

グラファイト表面にアルカンを接触させることによる室温超伝導を引き起こすプロトン生成の証拠

Evidence for formation of protons possibly giving rise to room-temperature superconductivity by bringing alkanes in contact with a graphite surface

○川島 康 (東海大工)

○Yasushi Kawashima (Tokai Univ.)

E-mail: kawasima@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

[まえがき] グラファイトベール表面は化学的に不活性であり、無極性と考えられている。一方、アルカン(飽和鎖式炭化水素: C_nH_{2n+2})は化学的に不活性であり、その分解には高温と高圧あるいは極めて強い酸を必要とする。化学的に安定な物質同士を接触させても何も起こるはずがないと考えるのが当然である。しかし、本研究では TPD(昇温脱離法)測定を用いて大気中室温で n(直鎖)-オクタンをグラファイト表面に接触させることにより、n-オクタンはグラファイト面上で分解し、水素、メタン、およびエタンが発生することを示す。これまでに、グラファイト面上のアルカン単層膜の構造あるいはアルカンの物理吸着について STM, TPD など用いて多くの研究がなされてきた。これらの研究はもちろんアルカンとグラファイトとの間には化学的反応は起きないとの前提である。グラファイト面に 120 から 150 K の温度で溶液吸着させた n-アルカンの単層の脱離エネルギーあるいは脱離温度を TPD 装置用いて調べる研究がなされた[1]。この研究によれば、オクタンの単層膜の脱離ピーク温度は約 220K であり、固体にほぼ近い状態のときに表面から脱離している。さらに、使用したアルカンについてはすべてが脱離するまで分解しないことが質量計によって確認された。しかし、これらの温度範囲は室温よりもかなり低い。さらに、グラファイト面上に物理吸着した n-アルカンの低温における STM 像は得られているが、室温近くではグラファイト面に吸着する $C_{10}H_{22}$ より短い n-アルカンの STM 像は得られていない。分子分解能が得られないのはより小さな分子のより高い移動度によるものと解釈された。しかし、Au(111)面上では整然と並んだ n- $C_{12}H_{26}$ の 2次元結晶が形成されるようすが STM で観察されている[2]。この事実は室温近くの温度において $C_{10}H_{22}$ より短い n-アルカンとグラファイト表面には何らかの化学現象が起きていることを示唆している。これまでにグラファイト面とアルカンの反応が観察されなかったのは接触温度に原因があると考えられる。グラファイト表面のエッジでは大気中の水や酸素と反応して酸素や水素を含む官能基が形成されて、親水性になり、これら官能基はアルカンの吸着を妨害する。HOPG 板上の n-オクタンの分解はオクタンを吸着できるグラファイトベール表面で起きたと考えられる。**[実験および結果]** TPD測定は四重極質量計を装備した超高真空(10^{-7} Pa) TPD装置(ESCO, Ltd.)を用いて行われた。使用したHOPG(高配向熱分解黒鉛)板はグレード ZYA、寸法 5x12x0.36(平均) mm のもの4枚である。大気中でクリープしたHOPG表面には水素あるいは酸素を含む親水性の官能基が存在し、アルカンのグラファイト表面への吸着を妨害するので、これらのすべての官能基を取り除くために、HOPG板を超高真空中(10^{-7} Pa)で1200°Cまで加熱した後、室温まで冷却した。HOPG板を超高真空容器から出して、大気中で即座にそれらにオクタンを約30 μ L均一に滴下した後、すぐに装置に挿入し、TPD測定を行った。Full scan mode で m/z1 から m/z120 の範囲で 100 K/min の加熱速度で約 30°C から 600°C まで TPD測定を行った。図1は NIST データベースに提供されているオクタンのマススペクトルに基づいて計算されるオクタンによるフラグメントを測定された TPD スペクトルから差し引いた TPD スペクトルを示している。従って、図1はオクタン以外の分子によるものである。図1は、m/z27-29 の信号強度は m/z43、m/z55、m/z56、m/z57、m/z69、m/z70、m/z71、m/z84、および m/z85 のものよりもかなり大きいことを示している。この事実は、炭素数が3以下のアルカン C_3H_8 、 C_2H_6 、 CH_4 、炭素数が2のエチレン C_2H_4 が多く発生したことを示している。これより、オクタンはグラファイト表面上で炭素数3よりも小さいアルカンあるいはアルケンに分解したことがわかる。図1より、m/z30 のイオンが 70°C 付近から持続的に発生していることがわかる。エタンを除けば、m/z30 のイオンはアルカン、アルケン、およびそれらの異性体を含め、mass スペクトルにほとんどそれらのフラグメントとして現れない。したがって、m/z30 のイオン信号はエタンの発生を示している。

