

多層カーボンナノチューブの高圧水素中での構造変化

中山敦子、沼尾茂悟、中野智志[#]、坂東俊治、飯島澄男

名城大学理工学部 21 世紀 COE ナノファクトリー、物質・材料研究機構 (NIMS)[#]

最近、我々は、高圧水素がグラファイトの構造変化を引き起こすことを X 線回折によるその場観察で明らかにした [1]。水素とグラファイトを、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用い、室温で 1GPa 程度の圧力で加圧すると、水素-グラファイト層間化合物 (H_2 -GIC) が生成し、グラファイトの面内構造を形成する C-C π 結合が伸びる。この結果は、多層カーボンナノチューブでも水素のインターカーレーションを引き起こす可能性があることを示唆する。本研究では、DAC を用いた X 線回折により、水素雰囲気下での多層カーボンナノチューブ (MWCNTs) の圧力誘起構造変化のその場観察を試みた。

MWCNTs は高周波プラズマ蒸発法で生成し [2]、これを O_2 -Ar 混合ガス (圧力比 1:4) 中で 675°C、75 分間の加熱によって開口処理し、 o -MWCNTs を得た。試料室となるガスケットには耐水素性を示すタングステンを用いた。NIMS 所有の気体充填装置 [3] を用い、 H_2 を室温で 100MPa まで加圧し、試料とルビーを詰めた DAC 内に充填した。圧力はルビー蛍光法で決定した。角度分散法による高圧粉末 X 線回折実験は BL-18C でおこなった。直径 100 μ m のコリメーターで絞った 20keV の X 線を室温で 1 時間照射し、回折像を得た。

MWCNTs が結晶質成分 (CC) とアモルファス成分 (AC) から構成されると仮定し、X 線回折パターンを解析した。 a , c 軸長は 110 と 002 反射から求めた。CC、AC 両成分とも、わずかではあるが開口処理によって層間距離が縮み、面内構造を形成する C-C π 結合が伸びることがわかった。

o -MWCNTs を水素中で加圧すると、CC、AC 成分ともに、 c 軸長は単調に減少した。CC 成分の a 軸長は 0.7GPa 付近で 0.3% の増大を示した。これは H_2 -GIC で見られる挙動と同様であり、MWCNTs でも高圧水素雰囲気下で C-C π 結合が伸びることを示している。これに対し、AC 成分中の a 軸を示す 110 反射は加圧により消失したが、これにかわって、0.5GPa 付近からピークが新たに発生し、1.1GPa 付近で a 軸の伸びが最大を示した。また、加圧前に観察されたピークは、圧力を 1atm に戻しても再度観察されなかった。水素と o -MWCNTs の位置関係は不明であるが、面内構造の変化や分子軌道の対称性を考慮すると、水素が o -MWCNTs を構成するグラフェンに対して垂直になるように層間に挿入したか、もしくは、グラファイトにある格子欠陥と水素との間に共有結合が生じたために、このような構造変化が観察されたものと考えられる。

Reference

- [1] A. Nakayama et al., Program and Books of Abstracts of Joint 20th AIRAPT-43th EFPRG Conference on Science and Technology of High Pressure, 375 (2005).
- [2] A. Koshio et al., Chem. Phys. Lett. **356**, 595 (2002).
- [3] K. Takemura et al., Rev. Sci. Instrum. **72**, 3873 (2001).

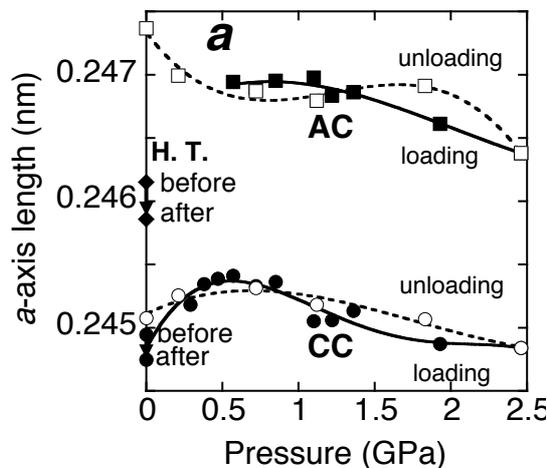


図1 水素中で加圧した o -MWCNTs の a 軸長の圧力変化