

バイオマス由来のグラファイトナノシェルチェーンの構造解析

北見工業大学 鈴木 勉, 鈴木 京子
 東北大学 児玉 裕美子, 佐藤 和久, 今野 豊彦



上左：北見工業大学 鈴木 勉
 上右：東北大学 今野 豊彦



1. 背景

ナノ構造を有するカーボン素材はカーボンナノチューブやグラフェンを始めとして様々な形態・用途を有するが、バイオマス由来のナノ構造体はあまり知られていない。北海道には豊富な木材資源があることから、木材資源から水素等の燃料を回収した後に木炭化されたアモルファス状カーボンをナノ構造化する研究開発が進められている [1][2][3]。基本的にはオイルやガス等の燃料回収後の木炭を主とする残材を炭化したのち、ニッケルや鉄などの触媒となる金属イオンを何らかの方法で注入し、熱処理によりグラファイト化する方法がとられている。現実にはカルシアやシリカなど様々な不純物が木材資源には含まれ、均一なナノ構造体を得ることは簡単なことではない。このためたとえばサッカリンなどの純粋な有機体を金属触媒を用いてナノ構造化する研究などが行われてきた [4][5]。

最近、北見工業大学の鈴木らのグループでは針葉樹や広葉樹起源の木炭に対して酢酸金属塩を用いた含浸処理を施すことで、触媒金属を注入し、熱処理によりナノグラファイトチェーンを得ることに成功した [6][7][8][9]。得られた集合体は高い比表面積を有することから触媒や誘電体としての応用が期待されている [10][11]。一方で

イオン状に浸透した金属がどのような状態で木炭のグラファイト化を促進しているかというメカニズムは、試料がグリコースやリグニンからなる木細胞という複雑構造体であることもあり、推測の域を出ていない。また、電子顕微鏡によるカーボンを主体としたナノ構造体の観察は、ダメージを避けるという観点からは低加速における観察が望まれるが、その場合でも以下の理由で適切な加速電圧を選ばなければ必要とする情報は得られない。

- (1) 微細な形態および表面性状を観察する場合、特に表面からの情報を必要とするので低加速電子プローブにより発生した二次電子像 (SE-SEM) 観察が望ましい。
- (2) 分解能を確保しつつ、カーボン組織に取り込まれた金属の組成や形態を明らかにしたい場合、カーボンを透過しつつできるだけ低い加速で SE-SEM 像等も同時取得可能な走査透過電子顕微鏡 (STEM) 法による Z コントラスト観察 (STEM-HAADF) が望ましい。
- (3) 位相コントラストで構造を明らかにしたい場合、低加速における透過電子顕微鏡 (TEM) 観察が望ましい。この場合、対物レンズに収差補正を施すことにより、分解能を確保することがさらに望まれる。

東北大学ナノテク融合技術支援センター微細構造解析グループでは、これらの異なったニーズに対応する装置が存在し、複合的に利用することで的確なデータを得ることができる。本ナノプラットフォーム事業の前身であ

