

カーボンナノチューブ内の液体の構造と相転移

真庭 豊^{a,b}、宇高彰子^a、松田和之^a、坪根徳明^a、吉良弘^a、小笠原俊介^a、日比寿栄^a、
片浦弘道^a、鈴木信三^a、阿知波洋次^a、加藤健一^c、高田昌樹^c

^a 東京都立大学理学研究科、^bCREST、^c高輝度光科学研究センター

背景

カーボンナノチューブ (CNT) は、2層から数層の CNT を入れ子状に配置した多層 CNT (MWNT) として発見された。その後、1層のみからなる単層カーボンナノチューブ (SWNT) の存在が明らかになった。CNT はその特異な電子状態、構造、機械的性質などのため、広範な応用が期待される重要な物質のひとつである。本研究では、SWNT のバンドルに閉じ込められた、あるいは吸着された物質系に注目し、その構造と相転移を研究した。本グループでは、これらの微細空間に閉じ込められた物質系において、新機能の探索やその物性を研究しているが、本研究はその一環として行われた。

図1に SWNT バンドルの断面模式図を示す。SWNT は、通常は数本から数百本が束になって三角格子を形成する。直径 13.5 Å の典型的な SWNT では、3本の SWNT の隙間 (I サイト) に、

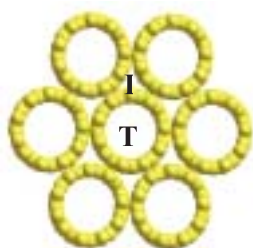


図1 SWNT バンドルの模式図。I サイトと T サイトには格子を広げることなく分子が侵入できる。

格子を広げることなく直径 2.6 Å 程度の分子が侵入できる。また、チューブ先端や側面に穴あけ処理を施すことにより、直径 10.6 Å の SWNT 内部 (T サイト) の空洞を利用できる。これらの微細な空洞内の物質系は、壁との相互作用による擬圧力効果や空洞の次元性、また、空洞径に対する挿入分子 (原子) の相対的大きさなどにより、多彩な現象が期待される。実際、SWNT 内の水がバルク物質にはない構造と相転移を示すことが明らかになっている。本研究では、磁性分子 (S=1) である酸素分子の吸蔵と相転移を研究した。

実験

実験は BL02B2 の精密粉末 X 線回折 (XRD) 装置を用いて、波長 1.00 Å において 10K から 300K の温度範囲においておこなった。試料は、精製された SWNT フィルムを XRD 用石英キャピラリー内に酸素ガスとともに封入した。同様の試料について、SQUID 磁束計を用いて直流磁化率の測定を行った。

結果、および、考察

図2に、10種類の酸素濃度についての直流磁化率 χ の温度依存性を示す。測定磁場は 1 T であ

図中の数字は、磁化率の値から見積もられた、SWNT のグラム当たりの（左）あるいは SWNT の単位長さ当たりの吸着酸素分子数（右）である。100K 以下でキュリーワイス的な磁化率の温度依存性を示すが、 T_m 以下で磁化の急激な減少が見られる。この温度は酸素濃度が低いほど低温にシフトしている。同様な磁化率の急激な減少は、45K 近傍でバルク酸素において知られている。この場合は $\gamma \leftrightarrow \beta$ 構造相転移に帰せられている。また、バルク酸素においては $T_N=23.9K$ において反強磁性転移を生じる。酸素を吸蔵した SWNT で見られる最も高い T_m がバルク酸素の $\gamma \leftrightarrow \beta$ 構造相転移温度に近いことから、 T_m は SWNT 内に吸蔵された酸素の構造転移による可能性が考えられる。酸素濃度は十分希薄なので、酸素濃度が高くなると T_m が上昇するというこの結果は、SWNT 内部の酸素がクラスターを形成し、そのサイズの増加にしたがって T_m が上昇しているものと考えられる。（酸素濃度は SWNT の内側に酸素分子を最密に充填した場合の 3.6% 以下である。）

