

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月17日現在

機関番号：53601
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22560311
 研究課題名（和文） グラフェンとこれを用いた機能性炭素材料の開発とエネルギーデバイスへの応用
 研究課題名（英文） Development of functional carbon materials with graphene and application to energy devices
 研究代表者
 押田 京一（OSHIDA KYOICHI）
 長野工業高等専門学校・電子情報工学科・教授
 研究者番号：90224229

研究成果の概要（和文）：本研究はグラフェンを作成して構造解析を行い、エネルギーデバイス材料に応用することを目的としている。高分解能透過電子顕微鏡観察法と2次元高速フーリエ変換を用いた画像処理手法は、微細領域において制限視野電子線回折の代替手法となり得ることが検証された。金属粒子を担持したカーボンナノチューブに3次元透過電子顕微鏡観察を行い、金属粒子が材料の欠陥部分や炭素六角網面のエッジ部分に選択的に結合することがわかり、機能性材料作成のためのデータが得られた。

研究成果の概要（英文）：This study is aimed at preparing graphpene, analyzing the structure, and applying it to energy device materials. It was proved that high resolution transmission microscopy and image processing of 2 dimensional fast Fourier transform could be an alternative procedure of selected area electron diffraction in the microscopic area. Carbon nanotubes loaded with metal particles were observed by 3 dimensional transmission electron microscopy. The metal particles combined selectively with the defect part and edges of hexagonal carbon layers. Data for preparing of functional materials were obtained.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学，電子・電気材料工学

キーワード：電気・電子材料，炭素材料，透過電子顕微，エネルギーデバイス

1. 研究開始当初の背景

(1) 炭素同素体の一つであるグラファイトは、炭素原子の六員環がハニカム格子状に連なった炭素六角網面が積層している層状結晶である。この積層単位である炭素六角網面1枚をグラフェンと呼ぶ。炭素六角網面はファンデアワールス力で積層しており、グラファイトからのグラフェンの単層での剥離はで

きないと、これまで考えられていたが、最近化学的あるいは物理的な方法で単層剥離が可能であるとの報告がなされた (Michael V. Savoskin, et al., *Carbon*, **45** (2007) 2797). これ以外にも複数の生成法が検討され、グラフェンの作成が可能となってきている。

(2) グラフェンは、網面内の炭素原子同士が

SP₂ 混成軌道で化学結合した 2 次元構造であり、網面に平行な方向の電気伝導性、熱伝導性が高く、機械的にも高強度である。また、量子ホール効果や弾道的キャリア輸送、高いキャリア移動度などの特異な性質が発見され (A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nature mater.* **6** (2007) 183), 基礎物性分野において多数の研究が行われている。一方、キャリア移動度、導電性の高さを利用した素子材料として、多くの応用研究が進められている。平面のグラフェンを円筒状に丸めて、その端をつなげた形状をしているナノチューブは、ナノ材料として注目を集めているが、よりサイズの大きいグラフェンの方が、実用的な材料とも言える。このようにグラフェンは基礎科学および応用において、極めて興味深い素材である。

(3) グラフェンおよびグラファイトシートは、炭素六角網の端 (エッジ) に官能基が存在して反応しやすく、化学的修飾が可能である。このため、これらのナノ材料を単体で利用するほかに、他の物質を選択的にエッジに付加することにより、様々な機能性材料の作成を検討し、さらにエネルギーデバイス用の材料として応用したいと考えた。

2. 研究の目的

(1) 本研究で行う内容は、グラフェンおよびナノグラファイトリボンの作成である。これらのナノ材料のエッジ部分を修飾した物質を作成すること、これらをエネルギーデバイスの材料、例えば電気二重層キャパシタあるいはリチウムイオン電池の電極に利用することである。

(2) グラフェンの作成方法はいくつかあるが、ここでは、天然グラファイト粉末結晶から化学的単層剥離、溶液中での超音波による剥離する方法を用いて行う。ナノグラファイトリボンの作成は、異方性ピッチを熱処理して炭素化した炭素の中から、まず、特異な構造物質を分離する。特異な構造物質はほとんどが炭素六角網のエッジ面となっているため、まずこのエッジ面に官能基を利用して酸化鉄微粒子を修飾し、これらのナノ材料の電気物性を評価する。

