

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 22 日現在

機関番号：13601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23572

研究課題名(和文)炭素材料デザインにおける有機物テンプレート効果：炭素化・黒鉛化過程の再訪

研究課題名(英文) Revisiting Graphitization process: effects of organic template on carbon material designing

研究代表者

藤澤 一範 (Fujisawa, Kazunori)

信州大学・先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所・助教(特定雇用)

研究者番号：00724634

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：有機材料の炭化・黒鉛化プロセスについて、難黒鉛化炭素前駆体であるセルロースを用いて再検討した。グラファイト製のグリッド上にゲル状のセルロースを滴下し、3000℃までの高温で熱処理を行った。透過型電子顕微鏡を用い3000℃毎に同一箇所を観察した結果、セルロースは始め炭素殻でできた泡状のセル構造を形成し、熱処理温度の上昇に伴ってこのセルは直径が大きくなり、殻部は厚みを増していった。更なる熱処理温度の上昇に伴ってセルの数は減少し、予想に反してセルロースは高温で結晶性の高い、グラフェン様の平面構造を形成した。これよりセルおよび炭素殻の空間的配置が最終的な炭素・黒鉛の構造を決定していることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

炭素材料は日常生活で広く利用されているが、有機物の熱処理によって生じる炭素の構造は予測ができない。そこで構造や組成が均質でない有機物の炭素化過程について構造の定点観察による解明を試みた。セルロース由来の炭素では、加熱に伴って生じる炭素殻を持つ泡様のセルの配置が炭素・黒鉛の構造を決定していることが分かった。そしてセルが平面に並んでいる状態では、従来の活性炭様の構造でなくグラフェン様の結晶性の高い黒鉛が生じることがわかった。この炭素化・黒鉛化過程に関わる新知見を用いることにより、他の有機物からの炭素調製における構造予測または制御が可能になると考えられ、有機残渣の有効利用に貢献する。

研究成果の概要(英文)：The carbonization and graphitization process of organic materials was revisited. A directly annealable platform was prepared out of a graphite sheet. Short pulse laser microfabrication helped to create graphite grids. Cellulose was chosen as a representative "hard carbon" precursor, and then nanofibrous cellulose in gel form was drop-coated over a graphite TEM grid. Cellulose thin-film covering graphite grid was sequentially annealed at high temperature ranged from 1200°C up to 3000°C. By annealing cellulose, bubble-like cells with disordered carbon shells were formed in the thin-film at first. As increasing annealing temperature, small cells were merged, and the carbon shells were thickened. In the case of thin-film, cellulose-derived carbon showed an unexpected highly crystalline feature after annealing over 2400°C. This indicated that the spatial arrangement of cells with carbon shells determines the final carbon/graphite structure.

研究分野：炭素材料

キーワード：炭素化 黒鉛化 活性炭 高温熱処理

1. 研究開始当初の背景

炭素は多くの同素体を持ち結晶構造によって物性が多様に変化する。結晶性の材料以外にも非晶質に類されるアモルファスカーボンや活性炭等があり、広範な応用分野が存在する。持続可能性が重要となる中で、複雑な構造に由来して特異な多孔性空間を持つ炭素材料がガス吸着材料やエネルギーデバイスの電極材料に用いられてきた。しかし、未だこれら多孔性炭素材料の前駆体として用いられる有機物—例えばバイオマスや高分子材料—の構造が炭素材料の構造に与える影響は明らかではない。これは熱処理に伴う炭素化・黒鉛化の過程が複雑であることに由来する。炭素化では脱水・重縮合・環化反応が進むことにより分子が黒鉛構造の基礎となる基本構造ユニットに変化し、更なる高温領域における黒鉛化では基本構造ユニットの配向やサイズが変化することにより黒鉛構造が発達する。加えて前駆体の構造が複雑なため、現在は望まれる炭素材料の構造から前駆体となる有機物を選択することは難しく、同時に有機物前駆体の構造から炭素材料の構造の予測も困難である。このため本研究では炭素化・黒鉛化過程における有機物前駆体構造と最終的な炭素・黒鉛材料の構造を関連付けるため、有機物前駆体の炭素化・黒鉛化過程の詳細な解明を試みた。