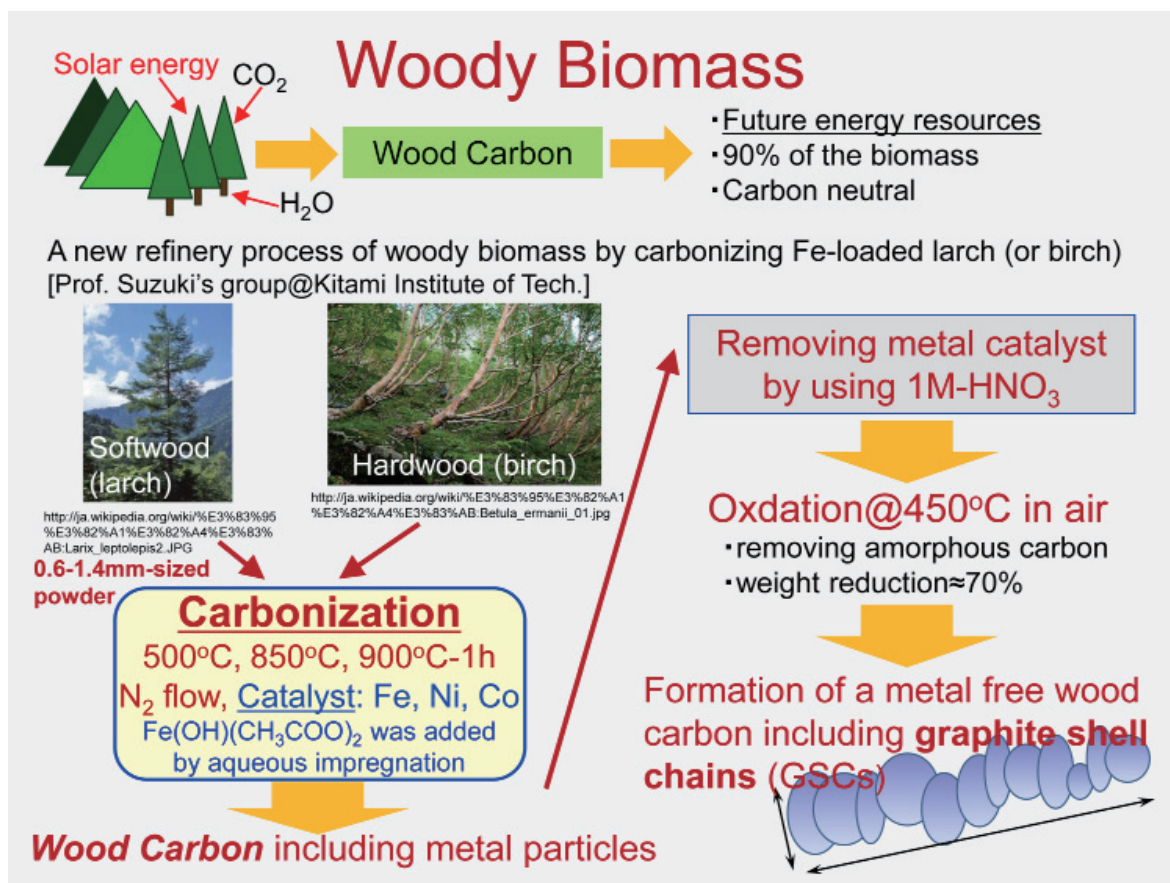


図1 Woody Biomass の概念図

る「イノベーション創出支援事業（ナノネット事業）」から始まった北見工業大学との共同研究によって、これまで未知であったいくつかの知見を明らかにし、バイオマス起源のグラファイトナノ構造発生のメカニズムを明らかにすることができた。本報告では上記した多彩な装置群から得られた結果を紹介するとともに、現在、ニーズが高まりつつあるソフトマテリアルに対する技術支援の方向性を探るうえでの一助としたい。



2. 含浸処理材の観察

出発材は粒径 0.5-2.0mm 程度のカラマツ木粉を酢酸ニッケル水溶液中に含浸処理し、金属ニッケルの含有率が 2wt% となるように乾燥後、500°Cにおいて熱処理した素材である。これらを通常の SEM モード、STEM-BF モード、STEM-HAADF および TEM により観察した。

図2は含浸とその後の低温熱処理後のフレークを 30kV の加速電圧で撮影した SEM 像である。試料は TEM 観察用のマイクログリッド上に担持されており、グリッドとなるカーボン膜とともに試料そのものが電子線を透過している。

図3(a)も同様の試料を横方向から観察した写真であるが、詳細に観察すると表面に突起部があることがわ

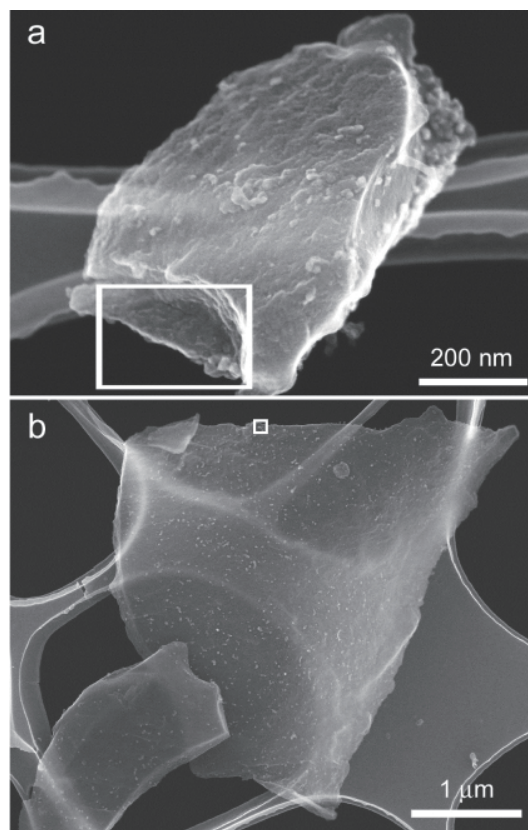


図2 ニッケル含浸後のカラマツ由来木炭（500°C処理）フレークの全体像（SEM（30kV））

かる。(b) および (c) は白枠領域の突起部を拡大し、STEM-BF (明視野) ならびに STEM-HAADF モードで撮影した写真である。特に後者において直径 10nm 程度の粒子状のコントラストが観察されるが、このことからこの領域に金属状の粒子が存在し、かつその粒子を中心とするカーボンが木炭フレークの表層部に突起していることがわかる。

