

木炭中に形成される微細構造 -TEM による直接観察と ESCA による表面分析-

京大木研 ○石丸謙吾 畑俊充 今村祐嗣

グローニンゲン大学 T. Vystavel P. Bronsveld J.D.Hosson

1、はじめに

最近、木炭が環境調和型の材料として、あるいは炭素新素材として注目されるにつれて、様々なアプローチによる木炭研究が行われている。環境浄化材料として利用される際には木炭の吸着に關与するミクロな空隙構造が、炭素新素材として利用される際には炭素の積層構造の形成機構が明らかにしなければならない重要な課題であろう。

木炭は、難黒鉛化炭素に分類される。難黒鉛化炭素は、ランダムに配向したミクログラファイト層 (sp^2 混成軌道) が堅固な架橋構造 (sp^3 混成軌道) によって結びつけられており、この架橋構造がグラファイト化を妨げていると考えられている。

難黒鉛化炭素の微細構造に関しては、これまで様々な電子顕微鏡を用いた研究がされている。しかし、木炭に関する研究はほとんど行われていない。我々の研究グループは、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察によって、2500°C で炭化した木炭中にグラファイト構造が発達していることを発見した¹⁾。さらに、700°C で炭化した木炭中にオニオン状炭素粒体、ダイヤモンド構造を見出した^{2,3)}。

これまでの電子顕微鏡観察によって、木炭中にグラファイト構造、ダイヤモンド構造、フラーレン構造などの炭素構造が形成されることが明らかになった。ESCA を用いた木炭の分析に関しては、グラファイト化に注目した分析がこれまで行われた⁴⁾。しかし、木炭中に形成される sp^3 混成軌道 (ダイヤモンド構造) に着目した研究はみられない。そこで、ESCA による木炭の分析において、 sp^2 混成軌道 (グラファイト構造) と sp^3 混成軌道 (ダイヤモンド構造) に注目することで、木炭中に形成される微細構造に関する新しい知見が得られると考えた。

本研究は、電子顕微鏡や X 線分析機器を利用して、木炭の nm オーダーにおける微細構造の形成 (炭素の積層構造、微細空隙の形成) に関する研究を行い、炭化過程における木炭の微細構造の形成機構を明らかにすることを目的とした。

2、試料調製と観察及び表面分析

TEM 観察用試料としては、実験室規模の電気炉で炭化したスギ木炭 (日標温度 700°C、昇温速度 10°C/min、保持時間 1hr、窒素ガス雰囲気下) を用いた。乳鉢で

すりつぶし、イソプロピルアルコールと混ぜた後、TEM 用グリッド上に滴下させる方法 (微粉末試料) と、エポキシ樹脂で処理した後、ミクロトームで超薄切片を作製する方法 (超薄切片試料) を用いてスギ木炭を電子顕微鏡観察用に調製した。

以上の方法で得られた試料を、電子エネルギー損失分光法 (EELS) 装置や Gatan イメージング フィルター (GIF) といったデジタル分析機器を備えた透過型電子顕微鏡 (TEM)、高解像度透過型電子顕微鏡 (HRTEM)、高解像度走査型電子顕微鏡 (HRSEM) で観察した。

ESCA は、固体表面の構成元素やその化学結合状態を分析する電子分光法の一つである。ESCA を用いて木炭などの炭素材料を表面分析することによって、炭素のピーク ($C1s$ スペクトラ) が得られる。 $C1s$ スペクトラは、化学結合状態により 6 つのパラメーター [$C1 : C=C$ (sp^2 混成軌道)、 $C2 : C-C$ (sp^3 混成軌道)、 $C3 : C-OH \cdot C-O-C$ 、 $C4 : C=O$ 、 $C5 : COOH$ 、 $C6 : \pi \cdot \pi$] にわけられ、ピーク抽出をすることが可能である。グラファイト構造は sp^2 混成軌道、フラーレン構造は sp^3 混成軌道に近い状態、さらにダイヤモンド構造は sp^3 混成軌道からなる。これらの構造の有無、存在比は、 $C1$ と $C2$ のピークを抽出することで明らかになると考えられる。

3、結果と考察

今回は主に、700°C で炭化したスギ木炭中に形成された微細構造を様々な種類の電子顕微鏡で直接観察した結果を報告する³⁾。微粉末試料を電子顕微鏡で観察した結果、オニオン状炭素粒体、ダイヤモンド構造、微細空隙のような微細構造が観察された。

微粉末試料を HRTEM で観察した結果、ダイヤモンド構造を発見した。これは、回折パターンから $[110]$ 面におけるダイヤモンド構造であると確認した。500~800°C の温度域では、特に水熱条件下において難黒鉛化炭素では、様々な形態の炭素構造 (フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノセルなど) が形成されることが明らかになりつつある。また、木炭等の難黒鉛化炭素は、ミクログラファイト層が乱層状に配列した構造を形成する。それぞれのミクログラファイト層は、リジッドな架橋構造で結合されており、この部分がダイヤモンド状構造、つまり sp^3 混成軌道の炭素

