

## 浸漬熱測定と分子軌道計算を用いたナノダイヤモンドの表面評価

宮井菜月、松原 浩、○内田 希

長岡技術科学大学 物質材料工学専攻 (〒940-2188 長岡市上富岡町1603-1)

## 緒言

Niにナノダイヤモンド(ND)を共析させてめっきをすることにより、高硬度且つ耐摩耗性、低摩擦性に優れたNiめっき膜が開発された。この共析機構にはND表面のカルボキシル基が関与しているということが量子化学シミュレーションにより示されている。本研究ではND表面状態を定量的に評価することを目的とし、熱量計によるNDの浸漬熱測定と分子軌道計算による水和熱の見積を組み合わせることで、ND表面上のカルボキシル基の数を求めることを試みた。

## 方法

## ・浸漬熱測定

混酸処理したND粉末を常温で水に浸漬した際に発生する浸漬熱 $Q$  [J/g]を双子型伝導微量熱量計(東京理工MMC-5112-I)を用いて測定した。ND粉末の比表面積はBET法により測定した。

## ・分子軌道計算

ND表面を模した $-COO^-$ 基が結合したダイヤモンドクラスターを用意し、次式のように $-COO^-$ 基周辺に $H_2O$ 分子を複数配して、さらに全体に溶媒効果(COSMO法)を適用した際の生成熱を求める事により $-COO^-$ 基一個当たりの水和熱 $\Delta H$  (hydr)を見積もった。

$$\Delta H(\text{hydr}) = \frac{\Delta H(\text{ND-COO}^- \cdot n\text{H}_2\text{O})}{\text{COSMO法}} - \left( \frac{\Delta H(\text{ND-COO}^-)}{\text{真空}} + \frac{\Delta H(n\text{H}_2\text{O})}{\text{COSMO法}} \right)$$

計算には半経験的ハミルトニアンPM7 (MOPAC2012)を用いた。

## 結果

- 1) ND粉末の浸漬熱は発熱( $Q < 0$ )であり、 $ND-COO^-$ の水和熱( $\Delta H < 0$ )も発熱となった。
- 2) ND表面カルボキシル基1つ当たりの水和熱は $-26.75 \times 10^{-19}$  [J/個]となった。
- 3) カルボキシル基以外の表面官能基の $\Delta H$  (hydr)はカルボキシル基に比較してアミノ基24.0%、カルボニル基9.7%、ヒドロキシル基8.2%となった。
- 4) IRスペクトルデータから混酸処理をしたND表面にはカルボキシル基以外の表面官能基は殆ど存在しないことが明らかになった。
- 5) ND表面上のカルボキシル基の数 $X$  [個]については、次式により算出することが出来る。

$$X = Q / (-26.75 \times 10^{-19}) \text{ [個/g]}$$

- 6) 上記 $X$ にBET比表面積測定[ $cm^2/g$ ]の結果を適用すれば、ND単位表面積あたりのカルボキシル基数[個/ $cm^2$ ]を見積もることが可能となるが、ND粒子の凝集の問題からBET比表面積測定値に精度が期待できず、他の方法で比表面積を求める必要がある。