

平成 30 年 6 月 26 日現在

機関番号：13601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17808

研究課題名(和文) グラフェン集積構造を持つ炭素物質への磁場効果とそれによって誘導される新機能

研究課題名(英文) Magnetic field effect on carbon material as a graphene accumulation structure and new function by these structure

研究代表者

浜崎 亜富 (HAMASAKI, ATOM)

信州大学・学術研究院理学系・助教

研究者番号：60510120

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：炭素材料の調製において重要なメソフェーズは構造異方性を持つ球晶で、液晶のように磁気配向することが知られる。その発現の程度は、結晶子の大きさや密度に依存すると推測されるが、その詳細は不明であった。そこで、アントラセン由来のメソフェーズピッチを用いて、磁気配向が起こる際の結晶子の大きさや油分量を定量的に解析し、磁場効果に最適な環境について考察した。磁気配向による高配向性炭素物質前駆体の合成には、原料の低分子量炭化水素を多く含有し、高結晶性のサイズの小さな結晶子数が多い条件が必要であることが明らかになった。また、低分子量炭化水素を高温下で保持するため、高圧条件で調製することも有効であった。

研究成果の概要(英文)：Mesophase, which is very important structure for carbon materials, is a spherulite having anisotropic structure and is known appearance of magnetic oriented like a liquid crystal. It is presumed that the extent of its expression depends on the size and density of the crystallite, however, its details have never known. Using the mesophase pitch made from anthracene as a raw material. We analyzed the size and oil content of crystallites on magnetic orientation quantitatively, and examined the optimum environment for the magnetic field effect. For the synthesis of highly oriented carbon material precursor by magnetic orientation, it is necessary to contain a large amount of raw material low molecular weight hydrocarbons and a condition with high crystalline size and small crystallite number. Since low molecular weight hydrocarbons volatilize at high temperatures, a mechanism to hold them is also necessary, and high pressure conditions are effective countermeasures against this.

研究分野：物理化学

キーワード：炭素物質 磁場中合成 磁気配向 メソフェーズ ピッチ 高圧合成

## 1. 研究開始当初の背景

炭素物質は活性炭による分子吸着から、航空・宇宙関係に用いられる炭素繊維による先端の高強度部材まで用いられる、非常に重要な材料物質である。多くの機能性炭素材料では構造の違いが機能に直結し、その構造は熱処理温度、雰囲気、原料などで制御できる。特に熱処理による制御の場合、結晶子の状態が重要である。結晶子は黒鉛化過程の中間体で、一辺が数ナノメートル (nm) の炭素六角網面が積層した構造である。多数の結晶子が異方的に配列した非黒鉛質炭素は黒鉛前駆体と呼ばれ、これが 2000 K 以上で結合成長すると黒鉛に至る。等方的なものは活性炭前駆体と呼ばれ、不融化处理をすることで得られる。ピッチ系原料を不融化处理せずに 800 K 前後に加熱すると油分が溶融し、結晶子が油分中に懸濁して、直径数十マイクロメートル ( $\mu\text{m}$ ) のメソフェーズ小球体を形成する。ここへ磁場を印加すると、磁気配向により結晶子の配向度が向上することを、研究代表者らは X 線回折 (XRD) 測定で明らかにした [1]。これを前駆体として薬品賦活して活性炭とすると吸着量が増加することもわかった。[2] 磁場効果は液相炭素化時に発現するメソフェーズにおいて、結晶子の構造異方性による大きな反磁性磁化率の異方性に起因して発生すると推測されるが、 $\mu\text{m}$  オーダーのメソフェーズは活性炭のミクロ構造とはサイズがかけ離れており、構造と機能の間の因果関係は単純ではないようである。これまでに、熱処理後の炭素物質を透過型電子顕微鏡で観測したが、ドメイン構造の形跡は残らなかったため、機構の解明にはミクロとマクロの両面からの多角的、かつ熱処理時の動的過程を含めた測定を行うことが必要と考えている。