(3) グラフェンやナノグラファイトリボンのエッジは活性が高く、ここに直接あるいは官能基を介して、いろいろな物質の修飾が可能である。本研究では、エッジに触媒となる金属を効率よく担持させ、化学反応を促進する機能を付加した材料開発を行う。また、強磁性材料をエッジに修飾することにより、磁界中で反応動作する機能性炭素材料を開発する。

(4) これまで、研究代表者の押田や連携研究者の金 龍中准教授らのグループは高分解能透過電子顕微鏡と画像処理を用いたナノカーボン材料の詳細な構造解析を行うと共に、これらを用いた電気二重層キャパシタやリチウムイオン電池の電極材料の開発に取り組んできた。本研究はこれらの研究成果を基に、効率よく触媒金属を担持させるなど、より高性能な機能性炭素材料を開発し、電気二重層キャパシタやリチウムイオン電池の炭素電極に応用する。

3. 研究の方法

(1) 天然グラファイトの結晶から、剥離によりグラフェンを作成する。グラフェンの剥離は以下の複数の方法を試し、どの方法が良いか調べる。硝酸等をインターカレーションした後、熱処理して層間物質を膨張させ剥離する。異方性ピッチ系炭素からグラファイトリボンを作成する。

(2) プロピレンカーボネート(PC)はグラファイトの層間に入り層構造を破壊することが知られており、この作用を利用してグラファイト粒子からグラフェンを剥離する。

(3) 作成したグラフェンのエッジに、酸化鉄粒子(マグネタイト)を修飾する。エッジに官能基を付け、これを介して修飾する。

(4) グラフェンにより構成されている白金(Pt)微粒子を表面および内部に担持したカップ積層型カーボンナノチューブ(cupstack-type carbon nanotube, CSCNT, GSI クレオス提供)を用いた。直径 100~200nm 程度の CSCNT に、液層中で直径数 nm の Pt 微粒子を析出させた。Pt 担持 CSCNT は燃料電池の電極として株式会社 GSI クレオスにより開発されているもので、効率よく Pt 粒子を担持することにより、触媒用の高価金属である Pt の使用量を減らした高性能電極の作成を目指している。

(5) 透過電子顕微鏡(TEM)観察

透過電子顕微鏡(TEM)による方法は、直接的に試料の観察を行うものであり、局所の状態に関する情報を視覚化して得られるという特徴がある。特に高分解能透過電子顕微鏡(HRTEM)は、1nm 以下の原子・分子サイズのレベルまで、観察が可能である。ここでは信州大学工学部の球面収差係数(C_s)等の補正装置の付いた TEM(JEM2100F, 日本電子(株)製)を用いて、HRTEM 観察を行った。HRTEM 観察像に、画像処理による 2 次元高速フーリエ変換(2D-FFT)を施して得られたパワースペクトル像により解析を行った。

(6) 3次元透過電子顕微鏡(3D-TEM)観察

3次元透過電子顕微鏡(3D-TEM)観察には、豊橋技術科学大学基盤研究センターのJEM2100Fと3D-TEMプログラム(日本電子製)を利用した。試料の観察部位が傾斜により移動しないようにZ軸を調整した後、試料ホルダーをおよそ+60°から-60°傾斜させ、100枚以上のTEM観察像を得る。このとき、試料ホルダーの回転による試料位置の微細な変動は、制御ソフトウェアが追跡し、電子ビームが連動して観察位置が常に視野の中心になるように補正される。得られた複数のTEM像からCT(Computed Tomography)法により試料の3次元立体データが計算される。

(7) 画像解析

HRTEM観察像に、画像処理による2次元高速フーリエ変換(2D-FFT)を施して得られたパワースペクトル(PWS)像により解析を行った。パワースペクトルをその中心点について、同円周上の回転方向に積分し、スペクトルのピークを求めた。Ptを担持したCSCNTについては、ピークに対応する特定周波数を抽出したのち、2次元高速逆フーリエ変換(2D-IFFT)を施して実画像を再構築し、そのピークが何に該当するか確認した。また、Pt粒子間の距離を測定し、PWSの結果と比較した。

4. 研究成果

(1) インターカレーションによるグラフェンの剥離

天然グラファイト結晶に濃硝酸をインターカレーション後、熱処理により剥離したて得たグラファイト薄片のHRTEM像を図1に示す。エッジのライン数を数えることにより、グラフェンの積層数を知ることができる。硝酸のインターカレーションが十分進まず、

