

平成21年6月1日現在

研究種目：基盤研究 C

研究期間：2006～2008

課題番号：18560664

研究課題名（和文） 新規カーボン多孔質材料の創製とキャラクタリゼーション

研究課題名（英文） Preparation and characterization of a new carbon porous material

研究代表者

阿久沢 昇 (AKUZAWA NOBORU)

東京工業高等専門学校・物質工学科・教授

研究者番号：70042702

研究成果の概要：黒鉛にルビジウムやセシウムなどのアルカリ金属を反応させると、水素や窒素のような分子が収容される穴が無数にできるようになる。本研究では分子を吸収するとき分子とこの化合物の相互作用が分子の種類及びアルカリ金属の種類によってどのように異なるかを明らかにした。また、この化合物は空気中では不安定で分解してしまうが、ブタジエンを反応させて表面をポリブタジエンで被覆することで安定性が向上することを見出した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,200,000	0	1,200,000
2007年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	600,000	3,800,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学

キーワード：インターカレーション、黒鉛層間化合物、ナノスペース、多孔質材料、層間内重合反応

1. 研究開始当初の背景

(1) 黒鉛にアルカリ金属をインターカレーションすると層間内にナノスペースが生成し、水素や窒素などの分子を吸収することができる。このとき、吸収アイソサームや吸収速度などがアルカリ金属の種類（ナノスペースの大きさ）や分子の種類（分子構造）によって異なることを見出されていたがその詳しい解析はなされていなかった。

(2) エチレンをセシウム-黒鉛層間化合物 (CsC₂₄) に低温 (194 K) で吸収させて室温で放置しておくとも層間内で重合反応が進行し、通常は空気中で不安定な CsC₂₄ が空気中で比較的安定化することが見出されていた。

エチレン以外の不飽和炭化水素ではどのような安定性が得られるのか、また安定化のメカニズムはどのように異なるのかということが判明していなかった。

2. 研究の目的

(1) 黒鉛層間化合物吸収される分子と黒鉛層間化合物との間でどのような相互作用があるのか、また分子の種類やアルカリ金属の種類 (K, Rb, Cs) によってどのような差異がみられるのか、主に分子吸収に伴う電気抵抗率変化から明らかにする。

(2) CsC_x (X=24, 20, 16, 12) にエチレンを吸収させてアイソサームを決定し、ナノス

ペースの組成依存性を明らかにする。また、吸収後に室温で比較的長時間放置してエチレンを重合させてから、水や酸素との反応によってセシウムを選択的に除去してグラファイトポリマー複合体生成の可能性を明らかにする。

(3) RbC₂₄ にブタジエンモノマーを吸収させ、表面をポリブタジエン層で被覆して空气中安定性を向上させる。

3. 研究の方法

(1) KC₂₄, RbC₂₄, CsC₂₄ を調製し、水素やエチレンを吸収させながら in-situ に電気抵抗率を測定した。水素吸収の場合には 90 K、エチレン吸収の場合には 194 K に温度を保持した。

(2) CsC_x (X=24, 20, 16, 12) を調製し、194 K におけるエチレン吸収イソサームを決定した。エチレンを吸収させた試料を室温で2ヶ月間放置してから水中に試料を投入して Cs 溶出量を決定した。

(3) RbC₂₄ にブタジエンモノマーを 252 K で接触・反応させながら電気抵抗率変化を in-situ に測定した。その後空气中に放置して電気抵抗率の刑事変化を測定した。同様にして調製した試料の空气中での構造変化を X 線回折とラマン分光で決定した。

4. 研究成果

(1) 90 K で MC₂₄ (M=K, Rb, Cs) に水素を吸収させたときの電気抵抗率の変化を水素吸収量に対してプロットした結果を図1に示した。同じ水素吸収量に対して KC₂₄ が最も増加率が大きく CsC₂₄ で最小である。これはナノスペースの大きさ(炭素-炭素層間距離)がそれぞれ 0.535nm, 0.565nm, 0.60nm となっており、水素吸収による炭素-炭素層間距離の増加率が大きい順序と一致した。

