

機関番号：82626

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21750211

研究課題名（和文） 原子分解能電子顕微鏡による共有結合型黒鉛化合物の局所構造観察

研究課題名（英文） High-resolution TEM study on local structures of covalently functionalized graphite compounds

研究代表者

佐藤 雄太（SATO YUTA）

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノチューブ応用研究センター・研究員

研究者番号：90392620

研究成果の概要（和文）：共有結合型黒鉛化合物であるフッ化黒鉛と酸化黒鉛、ならびにそれらの関連物質の局所構造を、高分解能透過電子顕微鏡（TEM）を用いて観察した。フッ化黒鉛中のフッ素原子の二次元分布を、走査型 TEM（STEM）を用いた電子エネルギー損失分光（EELS）により直接測定するとともに、電子線照射に起因するフッ素含有量の減少率を測定し、類似物質であるフラーレンやカーボンナノチューブのフッ素化物の結果と比較検討した。

研究成果の概要（英文）：Local structures of graphite fluoride, graphite oxide, and some related materials were studied by using high-resolution transmission electron microscopy (TEM). Distribution of fluorine atoms in graphite fluoride was analyzed by means of scanning transmission electron microscopy (STEM) and electron energy loss spectroscopy (EELS). The effect of electron beam irradiation on the fluorine content in graphite fluoride during TEM observation was evaluated in comparison with the cases of fluorinated fullerenes and nanotubes.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：材料科学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業化学

キーワード：炭素、黒鉛、カーボンナノチューブ、酸化、フッ素化、電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

黒鉛層間化合物は、国内外で比較的古くから活発な研究が展開されてきた分野の一つである。リチウム二次電池用負極材としての性能向上や超伝導性などのテーマで、現在も研究が継続されている。工業化・実用化の観点から化合物の画期的応用法を模索するとともに、現在まで詳細が未解明となっている化合物の構造などの基礎的テーマにも継続して目を向け、最新の分析手法を駆使して取

り組むことは、きわめて重要である。たとえば酸化黒鉛は発見以来一世紀以上、またフッ化黒鉛も半世紀以上にわたり研究が行われてきたが、現在までに提案されている構造モデルには推測に頼る点が多い。これは、ホスト物質の黒鉛が微結晶の集合体であるという、黒鉛層間化合物に共通する要因に加えて、これら二つの化合物におけるゲスト化学種（酸素原子、水酸基、フッ素原子など）が炭素六員環網面（グラフェン）上で不規則に

配置されて共有結合を生じており、通常の回折法や分光法などの手法のみから構造を特定するのがきわめて困難であることに起因する。

本研究では、高分解能電子顕微鏡観察と高精度電子分光測定を、黒鉛化合物の構造解析の中心的手法として位置づけている。この背景には近年、軽元素物質や非周期性物質を対象とする透過電子顕微鏡 (TEM) 装置ならびに観察技術に、顕著な進歩がみられた点が挙げられる。電子線加速電圧を低減して試料へのダメージを抑制しつつ、高い空間分解能を得ることにより、各種の炭素系材料における原子配列や、それらに付加された化学種を、直接観察する技術が確立されつつある。これら最新の観察技術は、本研究で対象とする黒鉛化合物の構造の解明にも貢献することが期待される。

2. 研究の目的

本研究では、共有結合型黒鉛化合物 (酸化黒鉛、フッ化黒鉛) ならびにその関連物質の局所構造を、電子顕微鏡観察によって直接捉えることを主な目的とする。これらの黒鉛化合物におけるゲストの配置は不規則であることが知られており、回折測定で得られる平均化された構造情報や分光データを基に、詳細な検討を行なうことは、これまで非常に困難であった。そこで本研究では、高分解能 TEM 観察と電子エネルギー損失分光 (EELS) 測定を用いてこの課題に取り組んだ。究極的には、ゲスト化学種 (酸素原子、水酸基、フッ素原子など) の分布を原子レベルで直接観測することを目標として、その実現に不可欠な基礎データを収集した。また、これらの黒鉛化合物の比較対象として、構造に類似性を有するフラーレンやカーボンナノチューブのフッ素化物に対して、同様の分析手法を用いて参照データを収集した。

3. 研究の方法

(1) 試料調製

粉末黒鉛、フッ化黒鉛、フッ素化フラーレン $C_{60}F_{36}$ 、フッ素化単層カーボンナノチューブ (F-SWNT) の各試料は市販品を使用した。各試料は n -ヘキサン等の溶媒に分散した後、TEM 観察用試料グリッド上に滴下し、分析に供した。酸化黒鉛の合成には、Brodie 法および Staudenmaier 法を用いた。電顕観察中の試料汚染を防ぐため、各試料にはあらかじめ真空加熱処理を施し、残留溶媒や吸着水分などの揮発性不純物を除去した。

