「炭素材料中への機能性ナノおよびミクロスペースの創製」のトピックス

鈴木孝臣*

(平成13年11月6日受理, 平成14年1月28日採択)

Topics of "Creation of Functional Nano- Micro-Spaces in Carbon Material"

Takaomi Suzuki*

Creation of nano-sized spaces by agitation was carried out on graphite, and the created nano-spaces were characterized by scanning tunneling microscope (STM). Observation of nano-space on activated carbon fiber was carried out by transmission electron microscope (TEM), and analyzed using image processing technique. STM and TEM provide local information around the nano-space, but the boundary between nano-space and solid wall is not clear. Therefore, the determination of the boundary is controversial. On the other hand, X-ray diffraction (XRD) provides clear information about the regular order of graphitic structure, and the size of nano-space can be determined by the central positions of carbon atoms. However, it gives average information of the graphitic material which has nano-spaces. Grand canonical Monte Carlo (GCMC) simulation reproduces molecular adsorption isotherms on graphitic nano-spaces, and the shape of isotherm is sensitively depends on the model of nano-space. The combination of several kinds of analysis method gives detailed structural information of nano-spaces.

KEYWORDS : Nano-space, Activated carbon, Scanning tunnel microscopy, Transmission electron microscopy, X-ray diffraction

1. はじめに

日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業による研究プロジェクトとして, 平成8年度より5年間にわたって日本学術振興会炭素材料第117委員会を基盤とする研究グループが「炭素材料中への機能性ナノおよびミクロスペースの創製」の課題で研究を行った。大学および研究所からの12名の研究者による協力体制のもと, プロジェクトは推進されさまざまな成果が上げられた。ここでプロジェクト全体をお伝えすることは紙面の都合でできないが, いくつかの話題に絞ってこの5年間のプロジェクトを振り返ってみたい。プロジェクトは, 1) インターカレーション制御, 2) 置換固溶制御, 3) 前駆体制御の3つのグループに分かれてナノスペース創製に力を入れてきた。プロジェクトが終わった現時点では反省の意味も込めて, 創製したナノスペースの評価を中心に解説してみたい。

まずこのプロジェクトにおける筆者の立場, あるいは視点を明らかにするため, 筆者のバックグラウンドを簡単に説明する。筆者は1988年頃から *in situ* X線回折法を用いて活性炭への分子吸脱着に伴う活性炭の黒鉛結晶構造の変化を研究してきた^{1)~3)}。例えばセルロース系の活性炭素繊維に水分子を

飽和吸着させると, Fig.1に模式的に示すように炭素の d_{002} は0.42nmから0.35nmと17%も収縮することが観測された。窒素に関しては, 飽和吸着量のわずか5%の部分吸着によって0.39nmにまで収縮することが観測された。通常, 活性炭などの細孔径や表面積を測定するためには77Kでの窒素吸着等温線測定が標準的に用いられBET, DR法などの解析法が確立されている。しかし, Fig.1に模式的に示したように窒素吸着に

Fig.1 Schematic diagram of shrinkage model of micropore wall of microporous carbon.

* Corresponding Author, E-mail: takaomi@gipwc.shinshu-u.ac.jp
信州大学工学部: 〒380-8553 長野市若里 4-17-1

Faculty of Engineering, Shinshu University: 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553, Japan

† 高橋洋一, 金野英隆, 稲垣道夫, 木村脩七, 水谷保男, 沖野不二雄, 鍋木 裕, 川口雅之, 鈴木孝臣, 羽鳥浩章, 安部郁夫, 押田京一

よって炭素材料の細孔壁の厚さはかなり変化する。したがって、窒素吸着等温線の測定開始から終了までの間に細孔の大きさも大きく変化しているはずである。それならば、窒素吸着法で形式的に算出される細孔径や細孔容量、比表面積はどのような意味をもっているのだろうか？ また、そもそも細孔形状とは何であるのか？ このような疑問を抱いたのが筆者にとってコンピューター・シミュレーションを始めるきっかけであった。本プロジェクトを始める3年前、1993年より筆者は分子シミュレーションによる炭素材料ナノスペースの評価を開始し、本プロジェクトには“分子シミュレーションによる炭素材料設計”の副題で参加させていただいた。上に述べたように筆者の最大の関心事はナノスペースとは何かということに集中している。本プロジェクトでは、それぞれの研究者がさまざまな手段でナノスペースを創製し、またさまざまな手段でその評価をしている。ここでは筆者の視点から、特にナノスペースの大きさ、形状を具体的に求めようとした試みに絞って紹介する。

