

氏名	いし い たか ふみ 石 井 孝 文
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成26年9月24日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程) 応用化学専攻
学位論文題目	エッジ面の精密分析に基づく高温処理炭素の構造解析とその応用
指導教員	東北大学教授 京谷 隆
論文審査委員	主査 東北大学教授 京谷 隆 東北大学教授 芥川 智行 東北大学教授 佐藤 次雄

論文内容要旨

第1章 緒論

炭素の化学的性質はエッジ面により大きく左右されることから、炭素の性質を議論するためには、エッジ面の厳密な分析が必要不可欠である。さらに、エッジ面の量から求まる平均炭素網面サイズを評価することで、X線回折(XRD)や透過型電子顕微鏡(TEM)観察では分析困難な、実際の炭素網面の姿を把握することができる¹。そのため、炭素のエッジ面の定性・定量は、その炭素の化学的性質だけでなく、構造を議論する上でも極めて重要であるといえる。炭素のエッジ面には水素、含酸素化合物、ラジカルが主として存在しており、活性炭等の多量のエッジサイトをもつ炭素材料について、エッジ面に存在するそれら化学種の詳細な研究が行われてきた。しかしながら、黒鉛等の高温処理炭素については、エッジ面の量が極めて微量なため分析することが困難であり、未だに、その実際の姿は明らかにされていない。本研究では、黒鉛をはじめとする様々な高温処理炭素のエッジ面に存在する水素、含酸素化合物及びラジカル種の定性・定量手法を確立し、高温処理炭素のエッジ面の実際の姿を明らかにするとともに、エッジサイトの数から求まる平均炭素網面サイズを算出し、その炭素構造の解析を試みた。さらに、本研究で確立した炭素エッジ面分析手法を用いて種々の炭素材料のエッジ面を解析し、炭素材料のエッジ面とその実用性能の関係について論じた。

第2章 炭素エッジ面の高感度分析のための装置開発

高温処理炭素の極微量エッジ面に存在する含酸素化合物及び水素の定量分析を可能とする分析装置の開発を行った。Fig. 1 に含酸素化合物の分析に用いた昇温脱離 (TPD) 分析装置, Fig. 2 に水素定量分析装置の概要図をそれぞれ示す。本研究では, 高真空中での TPD 分析によって極微量含酸素化合物の定性・定量を行った, 水素定量分析は, He/O₂ 流通下で炭素試料をガス化した際に生成する H₂O をカール・フィッシャー水分計で定量し, その量から水素量を求めた。本研究で開発した装置は, 他に類を見ない高い分析精度を持ち, 極微量炭素エッジ面の精密分析が可能である。

第3章 難黒鉛化, 易黒鉛化性炭素のエッジ面の分析と炭素構造解析

炭素試料として, 1200~1800 °C で熱処理した, 難黒鉛化炭素であるポリフルフリルアルコール(PFA)炭, 易黒鉛化炭素であるポリ塩化ビニル(PVC)炭の2種類の高温処理炭素を用いた。試料名は炭素前駆体と熱処理温度を併記することで PVC1200 や PFA1500 といった様に表す。これら炭素構造の異なる二種類の高温処理炭素のエッジサイトを, 種々の精密分析手法によって厳密に定量した。水素, 含酸素化合物, ラジカル種の定量結果から求めたエッジサイトの全量を元に, Fig. 3 に示す炭素構造モデルを用いて平均炭素網面サイズ L を算出した。全エッジサイト量, L 及び TEM 観察から求まる平均炭素網面サイズ L_{TEM}

を Table 1 にまとめる。 L を用いて, XRD 分析や TEM 観察では評価困難な湾曲する炭素網面の大きさを評価し,

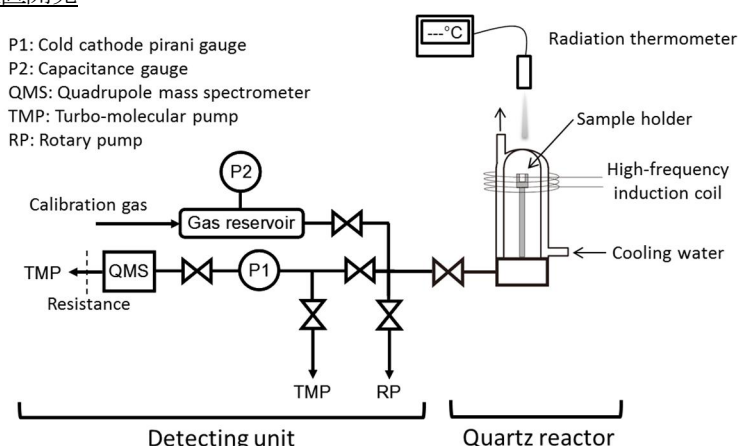


Fig. 1 - Schematic of the experimental apparatus used for the TPD analysis.

