

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05332

研究課題名(和文) 中性子照射高配向性熱分解黒鉛の圧縮黒鉛への相転移カインेटイクス解明とナノ物性評価

研究課題名(英文) Elucidation of phase transition kinetics of neutron-irradiated HOPG to compressed graphite, and characterization of physical properties of compressed graphite on nanoscale

研究代表者

本多 信一 (Honda, Shin-ichi)

兵庫県立大学・工学研究科・教授

研究者番号：90324821

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)： 高圧・高温下(16GPa, 最大1400)における中性子照射HOPGの相転移カインेटイクスについて、照射試料と未照射のものとの間に違いがあることを見出した。一方で、室温下における中性子照射HOPGの圧力誘起構造相転移について、照射試料では、黒鉛 G(002)ピークが2つの成分で表されるのに対し、未照射のものでは1つの成分のみで表されることが分かった。また、圧縮黒鉛の形成には、中性子照射及び加圧に加えて、高温処理が必要であることが分かった。

TEM-EELSによる不可逆的圧縮黒鉛のナノスケールでの構造と電子状態について、黒鉛とは異なり、わずかに sp³-^{*}成分の存在が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

常温常圧下で安定な圧縮黒鉛の合成について、中性子照射及び加圧に加えて、高温処理が必要であった等の新たな知見を得ることに成功した。圧縮黒鉛の形成メカニズムについては未だ明らかにされておらず、実用化のためのバルクサイズ合成プロセスの確立に向けたデータの収集に貢献するものである。

また、圧縮黒鉛のナノスケールでの構造と電子状態について、わずかに sp³-^{*}成分の存在が示唆された等の新たな知見は、未知の部分も多く、大きなポテンシャルを秘めている圧縮黒鉛の科学そして産業応用の観点からその魅力をさらに拡大するものである。

研究成果の概要(英文)： We found that the phase transition kinetics of neutron-irradiated HOPG under high pressure and high temperature (16GPa, maximum 1400) is different between irradiated and un-irradiated HOPG.

Regarding the pressure-induced structural phase transition of neutron-irradiated HOPG at room temperature, Graphite G(002) peak is represented by two components in the irradiated sample, whereas it is represented by only one component in the un-irradiated sample. In addition to neutron irradiation and pressure, high-temperature treatment was found to be necessary for the formation of compressed graphite.

The nanoscale structure and electronic state of irreversibly compressed graphite by TEM-EELS suggested the presence of a slight sp³-^{*} component, unlike graphite.

研究分野： ナノ材料科学、ナノ構造物理

キーワード： 圧縮黒鉛 中性子照射高配向性熱分解黒鉛 相転移カインेटイクス 照射欠陥 その場エネルギー分散型XRD その場角度分散型XRD TEM-EELS

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

炭素系物質は様々な形態が存在し、その一つである圧縮黒鉛は、室温下で黒鉛に圧力を加えることにより現れる高圧相であり、ダイヤモンドに匹敵する高強度、透明、絶縁性等の優れた物性を有することが報告されている。しかしながら、これまでの報告では、この相は高圧下では安定に存在するが、圧力を常圧に戻すと大部分が通常の黒鉛に戻ってしまう準安定相であることが知られている。一方、黒鉛からダイヤモンドへの相転移において安定なダイヤモンド相に混じって極僅かの量の圧縮黒鉛が含まれていることが報告されている。圧縮黒鉛は未知の部分も多く、大きなポテンシャルを秘めており、科学そして産業応用の観点から、常温常圧下で安定な圧縮黒鉛を単相・高純度で合成するための新たな手法の開発と同時にさらなる物性の探索が必要とされている。

2. 研究の目的

常温常圧下で安定な圧縮黒鉛の形成メカニズムの解明を目的として、中性子照射高配向性熱分解黒鉛 (HOPG) に高圧・高温処理を施し、放射光を利用したエネルギー分散型 XRD 及び角度分散型 XRD によるその場観察を実施する。また、透過電子顕微鏡 (TEM)、高エネルギー分解能電子エネルギー損失分光法 (EELS) 及び軟 X 線発光分光法 (SXES) の複合装置を用いてナノスケールで圧縮黒鉛の構造や電子状態を調べて、その性質を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 圧力、温度が圧縮黒鉛の形成に及ぼす影響