2. 走査トンネル顕微鏡 (STM) による ナノスペースの評価

窒素吸着法が間接的なナノスペース観測法であるのに対して、STMでは直接ナノスペースを観測して視覚に訴えるものといえる。まさに“見てきたような”話をする事ができる。稲垣らは炭素材料に外的刺激を与えることにより、ナノ・ミクロスペースを生成し、これを走査トンネル顕微鏡 (STM) によって評価した⁴⁾。外的刺激としては酸素プラズマ照射、鉄クラスターの拡散、空気酸化、アルカリ金属のインターカレーションなどの方法を用いた。これらの一例として、空気酸化によるものをここで紹介する。球状フェノール樹脂を炭素化したものを硝酸中で煮沸し、その後空气中で加熱酸化させることによって炭素球表面にナノ・ミクロスペースを生成することができる。さて、これをSTMで評価するわけであるが、最大の問題点は単なる凹凸と細孔とをいかに区別するかという点である。Fig.2 (a) に示したのはSTMのチップ先端の経路と細孔との関係を模式的に示したものである。トンネル電流一定でチップ先端が細孔上にきたとき、細孔壁との相互作用による電流によってチップ先端の位置が規制され、最低位でほぼ一定の値を示す。したがって、観測されたSTM像に等高線を引くことによって細孔を評価することができる。細孔と表面の凹凸を区別する上で次の条件が挙げられる。

(1) 細孔の壁は険しい。等高線において、高さの差と水平方向の距離の比が1以上、すなわち等高線の傾斜が45度以上であること。

(2) チップ先端が底に到達できないほど細孔は深いこと。

この条件で細孔であると判断されたものがFig.2 (b) の四角で囲んだ中の右上にある暗い部分である。その等高線を示したのがFig.2 (c) である。等高線が密である、すなわち急勾配な

Fig.2 (a) Schematic diagram of the tip travel across pores and (b) typical STM image of porous carbon from which the (c) contour map was obtained.

細孔壁に囲まれて平坦なpore surfaceが見られる。ここで、pore surfaceとはFig.2 (a) に示すようにチップ先端が細孔の開口部上にあつて、見かけ上平坦にみえる部分である。実際には“底なし”である。STMでは細孔の深さに関する情報は得られないものの、細孔径および細孔入り口の形状に関する知見が得られる。次に述べる透過電子顕微鏡での観測同様に、得られる情報は材料の一部からのローカルなものである。したがってSTMによる細孔評価は多数の観測データの統計的処理によって、窒素吸着法で得られるような平均的情報と比較することができる。

3. 透過電子顕微鏡 (TEM) によるナノスペースの評価

STM同様に試料を視覚的に観測できるものとして、TEMを用いての炭素材料中ナノスペースの評価法がある。高分解能TEM画像によって、nmオーダーの細孔を観測することができる。しかし、視覚に訴えるという手法は定性的であり、定量的な解析は困難である。そこでTEM画像における炭素組織と細孔の境界を客観的に一意的に決定するのに押田らはファジー推論を導入した⁵⁾。ファジー理論の考え方は、人間の判断や評価のような曖昧さを定量的に表して、情報処理しようという考え方である。従来のコンピューターによるデジタルな情報処理の考え方は、コンピューターがブール代数による真偽をもとにした論理を用いていることに基づくものである。コンピューターが2進数を用いてデータを取り扱うことより2値化して、あるいは簡単にいえば“白黒ははっきり”させてからデータ処理するのは自然な帰結である。しかしながらTEM画像に

見られる曖昧な境界をその閾値を設定することによって2値化することは、その閾値の設定に任意性が含まれる。また一度2値化してしまうと、すべての境界が平等になってしまい、“境界かもしれない”も“絶対に境界”も同じ境界線になってしまう。ファジー推論では、一次情報に含まれる曖昧さを温存したまま境界線を定義していく考え方である。例えば、Fig.3に示すXの領域は細孔であり、縦軸はその確からしさである。Yの領域は細孔外、すなわち炭素固体である。いずれも曖昧な確からしさで裾を引いた関数である。ここで、細孔と炭素固体の境界は細孔でもなく固体でもない部分、Fig.3ではXの補集合とYの補集合との共通集合である。つまり点a, b, cで囲まれた部分で、その確からしさに幅をもった境界が定義できる。TEM画像をフーリエ変換することにより画像の濃淡から周期成分を取り出すことができ、これをパワースペクトルという。例えばFig.4 (a)の活性炭素繊維 (ACF) のTEM画像からFig.4

Fig.3 Fuzzy set operations.