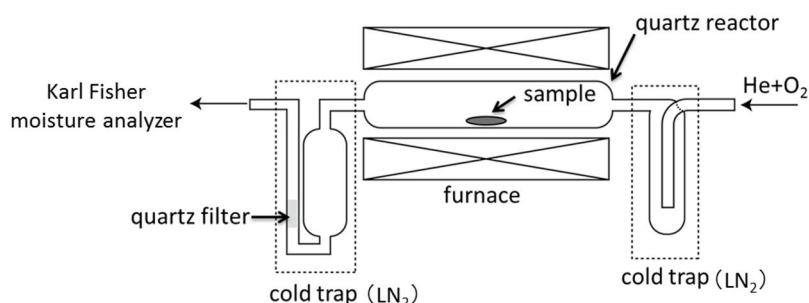


Fig. 2 - Schematic of the experimental apparatus used for the gasification of carbons and the analysis of H₂O during the gasification.

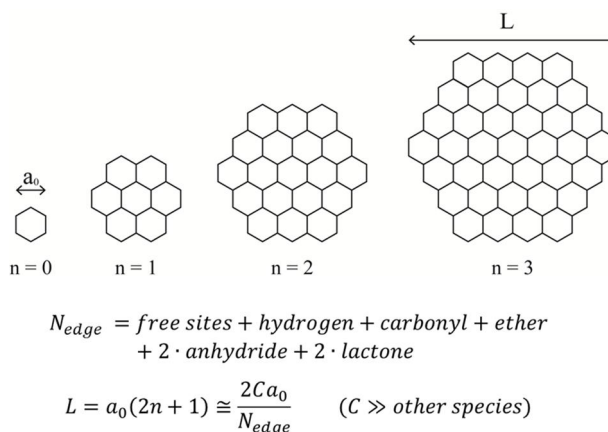


Fig. 3 - Coronene-base-models used to calculate the size of carbon layers (L) and the equations used for the calculation of L from the amounts of edge sites. In the equations, N_{edge} , a_0 , free sites, hydrogen, C, ether, carbonyl, anhydride and lactone correspond to the total number of edge sites, the lattice parameter of a-axis (0.2461 nm), the numbers of free sites, hydrogen atoms, carbon atoms, ether, carbonyl, acid anhydride and lactone groups per unit weight of each carbon sample, respectively.

高温処理炭素の構造の解析を行った結果、1200~1800 °C で熱処理を行った難黒鉛化性炭素 (PFA 炭) の炭素構造は、長大な炭素網面が極めて複雑に折れ曲がることで形成されていることが分かった。さらに、 L_{TEM} と L の比較から、難黒鉛化性炭素の構造中に炭素網面の閉じた構造が存在していることが示唆された。高温処理炭素の L は炭素構造の違いに因らず、熱処理温度にのみ依存していることが分かった。このような難黒鉛化性炭素と易黒鉛化性炭素の共通の構造的特徴は、既往

の炭素構造解析手法では知り得ないものであり、 L を用いた炭素構造解析は、炭素構造のより深い理解に大いに役立つと言える。

第4章 黒鉛化炭素のエッジ面の精密分析

粒径の異なる天然黒鉛 (NG50, NG150), 人造黒鉛 (SG50, SG150) ならびに 2400 °C 以上の温度で黒鉛化されたコークス炭を原試料として分析に用いた。さらに、原試料を真空下 1800 °C で 1 h 熱処理し、表面を清浄化した試料 (NG50HT, NG150HT, SG50HT, SG150HT) を調製し、原試料と同様に分析に用いた。以上の黒鉛化炭素試料のエッジ面に存在する極微量含酸素化合物及び水素の定量分析を行った。黒鉛化炭素試料の含酸素化合物量、水素量は、真空下 1800 °C の清浄化処理によって、大きく減少し、清浄化試料の含酸素化合物量、水素量は 1 $\mu\text{mol/g}$ 以下と極めて微量であった。さらに、その量や組成は試料によって大きく異なることが分かった。エッジサイトの量から平均炭素網面サイズ L を求めた結果を Table 2 にまとめる。清浄化黒鉛試料の L はその粒径とほぼ等しく、水素や含酸素化合物が黒鉛試料粒子表面にのみ存在していることが示唆された。電子チャンネルリングコントラスト (ECC) 観察において、高配向熱分解黒鉛 (HOPG) に見られるような結晶粒界が天然黒鉛試料には観察されないことから、天然黒鉛試料は黒鉛単結晶と見なすことができる (Fig. 4), このことから、その試料粒子内部にエッジサイトはほとんど存在しないと考えられ、これは、天然黒鉛試料がその粒径と同等の L を有することと合致する。平均炭素網面サイズ L は既存の分析手法では知ることができなかったものであり、本研究での高感度な炭素エッジ面定量分析法と炭素構造評価方法によって、はじめて

Table 1 – The possible range of the number of total edge sites and the size of its carbon sheets (L) calculated based on the coronene-base-model (Fig. 3). The values of carbon sheet sizes (L_{TEM}) estimated from the TEM images are also shown for comparison.

