) の生成と精製を行ってきた[1]。この HQDW は単層ナノチューブ (SW) やアモルファスカーボン (AC) に比較して非常に高い耐酸化特性を持っているために、空気中で加熱酸化することで HQDW に精製することができる。従来はこの精製操作をバルク状態の未精製ナノチューブをそのまま加熱酸化して行っていたために、触媒として混入する金属を除去できず、しかも精製が進むにつれてナノチューブが寄り集まり、集合体 (BD) となる

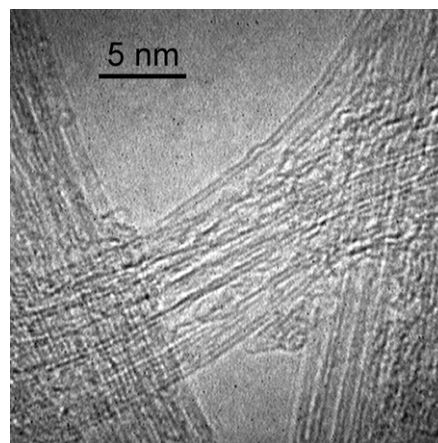


図 1 精製した 2 層ナノチューブ

ために、HQDW 自体の酸化反応特性が表れず、効率よく DW に精製することが困難であった。今回我々は、界面活性剤を用いて分散させることにより、金属と BD の影響を取り除き、この反応特性を詳細に調べ、効率よく HQDW を精製することができた。さらに、選択的に HQDW を生成するため、2 層構造を決定するナノチューブ生成前駆体 (NPC) をイオン移動能法で

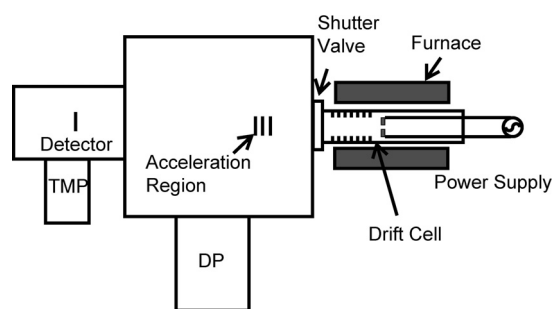


図 2 イオン移動能測定システム

検出する装置を開発中である (図 2) [2]。ここで、1 気圧のバッファーガスが存在する移動セルから高真空の質量分析装置に NPC を移動させるシャッターバルブ (SV) の効率が低いことが問題となっていた。この移動効率を上げるために流体力学的な動作解析を行った。

### 【実験】

HTPAD を用いて Y/Ni (1.0/4.2 at%) 混合黒鉛電極を 1250°C で放電することにより、AC、SW、HQDW を含むススを生成した。このスス中には重量で 30% の触媒金属、50% の AC、15% の SW、5% 程度の HQDW が含まれていることがわかっている。超音波分散器を用いて界面活性剤水溶液中にこのススを分散させ、分散溶液をシリカ微粒子に担持させ空気中での加熱酸化および塩酸処理によって AC と触媒金属を取り除いた。その後高温で加熱し SW を取り除き、HQDW に精製した。

イオン移動能法は、Ar や He などのバッファーガス中に導入したイオンを静電場中で泳動させ、その泳動速度と質量を同時に測定することで、イオンの構造を測定する手法である [2]。われわれが開発中の装置は (図 2) パルスアーク放電部、イオン移動セル、シャッターバルブ、および飛行時間型質量分析器 (TOF) 構成されている。パルスアーク放電部で NPC

イオンを生成させ、そのイオン移動セル中の移動速度によりその大きさが調べられる。セル末端から SV を通して、TOF に導入され、質量が同時に測定される。ここで SV を用いることで、イオン移動セル中の 1 気圧のバッファーガスが TOF へ流入することを最小にとどめ、NPC イオンを効率よく測定できる。イオンの移動効率を最大にし、ガス流出量を最小にするために、SV の動作解析を粒子法流体解析を用いて行った[3]。

### 【結果と考察】

精製後の HQDW は図 1 のように、AC や金属がほとんど無く、純度が 95%程度であることがわかる。従来の精製法では金属微粒子や太い BD 中に多くの SW が残るために、これだけの純度を得ることはできなかった。このことから、金属と BD により、本来 HQDW が持つ SW や AC に比べ高い酸化耐性が阻害されていることが明らかになった。これは、金属微粒子がナノチューブの表面にとどまり、触媒となって近傍の炭素原子を酸素と反応させ、内外層を貫通する穴を開け、ナノチューブの構造が破壊されることによると考えられる。通常の酸化反応ではランダムに穴が開くために、HQDW の内外層を貫通する穴はできにくく、HQDW は SW よりも遙かに高い酸化耐性を示す。実際に AFM 観察でもそのような現象が観察されている[4]。また、BD が形成されると BD 中心部の SW や HQDW の表面は直接酸素に触れることが無くなるため、表面からの酸化速度が遅くなり、SW と HQDW の差が現れにくいと考えられる。このように、界面活性剤によってナノチューブを分散することにより、HQDW 本来の酸化反応特性が表れた。現在この酸化反応の BD の太さ依存性を解析中である。

一方、SV の動作解析結果を図 3 に示す。図 3-A, B はそれぞれ、SV を 100V/cm の静電場下においた場合と可動部分の直前で静電場を遮蔽した場合のガスとイオンの流れを示している。青丸が Ar で赤丸がイオンである。直前で電場を遮蔽した状態ではイオンはガス流に従ってバルブ孔から流出するのに対し、静電場下ではガス流よりも電場に従ってイオンが動き、壁などに当たって失われバルブ孔から流出しにくいことがわかった。この結果を基に現在、移動セルと SV の電場を調整し、効率よくイオンをバルブ孔から流出させる SV を開発中である。

### 【参考文献】

- [1] T. Sugai *et al.* *Nano Lett.* **3**, 769 (2003).
- [2] T. Sugai *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 6427 (2001).
- [3] S. Koshizuka *et al.*, *Nucl. Sci. Eng.*, **123**, 421 (1996).
- [4] S. Kuwahara *et al.*, *Fullerene-Nanotube General Symposium*, **29**, 178 (2005).

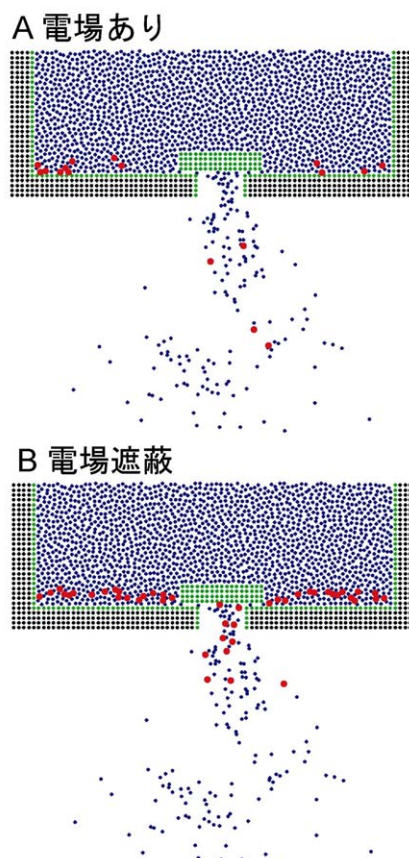


図 3 シャッターバルブの動作解析