(2) 観察・分析

各試料の局所構造の観察・分析には、既設の球面収差補正 TEM-EELS 装置および球面収

差補正走査型 TEM (STEM) -EELS 装置を使用した。TEM-EELS 実験における電子線加速電圧は 120、80、60、30 kV を適宜使い分けた。観察された TEM 像をもとに、予想される構造モデルについて、マルチスライス法による TEM 像のシミュレーションを行って検証した。STEM-EELS 実験において、加速電圧は 60 もしくは 30 kV に設定した。EELS による二次元元素マッピング測定は、炭素、酸素、フッ素の各原子の K 吸収端を使用して実施した。

4. 研究成果

(1) 黒鉛およびフッ化黒鉛の試料に対して、高分解能 TEM 観察と EELS 分析を実施した。Figure 1 に黒鉛試料の端面付近の高分解能 TEM 像 (加速電圧 120 kV) を示す。フッ化黒鉛試料の場合、上記の観察条件において、電子線照射に起因する顕著な構造変化が観測された。また EELS 測定において、フッ素・炭素原子比 (F/C) が照射時間に応じて減少することも確認された。

これらの結果と比較検討を行うため、フッ化黒鉛と同様に C-F 共有結合を有するフッ素化フラーレン $C_{60}F_{36}$ や、フッ素化単層カーボンナノチューブ (F-SWNT) に対して、同条件で観察・分析を行った。Figure 2 に各試料の EELS スペクトルを示す。炭素およびフッ素の K 吸収端が観測されている。加速電圧 120 kV の電子線照射により、 $C_{60}F_{36}$ および F-SWNT 試料の F/C 比には、Figure 3 に示すような減少傾向が観測された。電子線照射に起因する試料の組成変化のメカニズムに関しては、現在も検討中である。

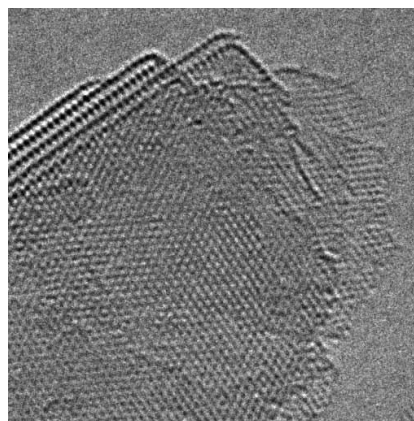


Figure 1. High-resolution TEM image of graphite.

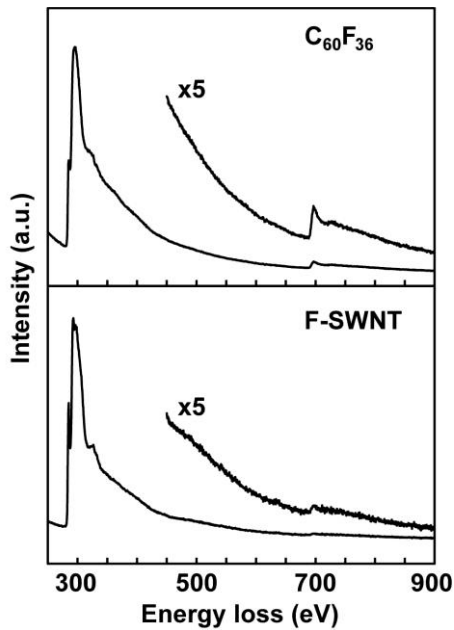


Figure 2. EELS spectra of $C_{60}F_{36}$ and F-SWNT.

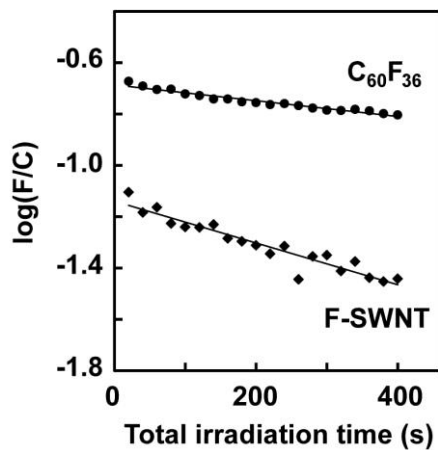


Figure 3. Dependence of fluorine contents in $C_{60}F_{36}$ and F-SWNT on total electron beam irradiation time.