Sample	Total edge sites [$\mu\text{mol/g}$]	L [nm]	L_{TEM} [nm]
PFA1200	1240~1400	30~33	5.1
PFA1500	260~390	105~158	5.2
PFA1800	41~95	430~1000	5.5
PVC1200	1130~1250	33~35	27
PVC1500	310~340	121~132	42
PVC1800	35~57	720~1170	60

Table 2 – The amounts of total edge sites and the sizes of carbon sheets (L) calculated based on the coronene-base-model (Fig. 3) of each pair of pristine and cleaned graphite samples.

Sample	Total edge site [$\mu\text{mol/g}$]	L [μm]	Average particle size [μm]	L_a [nm]
NG50	5.9~6.7	6.1~6.9	50	320
NG150	4.9~5.5	7.4~8.3	160	670
SG50	2.6~2.9	14.0~15.4	70	190
SG150	2.0~2.2	18.5~20.2	170	170
NG50HT	0.62~0.74	55~66	50	370
NG150HT	0.15~0.20	207~271	160	650
SG50HT	0.40~0.46	89~102	70	140
SG150HT	0.22~0.26	160~184	170	130

明らかにすることができた。原試料のエッジ面の量は清浄化試料の6~10倍であることが分かった。清浄化処理前後で黒鉛化試料の炭素構造に変化がないという仮定の下で、原試料のエッジ面の実際の姿を解析した結果、そのエッジ面は清浄化処理試料と比べ、大きく乱れた構造をしており、フェノール水酸基等の含酸素化合物が高密度に存在しているのではないかと考えられる。これらの原試料の含酸素化合物は、黒鉛化炭素試料の製造過程における粉碎等の機械的処理、高純度化等の化学的処理によって生成されたものであると考えられる。以上のように、黒鉛化炭素試料の黒鉛化温度や炭素前駆体、その他の製造過程における処理によってエッジ面の質や量に違いが生じることを、定量的に明らかにすることができた。

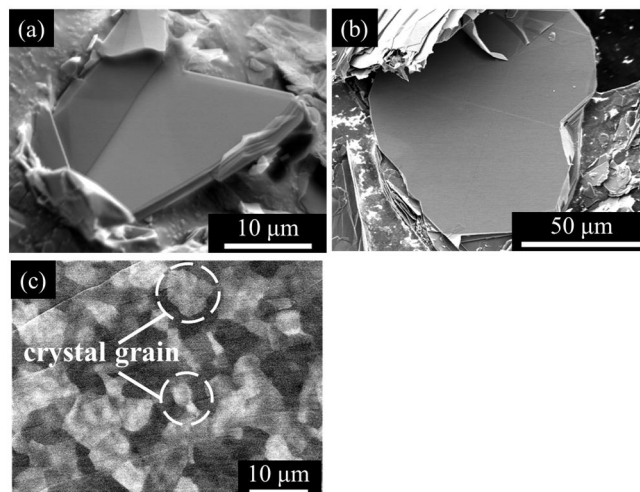


Fig. 4 – Electron channeling contrast (ECC) images of: (a) NG50HT; (b) NG150HT and (c) HOPG.

第5章 炭素材料のエッジ面とその実用性能の関係

本研究で確立した炭素エッジ面分析手法は、黒鉛等の極微量エッジ面のみならず、カーボンブラック(CB)や活性炭をはじめとする様々な炭素材料に適用することができる。本章では、本研究で確立した分析手法を用いて炭素エッジ面の解析を行い、炭素材料のエッジ面とその実用性能の関係について、①CBとゴムの複合化、②炭素の耐酸化性、③EDLC擬似容量の発現²³の3つの研究分野において論じた。CBとゴムの複合化においては、炭素エッジ面の水素が、EDLC擬似容量の発現には表面含酸素化合物であるキノンが重要な官能基である一方、炭素の耐酸化性の向上には、エッジ面の量を減じることが重要であることを示した。

第6章 総括

高温処理炭素のエッジ面を厳密に分析し、炭素構造解析に応用することは、他の分析では分からない、実際の炭素構造やエッジ面の姿の詳細な理解に大いに役立つことを明確に示した。さらに、炭素材料の用途によって、その炭素エッジ面の最適な質や量は大きく異なり、炭素材料の設計のためには、どのような炭素材料であれ、用途に適したエッジ面の状態を知り、その精密な制御が極めて重要であることを示した。