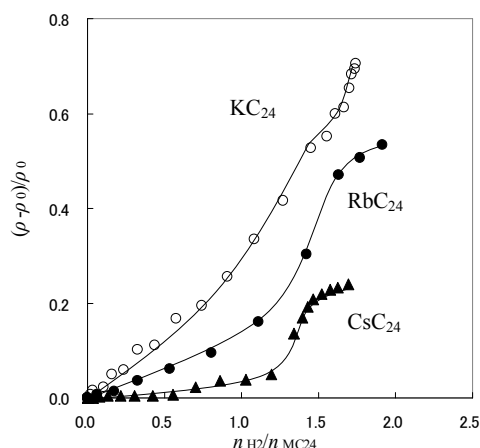


図1 MC₂₄ (M=K, Rb, Cs) に水素を 90 K で吸収させたときの電気抵抗率変化 また、194 K で MC₂₄ にエチレンを吸収させたときの電気抵抗率変化を図2に示した。エ

チレンは水素に比べて分子サイズが大きいので電気抵抗率の増加の程度が大きくなっている。アルカリ金属の効果は水素の場合と同じで KC₂₄ が最も増加率が大きく、RbC₂₄, CsC₂₄ の順に小さくなることが見出された。

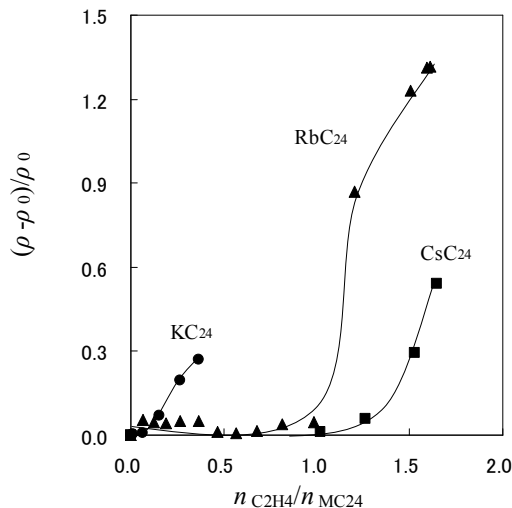


図2 MC₂₄ (M=K, Rb, Cs) にエチレンを 194 K で吸収させたときの電気抵抗率変化

(2) CsC_x (X=24, 20, 16, 12) の 194 K におけるエチレン吸収イソサームを決定した結果、飽和吸収量は Cs 濃度が薄くなるほど多くのエチレンを吸収すること、さらに吸収量が炭素とセシウムのモル比 n_C/n_{Cs} に対して直線的に増加することが確認された。したがってこの組成範囲では層間内 Cs 濃度が小さいほどナノスペース容積が大きいといえる。

これらの三元系化合物を室温放置してエチレン重合を促進したのち、水中に投入した。CsC₂₄ (C₂H₄) 1.9 は全ての試料が水に浮いたままであった。他の試料 [CsC₂₀ (C₂H₄) 1.5、CsC₁₆ (C₂H₄) 1.0、CsC₁₂ (C₂H₄) 0.6] では浮いた相と沈降した相の両者が観測された。水中への Cs 溶出量は CsC₂₄ (C₂H₄) 1.9 では他の試料に比べてきわめて少なく、ほぼ全部が溶出せずに試料中に残留していることが確認された。すなわち、エチレン吸収量が多い場合には層間内重合が十分進んでオリゴマーネットワークが発達し、Cs を取り囲んで水との反応を阻止していることが明らかにされた。

(3) RbC₂₄ を調製しブタジエンモノマーを 252 K で接触・反応させた試料を室温で放置した後、電気抵抗率の温度依存性を室温と室温の間で決定した。図3にその結果を示した。図にはブタジエンと反応させていない RbC₂₄ のデータも比較のためにプロットした。

$\rho / 10^5 \text{ ohm cm}$

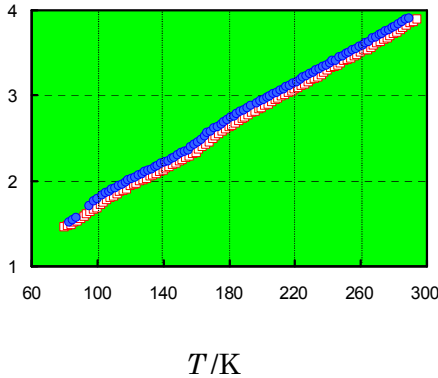


図 2 RbC24(C4H6)0.88 及び RbC24 の電気抵抗率の温度依存

RbC24 の室温電気伝導率はグラファイトに比べておよそ 20 倍で、ブタジエンを接触・反応させた試料の値も RbC24 のそれとまったく同じであることがわかる。すなわち、ポリブタジエンは RbC24 の表面にのみ形成されていることが推察される。

