

金属アセチリドの爆発性を利用したナノ炭素材料

(日大文理) ○十代 健, 佐藤 亮宗, 畠山 義清

Nano Carbon Prepared from Explosive Metal Acetylde
(Nihon Univ.) Ken Judai, Ryoshu Sato, Yoshikiyo Hatakeyama

【序】

銅アセチリドや銀アセチリドは爆発性を有する物質として有名である。しかし、ナノ物質へと結晶を小さくすると、結晶間での熱伝導が遮断され爆発の連鎖反応が進行しにくくなると予想される。ナノ物質として、その性質を利用した炭素材料の開発に取り組んだ。一般的なアモルファスカーボンの製法は、有機物質を高温で炭化させる方法であり、高温のため炭素はグラファイト化してしまう。本方法は、アセチリドのもつ本来爆発性の活性な性質を利用し、ナノサイズ化することで爆発を抑制し、低温でも炭素と金属への分離反応、つまり、炭化反応を進行させた。低温での炭化反応は、グラファイト化を極力抑えることができ、真の意味でのアモルファス状炭素の製法として利用できる。

【実験方法】

銅アセチリドは塩化銅(I)のアンモニア水溶液にアセチレンガスをバブリングすることにより得た。アセチレンガスの導入を非常にゆっくりと制御すると、銅アセチリドのナノワイヤーが自己組織的に生成されることが判っている^[1]。この銅アセチリドナノワイヤーに対して、真空雰囲気下、室温より150℃まで4時間かけて昇温し、150℃を24時間維持した。銅アセチリドは爆発性を有するため、この温度でも銅と炭素への分離反応が進行する。分離・炭化反応後は、濃硝酸で銅元素を溶かし出し、アモルファス炭素のみとした。

150℃という低温過程のみで得たアモルファス炭素に対して、532 nmのレーザー光によるラマン分光法や液体窒素温度における窒素ガスの等温吸脱着測定などの分析を行った。

【結果と考察】

Fig. 1は、炭素材料のラマンスペクトルである。比較のためグラファイトのラマンスペクトル Fig. 1(a)と市販の活性炭(Darco G-60)のスペクトル Fig. 1(b)とともに低温処理だけで生成した本研究のアモルファス炭素のスペクトル Fig. 1(c)を示している。ラマン分光法は炭素材料の評価によく利用され、グラファ

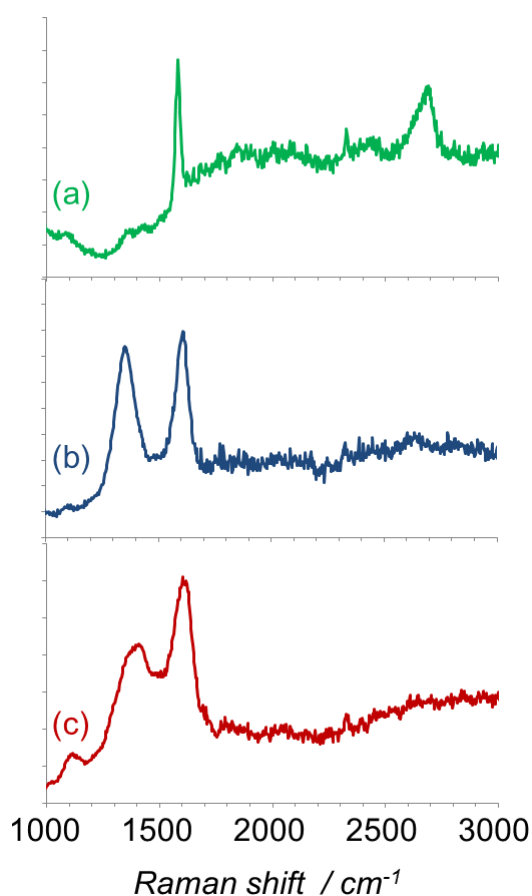


Fig. 1 炭素のラマンスペクトル

イト構造では 1600 cm^{-1} 近傍に G バンドと帰属されるピークが強く観測される。活性炭など欠陥の多いグラファイトでは G バンドのピーク幅が広がるだけでなく、欠陥によりラマン活性が許容になった 1380 cm^{-1} 程度の D バンドも観測される。本方法により生成したアモルファス炭素材料では、市販の活性炭より遥かにラマンピークの幅が広く、G バンドと D バンドが完全に重なって観測されている。幅広いラマンピークは、炭素の化学環境が非常に様々な状態であることを意味しており、アモルファス性が高いと考えることができる。銅アセチリドのナノ物質を前駆体とすることで、低温におけるアモルファス炭素の新しい製法として利用できることを示せた。

