

紫外光照射による CS₂ 系非晶質の合成

高橋 裕・小竹茂夫・太田俊彦*・松室昭仁**・妹尾允史

三重大学工学部機械工学科, 514 津市上浜町 1515

*日本油脂(株)筑波研究所, 300-26 つくば市東光台 5-10

**名古屋大学大学院工学研究科マイクロシステム専攻, 464-01 名古屋市千種区不老町

Synthesis of Amorphous CS₂ by UV Light IrradiationYutaka TAKAHASHI, Shigeo KOTAKE, Toshihiko OHTA*,
Akihito MATSUMURO** and Masafumi SENOO

Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Mie University, 1515, Kamihama-cho, Tsu-shi 514

*Tsukuba Laboratory, NOF Corporation, 5-10, Tokohdai, Tsukuba-shi 300-26

**Department of Micro System Engineering, Graduate School, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi 464-01

Carbon disulfide liquid was irradiated by Hg lamp at room temperature. Solid phase was obtained by the photochemical reaction of ultraviolet light, which was analyzed by EPMA, TEM, FT-IR and XPS. (1) It was photo-polymerized compound of carbon and sulfur rather than a mere mixture of products of photolysis. (2) It was nano-crystalline or almost amorphous. (3) The bonding manner was different from other CS₂ solids prepared by high-pressure, plasma-polymerizing and anion catalyst techniques.

[Received September 30, 1996; Accepted December 11, 1996]

Key-words : Carbon disulfide, Ultraviolet light, Photo-polymerization, Amorphous, Chemical bond

1. 緒 言

二硫化炭素 (CS₂) 液体は光により分解する性質を持つ¹⁾。このため、CS₂ を溶剤として用いる光反応においてはこの副反応が不可避であり、これに伴う生成物の性質を知ることが不純物除去・精製プロセスに不可欠である。

本研究においては、純 CS₂ 液体に紫外光 (UV 光) を照射することを試み、この光反応を積極的に促進させた。固体沈殿物が得られ、以下の分析が可能な分量であった。本報ではまず、この物質を同定した結果について記述する。次に、すでに知られている CS₂ 固体 (高压重合相^{2)~4)}、プラズマ重合相⁵⁾、陰イオン触媒重合相⁶⁾との関連について言及する。

2. 実験方法

UV 光源には高压水銀ランプ (100 W, ウシオ電機製, UM-102) を用いた。石英製水冷ジャケットにより、ランプから反応容器への熱を遮蔽した。CS₂ 原液 (関東化学製, 分光分析用) をガラスのビーカーに入れ、反応効率を上げるため、ビーカー外壁をアルミホイルで囲った。液をマグネットスターラでかくはんし、その中に UV 光源を挿入した。照射時間は 20h とし、液温は 26~29°C であった。

照射後、液は透明から黄色に変色し、特にジャケットの表面に付着物が多量に生成していた。この液を樹脂フィルター (ADVANTEC, PTFE メンブランフィルター, 孔径 3 μm) によりろ過し、CS₂ とアセトンで交互に数回洗浄した。残留する水分及び溶剤を可能な限り除去するため、10⁻³ Pa 程度の真空槽中に 10h 以上放置した。得られた沈殿物は茶色の粉末状であった。

この沈殿物の同定は以下の装置を用いて行った。

(1) 構成元素 : X 線マイクロアナライザー (EPMA) による元素同定は日本電子製 JXA-8900 により行った。フッ化リチウム、ペンタエリトリトール、タリウム酸フタレート、金属多層膜の 4 種の結晶を用いた波長分散型 X 線分光測定より、ホウ素以上の元素の特性 X 線を検出した。粉末を黄銅製の試料台に銀ペーストを用いて固定し、分析を行った。

(2) 形態及び結晶構造 : 透過電子顕微鏡 (TEM) 解析は日立 H-800 (加速電圧 200 kV) 及び H-9000 (300 kV) で行った。粉末を市販のマイクログリッド上に支持し、検鏡試料とした。

(3) 化学結合性 : 赤外分光 (FT-IR) は Perkin Elmer SPECTRA 2000 を用いて、KBr 錠剤試料について行った。

X 線光電子分光 (XPS) は島津製作所製 ESCA-3300 (Mg-Kα 線, 10 kV, 10 mA) を用いて、単結晶 Si 基板の上にのせた試料を測定した。0.1 eV ステップ/0.5 s の条件で 10 回の繰り返し測定を行い、得られたデータを平均した。

(4) 化学的安定性 : 濃塩酸、濃硝酸、KOH (500 g/l)、NaOH (500 g/l) への溶解性から酸・塩基に対する安定性を評価した。

3. 結 果

3.1 EPMA の分析結果

図 1 に構成元素を同定した結果を示す。

(1) Ag は試料を固定した銀ペーストによる。Cu 及び Zn は黄銅製試料台 (Cu-Zn 合金) による。

(2) C 及び S は化合物を作っていると考えられる。光分解反応 CS₂ → C + 2S により生じた遊離 C 及び S の混合物であるなら、CS₂ の洗浄により S は溶解し、固体中には残らないからである。