(2) フッ化黒鉛試料に対して、60 kV および 30 kV の低加速電圧を使用し、TEM/STEM-EELS による観察・分析実験を実施した。電子線照射に起因する試料中のフッ素・炭素原子比 F/C の減少速度は、加速電圧 120 kV における場合と比較して、低減されることが示唆された。しかしながら、これらの低加速条件においても、主に試料のチャージアップに起因するとみられる変形や振動が観測され、高分解能 TEM/STEM 像の撮影において大きな障害となることを確認した。加速電圧 60 kV における STEM-EELS 測定によって観測された、炭素およびフッ素の二次元マップの一例を Figure 4 に示す。フッ素原子の分布は試料内

で一様ではなく、偏在していることが確認された。

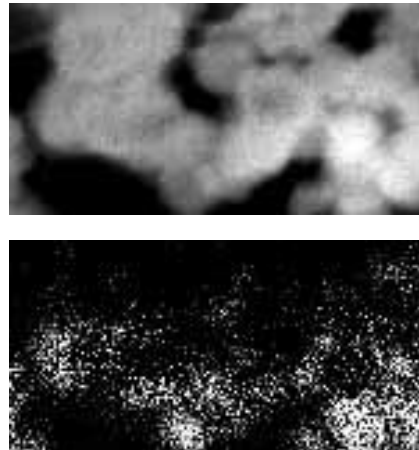


Figure 4. EELS chemical maps of carbon (top) and fluorine (bottom) in graphite fluoride.

(3) 酸化黒鉛における炭素-酸素結合の直接検出のための参照データを得るため、空気酸化処理を施した SWNT 試料の高分解能 TEM 観察を実施した。試料中の酸素原子が存在すると見られる欠陥領域の高分解能観察を行なうとともに、推定される局所構造モデルをもとに TEM 像のシミュレーションを行い、実際に観察された像と比較検討した。また、低加速 STEM 観察に適した試料として、酸化黒鉛由来のグラフェン試料の分析にも着手した。加速電圧 60 kV において観測された環状暗視野 (ADF) STEM 像の一例を Figure 5 に示す。ここで観測された STEM-EELS データをもとに、試料中の局所構造の検討を現在進めている。

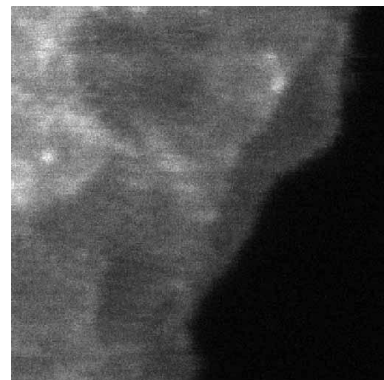


Figure 5. ADF-STEM image of grapheme prepared from graphite oxide.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① 佐藤雄太・末永和知、収差補正電子顕微鏡によるナノカーボン物質の構造評価、査読有、Journal of the Vacuum Society of Japan, Vol. 54, No. 4, 2011, pp. 264-269
- ② 佐藤雄太、末永和知、透過電子顕微鏡を用いた単分子・単原子の観測、検査技術、査読無、Vol. 15, No. 7, 2010, pp. 16-23

[学会発表] (計4件)

- ① 佐藤雄太・廣瀬香里・末永和知、TEM 観察に基づく単層 CNT の空気酸化特性の再検討、第 37 回炭素材料学会年会、2010 年 12 月 1 日、姫路市
- ② 佐藤雄太、低加速収差補正 TEM/STEM によるナノカーボン材料の観察、第 26 回分析電子顕微鏡討論会、2010 年 8 月 31 日、千葉市
- ③ 佐藤雄太、Chiral angle distributions and defects in SWNTs heat-treated in air、The first Japanese-Finnish workshop on carbon and boron-nitride nanostructures、2010 年 5 月 18 日、ヘルシンキ (フィンランド)
- ④ 佐藤雄太、収差補正 TEM/STEM によるナノカーボン物質の構造評価、先端電子顕微鏡手法に関するシンポジウム、2010 年 2 月 5 日、つくば市

[図書] (計1件)

- ① 佐藤雄太、末永和知、電子顕微鏡によるナノカーボン材料の解析、炭素材料の研究開発動向 2010 (CPC 研究会)、2010、pp. 93-102

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 雄太 (SATO YUTA)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノチューブ応用研究センター・研究員

研究者番号：90392620

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：