本手法では、炭素三重結合をもつ銅アセチリドを前駆体として炭素材料を生成したため、グラファイトのような sp^2 混成軌道をもつ炭素以外に、 sp 混成軌道のポリイン系の物質が生成されている可能性もある。しかし、ポリイン系の炭素材料では 2000 cm^{-1} 付近にラマンシグナルが強く観測されることが報告されており、本研究の炭素材料は、グラファイトがメイン構造であり、ポリイン系の炭素はほとんど存在しないと考えられる。炭化後の酸処理を空气中で実施したため、ポリイン系が消失してしまったのか、当初からグラファイト系のアモルファス炭素のみが生成したのかは定かではない。

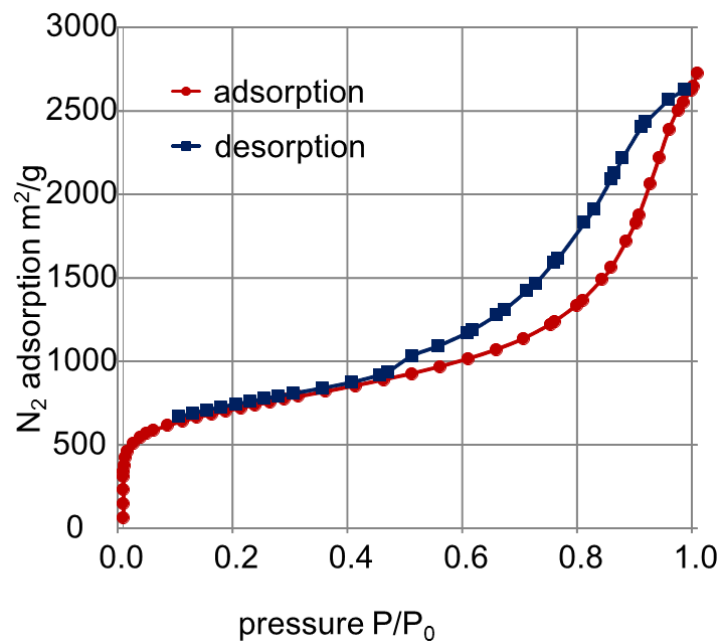


Fig. 2 窒素等温吸脱着曲線

次に液体窒素温度における窒素分子の吸着・脱離実験の結果を Fig. 2 に示す。アモルファス炭素は 100°C で 12 時間真空加熱し、吸着水などを脱離させてから測定している。吸着曲線と脱離曲線で窒素の吸着量に差が存在するヒステリシスが観測された。この圧力領域におけるヒステリシスは直径 $2\sim 50\text{ nm}$ 程度の細孔であるメソ孔に由来する。本アモルファス炭素生成法は、銅と炭素への分離反応を経由し、銅成分を酸で洗い流して作成している。 150°C で加熱した直後には $2\sim 50\text{ nm}$ 程度の銅ナノ粒子が生成しており、その銅ナノ粒子が流れ出たスペースが細孔として存在すると考えられる。銅アセチリドに置換基を導入すると銅ナノ粒子サイズを制御できることがわかっており、本方法では、ナノ粒子を鋳型として細孔のサイズ分布を制御できる可能性がある。

Fig. 2 の窒素吸脱着曲線より、Brunauer–Emmett–Teller (BET) の式より比表面積を算出したところマイクロ細孔の面積は、 $540\text{ m}^2/\text{g}$ 程度と計算できた。比表面積の異常に広い活性炭には及ばないものの、賦活処理などを全く行っていないにもかかわらず比表面積の広い炭素材料が作成できた。この比表面積を構成するマイクロ細孔と $2\sim 50\text{ nm}$ 程度のメソ細孔を兼ね合わせ、金属ナノ粒子を細孔に担持すれば、触媒担持材料として大いに期待できる。