(3) C と S の組成比は決定することができなかった。

(4) わずかに検出された O は、試料表面に吸着した O₂ もしくは CO₂ と、化合物中の S を置換している、の二つの可能性が考えられる。

3.2 TEM 観察の結果

この試料中には、0.1~1 μm の球体の集合体 (図 2 (a)) と、球体が埋め込まれた膜 (図 2 (b)) の二つの形態が観察され、前者が大部分であった。いずれも電子線回折図形はハローパターンを示し、そのリング位置がほぼ一致することから同一物質であると考えられる。

これを高倍率で観察すると (図 3), 数 nm 程度の領域にお

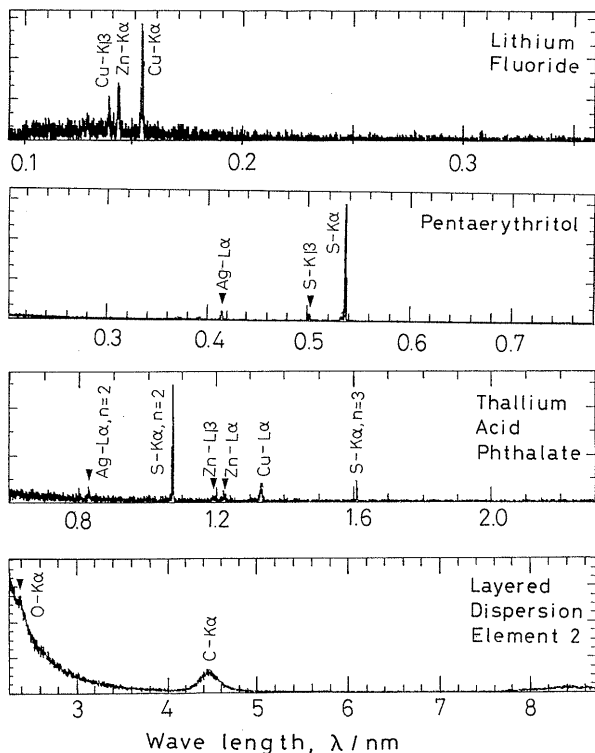


Fig. 1. Characteristic X-ray emission spectra of CS_2 solid. Four crystals were used to detect in the 0.0872–8.8 nm region of wave length. Note that the trace signals of Ag, Cu and Zn were from silver paste and specimen holder made of brass.

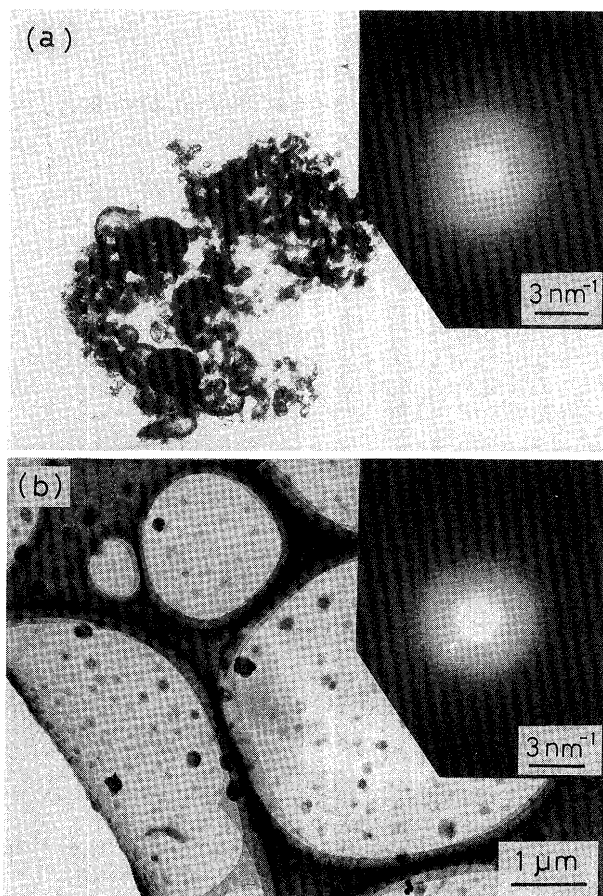


Fig. 2. Morphology of CS_2 solid observed by TEM. The most were the aggregations of particles (Fig. (a)), but a few were films (Fig. (b)). The both showed the same diffraction pattern.

