

窒化ホウ素表面に吸着した一酸化炭素単分子膜

固体表面に吸着した単分子膜の熱的挙動を研究しています。主としてグラファイトの表面に物理吸着した系について調べてきたのですが、様々な分子についてバルクとは異なる振舞いが観測されています。たとえば、バルクには見られた相が吸着膜では現れなかったり、逆に吸着膜にしか見られない相が存在したりというわけです。ところで吸着膜というからには、固体表面からの影響が無視できません。したがって、固体表面を別のものに変えてみたとき、同じ分子を吸着させてみても、一般にはその構造や物性は異なると考えられます。そこで基板としてグラファイトとよく似た構造を持つ六方晶窒化ホウ素を選び、その表面に吸着した物質の熱的挙動を調べることにしたわけです。

前は窒素単分子膜の熱的挙動を調べました。今回は第2弾で、一酸化炭素の吸着膜を選び、熱容量を測定しました。一酸化炭素と窒素とは、化学的な性質は全く異なるにもかかわらず、物理的にはよく似た振舞いを示します。バルクの場合、どちらも分子の配向について無秩序な相から秩序相への転移をし、各相の結晶学的な構造は両物質で同じです。一方、グラファイト上

の一酸化炭素は分子の向きについての秩序相から双極子の向きについての秩序相へ転移し、双極子の向きについてのガラス転移を示すバルクとは際違った違いを見せることが分かっています。

熱容量測定に先だって、窒素温度において一酸化炭素の吸着等温線を測定しました。その結果、BET 法から求めた単分子膜吸着量は使った粉末試料 1 g あたり 0.131 mmol でした。同じ温度での窒素の単分子膜吸着量は 0.132 mmol だったので、両分子の大きさがほぼ等しいことから、吸着膜の構造も似ていると考えられます。

熱容量測定は 3 ~ 80 K の温度域で、2 種類の被覆率 (1/2, 5/6) のサンプルについて行いました。その結果、いずれのサンプルについても、固相転移によると思われる二つのピークと融解によると思われるピークを観測しました (図 1)。グラファイト上の一酸化炭素吸着膜の熱容量曲線を図 2 に、被覆率-温度の相図をグラファイト吸着系と比較して、図 3 に示します。窒素吸着系と同様、固相転移の温度は吸着量に依存せず一定なので、一酸化炭素吸着膜でも 2 次元固体はアイランドを形成していると考え

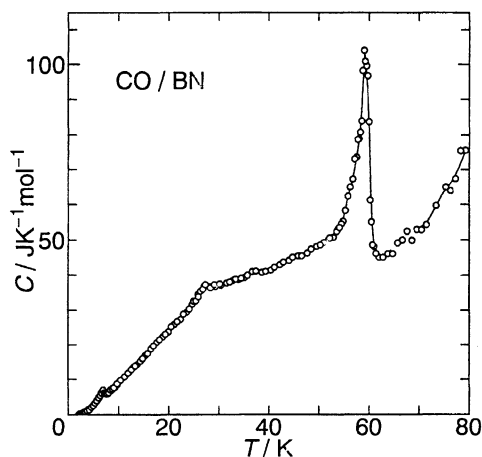


Fig.1 Heat capacity of CO on boron nitride at the coverage of 5/6.

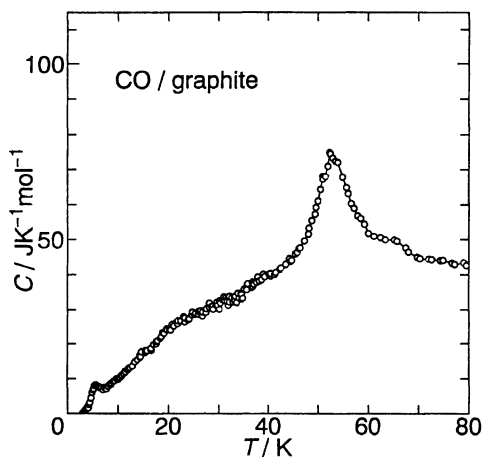


Fig.2 Heat capacity of CO on graphite at the coverage of 5/6.

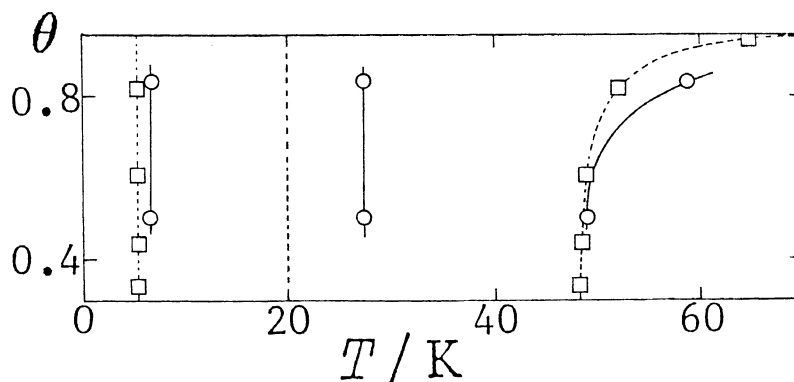


Fig.3 Phase diagram of CO on boron nitride (open circles) and CO on graphite (dotted curves).

えられます。

グラファイト吸着系との類推から、27Kにおける転移は分子の向きの秩序化によるものであり、7Kにおける転移は双極子の向きの秩序化によるものだと考えられます。窒化ホウ素上の窒素吸着膜の熱容量測定の結果から得られた特性温度を元に、格子からの寄与を求め、異常熱容量を見積もってみました。その結果、二つの固相転移の転移エントロピーはグラファイト上の一酸化炭素吸着膜が示す同様の転移エントロピーとほぼ等しくなりました。このことから、今回の系がグラファイト吸着系と同じ転移をしているといえます。

図3から、二つの固相転移の転移温度も融点とともにグラファイト吸着系に比べると高いことが分かります。一つの可能性として、窒化ホウ素上の一酸化炭素の密度がグラファイト吸着系に比べて大きいため、系が比較的安定であるのではないかということが考えられます。一方、分子が吸着する固体表面の構造を比べると、蜂

の巣型をした面内での原子間距離はグラファイトよりも窒化ホウ素の方が2%だけ大きいのです。グラファイト上の一酸化炭素吸着膜は整合相なので、窒化ホウ素上ではより密に詰まった一酸化炭素吸着膜は不整合相を形成していることになります。

このように、窒化ホウ素吸着系とグラファイト吸着系とはよく似た性質を持っています。また、両者の比較研究によって、固体表面との相互作用が吸着分子にどう影響を及ぼすのかを実験的に確かめることができます。

参考文献

阪大化学熱学レポート, 12, 18 (1991).

梶原 慶, 稲葉 章, 第28回熱測定討論会 (東京), 2212B (1992).

A. Inaba, T. Shirakami and H. Chihara, *J. Chem. Thermodyn.*, 23, 461 (1991).