2. 研究の目的

有機物を前駆体として広範な炭素材料が調製される。しかし、この前駆体選定過程において明確な戦略は存在しない。平坦な黒鉛構造を形成しやすい易黒鉛化炭素および多孔性の湾曲した黒鉛構造を形成する難黒鉛化炭素が存在するが、有機物前駆体の状態においてこれらのどちらに分類されるか、また最終的にどのような炭素の構造が得られるかは実験や大規模計算の他に確かめる方法がない。先に述べた学術的な問いに答えるため、前駆体となる有機物—炭素材料間における構造の関連性を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では局所分析により炭素化・黒鉛化過程の理解一新を目指した。炭素材料の前駆体となる有機物は無機材料の様に均質的な構造を有していないことが多く、脱水・縮合・重合・環化反応が複雑に生じる炭素化反応の理解は困難であった。そこで本研究では有機物前駆体を直接熱処理可能なプラットフォーム上に固定することで 3000°Cまでの炭素化および黒鉛化挙動を定点観察・分析することによって理解が促進されると考えた。

グラファイト系炭素材料によって構成される直接熱処理可能なプラットフォーム上に有機物前駆体を固定し、その後、超高温炉を用いて 3000°Cまで 300°C毎の段階的な熱処理を行い、各熱処理温度で収差補正透過型電子顕微鏡 (ACTEM) による構造解析を行った。

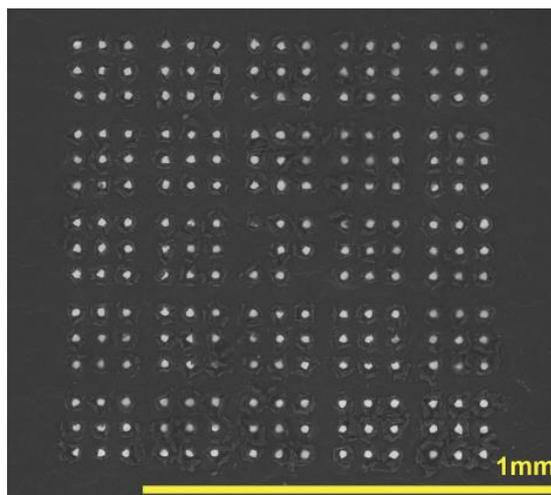


図1. 作製したグラファイトグリッド。

各熱処理温度で収差補正透過型電子顕微鏡 (ACTEM) による構造解析を行った。

4. 研究成果

直接熱処理可能なプラットフォームとしてグラファイトシートを短パルスレーザーによってマイクロ加工することによってグラファイトグリッドを製作した(図1). 切り出した円盤状のグラファイト中に直径 2 μm の穴を縦横に並べて透過型電子顕微鏡による観察を可能にし, 前駆体試料の固定のために垂直配向カーボンナノチューブ(VACNT)薄膜をグラファイトグリッド上に転写した. これにより全てがグラファイト質の炭素で形成され, 高温熱処理可能なプラットフォームを実現した. 炭素化・黒鉛化過程を調べる試料として, 有機物であり難黒鉛化炭素前駆体として知られるセルロースを第一に選定した. セルロースは中越パルプ社製のセルロースナノファイバー(Nanoforest, CNF)のゲルをグラファイトグリッド上で乾燥させたものを用いた. また比較試料として炭素化・黒鉛化挙動のよく知られているポリアクリロニトリル(PAN)ファイバー, 酸化グラファイト, ナノダイヤモンド, 靱殻を出発材料にした炭化シリコンファイバーも前駆体として採用した. 熱処理は倉田技研製の超高温炉を用い, アルゴン雰囲気中にて 1200 $^{\circ}\text{C}$ から 3000 $^{\circ}\text{C}$ までの段階的な高温熱処理を行った. 熱処理前に黒鉛様構造を既に有している酸化グラファイトでは熱処理に伴い欠陥の修復および面内結晶性の向上が見られたが, 平面構造が3次元構造に変化することはなかった. 一方でポリアクリロニトリルや, 靱殻から発生した炭化ケイ素ファイバーの黒鉛化では, 外壁より乱雑に配向した黒鉛様構造が成長しており, 炭素前駆体であるPAN分子の配向や炭化ケイ素ファイバーの表面構造が黒鉛様構造の配向を支配する要因になったと考えられる. またナノダイヤモンドは熱処理に伴いダイヤモンド構造が多層の黒鉛球構造に変化した. これらに対しCNFは異なる挙動を示した. 通常CNFは粉末として取り扱われることが多いが, グラファイトグリッド上ではVACNTが形成する間隙において薄膜を形成していた. そしてCNFは熱処理温度の上昇に伴って薄膜状の炭素体を形成し, 透過型電子顕微