Fig.4 (a) The digitized images from TEM pictures of ACF. (b) Judgment of the degree of the peaks obtained by integration of the power spectra by fuzzy reasoning of ACF.

(b)のパワースペクトルが得られる。このパワースペクトルにおいて、ファジー推論よりピークとみなせるものを灰色で示しており、よりピーク度の高いものが濃い灰色で示されている。特に、0.7~0.8nm, 1.5nmおよび2nm付近に濃い灰色で示されたピークが存在し、このピークに関連したサイズの細孔の存在を示唆している。このように、一次情報に含まれる曖昧さを捨てることなく、曖昧さを残したままピークらしさを表現するところにこのファジー推論の特徴がある。

4. X線回折 (XRD) によるナノスペースの評価

歴史的な流れとは逆になってしまったが、次にXRDによるナノスペースの評価に関して紹介する。STMやTEMによる観測が、試料の一部からのローカルな情報であるのに対して、XRDや窒素吸着法、各種分光分析法はバルク全体の平均値としての情報を与える。STMやTEMで固体表面と認識しているのは電子雲の最外殻である。分子でいえばvan der Waals半径で定義される電子雲の表面である。そのために常に曖昧さを含んだ表面として議論の対象となっている。一方、X線回折は電子密度の高い部分での電子の回折を観測しているため原子中心の位置を見ていることになる。よく知られているように、インターカレーションは結晶全体にわたる周期構造であり、XRDがその重要な評価手段となる。グラファイト層間のインターカレートがピラーとして層間を支え、その空隙に第3の物質を吸収させることのできる系がある。ピラーとなるインターカレートが大きいほど空間は広くなり、第3の物質を吸収しやすくなると考えられる。高橋らはステージ2のAMC₂₄ (AM=K, Rb, Cs)を合成し、これらのアルカリ金属によって広げられたグラファイト層間を機能性ナノスペースとみなし、エチレンの吸着を観測した⁶⁾。物理的に広い空間を作るCsにおいてエチレンは最も容易に吸収された。イオン直径の小さなRbではエチレンの吸収は少なく、さらに小さなKにおいてエチレンはグラファイト層間には入れないと考えられる結果をもたらした。Fig.5にそのXRDの経時変化を示す。アルカリ金属としてCsを用いたものでは、エチレンと三元系化合物を作りそれが長期間安定している。Rbでは二元系に混じって三元系が存在しているのが認められるものの短時間で二元系

Fig.5 Time dependence of XRD patterns for AMC₂₄ (C₂H₄)_n in air : ○, binary structure (AMC₂₄) ; ●, ternary structure (AMC₂₄ (C₂H₄)_n).

Fig. 6 Model of C_2H_4 intercalation in AMC_{24} . Fig. 7 In plane structure of $C_{14}AsF_6$.

のみになっている。Kでは三元系構造ができない。Fig. 6にそのモデルを示す。特に、 $CsC_{24} (C_2H_4)_n$ は大気下でも高い安定性を示し、エチレンはオリゴマー化したと考えられる。このような吸着能を決定付けているのはサイズの効果だけでなく、化学的相互作用因子もあり、単純なものではない。いずれにせよ、XRDでは観測対象となる原子中心に注目するため、客観性の高い評価を与える。