室温下で加圧し (最大 18 GPa) 約 1 GPa 毎に試料のその場 XRD 測定を行った。中性子照射 HOPG 試料に加えて、比較のために、未照射 HOPG 試料も同じ高圧高温セルに入れた。これにより、試料の面間距離の圧力依存性、すなわち等温弾性率を明らかにした。加圧時、または減圧時の面間距離を連続的に観察することで、圧縮黒鉛の合成条件と不可逆変化を生じる c 面間距離を調べた。また、16 GPa に圧力を固定し、1400 °C まで約 200 °C 毎に昇温し、試料のその場 XRD 測定を行った。温度は応力緩和や欠陥の消滅に深く関わっているが、その場測定を併用することで、こうした応力や欠陥の情報を逐次取得することができ、マルテンサイト転移と拡散転移の拮抗状態について重要な情報が得られた。

圧力依存性と温度依存性において、まず各圧力温度条件で白色 X 線を用いたエネルギー分散型 XRD 測定を行った。この際、高フラックスの XRD ピークの測定に対応すべく、Canberra 社の新型プリアンプ付きの単素子 Ge 検出器及び Quantum detector 社の高速デジタル信号処理回路を使用し、XRD 強度が非常に強い HOPG の G(002) の測定を行った。次に、Si (Si(111)) の分光結晶で単色化した高エネルギー単色 X 線を用いた角度分散型 XRD 測定によって結晶方位の選択配向性について評価した。こうして、高圧・高温下での結晶粗粒化や結晶選択配向での XRD 強度の変化を測定して、中性子照射 HOPG の相転移カインेटクスに関する新たな知見を得た。

(2) 不可逆的圧縮黒鉛のナノスケールでの構造と電子状態の解析

本研究の予備実験として、中性子照射 HOPG に高圧・高温処理 (15 GPa, 1500 °C) を施し、回収した試料において、TEM により層構造の折れ曲がり、c 面のスライド等の構造の乱れが観察され、また高分解能 TEM 像では、同一試料の異なる場所で c 面間隔の異なる黒鉛が存在することが明らかとなった (図 1,2 参照)。さらに、本研究では、TEM と高エネルギー分解能 EELS 及び SXES の複合装置を駆使し、ナノスケールに至る微小領域での構造と電子状態解析を実施した。中性子照射 HOPG を原料に用いた独自の手法で得られた不可逆的圧縮黒鉛の構造と電子状態を明らかにした。

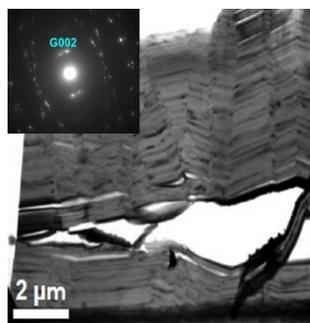


図 1. 高圧・高温処理後の中性子照射 HOPG の TEM 像。

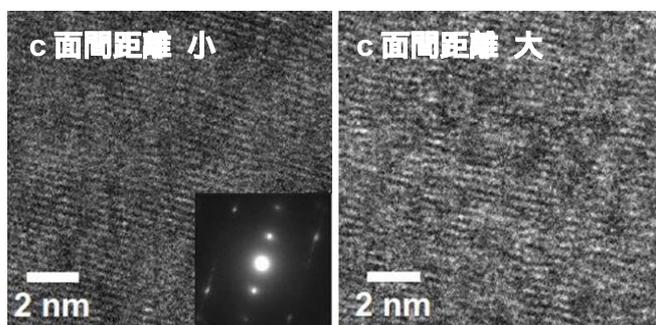


図 2. c 面間距離の異なる黒鉛の高分解能 TEM 像。

4. 研究成果

(1) 白色 X 線を用いたその場エネルギー分散型 XRD による高圧・高温下における中性子照射 HOPG の相転移カインティクス[1]

16 GPa の高圧下では、温度を 800 °C まで上昇させても、照射 HOPG に顕著な変化は観察されなかった (図 3(a)参照)。1200 °C 及び 1400 °C の温度では、立方晶ダイヤモンドの形成と共に六方晶ダイヤモンドが形成された。この結果は、恐らく、照射欠陥のアニーリングにより構造が部分的に元の HOPG に復元され、その後形成が可能になったためであると考えられる。一方、未照射 HOPG では 400 °C で六方晶ダイヤモンドが生成し、1200 °C 以上では立方晶ダイヤモンドに変化した (図 3(b)参照)。照射欠陥は、照射された試料内で立方晶ダイヤモンドの核生成を促進し、その後等方性多結晶ダイヤモンドまたは非晶質ダイヤモンドの形成に寄与すると推測される。