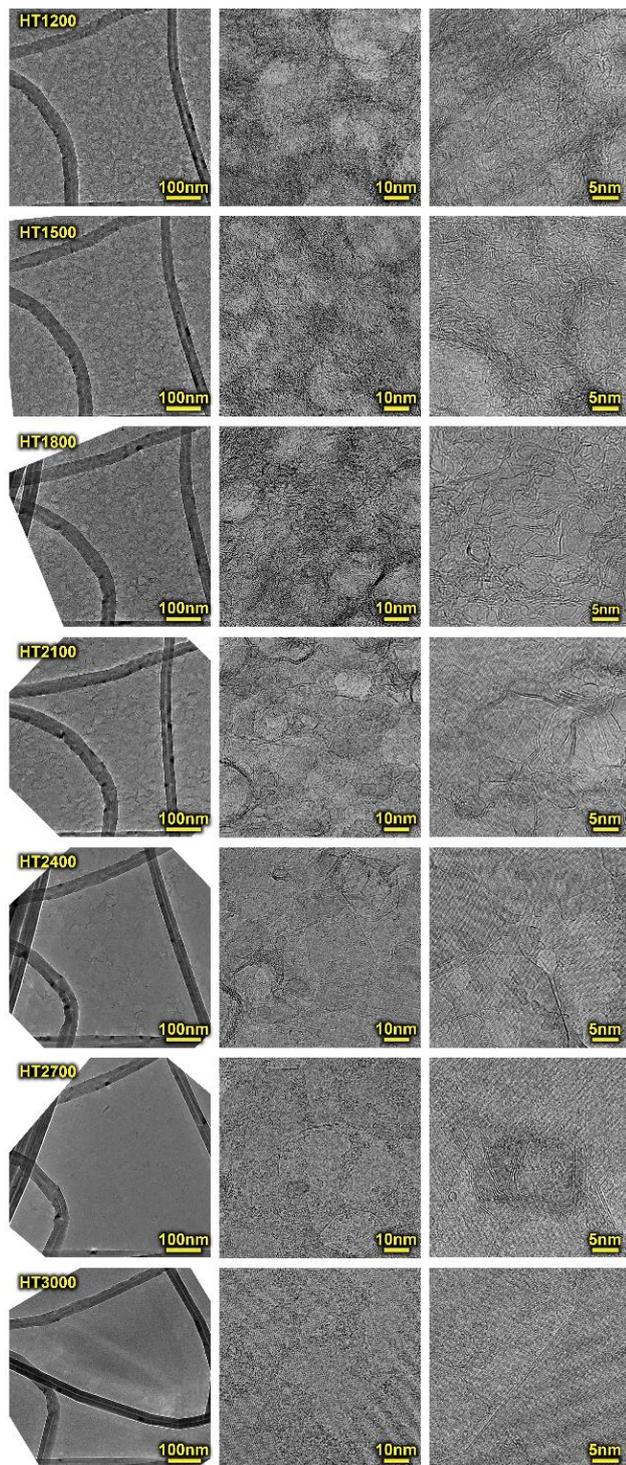


図2. セルロースナノファイバーの高温熱処理による構造変化.