フレーク内部をさらに詳細に観察するために同様の観察を図2(a)および(b)の白枠で囲まれた領域に対して行った。図4に二つの領域から得られたSEM, STEM-BF および STEM-HAADF 像を示す。このように反応が進行してい

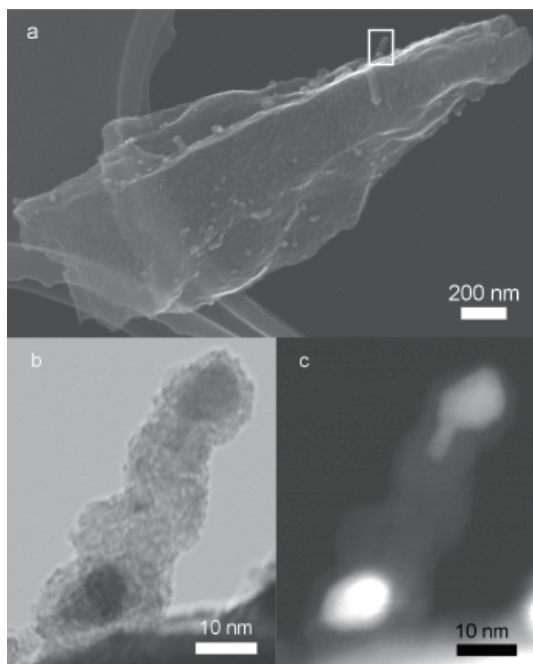


図3 (a) フレークの全体像 (SEM (30kV)), (b) および (c) 表面突起部 (白い縁で囲んだ部分) のSTEM-BF および STEM-HAADF 像。

ると考えられる突起部以外においては 5nm 程度の粒子状のコントラストが多数観察された。このことは含浸処理ならびにその後の熱処理により、イオン状態で木片に注入されたニッケルが凝集し、微細な金属粒子として存在していることを示す。また、STEM モードでは木片内部に存在するニッケル粒子も、突起部に存在する比較的大きなニッケルも、立体的な配置に関する情報を得ることが難しいが、SEM モードと併用することにより、内部に存在する粒子と外部に存在する粒子を明確に区別できる。後述するように、粒成長したニッケル粒子はグラファイト状カーボンに覆われており、突起部はそのようなカーボンから構成されている。一方で図4 (e) の矢印で示すように、フレーク内部においてもそのような反応が起こっていることがSTEM および SEM モードによる像の比較からわかる。

後述するように 5nm 程度のニッケルを含む粒子の存在状態を決めることは本方法によるグラファイト化のメカニズムを明らかにするうえで重要であるが、走査電子顕微鏡による像のみでは構造を特定することはできない。透過電子顕微鏡による高分解法が望まれるがカーボンに対するダメージを避けるという制約があり、できるだけ低加速で行う必要がある。通常、加速電圧の低下は分解能の低下を伴うが、本プラットフォームで提供している収差補正電子顕微鏡は対物レンズに収差補正装置が装着されており、低加速における観察を最大限の分解能を確保した状態で実施できる。

図5はフレーク内に存在する微小な金属粒子の透過電子顕微鏡像であるが、(b) およびそのフーリエ変換パターン (FFT パターン) はこの像が <110> 方向から撮影された金属ニッケル粒子であることを示している。この写真により、含浸したニッケルが 500℃ 処理により金属として存在していることが明確となった。