参考文献

- (1)Aso, H.; Matsuoka, K.; Sharma, A.; Tomita, A. *Carbon* **2004**, *42*, 2963.
- (2)Itoi, H.; Nishihara, H.; Ishii, T.; Nueangnoraj, K.; Berenguer-Betrian, R.; Kyotani, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, *87*, 250.
- (3)Tao, Y.; Xie, X.; Lv, W.; Tang, D. M.; Kong, D.; Huang, Z.; Nishihara, H.; Ishii, T.; Li, B.; Golberg, D.; Kang, F.; Kyotani, T.; Yang, Q. H. *Sci Rep* **2013**, *3*, 2975

論文審査結果の要旨

炭素のエッジ面の定性・定量は、その炭素の化学的性質だけでなく、構造を議論する上でも極めて重要である。炭素材料のエッジ面の分析は過去に多くの研究で行われてきた。しかし、高温処理炭素については、そのエッジ面が他の炭素材料(活性炭や炭素繊維等)に比べ極端に少ないため、定量的な分析が困難であり、その量や質を正確に分析した報告は未だ無かった。本論文は高温処理炭素のエッジ面の厳密かつ精密な分析手法を確立し、高温処理炭素をはじめとする様々な炭素材料のエッジ面の姿を明らかにするとともに、そのエッジ面の姿からその炭素構造や化学的性質に関する有用な知見を得ることを目的として行った研究であり、6つの章から構成される。

第1章は緒言であり、本研究の背景、従来の知見、研究目的および意義について述べている。

第2章では、高温熱処理炭素の表面含酸素化合物を評価するための真空昇温脱離装置ならびに、水素を定量するための炭素ガス化装置の開発について論じた。本研究で開発した装置を用いることで未だかつて無いほど高感度に炭素試料中の表面含酸素化合物と水素を定量できることを示した。

第3章では難黒鉛化性炭素と易黒鉛化性炭素という、炭素構造の異なる二種類の高温処理炭素のエッジ面を、種々の精密分析手法によって厳密に定量した。水素、表面含酸素化合物、ラジカル種の定量結果から求めたエッジ面の全量を元に、炭素構造モデルを用いて平均炭素網面サイズ L を算出し、その L を用いて、XRD 分析や TEM 観察では評価困難な湾曲する炭素網面の大きさを評価し、高温処理炭素の構造解析を行った。 L を用いた炭素構造解析から、1200~1800 °C の範囲で熱処理を行った難黒鉛化性炭素の炭素構造は、長大な炭素網面が極めて複雑に折れ曲がることで形成されていることを示した。さらに、高温処理炭素の L は熱処理温度にのみ依存していることを明らかにした。このような知見は、既往の炭素構造解析手法では知り得ないものであり、 L を用いた炭素構造解析は、炭素構造のより深い理解に大いに役立つことを示した。

第4章では、本研究で開発した炭素エッジ面分析装置を用いて、天然黒鉛、人造黒鉛ならびに 2400 °C 以上の温度で熱処理された黒鉛化炭素のエッジ面に存在する極微量な含酸素化合物及び水素の定量分析を試み、世界で初めてそれに成功した。第3章と同様にエッジ面の量から平均炭素網面サイズを求めた結果、黒鉛試料の平均炭素網面サイズはその粒径とほぼ等しく、水素や含酸素化合物が黒鉛試料粒子表面にのみ存在していることが示唆された。このような知見は既存の分析手法では知ることができなかったものであり、第2章で開発した装置による高感度な炭素エッジ面定量分析と平均炭素網面サイズという炭素構造評価方法によって、はじめて明らかにすることができた。

第5章では、本研究で開発した装置を用いて、炭素エッジ面分析を行った複数の研究から幾つかの例をあげ、種々の炭素材料のエッジ面とその実用性能の関係について論じた。炭素材料の用途によって、その炭素エッジ面の最適な質や量は大きく異なり、炭素材料の設計のためには、どのような炭素材料であれ、用途に適したエッジ面の状態を知り、その精密な制御が極めて重要であることを示した。

第6章は結論であり、研究全体の総括を行っている。

以上、本博士論文ではエッジ面の量から平均炭素網面サイズを算出し、高温処理炭素の炭素構造解析を行い、それらの実際の炭素構造を定量的に明らかにした。現在、高温処理炭素の構造解析には XRD 分析や TEM 観察が多用されている。それら分析手法は、高温処理炭素の結晶学的な情報や炭素網面の局所的な構造解析には優れているものの、炭素網面の実際の大きさという定量的情報を得ることはできない。今後の炭素構造解析手法の発展のためには本論文で開発した手法が果たす役割は大きく、材料化学の発展に寄与するところが多い。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。