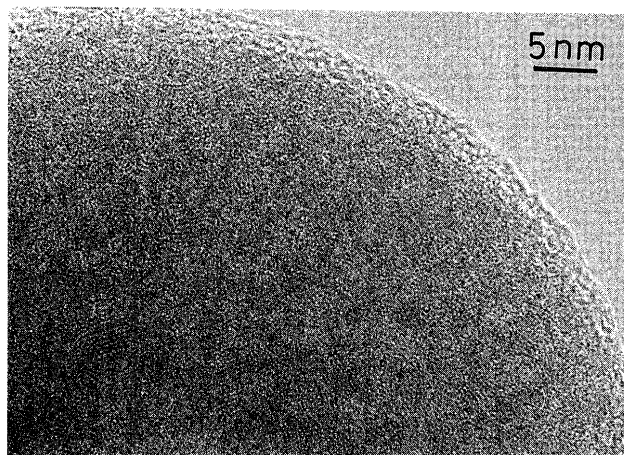


Fig. 3. TEM high resolution image of CS_2 solid.

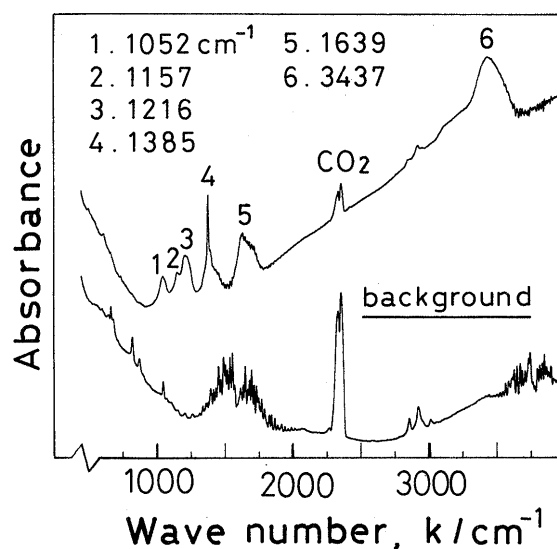


Fig. 4. FT-IR chart of CS_2 solid. The lower curve shows the background for a blank specimen.

いて格子縞が随所に観察された。このことは高分解能観察の意味で、この沈殿物が完全な非晶質ではなく、中範囲規則構造を有することを意味する（総説として文献7)。

3.3 FT-IR の測定結果

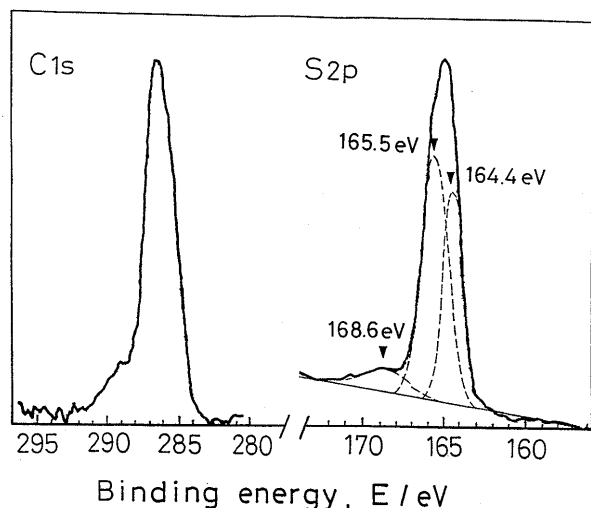
測定は440~6000 cm^{-1} の波数領域について行ったが、4000 cm^{-1} 以上には吸収が観測されなかったため、それ以下の領域のみ図4に示した。

KBr 錠剤の FT-IR 測定では、KBr 希釈材及び試料周りの気体によっても吸収を生じるため、KBr のみのブランク試料についても測定を行い（図4中の下部）、バックグラウンドを補正する必要がある。図中の上部の測定結果において、2300 cm^{-1} 付近の CO_2 の吸収は完全に相殺されていないが、他はおおむね修正がうまく行われている。

1~6 のピークはこの沈殿物によるものであるが、4 (1385 cm^{-1}) 及び 5 (1639 cm^{-1}) は 2 本以上の吸収線が重なっている可能性が高い。

3.4 XPS の測定の結果

0~1200 eV の結合エネルギーの測定において、C, S 及び O の存在が確認され、O の強度は C や S に匹敵した。XPS は EPMA と比較して、極く表面近傍の元素より信号が発生する。

Fig. 5. XPS spectra of C_{1s} and S_{2p} in CS₂ solid.