この磁場効果は黒鉛前駆体に発現したものであるため、調製環境を整えば黒鉛の物性

のほか、特に調製過程のエネルギー面において磁場の優位性を示すことが可能と考える。これは通常何日もかけて熱で炭素六角網面を異方的に並べ替えるのに対し、磁場中で作った前駆体はすでに配向度が向上しているからである。以上のように、グラフェン集積構造を持つ炭素物質全般において、機能性と環境負荷の両面で優良な材料の創生に磁場が関与できる可能性が示された。

## 2. 研究の目的

本課題では、磁場効果がどのような環境で、いかに起こるか、および、どれだけ機能を飛躍させられるかを明らかにし、炭素物質の構造制御の観点から磁場利用の可能性を、活性炭系および黒鉛系の構造別に明確にすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 磁場効果に最適な環境の探索

従来はメソフェーズピッチとして天然物の石炭ピッチ (CP) を使用していたが、本課題では炭素と水素からなるアントラセン由来のピッチ (AnP) を合成して使用し、炭化水素の量とグラフェン構造体の量の関係から、炭素化時の内部構造について評価を行った。アントラセンピッチを無磁場条件で調製した後、独自に開発した磁場中電気炉システムを用いてメソフェーズ温度である 700~800 K で磁場を印加しながら加熱処理した。得られた炭素化物は炭素化の進行具合を X 線回折測定 (XRD) およびラマン散乱測定により評価した。ラマン散乱測定からは、含有する炭化水素量についても情報を得た。磁気配向は偏光顕微鏡を用いてセナルモン角度を求めて定量的に評価し、炭化水素量との比較を行った。

### (2) 磁場中高圧下での炭素化物調製の実現

実験の過程で、メソフェーズの発現条件として低分子量炭化水素の含有が重要であるものの、大気圧条件では揮発を抑制で

きずに磁気配向に最適な条件を実現できなかった。元々、合成時の酸化防止のため、反応管にセラミックスを使用していたが、比較的肉厚であり耐圧も十分でない。そこで、内管にアルミニウム（防食性）、外管にステンレス（耐久性）を用いた二重管構造に変更し、10気圧の高圧条件で合成が行えるようにした。なお、10気圧は配管（コネクタ）などの耐圧性に伴う暫定的なものであり、より高い圧力にも対応できる。

### (3) 炭素化物の電気伝導性の評価

2枚のガラス板で石炭ピッチを挟み、磁場中で加熱した。10mmの間隔に銅製電極を導電性接着剤で取り付けて絶縁抵抗計で抵抗率を求め、磁気配向の有無による抵抗率の違いを求めた。

## 4. 研究成果

### (1) 磁場効果に最適な環境について

高配向性の発現環境をAnP合成条件から検討した。523Kで合成したAnPを793Kで炭素化すると、0Tでは微粒モザイク状を示した組織が、磁場下では磁場と平行に配向した異方性組織に変化した。しかし磁場中で炭素化した試料の配向性はAnPの合成温度の上昇に伴い低下した。AnPのラマンスペクトルが示す $1250\text{ cm}^{-1}$ 、 $1440\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度と光学組織の合成温度に対する変化から、磁気配向には流動性を示す低分子量炭化水素からなる成分が必要であると示唆された。

高配向性炭素物質の合成には広い領域での配向が望ましい。523Kで合成したAnPを693K以上で磁場中炭素化すると異方性領域は狭く、炭素化温度が高いと低分子量成分が揮発し欠陥となり異方性領域の拡張を阻害することが示唆された。CPはXRDの解析からAnPより結晶子数が多く、CPを炭素化するとより広範囲に異方性領域を形

成した。広範囲にわたって磁気配向させるには、CPのように結晶子数が多く、結晶子の集合体であるドメインの融着を促進する条件が重要であることが明らかになった。

### (2) 磁気配向への高圧効果

10気圧の加圧下炭素化では大気圧下での炭素化に比べ、メソフェーズの磁気配向を示す白色の異方性領域が広い領域に現れた。ラマンスペクトル中の低分子量成分のピーク強度が向上したことから、圧力印加による低分子量炭化水素の揮発の抑制がメソフェーズの広い範囲での成長を促し、広い領域でかつ大きな配向につながったと考えられる。また、XRD(002)ピーク強度についても、圧力の上昇に伴い向上したことから、結晶子の形成にも圧力が効果をもたらしたことが示唆された。