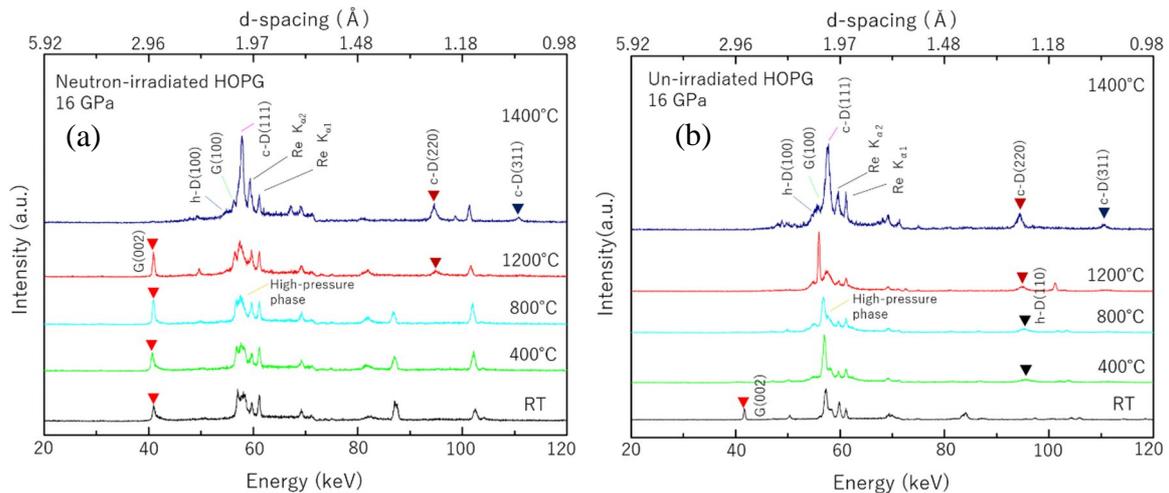


図 3. 16 GPa 下室温 (RT) から 1400 °C までの (a) 中性子照射 HOPG 及び (b) 未照射 HOPG のそれぞれのその場エネルギー分散型 XRD スペクトル。1400 °C で得られたスペクトルの強度は、立方晶ダイヤモンド c-D(111)ピークの高さを使用して規格化された。

(2) 単色 X 線を用いたその場角度分散型 XRD による室温下における中性子照射 HOPG の圧力誘起構造相転移[2]

18.1 GPa までの圧縮下及び減圧下の中性子照射 HOPG の G(002)ピークに焦点を当てた。中性子照射 HOPG では、G(002)ピークが S ピークと L ピークの 2 つの成分で表されるのに対し、未照射 HOPG では 1 つの成分のみで表されることが分かった (図 4(a)参照)。中性子照射 HOPG 試料と未照射 HOPG 試料の d 値は、圧力の増加とともに徐々に減少した (図 4(b)参照)。18.1 GPa では、照射試料の S ピークの d 値は未照射試料とほぼ同じになったが、L ピークの d 値は大きくなった。減圧下では、d 値の変化は圧縮時とほぼ逆になり、d 値は圧縮前の値に戻った。また、G(002)ピーク半値幅の変化について、照射欠陥として考えられている、グラフェンシート間に存在する面間欠陥、及び転位双極子等の面内欠陥に言及して考察を行った。さらに、圧縮黒鉛形成には、中性子照射及び加圧に加えて、高温処理が必要であることが分かった。