したがってXPSのみに顕著なOのピークが認められたことは、この起源が試料表面の吸着気体であることを意味する。

残り他の二つの構成元素の結合状態を調べるため、C_{1s}及びS_{2p}のピークを解析した(図5)。

(a) C: 286.0 eVのピークはC-S結合(〜285.4 eV)⁸⁾と考えられ、C-C結合(285.0 eV)と見なすにはずれが大き。

(b) S: 165 eV近傍のピークに対しては、単純傾斜法でバックグラウンドを差し引き、Gauss関数でフィッティングを行った。S_{2p}の開裂によるS_{2p1/2}(165.5 eV)及びS_{2p3/2}(164.4 eV)とシェークアップサテライト(168.6 eV)により測定結果は分離された。

3.5 酸・塩基に対する溶解性

塩酸及び硝酸には、48h浸したが溶けた痕跡は認められなかった。これに対して、KOH及びNaOH溶液にはわずかな残渣を残して溶解した。したがって、強塩基によりこの物質を溶解・除去するプロセスが可能である。

4. 考 察

既に知られている種々のCS₂固体はすべて赤外分光測定がなされており^{2)~6)}、それらと本結果を表1に比較した。この表より異なった物質が得られていることは分かる。

しかし、内部の化学結合に関しては不明な点が多い。

(a) 赤外分光測定において、従来、1060~70 cm⁻¹での非常に強い吸収はC=S結合の伸縮振動に帰属すると解釈されてきた。本試料においても1(1052 cm⁻¹)にピークが存在するが、4(1385 cm⁻¹)のピークが最も強く、かつ急峻である点異なる。

(b) XPSの測定結果はこの物質中にC=S結合が含まれず、C-S結合が存在することを示唆した。その理由としては、例えばポリ硫化エチレン(-CH₂-S-CH₂-)_nは、C=S結合を含まずC-S結合のみである。そのS_{2p}はS_{2p1/2}(164.7 eV)及びS_{2p3/2}(163.5 eV)に開裂し⁹⁾、本試料と類似しているからである。また、TsukamotoとTakahashiは、陰イオン触媒重合相で作製したCS₂固体のXPS測定の結果の解釈において、(CH₃)₂-N-CS-S-CS-N-(CH₃)₂と比較することによりC=S結合のピークは161.8 eV近傍に現れると述べているが⁶⁾、本試

Table 1. Infrared Absorption Peaks in CS₂ Solids (Unit: cm⁻¹). Suffixes Such as vs, s, m, w and vw Represent Very Strong, Strong, Medium, Weak and Very Weak in the Strength of Peaks

high pressure method			plasma method	catalyst method	present study
(ref. 2)	(ref. 3)	(ref. 4)	(ref. 5)	(ref. 6)	
			460m	510m	
806±5w		700w 780vw		770w	
		820w	815w 850w		
870±10vw		875vw	~ 940w	880w	
		975w 990w 1010m	~ 1000vw		
1063±5vs	1063	1069s 1115w 1132w	1060s	1063vs	1052m
1144±5w					
1220±5w		1160w	~ 1160m		1157w
1250±5w		1215w	~ 1220m		1216m
1286±5w		1245m	~ 1250w		
		1290s	~ 1290m		
	1351				
	1389	1363s 1391s 1416s	~ 1360s		1385s
		1440m 1460w 1480w 1509	~ 1420s		
		1605w			
		1620w		~ 1650w	1639m
		1645w			
		2340w			
		3450w		~ 3400s	3437s

料では認められないことも挙げられる。

しかしながら、FT-IRの測定においてはC=S結合に帰属すると考えられる領域にピークは存在するが、それより低波数領域に吸収が観測されないことはC-S結合が存在しないことを示唆する。

したがって、以上のような不一致点や矛盾点があるため、結合様式に関しては更に詳細な検討・考察が必要である。

謝 辞 EPMAは三重大学地域共同研究センターより借用し、日本電子データ株式会社島崎 偉氏に装置操作を行って頂いた。XPS測定は日本油脂株式会社亀之園浩治氏に行って頂いた。以上の方々に深謝致します。

文 献

- 1) 日本化学会編, "新実験化学講座8 無機化合物の合成 [I]", 丸善 (1976) pp. 201-02.
- 2) E. Whalley, *Can. J. Chem.*, **38**, 2105-08 (1960).
- 3) E. G. Butcher, M. Alsop, J. A. Weston and H. A. Gebbie, *Nature*, **199**, 756-58 (1963).
- 4) W. S. Chan and A. K. Jonscher, *Phys. Stat. Sol.*, **32**, 749-61 (1969).
- 5) Y. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, 1618-22 (1983).
- 6) J. Tsukamoto and A. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, L338-40 (1986).
- 7) 弘津禎彦, 穴澤一則, 電子顕微鏡 (日本電子顕微鏡学会誌), **25**, 138-44 (1990).
- 8) G. Beamson and D. Briggs, "High Resolution XPS of Organic Polymers," John Wiley & Sons (1992) p. 278.
- 9) G. Beamson and D. Briggs, "High Resolution XPS of Organic Polymers," John Wiley & Sons (1992) p. 259, p. 289.