図 3 にこれらのサンプルを空气中に放置したときの電気抵抗率変化を示した。明らかにブタジエン被覆した試料では空气中での安定性が増加していることが見出された。

$\rho / 10^5 \text{ ohm cm}$

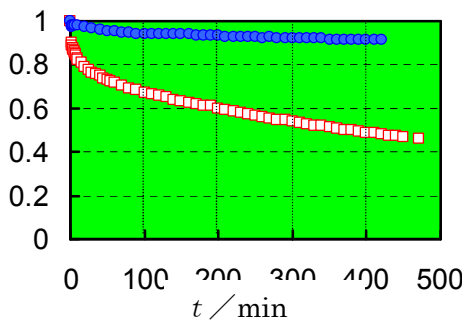


図 3 RbC24 (C4H6) 0.88 (◆) と RbC24 (□) の空气中での電気抵抗率変化

電気抵抗率測定とは別に空气中での構造変化を X 線回折測定によって測定した。ポリブタジエン被覆していない RbC24 の場合には空気と接触後直ちにステージ構造が消失し一日放置後ではランダムステージ構造によるピークのみが観測された。これに対してポリブタジエン被覆した RbC24 では空气中に放置することによって徐々にステージ 2 構造にもとづくピーク強度が低下し、ステージ 3、4 といった高ステージ構造に相当するピークとランダムステージ構造に由来するピークが出現し、時間と共にそれらのピーク強度が増加した。ただし、一週間放置後でもこれら r のステージ構造が残存しており、表面ポリブタジエン層の保護効果が認められた。

今後はポリブタジエン以外に空気や水蒸気を透過しにくいポリマーを選択することでより一層の安定化を図ることができると考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 11 件)

- ① N. Akuzawa, M. Chiwata, M. Hagiwara, Y. Sato, H. Imagawa, Resistivity change of cathode graphite during and after electrolysis in alumina molten salt. *Light Metals*, 2009, (2009), 1117-1121, 査読有
- ② 阿久沢昇、松本里香、黒鉛層間化合物の合成手法—気相法、固相法—、炭素、230、(2007)、査読有
- ③ Noboru Akuzawa, Yoji Kunihashi, Yuki Sato, Ken-ichi Tsuchiya, Rika Matsumoto, Effect of sorbed molecules, on the resistivity of alkali metal-graphite intercalation compounds, *J. Solid State Chem.*, 180, (2007), 894-901, 査読有
- ④ 阿久沢昇、アルカリ金属—黒鉛層間化合物による分子吸収、炭素、226、38-42(2007)、査読有
- ⑤ R. Matsumoto, N. Akuzawa, Y. Takahashi, Thermoelectric power of cesium-graphite intercalation compounds, *Materials Transactions*, 1458-1463 (2007), 査読有

[学会発表] (計 10 件)

- ① 千綿司雄、棚崎真実、阿久沢昇、松本里香、曾根田靖、3 元系 RbC24(C4H6)_x の安定性評価、第 35 回炭素材料学会年会、2008 年 12 月 3 日、つくば市

② 阿久沢昇、アルカリ金属－黒鉛層間化合物の多様な性質と機能、日本学術振興会炭素材料 117 委員会平成 20 年度特別講演会、2009 年 11 月 13 日、東京

③ M. Chiwata, N. Akuzawa, R. Matsumoto, Y. Soneda, Characterization and properties of ternary system $RbC_{24}(C_4H_6)_x$, Int. Conf. Carbon (CARBON2008), 2008 年 7 月 15 日、Nagano

④ N. Akuzawa, T. Kamoshita, M. Hagiwara, M. Chiwata, R. Matsumoto, H₂-sorption by potassium-graphite intercalation compounds, Int. Conf. Carbon (CARBON2007), 2007 年 7 月 20 日, Seattle

〔図書〕(計 2 件)

① R. Matsumoto, N. Akuzawa, Transworld Research Network, Recent Research Activities of Micro- and Nano-scale Carbon Related Materials (ed. by Hiroaki Miyagawa), (2008), 145-161, (共著)

② 阿久沢昇、松本里香、高橋洋一、日本学術振興会炭素材料第 117 委員会、炭素材料の新展開、(2007)、99-104

6. 研究組織

(1) 研究代表者

阿久沢 昇 (AKUZAWA NOBORU)

東京工業高等専門学校・物質工学科・教授
研究者番号：7 0 0 4 2 7 0 2

(2) 研究分担者 (最終年度のみ「連携研究者」)

松本 里香 (MATSUMOTO RIKA)

東京工芸大学・工学部・講師
研究者番号：3 0 3 3 8 2 4 8