構造であると推測されている。これらのことから、今回観察されたダイヤモンド構造は、難黒鉛化炭素中で形成される様々な炭素構造の一つである可能性がある。

超薄切片試料を HRSEM で、微粉末試料を HRTEM で観察した結果、微細空隙構造を観察することができた。図2のような HRSEM 写真における黒点が試料表面に存在する微細空隙であると考えられる。HRTEM によって今回観察された微細空隙は、ミクログラフアイト層に囲まれていた。HRSEM、HRTEM で観察された平均微細空隙径は、それぞれ約 10nm、1~5nm であった。今回観察された微細空隙は、細孔径分布におけるミクロ孔もしくはメソ孔に分類されることが考えられる。

以上のように、電子顕微鏡で木炭を直接観察することで、様々な微細構造が確認された。今後は、これらの構造を定量的に捉える必要があると思われる。また、炭素材料として利用する際には、それぞれの形態をどのように単離、もしくは選択的に生成させるかが今後の課題であろう。

オニオン状炭素粒体、ダイヤモンド構造が観察された同じ条件の 700℃で炭化したスギ木炭を ESCA で表面分析することで、表1のような結果が得られた⁴⁾。500℃以下の低い炭化温度域における C2 ピークは、セルロースやリグニンが分解されることによって生成した脂肪族炭素由来のものと考えられる。比較的高い炭化温度である 700℃では、C2 ピークの割合が大幅に増えている。今回、700℃で炭化したスギ木炭から、オニオン状炭素粒体（フラーレン構造を含むと考えられる）、ダイヤモンド構造が発見されたことから、700℃における C2 ピークは、ダイヤモンド構造由来の sp^3 混成軌道と密接な関係にあると考えられる。また、600~800℃においては、C1、C2 ピークともに傾向から外れたような挙動を示している。このことは、この温度域において形成される様々な炭素構造と関係している可能性が高い。

参考文献

- 1) T.Hata, T. Yamane, E.Kobayashi, Y.Imamura and S.Ishihara, J.Wood Sci., 44:332-334(1998)
- 2) T.Hata, Y.Imamura, E.Kobayashi, T.Yamane and K.Kikuchi, J.Wood Sci., 46:89-92(2000)
- 3) K.Ishimaru, T.Vystavel, P.Bronsveld, T.Hata, Y.Imamura and J.D.Hosson, J.Wood Sci. (投稿中)
- 4) K.Nishimiya, T.Hata, Y.Imamura and S.Ishihara, J.Wood Sci., 44:56-61(1998)

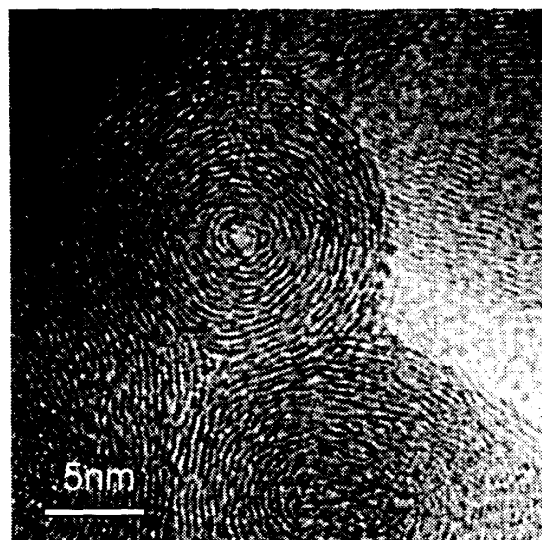


Fig. 1 Typical HRTEM micrograph of onion-like particles in wood charcoal carbonized at 700℃.

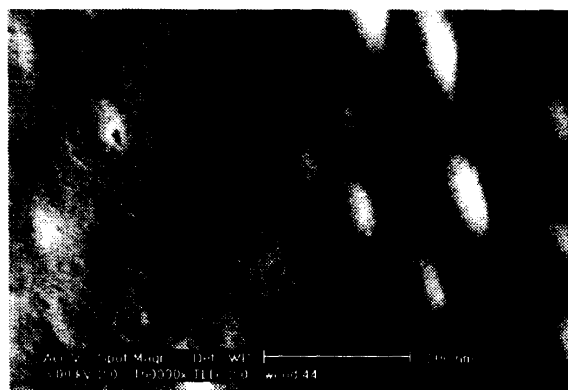


Fig. 2. Typical HRSEM micrograph of pore structure on the surface of wood charcoal.

Carbonization temperature (°C)	C1(%)	C2(%)
Control	23.40	39.86
300	11.89	48.90
400	8.82	53.69
600	19.71	38.56
700	12.38	60.07
800	31.00	33.95
1000	44.66	24.04

Table 1. Area of C1s peaks of wood charcoal⁴⁾