### (3) 磁場中で得た炭素化物の電気伝導性

ガラス基盤間で炭素化したCPの偏光顕微鏡像について、ゼロ磁場中で得た試料の光学組織は微粒モザイク状を示した。一方、6Tでの磁場中炭素化において、内部に細かい発泡痕が存在し欠陥となり配向を乱す領域が存在しているが、全体が磁場に対して平行方向への配向を示した。平板の存在により低分子量成分の揮発のためのルートが制限され系内の流動性が増加、且つ鉛直方向への運動の制限によりドメイン同士の合体が促進されたため広範囲での配向が可能となったと考えられる。調製したプレート状炭素の抵抗率を測定したところ、6Tで得たプレート状炭素の抵抗率は0Tと比較して半分程度であり、結晶子の配向の乱れによる $\pi$ 電子の運動の障害が磁気配向により無くなったことが、抵抗率の低下につながったと思われる。炭素物質、特に黒鉛材料の強磁場を用いた物性向上に更なる可能性が示唆された。

<引用文献>

- [1] Ayumi Sakaguchi, Atom Hamasaki\*, et.al, *Chem. Lett.*, **2012**, *41*, pp. 1576-1578  
[2] 浜崎亜富, 坂口あゆみ, 尾関寿美男, 表面, 2013, 51, pp253-272

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計 9件)

藤尾一輝, 浜崎亜富, 高田和哉, 尾関寿美男, 超伝導磁石を用いた高配向性炭素化物質の合成環境の探索, 第44回炭素材料学会年会, 2017年12月6日, 桐生

Kazuki FUJIO, Atom HAMASAKI, Yuya SEKINUMA, Sumio OZEKI, Carbonization of anthracene pitch for high orientation by magnetic field, International Conference on Magneto-Science 2017, 2017年10月27日, フランス

浜崎亜富, 炭素六角網面の磁気配向と材料への応用, 北海道大学大学院工学研究院 第108回マテリアルセミナー, 2017年10月11日, 札幌(招待講演)

浜崎亜富, 高嶋泰正, 内村仁, 坂口あゆみ, 尾関寿美男, 磁場中で生成した炭素質ナノ構造体の特徴, 第68回コロイドおよび界面化学討論会, 2017年9月6日, 神戸

藤尾一輝, 浜崎亜富, 高嶋泰正, 尾関寿美男, 強磁場中で炭素化したピッチ系炭素物質の磁気配向とその最適環境の探索, 第43回炭素材料学会年会, 2016年12月7日, 千葉

浜崎亜富, 藤尾一輝, 高嶋泰正, 尾関寿美男, 磁場中で炭素化したピッチ系炭素物質の構造特性とその発現環境の検討, 第67回コロイドおよび界面化学討論会, 2016年9月22日, 旭川

浜崎亜富, 磁場中で調整した炭素物質の構造と機能, 第54回炭素材料夏季セミナー, 2016年8月30日, 長野(招待講演)

Atom HAMASAKI, Kazuki FUJIO and Sumio OZEKI, Magnetic orientation of carbon materials prepared from anthracene pitch., 7th International Workshop on Materials Analysis and Processing in Magnetic Fields, 2016年6月, アメリカ

Atom HAMASAKI, Jin UCHIMURA, Sumio OZEKI, Ayumi SAKAGUCHI, Yasumasa TAKASHIMA, Structural change of single-walled carbon nanotubes prepared in magnetic fields, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015年12月, アメリカ

6. 研究組織

(1) 研究代表者

浜崎 亜富 (HAMASAKI, Atom)  
信州大学・学術研究院理学系・助教  
研究者番号: 60510120