鏡 (TEM) による内部構造の観察が容易となった。

図2に高温熱処理を施した CNF の TEM による観察結果を示す。グラファイトグリッド上で薄膜を形成していた CNF には熱処理温度の上昇に伴い炭素殻持つ泡状のセル構造が見られた。熱処理温度の上昇に伴いセルの直径は大きく、また炭素殻は厚くなる傾向が見られた。具体的には 1200°C, 1500°C で熱処理を施したものはセルの直径が 1-2nm であり、熱処理温度が 1800°C になると ~5nm 程度となった。さらに熱処理温度を上昇させ 2100°C とした場合、セルの直径は 10nm に近くなり、2400°C 以上ではセル構造に代わり黒鉛様の平面構造および平面構造の積層が発達する結果となった。最高熱処理温度である 3000°C にて熱処理を施した CNF では 100nm 以上の平面サイズに成長することも明らかとなった。3000°C 熱処理後の CNF に対して Raman 分光分析を行った結果が図3である。

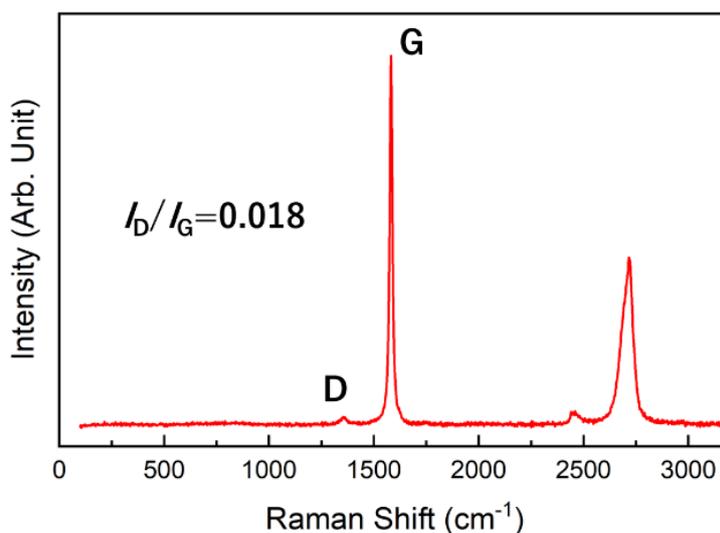


図3. 3000°C熱処理を施した CNF から取得した Raman スペクトル。

sp^2 系炭素材料の Raman スペクトルにはグラファイト構造に由来する G バンドと欠陥の存在によって欠陥周囲で活性化する D バンドが現れる。また Cançado らが提案した数式 $L_a(\text{nm}) = 560(I_G/I_D)/E_L^4$ を用いて I_D/I_G から結晶サイズを見積もると 1046nm となり大きな平面サイズを持つ黒鉛結晶を形成していることがわかった。従来、セルロースは難黒鉛化炭素の前駆体に分類され、熱処理に伴い複雑な 3次元構造を持つ多孔質炭素を生じる。しかし本研究では生じた泡状のセルを二次元に閉じ込めているため、異方的なセルの融合により黒鉛化が進行し、結晶サイズの大きな平面構造が成長したものと考えられる。これはセルの空間的配置が最終的に得られる炭素・黒鉛構造を決定していることを示している。以上より本研究では炭素化・黒鉛化挙動における新たな知見が得られ、他の有機物における炭素化・黒鉛化挙動の理解を助けるものと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 杉江晃平, 藤澤一範, 村松寛之, 林卓哉, 橋本佳男
2. 発表標題 糊殻を原料に用いたカーボンナノチューブ作製条件の検討
3. 学会等名 電子情報通信学会 (IEICE) 信越支部大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 井嶋泰地, 林卓哉, 村松寛之, 藤澤一範, 橋本佳男
2. 発表標題 CVD法による単層グラフェンチューブの作製
3. 学会等名 電子情報通信学会 (IEICE) 信越支部大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮下茉侑, 藤澤一範, 村松寛之, 林卓哉, 橋本佳男
2. 発表標題 植物由来の活性炭を用いた電気二重層キャパシタの特性評価
3. 学会等名 電子情報通信学会 (IEICE) 信越支部大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 今村睦央, 藤澤一範, 村松寛之, 林卓哉, 橋本佳男
2. 発表標題 Si/CNF複合材料のリチウムイオン二次電池負極特性評価
3. 学会等名 電子情報通信学会 (IEICE) 信越支部大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------