同様にXRDを用いてナノスペースを評価したものとして、沖野らによるネスリング構造を紹介する⁷⁾。これはインターカレーションの一種でもあるが、インターカレートがグラファイト網面の特定の場所に存在し、インターカレートを挟むグラファイト層を含めて、AIBの3層が3次元的な規則構造を有するものである。ステージ2のものでは例えば、AIB | CIA | BIC | ...のように、3層ずつのユニットの繰り返し構造をとる。このインターカレートとして、沖野らは AsF_6 を用いた。Fig. 7に示すように AsF_6 は炭素六角網面上に $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ の超格子構造をとってネスリングしている。 AsF_6 が炭素六角網面上にはまりこんだ構造となるため、挿入種である AsF_6 は最密構造をとらない。この AsF_6 の間に隙間ができるため、この空間が機能性ナノスペースとして利用できる可能性がある。ネスリングによって層間が $7.60 \text{ \AA}$ となり、実質的な隙間の広さは $7.60 - 3.35 = 4.25 \text{ \AA}$ である。 AsF_6 はアルカリ金属と比べると大気中での安定性も良い。

Fig. 8 Simulated N_2 adsorption isotherms for pore width of $0.40 \sim 0.65 \text{ nm}$ and experimental adsorption isotherms for MSC-A, -B, and -C. Fig. 9 Side view of snapshot of N_2 molecules in a micropore of $w = 0.50 \text{ nm}$.

5. 分子シミュレーションと窒素吸着法によるナノスペースの評価

303Kでの分子篩炭素への窒素分子吸着をグラントカノニカル・モンテカルロ法によってシミュレーションし、吸着等温線を再現したものをFig. 8に示す⁸⁾。このシミュレーションによる等温線を実測値と比較することによって実在系での細孔径を推測できるはずである。ここでシミュレーションの結果、最も吸着量の多い細孔径は 0.50 nm である。Fig. 9にスナップショットを示すように、 0.50 nm は球形近似した窒素分子の直径よりも、かなり大きい。これは細孔内のポテンシャルによるものである。細孔径が 0.50 nm でポテンシャルは最も深く、 0.50 nm より狭くなるとポテンシャルは浅くなる。分子篩は単純な砂と金網の関係のような幾何学的な大きさで説明できるものではない。したがって、さまざまな分子種を用いての、分子プローブ法による細孔径の決定法では細孔径に関する相対値は求められるが、絶対値は求められない。

さて、窒素吸着法による炭素材料の解析法では細孔形状をスリット型とみなすことがその大前提となっている。ところが、実際の系ではFig. 4のTEM画像からも明らかなように、スリット型とみなせる部分は全体のほんの一部でしかない。細孔はグラファイト結晶子間の複雑なネットワークからなり、ほとんどの部分が道路でいえば交差点のような部分である。

さらに、最初に述べたように、細孔の大きさは一定ではない。吸着の前後で大きく変化する。従来の窒素吸着等温線の解析法である、BETやDR、 α_s 法などの解析では真実の一部を見ているにすぎないのである。分子シミュレーションを用いることにより、形式的にはさまざまな計算ができるが、そのモデルの妥当性をよく検討する必要がある。

6. 終わりに

さて、ナノスペースの形状に関して、“絶対値”を求めようとすると、その境界が曖昧であること、さらに動的であることにより非常に困難であることを述べてきた。ある1つの手段ですべてわかるという決定的な解決策はない。本プロジェクトにおいて多くの研究者たちとの交流によってさまざまな見地からナノスペースを評価し、多くの知見が得られた。最終的に、ナノスペースを評価するうえでの決定的手段はなく、さまざまな研究手段から総合的に評価するしかないものである。

今後、本プロジェクトのような共同研究が多くの実を結ぶことが期待される。

文 献

- 1) T. Suzuki and K. Kaneko, *Carbon* **26** (1988) 743.
- 2) T. Suzuki and K. Kaneko, *J. Colloid Interface Sci.* **138** (1990) 590.
- 3) T. Suzuki, T. Kasuh and K. Kaneko, *Chem Phys Lett.* **191** (1992) 569.
- 4) V. Vignal, A. W. Morawski, H. Konno and M. Inagaki, *J. Mater. Res.* **14** (1999) 1102.
- 5) 宮崎 敬, 押田京一, 山本博章, 師玉康成, 遠藤守信, 電気学会論文誌C, **119-C** (1999) 1119.
- 6) R. Matsumoto, Y. Takahashi, T. Yoshioka, M. Osaki, I. Kumamoto and N. Akusawa, *TANSO* **1998** [No.184] 194 [in Japanese].
- 7) F. Okino, S. Kawasaki and H. Touhara, *Carbon* **38** (2000) 1882.
- 8) T. Suzuki, R. Kobori and K. Kaneko, *Carbon*, **38** (2000) 630.