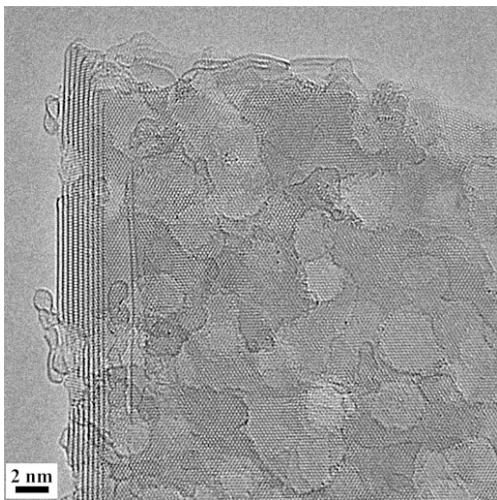


図1 天然グラファイト結晶に硝酸をインターカレーション後、熱処理により剥離したグラファイト薄片

数~数十 nmの剥離が行われ、微小なグラフェンが剥離している。剥離の状況から、硝酸の島状のインターカレーションの様子がわかる。これはグラファイトの構造欠陥部分からインターカレートが侵入すると考えられ、これまで論議されてきた、局所的なインターカレーションの島状の存在が示された。

以上のことからHRTEM観察により、グラフェンの積層数や状態を調べられることがわかる。発煙硝酸を用いて同様な実験を行ったが、インターカレーションによる剥離が十分行われず、本手法によるグラフェンの生成は難しいことがわかった。

(2) グラファイト薄片の積層構造の解析

図2は1800°Cで熱処理したコークスに含まれグラファイト薄片のHRTEM観察像で、2D-FFTによるPWSを右上に挿入している。

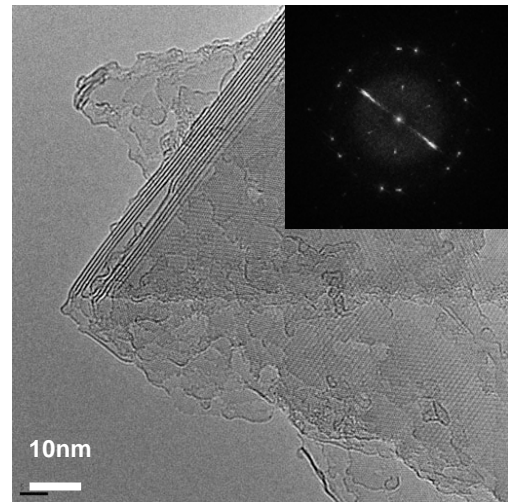


図2 1800°Cで熱処理したコークスのHRTEM像と2D-FFTにより得られたパワースペクトル

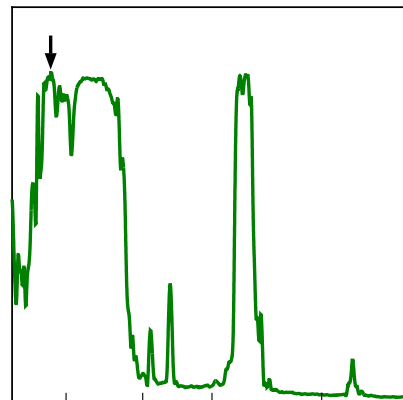


図3 図2のパワースペクトルをその中心点について角度方向に積分した結果

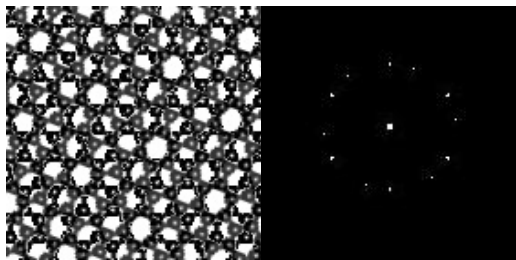


図4 互いに16°回転した2枚のグラフェンの分子モデルシミュレーションと2D-FFTによるパワースペクトル

PWSでは6対のスポットが円周上に並んでいる。対をなしているスポットはPWSの中心に対して16°の角度をなしている。PWSを、その中心について同心円上で角度方向に積分した結果を図3に示す。図4は作成したグラフェンの分子モデルと、これに2D-FFTを適用して得たPWSである。これらの結果から、図2はbasal面に垂直な方向から観察したHRTEM像であることがわかる。HRTEMと画像処理による手法は、材料の構造解析において、制限視野電子線回折(SAD)に代わる有効な手法であることが示された。