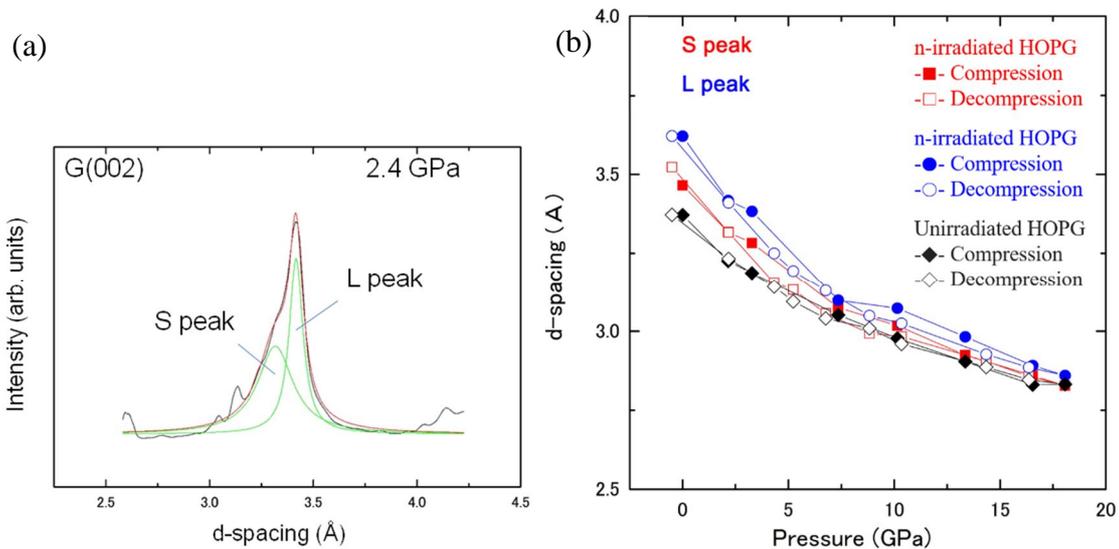


図 4. (a) 中性子照射 HOPG のその場角度分散型 XRD スペクトル。スペクトル内の黒い曲線は実験結果を示している。スペクトル内の赤い曲線は、ローレンツ関数を使用した最小二乗フィッティングの結果を示している。(b) 中性子照射 HOPG と未照射 HOPG の G(002)ピークの d 値の圧力依存性。

(3) 不可逆的圧縮黒鉛のナノスケールでの構造と電子状態の解析

不可逆的圧縮黒鉛を含む試料は、FIB 加工により薄片化し、TEM 観察を行った。図 5(a)は制限視野電子回折図形であり、グラファイトの 002 反射に対応する回折スポットが 2 つに分離しているのが明確に確認できる。高角側スポットは面間隔 3.2 Å に対応し、先行研究[3]で報告されている面間隔と一致した結果が得られた。図 5(b)は高角側のスポットを用いて結像した暗視野像である。白いコントラストが圧縮黒鉛相の分布を示している。結晶粒が数十～数百 nm の範囲で分布しているのが分かった。図 5(c)は圧縮黒鉛、黒鉛 (Graphite) の炭素 K 吸収端を示している。圧縮黒鉛と Graphite のスペクトルのプロファイルがほぼ一致していることが確認できた。しかし、圧縮黒鉛では $sp^2\text{-}\sigma^*$ に対応する強度のオンセット位置 (291eV) よりも低エネルギー側から強度の増加が観測され (図 5(c)の矢印)、わずかに $sp^3\text{-}\sigma^*$ 成分の存在が示唆された。

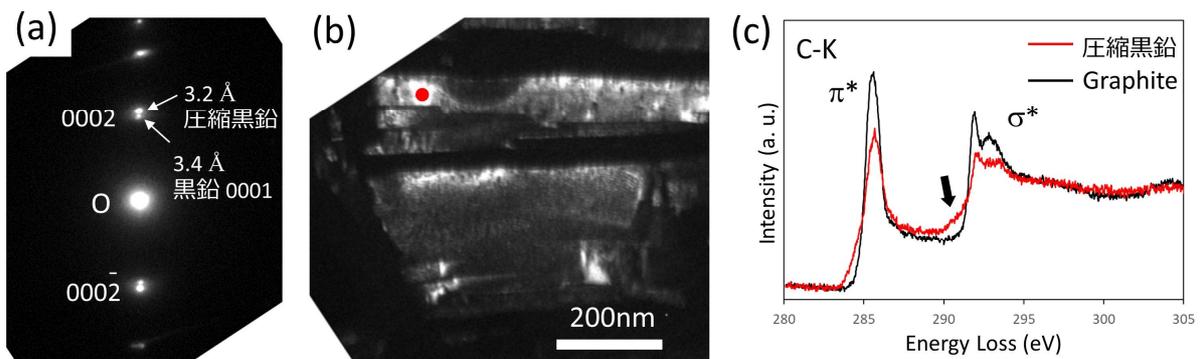


図 5. (a) 電子回折図形、(b) 圧縮黒鉛の回折強度からの暗視野像、(c) 炭素 K 吸収端スペクトル (圧縮黒鉛の EELS スペクトルは (b) の赤い丸印が示す場所から測定)。

