

Structural characterization of carbon materials with a low crystallinity using modified methods for data analysis

(改良したデータ解析方法による低結晶性炭素材料の構造評価)

学位論文内容の要旨

近年、環境・エネルギー問題に配慮した産業活動の必要性が国際的に認識されつつある。炭素材料は活性炭による汚染物質の吸着・回収等で古くからこの分野に貢献してきた。最近では低温処理炭素材料がリチウム二次電池負極材として期待されている。多くの炭素材料は炭素六角網面及びその積層体を結晶子とする、黒鉛類似の多結晶体と見なされる。一方、上記の活性炭や低温処理炭素は、1nm前後の炭素網面2-3枚から成る微小積層体から組織が形成され、また六角網面周辺の置換基や直鎖部分にも炭素原子が存在する。このような低結晶性炭素材料の構造は一般に複雑で、比較的結晶性の高い炭素材料の構造解析に通常用いられる測定法では明確な結果が得られず、そのデータ解析は非常に困難である。本研究では、低結晶性炭素材料の構造を定量的に評価する目的で、実験データ解析方法の改良を行った。手法としては、実測データの解析に裏付けとなる理論の適用性、及び統計的解釈の適用を試みた。さらにこれらの改良から得た結果を他の実験結果と照らし合わせ、各試料の構造を多角的に考察した。

本論文は6章で構成される。

第1章では、低結晶性炭素材料の用途とその構造に関する従来の研究をまとめた。また、本研究の目的及び論文の構成を記した。

第2章では、炭素原子間の結合が多様であることで知られる、非晶質水素化炭素膜(a-C:H)の構造を調べた。試料には高周波プラズマCVDにより調製したa-C:H膜を用いた。元素分析及び赤外分光スペクトルの解析から、炭素原子の40%は水素原子と結合する一方、芳香環に結合する水素原子は非常に少ないことが知られた。透過型電子顕微鏡(TEM)観察及び電子線回折から、炭素原子のネットワーク内には2-3環の炭素六角網面及び0.7nm程度の4配位炭素クラスターが存在することが予想された。また炭素原子の混成軌道状態を調べるため、電子エネルギー損失分光スペクトルの低エネルギー領域を測定し、結果をエネルギー損失関数及び有効電子数の理論を用いて解析した。その結果、 π 電子(π)、 sp^2 及び sp^3 混成軌道に関与する σ 電子(σ_g 及び σ_d)の比は約 $\pi: \sigma_g: \sigma_d = 1:6:4$ とわかった。さらに、以上の解析結果を満たすa-C:Hの新規モデルを提示し、従来報告されているa-C:Hのモデルに比較して機械的強度やネットワーク中の水素原子の状態をよく説明できることを示した。

第3章では、微小積層体を基本構造単位として含むマイクロ孔性活性炭を薬品賦活により調製し、

賦活温度と多孔質構造との関係を調べた。賦活温度が 500-600°C の間で試料の BET 比表面積が急増し、同時に、積層構造の状態を示す TEM002 格子像には湾曲した炭素六角網面が観察された。次に積層構造の状態を定量的に評価するため、試料の TEM002 格子像に画像解析を施した。その結果、高比表面積化に伴い出現した湾曲した網面が、積層体中の網面の枚数及び網面径の減少に関係することがわかった。さらに賦活温度を上昇させた場合、試料の比表面積は 800°C まで漸次増加する。TEM002 格子像の画像解析によると、この温度領域では、積層枚数が減少するにも関わらず網面径がほとんど変化しないことがわかった。元素分析値の温度変化を考え合わせると、この温度領域での比表面積増加は、賦活反応過程で網面が部分的に破壊されることで積層構造内の規則性が失われるために生じた微小な欠陥が、細孔として寄与するものと考えられた。

第 4 章では、異なる原料及び賦活方法で調製した 4 種類の活性炭の細孔及び固体部分の構造を、試料の窒素吸着等温線及び密度測定結果から検討した。さらに細孔部分は吸着等温線の Dubinin-Radushkevich 解析の考え方にに基づき、大小のマイクロ孔及び窒素分子が侵入できない閉孔等の潜在孔の 3 通りに分類し、試料の各細孔及び固体部分の体積分率を計算した。その結果、これら体積分率は試料の調製方法に依存し、特にピッチ系の賦活時間の短い活性炭及びヤシ殻系活性炭については潜在孔の存在を明らかにすることができた。さらに各試料の小角 X 線散乱を測定した。測定強度を Debye-Bueche プロットにより解析し相関長及び固体・細孔各部分の平均横断長を計算した。平均横断長はその部分を全方向から切った場合の平均長さであることから、吸着等温線から得た細孔径と関連づけることで各試料の細孔の平均的形狀を推定した。すなわち、ピッチ系で賦活時間の長い試料及び薬品賦活で調製した試料は直線部分の短い入り組んだ細孔構造を有し、ヤシ殻系の試料は球のような対称形の細孔からなることが予想された。