(3) グラフェンへの金属粒子の修飾

天然黒鉛粒子からPCにより剥離したグラファイト薄片に酸化鉄粒子を修飾した。酸化鉄粒子として、(株)シグマハイケミカル社製の磁性流体(M-300, 溶媒: 水)を構成するマグネタイト粒子(Fe_3O_4 , 粒子径 10nm)を利用した。グラファイト薄片の分散剤としてポリアクリル酸(Aldrich、平均分子量 $M=2000$)を用いた。

図5は、酸化鉄微粒子を修飾したグラファイト薄片のHRTEM像である。PCを用いることにより、数百nm以上の比較的大きなサイズのグラファイト薄片が得られることが

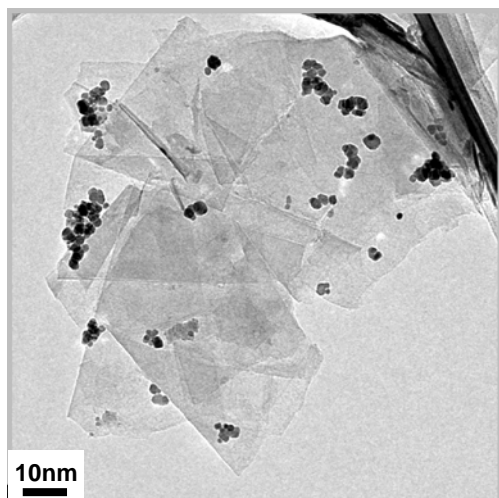


図5 剥離したググラファイト薄片に酸化鉄粒子を修飾したHRTEM像

わかる。酸化鉄微粒子が、グラフェンのエッジ部分に選択的に担持されている様子が観察されている。

(4) グラフェンにより構成されているPt微粒子を表面および内部に担持したCSCNTの構造解析

図6はCSCNTのHRTEM象で、カップ状に形成された炭素六角網面のエッジに沿ってPt粒子が付着しており、金属粒子はカーボンナノチューブの欠陥部分など、炭素六角網面のエッジが現れている部分に優先的に担持されることがわかる。

高倍率TEM観察と2D-FFTの画像処理を併せて用いる本手法は、高性能材料の開発に必要な原子サイズレベルでの解析に有効であると考えられる。

図7に3D-TEMによるPt粒子を担持したCSCNTの解析結果を示す。試料を回転して観察した100枚以上のTEM像から、CSCNTのチューブの外側と内側にあるPt粒子の数を測定した。TEMの視野範囲には333個のPt粒子がCSCNTに担持されており、外側と内側のPt粒子数は、それぞれ157(47%)、176(53%)であり、ほぼPt粒子の半数ずつがCSCNTの外部と内部にあることがわかる。燃料電池の電極として使う場合、CSCNTの外側と内側に担持されたPt粒子が、触媒として利用できること考えられる。

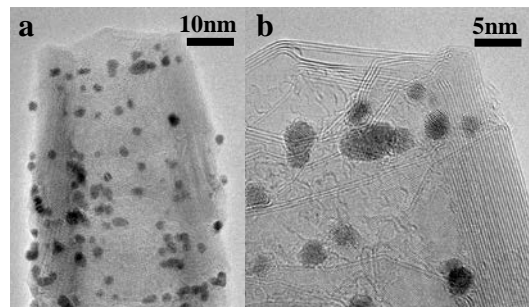


図6 (a) Ptを担持したCSCNTのHRTEM像, (b) (a)の右上部分を拡大した像

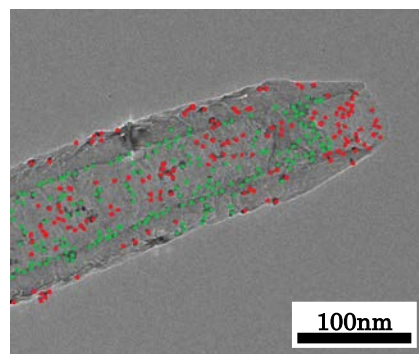


図7 Pt粒子を担持したCSCNTの3D-TEMによるPt粒子数の測定

(5) 画像処理による Pt 担持 CSCNT の解析

1000°C で熱処理した Pt 担持 CSCNT について、Pt 粒子の分散状況をより詳細に解析するため、図 8 a の TEM 像を原画像として画像解析した。Pt 粒子の分布を解析するため図 4 は図 3 の TEM の原画像をもとにして行った画像処理の手順を示している。図 8 b は図 8 a の背景のバックグラウンドを除去した後 2 値化し、輪郭線抽出処理を行って排他的論理和演算をすることにより、Pt 粒子のみを抽出した像である。計測した Pt 粒子径の平均は約 5nm、最大径は 14nm であった。また、多くの Pt 粒子間距離は 20~30nm の間にあった。