< 引用文献 >

- [1] S. Honda et al., "In situ observation of transformation of neutron-irradiated highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) by X-ray diffraction under high-pressure and high-temperature treatment", Jpn. J. Appl. Phys. 60 (2021) 095002.
- [2] S. Nakamura et al., "In situ X-ray diffraction study on structural changes of neutron-irradiated highly oriented pyrolytic graphite under room-temperature compression and decompression", Diamond and Related Materials 123 (2022) 108828.
- [3] K. Niwase et al., "Quenchable compressed graphite synthesized from neutron-irradiated highly oriented pyrolytic graphite in high pressure treatment at 1500 °C", J. Appl. Phys. 123 (2018) 161577.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 S. Honda, Y. Higo, K. Niwase, M. Niibe, M. Terasawa, E. Taguchi, S. Nakamura	4. 巻 60
2. 論文標題 In situ observation of transformation of neutron-irradiated highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) by X-ray diffraction under high-pressure and high-temperature treatment	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 095002-1, -6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Nakamura, W. Nakamura, S. Fujii, S. Honda, M. Niibe, M. Terasawa, Y. Higo, K. Niwase	4. 巻 123
2. 論文標題 In situ X-ray diffraction study on structural changes of neutron-irradiated highly oriented pyrolytic graphite under room-temperature compression and decompression	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Diamond and Related Materials	6. 最初と最後の頁 108828-1, -5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.diamond.2022.108828	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 肥後 祐司, 河口 沙織	4. 巻 64
2. 論文標題 SPring-8高圧実験ビームラインの概要と最新研究	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 日本結晶学会誌	6. 最初と最後の頁 33,40
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5940/jcrsj.64.33	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 中村 航
2. 発表標題 中性子照射した高配向性熱分解グラファイトの高圧・高温下における構造変化のその場X線回折
3. 学会等名 2021年 日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中村 航
2. 発表標題 中性子照射された高配向性熱分解グラファイトの高温高圧下での構造変化に関するその場X線回折観察
3. 学会等名 第18回放射線プロセスシンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 庭瀬 敬右
2. 発表標題 中性子照射した黒鉛の高圧・高温下での相変化のその場 X線回折
3. 学会等名 第170回日本金属学会春期講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中村 航
2. 発表標題 中性子照射された HOPG の高圧高温下での構造変化に関するその場 XRD 観察
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中村 周作
2. 発表標題 中性子照射された高配向性熱分解グラファイトの室温静的高圧下における構造変化
3. 学会等名 2020年 日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤 庸平
2. 発表標題 TEM-EELS/XESによる圧縮グラファイトの電子構造の研究
3. 学会等名 日本物理学会 第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 肥後 祐司
2. 発表標題 SPring-8/BL04B1の現状と将来計画
3. 学会等名 第61回高圧討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 庭瀬 敬右
2. 発表標題 放射光による中性子照射された黒鉛の高圧高温下での構造変化のその場観察
3. 学会等名 日本物理学会 2022秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 庭瀬 敬右
2. 発表標題 中性子照射された黒鉛の室温での加圧・減圧下における構造変化
3. 学会等名 第172回日本金属学会年春期講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 庭瀬敬右
2. 発表標題 In situ X-ray diffraction study on the temperature dependence of structural change under high pressure for highly oriented pyrolytic graphite irradiated with neutrons
3. 学会等名 32nd International Conference on Diamond and Carbon Materials (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	肥後 祐司 (Higo Yuji) (10423435)	公益財団法人高輝度光科学研究センター・回折・散乱推進室・主幹研究員 (84502)	
研究分担者	庭瀬 敬右 (Niwase Keisuke) (50198545)	兵庫教育大学・学校教育研究科・教授 (14503)	
研究分担者	佐藤 庸平 (Yohei Sato) (70455856)	東北大学・多元物質科学研究所・准教授 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------