図 3 に XRD パターンの温度依存性を示す。

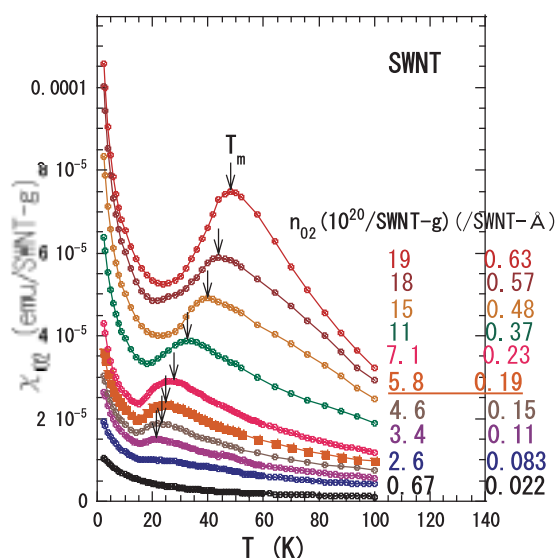


図 2 SWNT フィルムに吸蔵された酸素の磁化率の温度依存性

11K から 300K に渡って、酸素分子の秩序化を示唆する新しいピークの出現は見られない。また、図 4 は SWNT の三角格子による、 $Q \sim 0.43A^{-1}$ 近傍の (10) ピークの強度と位置を温度の関数として示している。300K から 150K の間でピーク強度が徐々に減少していることから、SWNT 内部への酸素の吸着は、この温度領域で徐々に起こっていることがわかる。水の吸着の場合のように液体気体転移を示唆する急激な変化はない。

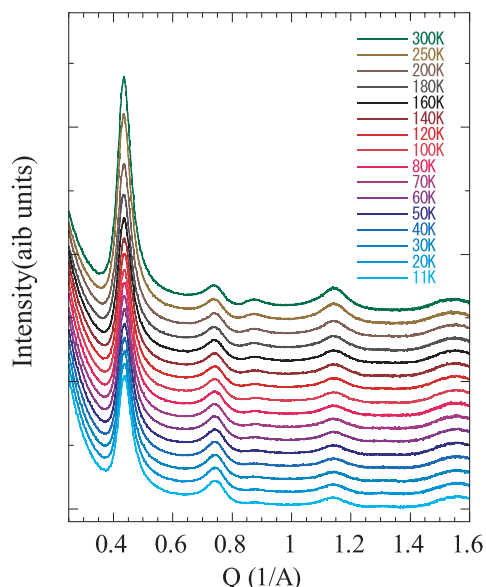


図 3 酸素とともに封入された SWNT フィルムの XRD パターンの温度変化

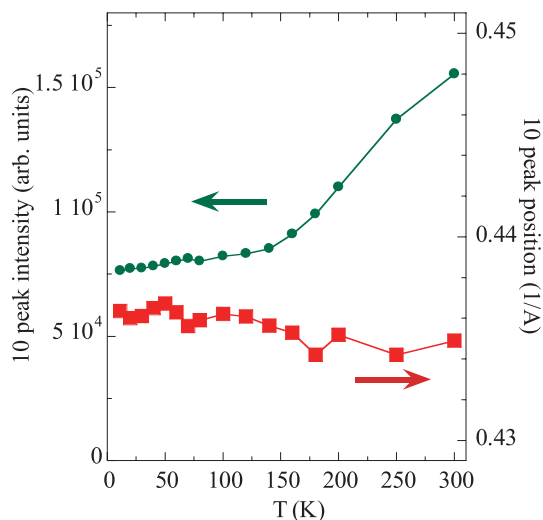


図 4 10 ピーク強度とピーク位置の温度変化

今後の課題

本研究では、SWNT 内部への酸素の吸着が 100K 以上の温度で顕著に生じることが分った。SWNT 内部の酸素はクラスターを形成し、 T_m で磁化が急激に減少する相転移を生じる。 T_m はクラスターサイズが大きくなるに従い高くなり、バルク酸素の $\gamma \leftrightarrow \beta$ 構造相転移温度に近づくが、SWNT 内部の酸素の構造相転移を示唆する XRD の結果は得られなかった。今後、酸素濃度依存性を含む詳細な XRD 実験や他の手法により、 T_m における相転移の本質を明らかにする必要がある。

参考文献

- [1] Y. Maniwa, *et.al.*; J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) pp45-48.