

# 電子顕微鏡による木質カーボン材料の 微細構造の解析

京都大学 正 ○畑 俊充 京都大学 正 今村祐嗣  
 フィリップス エレクトロン オプティックス(株) 小林恵美子  
 中国精工(株) 菊池光太郎

## 1. はじめに

本論文は、木炭中に透過型電子顕微鏡によってはじめて観察されたタマネギ型フラーレン様構造物と木炭の難黒鉛化炭素材料である木炭の黒鉛化についてのものである。

最近発見された炭素の同素体としてフラーレン、ナノチューブ、そしてタマネギ型フラーレンなどがある。タマネギ型フラーレンでは大きな球形フラーレンがいくつもタマネギ状に重なっている。タマネギ型フラーレンは、1980年にNECの飯島氏によりはじめて電子顕微鏡で観察された<sup>1</sup>。真ん中に $C_{60}$ を、その次に $C_{240}$ 、 $C_{540}$ 、 $C_{960}$ 、 $C_{1500}$ というように重ねていくとボールとボールの間隔がグラファイトの面間隔と同じ $3.4\text{\AA}$ になる。1992年にウガルテが $C_{60}$ の薄膜に巨大なタマネギ構造を生成する方法を発見して以来<sup>2</sup>、タマネギ型フラーレンの生成に大きな関心が寄せられている。タマネギ型フラーレンの従来からの製造方法は気相や液相で行われるが、仮に木炭中でフラーレンの生成が可能であるとする、木炭中では固相での反応であるところがユニークである。

本報告では、さらにタマネギ型フラーレン様構造物の見られる領域近くに観察された炭化マイクロフィブリルの微細構造についても紹介する。

炭素の黒鉛化は、人造黒鉛の製造を始め工業的に重要な分野である。黒鉛化の程度を定量的に示す指標としてX線回折パラメータ、電気抵抗率、熱伝導率などを用いることができる。これに対して炭素の黒鉛化に伴う構造変化を、高分解能電子顕微鏡観察から得た微細構造により直接的に調べる方法がある。

炭素の乱層構造が部分的あるいは完全に黒鉛構造に変わる結晶化の一種を黒鉛化という。黒鉛化のしやすさで炭素は易黒鉛化性炭素と難黒鉛化性炭素に分けられる。木炭の黒鉛化構造をとらえた例はこれまでなかった。そして、木炭はこれまで、無配向な乱層炭素を示す難黒鉛化炭素と考えられていた。

最近、木炭などの木質系炭化物は環境浄化材や炭素材料素材として注目され、新たな用途が開かれようとしている。木炭からの黒鉛化に成功すれば、間伐材や未利用木材を出発点とした高性能の木質複合材料の開発が可能となる。

本研究では、炭素化過程における木炭の細胞構造を解析した。複合材料を製造するのに用いられる直接通電法に着目し、木炭に応用した。炭素の黒鉛化に伴う構造変化を、高分解能電子顕微鏡観察から得た微細構造により直接的に調べた。