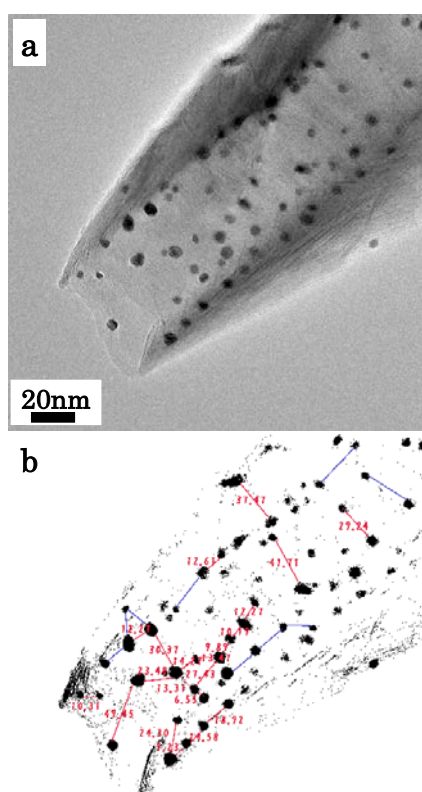


図 8 Pt 粒子を担持した CSCNT の TEM 原画像と Pt 粒子の抽出および粒子間距離測定

(6) まとめ

PC を使用することにより、黒鉛からグラフェンを積層したグラファイトの薄片が剥離できる。

HRTEM および観察により、金属粒子はグラフェンや CSCNT のカップを形成している炭素六面網積層のエッジ部分に選択的に結合している。

HRTEM と画像処理を用いることにより、制限視野電子線回折(SAD)では難しいナノ領域の構造解析が行える。

以上の解析結果より、機能性材料作成のためのデータが得られた。

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 5 件)

- ① K. Oshida, M. Murata, K. Fujiwara, T. Itaya, T. Yanagisawa, K. Kimura, T. Nakazawa, Y.A. Kim, M. Endo, B.-H. Kim, K.S. Yang, Structural analysis of nano structured carbon by transmission electron microscopy and image processing, Applied Surface Science, 2013, 査読有, 275, 409-412

DOI:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.137>

- ② 村田雅彦, 押田京一, 藤原勝幸, 板屋智之, 柳澤 隆, 木村晃一, 高機能性カーボン材料開発のためのナノ構造の顕微鏡と画像処理による評価法の検討, 長野工業高等専門学校紀要, 2012, 査読無, 275, 409-412

DOI: <http://id.nii.ac.jp/1051/00000067/>

- ③ So Yeun Kim, Bo-Hye Kim, Kap Seung Yang, Kyoichi Oshida, Supercapacitive properties of porous carbon nanofibers via the electro-spinning of metal alkoxide-graphene in polyacrylonitrile, Materials Letters, 2012, 157-161

DOI:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.07.093>

- ④ Bo-Hye Kim, Kap Seung Yang, Hee-Gweon Woo, Kyoichi Oshida, Supercapacitor performance of porous carbon nanofiber composites prepared by electrospinning polymethylhydrosiloxane (PMHS)/polyacrylonitrile (PAN) blend solutions, Synthetic Metals, 査読有, 161, 2011, 1211-1216

DOI:

<http://10.1016/j.synthmet.2011.04.005>

- ⑤ Bo-Hye Kim, Kap Seung Yang, Yoong Ahm Kim, Yong Jung Kim, Bai An, Kyoichi Oshida, Solvent-induced porosity control of carbon nanofiber webs for supercapacitor, Journal of Power Sources, 査読有, 196, 2011, 10496-10501

DOI:

<http://10.1016/j.jpowsour.2011.08.088>

[学会発表] (計 12 件)