図1において H_2O m/z18 スペクトルから求められる水に由来する m/z16 TPD 曲線を赤線で示した。同図より、水の m/z16 フラグメントイオン値は測定された m/z16 イオン値よりもかなり小さい。図1の m/z32 スペクトルにより酸素は検出されていないから、測定された m/z16 イオン信号は酸素に由来するものでない。NIST データによればメタン以外の炭化水素では m/z16 のフラグメントは殆ど観察されない。図1において m/z28 および m/z44 信号がそれぞれすべて CO と CO_2 によるものと仮定して求めた、これらからの m/z16 フラグメント信号の和の TPD 曲線を図1に黒色の曲線で示した。同図により、m/z16 イオン信号のほとんどはメタンに由来することが分かる。メタンおよびエタンの発生はプロトネーション(陽子付加分解)反応が起きたことを示している[3]。すなわち、オクタンとグラファイト表面との間に強酸性のプロトンが生成されていたことを示唆している。これらの反応はグラファイトベール表面がオクタンから水素陽イオン(プロトン)と水素陰イオンを引き抜くことから始まったと考えられる。強酸性プロトンの生成を説明するためにはグラファイトベール表面が極性構造を持ち、さらに陽イオン化炭素原子サイトと陰イオン化炭素原子サイトは常に入れ替わっていると仮定しなければならない。p_z 軌道において2つの電子が中央に炭素陽イオンを挟んで対峙した場合、2つの電子同士には斥力は働かない。そこで、グラファイト表面第1層において2つの電子が占める炭素原子サイトと電子が空の炭素原子サイトが同時に存在する極性構造を仮定できる。さらに、極性構造が持続するように、各六角形環に制約された π 電子対が一組となって全六角形環に亘って各六角リングにおいて循環していると仮定すると、各炭素原子サイトでは π 電子が2重に存在するときと空になる状態が交互に現れることになり、ベール表面を活性化エネルギー零で動き回るプロトンの生成が推定され、このプロトンが加熱により超酸性プロトンとしてグラファイト表面から脱離しプロトネーション反応を引き起こすと説明される。上記プロトンは室温超伝導を引き起こすと考えられる[4]。

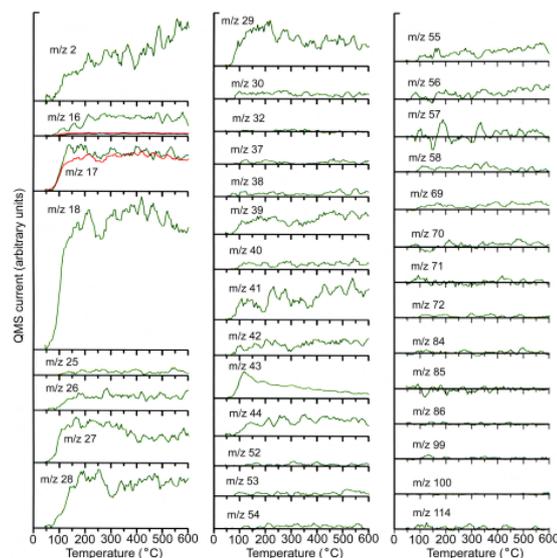


Fig. 1 TPD spectra of decomposition products that are obtained by subtracting from the measured TPD spectra the spectra of n-octane calculated from NIST data and m/z 43 spectrum.

- [1]K. R. Paserba & A. J. Gellman, J. Chem. Phys. **115**, 6737(2001).
 [2]R. Yamada & K. Uosaki, J. Phys. Chem. B **104**, 6021(2000).
 [3]S. Kotrel, et al., MICROPOR MESOPOR MATER **35-36**, 11(2000).
 [4]Y. Kawashima, AIP Advances **3**, 052132(2013).