第 5 章では、アセチルアセトナート (acac) 金属錯体を各種石炭中に分散後賦活し、金属担持メソ孔性活性炭の調製を試みた。試料のメソ孔構造は窒素吸着等温線の BET 及び BJH 解析から評価した。まず 12 種の acac を用い検討したところ、鉄、コバルト、ニッケル及びチタン錯体が石炭化度の異なる 3 種の石炭 (Morwell 炭、太平洋炭及び三池炭) のいずれについてもメソ孔生成に有効であることが知られた。さらに Morwell 炭と鉄、コバルト、ニッケルの各 acac 錯体から調製した活性炭の組織を評価した。金属は 10nm 程度の酸化物微粒子として低結晶性の炭素部分にメソ孔と共に分散していることが TEM 観察よりわかった。メソ孔は粒子表面における賦活反応促進により形成されるとの予想から、吸着測定から得たメソ孔径を TEM 写真の画像解析から求めた粒子径と比較したが、その分布の様子は異なっていた。これは反応中における微粒子の成長及び移動が影響するものと考察された。また、3 種の石炭とチタン錯体を用いて得た活性炭の組織を同様に調べたところ、いずれの試料もルチル等の酸化チタン微粒子が低結晶性炭素組織中に分散しているが、細孔径及び粒子径分布は炭種により多少異なることがわかった。

第 6 章では、各実験の結論を総合的に考察し得られた、当研究における結論をまとめた。また低結晶性炭素材料の構造研究における今後の展望を述べた。

以上、本研究により、低結晶性炭素材料の構造解析においては、実験データの解析方法を工夫することでその構造を明確に記述できることが明らかになった。

学位論文審査の要旨

主査 教授 稲垣 道夫
副査 教授 小平 紘平
副査 教授 嶋田 志郎
副査 教授 金子 克美 (千葉大学大学院理学研究科)

学位論文題名

Structural characterization of carbon materials with a low crystallinity using modified methods for data analysis

(改良したデータ解析方法による低結晶性炭素材料の構造評価)

近年、地球規模での環境を考える必要性が指摘され、多くの問題提起がなされると同時に、具体的な環境改善のための方式についても多くの検討がなされている。環境維持・改善のために活性炭で代表される低結晶性炭素材料の重要性がますます高くなっている。しかし、その結晶構造が強く乱されているために、その構造を理解することは非常に困難であることが指摘されている。

本論文は、これらの低結晶性炭素材料の構造を定量的に評価することを目的に、多種類の低結晶性炭素材料についての各種の測定を行うとともに、そのデータを化学結合や微細組織レベルの具体的な構造情報に結びつけるための理論を再検討するとともに、分布状態が重要な意味を持つデータへの統計的解釈の導入によりデータの解析手法を改良した。そして、これらの検討から得られた結果を他の実験結果と照らし合わせ、低結晶性炭素材料の構造を多角的に検討した。

低結晶性炭素材料の一つである非晶質水素化炭素膜 (a-C:H) について、赤外分光、透過電子顕微鏡観察、電子線回折、電子エネルギー損失分光による測定及び元素分析を行った。それらの測定結果を、多様な炭素原子間結合の存在を考慮した解析法を適用することによって解析した。また、電子エネルギー損失分光スペクトルの形状に比例するエネルギー損失関数を用いることによって、 π 電子および sp^2 と sp^3 混成軌道に関与するそれぞれの s 電子の比を推定した。これらの解析結果から、新しい構造モデルを構築した。試料とした炭素膜では、炭素原子の 40% は水素原子と結合する一方、芳香環に結合する水素原子が非常に少ないことが明らかとなった。

ミクロ孔を持つ活性炭について、その多孔構造を窒素吸着等温線測定、透過電子顕微鏡観察及び元素分析によって検討した。電子顕微鏡による格子像に画像解析を施すことによって、炭素六角網面の大きさ及び湾曲の状態、積層枚数などを決定した。電

子顕微鏡観察に基づき炭素網面の状態と窒素吸着等温線の解析から求められるガス吸着特性および細孔構造との対応を明らかにし、その賦活温度依存性を解明した。

次に、異なる原料及び賦活方法を用いて調製した活性炭について、その細孔および固体部分の構造を検討した。窒素吸着等温線および密度測定によって、これらの活性炭中には、窒素分子が侵入できない閉孔で代表される潜在孔が存在し、その体積分率が原料および調整方法に強く依存することを示した。さらに、小角X線散乱強度の解析により汎用性の高いデバイの方法を適用することによって、固体および空隙（細孔）部分の平均横断長さを決定し、吸着等温線の解析から得た細孔径と関連づけることによって、細孔の形状を推定した。

さらに、鉄、コバルトなど種々の金属のアセチルアセトナート錯体を各種石炭中に分散し賦活することによって、これらの金属を担持したメソ孔を主体とした細孔構造を持つ活性炭の調製を試み、そのメソ孔構造の解析を行った。その結果、金属錯体がメソ孔生成に有効であり、それらの金属は 10 nm 程度の酸化物微粒子として分散していることを見出した。透過電子顕微鏡像の画像解析によって求めた微粒子の大きさと窒素ガス吸着等温線から求めたメソ孔の径との対応関係を検討し、賦活過程での微粒子のマイグレーションと成長との関連を議論した。また、チタン錯体を用いて、各種の石炭から活性炭を調製し、原料石炭中の酸素含有量に金属微粒子の粒径分布とメソ孔の量とが依存することを明らかにした。

本論文では、低結晶性炭素材料の構造解析あたって、いくつかの分光スペクトルの解析に炭素原子間結合が多様にわたることを考慮すること、透過電子顕微鏡像に画像解析を導入することなどの改良を加えることによって、定量的な構造解析を行い得ることを示している。他の測定法による結果を併用あるいはそれとの整合性の検討から、低結晶性炭素材料の構造をより正確に理解することが可能になった。さらに、それらの構造が原料や調製条件にどのように依存しているかを解明している。

これを要するに、著者は低結晶性炭素材料の構造評価のためのデータ解析方法に改良を加え、その乱れた構造のよりよい理解に導くとともに、それらの解析方法の有効性を明らかにしたものであり、炭素材料を中心とした材料工学の新しい発展に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。