- ① 矢島 陽, 小林大介, 押田京一, 村田雅彦, Tang Chye Sin, 阿久沢 昇, 藤原勝幸,

- 板屋智之, 遠藤守信, 透過顕微鏡と画像処理を用いた炭素ナノ構造の解析法の検討, 2012, 長野県長野市生涯学習センター
- ② 西入真央, 渋谷みさき, 押田京一, 村田雅彦, 藤原勝幸, 板屋智之, 柳澤隆, 木村晃一, エネルギーデバイス用カーボンナノチューブの透過顕微鏡と画像処理を用いた構造解析, 第39回炭素材料学会年会, 2012, 長野県長野市生涯学習センター
- ③ K. Oshida, M. Murata, K. Fujiwara, T. Itaya, T. Yanagisawa, K. Kimura, T. Nakazawa, Y.A. Kim, M. Endo, B.H. Kim, K.S. Yang, Analysis of Nano Structured Carbon by Transmission Electron Microscopy and Image Processing, 7th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (NANOSMAT), 2012, Prague, Czech Republic
- ④ M. Murata, K. Oshida, K. Fujiwara, T. Itaya, D. Kobayashi, M. Shibuya, M. Nishiiri, Y. Yajima, T. Yanagisawa, K. Kimura, T. Nakazawa, T. Hayashi, M. Endo, Study of Analysis Techniques of Nano Structured carbon materials by Transmission Electron Microscopy, The Annual World Conference on Carbon (Carbon2012), 2012, Krakow, Poland
- ⑤ K. Oshida, M. Murata, K. Fujiwara, T. Itaya, K. Osawa, M. Nishiiri, Y. Yajima, T. Yanagisawa, K. Kimura, T. Nakazawa, K. Y. Jung, K. C. Park, M. Endo, Structural Analysis of Carbon Nanotubes for Energy Storage by Three Dimensional and High Resolution Transmission electron microscopy, The Annual World Conference on Carbon (Carbon2012), 2012, Krakow, Poland
- ⑥ 村田雅彦, 押田京一, 藤原勝幸, 板屋智之, 柳澤隆, 木村晃一, 遠藤守信, 高機能性カーボン材料開発のためのナノ構造の顕微鏡と画像処理による評価法の検討, 第38回炭素材料学会年会, 2011, 名古屋大学
- ⑦ 押田京一, 村田雅彦, 藤原勝幸, 板屋智之, 柳澤隆, 木村晃一, 遠藤守信, 高分解能透過顕微鏡と画像処理による機能性カーボン材料のナノ構造の検討, 第38回炭素材料学会年会, 2011, 名古屋大学
- ⑧ Kyoichi Oshida, Masahiko Murata, Katsuyuki Fujiwara, Tomoyuki Itaya, Takashi Yanagisawa, Koichi Kimura, Morinobu Endo, Study of nano structure of high functional carbon materials by transmission electron microscopy combined with image analysis, Nanocarbon 2011 in Nagano, 2011, Nagano, Japan
- ⑨ Kyoichi Oshida, Masahiko Murata, Katuyuki Fujiwara, Tomoyuki Itaya, Takashi Yanagisawa, Koichi Kimura, Youshen Tao, Morinobu Endo, Analysis of space structure of nano carbons by three dimensional and high resolution transmission electron microscopy, The Annual World Conference on Carbon (CARBON2011), 2011, Shanghai, China
- ⑩ 押田京一, 村田雅彦, 藤原勝幸, 板屋智之, 小林 遼, 陶 有勝, 遠藤守信, 3次元透過電子顕微鏡による炭素材料の立体構造の検討, 第37回炭素材料学会年会, 2010, 兵庫県姫路市市民会館
- ⑪ Kyoichi Oshida, Kensuke Ogasawara, Masahiko Murata, Tatsuo Nakazawa, Morinobu Endo and Sylvie Bonnamy, Textural analysis of carbon materials by optical microscopy and image processing, The Annual World Conference on Carbon (CARBON2010), 2010, Clemson University, SC, USA
- ⑫ 押田京一, 光学顕微鏡と画像処理を用いた炭素材料の組織解析, 黒鉛化合物研究会第100回記念研究会, 2010

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 多孔質材料の構造解析方法
 発明者: 押田京一
 権利者: 独立行政法人国立高等専門学校機構
 種類: 特許
 番号: 特願 2011-46390
 出願年月日: 2011年3月3日
 国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

押田 京一 (OSHIDA KYOICHI)
 長野工業高等専門学校・電子情報工学科・教授
 研究者番号: 90224229

(2) 研究分担者

板屋 智之 (ITAYA TOMOYUKI)
 長野工業高等専門学校・一般科・准教授
 研究者番号: 80263961

(3) 連携研究者

金 龍中 (KIM YONJYUN)
 信州大学・工学部・准教授
 研究者番号: 50402128