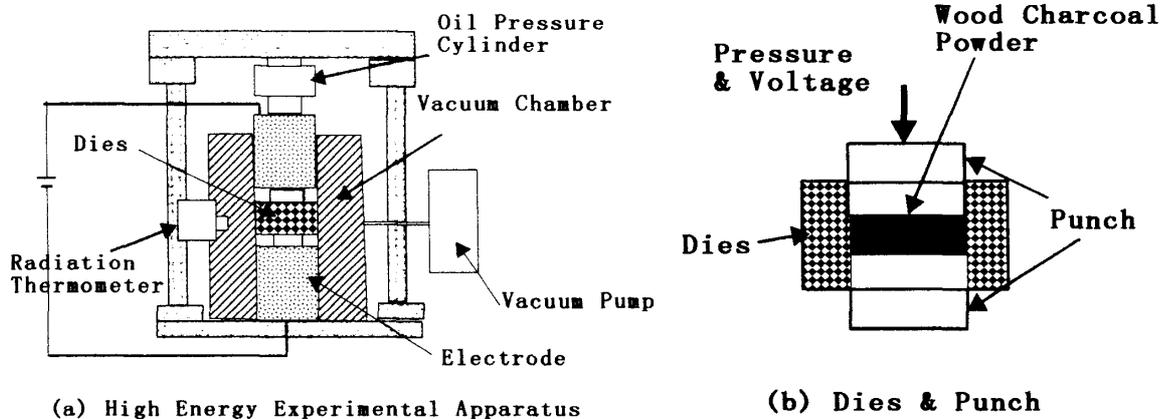


Fig. 1 High energy experimental apparatus.

## 2. 実験方法

スギ (*Cryptomeria Japonica* D. Don) から円筒形の試験体を切りだし、木炭の原料とした。密閉式の実験室用炭化炉を用いて空気を遮断した状態で 700℃、30 分間加熱した。その後室温まで自然冷却した。透過型電子顕微鏡観察用の試験体はイオンミリング装置 (Gatan-Model 691) を用いて調製した。そして木炭の微細構造を透過型電子顕微鏡 (PHILIPS-CM200) を用いて観察した。

スギ試験体を 700℃ で加熱した後、2500℃ で直接通電法 (図 1) を適用した。イオンミリングにより試料の調製を行った後、上と同様に透過型電子顕微鏡を用いて微細構造を観察した。

## 3. 結果と考察

木炭の微細構造を観察したところ、球状で何層にも重なったさまざまな大きさのタマネギ型フラーレン様構造物を見出した。試料台を傾けることで各粒子がほぼ球状であることを確認することができた。一般に、タマネギ型フラーレンでは中心にフラーレン  $C_{60}$  が存在する。本実験で観察された  $C_{60}$  の大きさは 10 Å であったが、報告では 8-20 Å と報告されている<sup>3</sup>。タマネギ型フラーレン様構造物では格子間の間隔は 5-6 Å で黒鉛の面間隔 (3.4 Å) と比較すると小さい。

一定の角度で配向する炭化マイクロフィブリルを観察し、マイクロフィブリルを取り囲む領域にタマネギ型フラーレン様構造物を確認した。マイクロフィブリル内の微細構造はランダム構造を示し、マイクロフィブリルを取り囲む領域の微細構造とは明らかに異なる。本報告ではマイクロフィブリルとそのまわりの微細構造の違いと何が見えているのかについて説明する。

これらの成果は、間伐材や未利用木材を出発点としたフラーレン生成の可能性を示唆している。

一方、700℃ で焼成した木炭を約 2500℃ で 5 min、放電焼結処理を行ったところ、配向性の高いグラファイト構造を観察した。観察された領域の頻度は多い順に、アモルファス領域、乱層構造領域、グラファイト構造領域であった。グラファイト構造領域におけるグラファイトの面間隔は 3.41 Å (文献での黒鉛の面間隔は 3.354 Å) であった。

木炭中の黒鉛化構造をはじめ観察した点、また間伐材や未利用木材が高性能複合材料原料として用いられる易黒鉛化炭素と同様の構造を示すことを明らかにした点で、本研究論文の新規性および社会的意義はきわめて大きい。木炭などの木質系炭化物は環境浄化材や炭素材料素材として注目

され、新たな用途が開かれようとしている。本研究の成果は、間伐材や未利用木材を出発点とした高性能の木質複合材料の開発をさらに進める可能性を秘めている。

## 参考文献

1. Iijima S (1980) Direct observation of the tetrahedral bonding in graphitized carbon black by high resolution electron microscopy. *J Cryst Growth* 50: 675-683.
2. Ugarte D (1992) Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation. *Nature* 359: 707-709.
3. Iijima S (1987) The 60-carbon has been revealed! *J Phys Chem* 91: 3466-3467.

## 謝辞

本研究に際して試験体作成でご協力いただいた、元新明和工業(株)山根健司氏に謝意を表します。