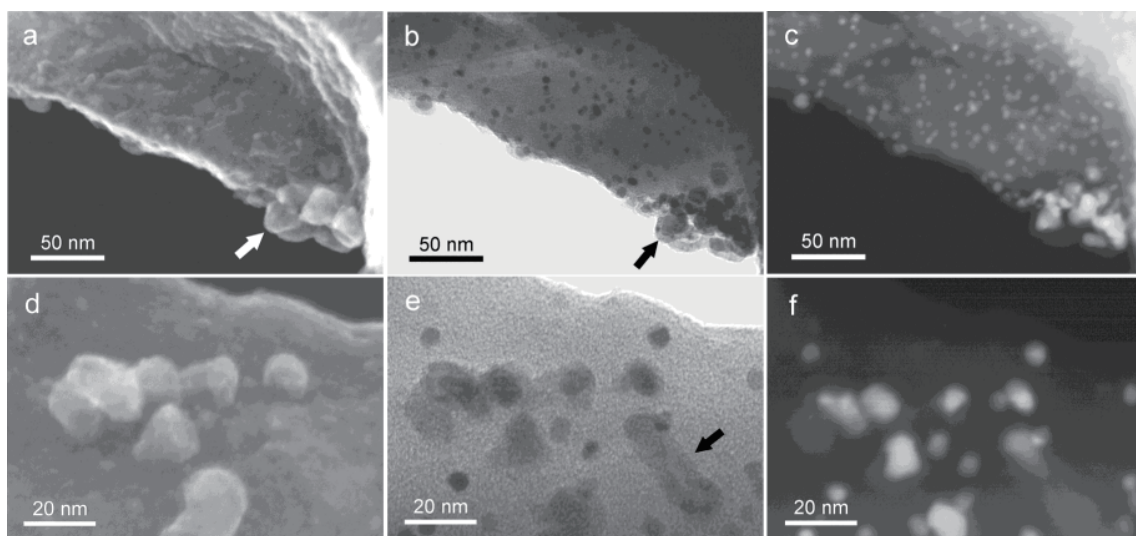


図4 (a) - (c) 図2 (a) に示したフレークの白枠の領域の拡大像。(a) SEM (30kV), (b) STEM-BF 像, (c) STEM-HAADF 像。矢印の領域において反応が進行している。(d) - (f) 図2 (b) に示した領域からの同様の像。



3. 高温処理材の観察

ここまで述べたように酢酸ニッケル水溶液により含浸した木粉内には 500℃ 処理により金属ニッケル微粒子が分散しているだけでなく、この温度において一部の領域ではすでに反応が進行していることが明らかとなった。

図 6 に 900℃ 処理した材料の走査電子顕微鏡観察結果 (30kV) を示す。(a) は二次電子像であるが、このように表面には際立った突起物等は観察されない。一方、(b) および (c) は STEM-BF および STEM-HAADF 像である。均一なコントラストを呈するマトリックス内に曲がりくねりながら成長するコントラストが観察される。詳細に調べるとこれはグラファイトが 50nm 程度のシェル状となり、それが連なったものであることがわかる。これは鈴木らにより "Graphitic Nano-Shell Chain" (GNSC) と呼ばれている。この GNSC 内にすべてに金属ナノ粒子が存在するわけではなく、(b) および (c) の写真からもわかるように凝集した粒子はまばらに分散している。すなわち、これらの金属粒子が触媒作用を起こすことにより炭化したアモルファス状の木片がグラファイト化していることがわかる。

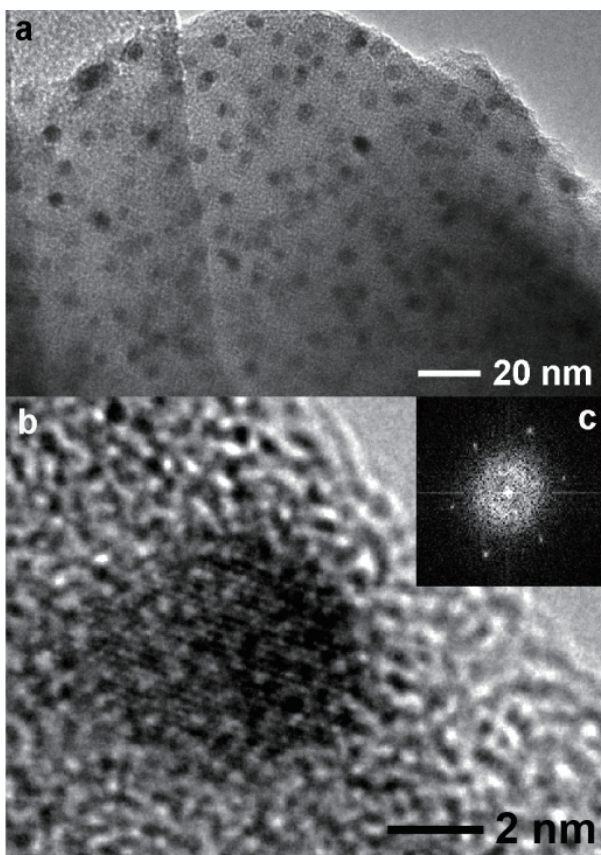


図 5 フレーク内部に存在する金属ニッケル粒子の透過電子顕微鏡像 (位相コントラストモード, 80kV). (a) 低倍率における全体像, (b) 一つの粒子の格子像. 挿入図は金属粒子からの高速フーリエ変換 (FFT) パターン.

図 7 は同じ試料の端部から透過電子顕微鏡により撮影した位相コントラスト像である。このように、炭素がグラファイト状に存在していることが確認できる。一般に金属粒子によるアモルファス半導体の結晶化は広く知られており、特にアモルファスカーボンのグラファイト化は人工ダイヤモンド合成等の触媒金属と同様にニッケル、コバルト、鉄などの遷移金属により、より低温で起こる [12][13][14][15][16][17][18]。今回のカラマツから得られた木片においても同様のメカニズムで反応が進行しているが、500℃ という極めて低温でグラファイト化が進行している報告はない。特に今回はシリカやカルシアという不純物を多量に含むバイオマスにおいてこのようなグラファイト化が低温において起こっていることが立証された。この理由は水素や一酸化炭素等の燃料を回収する際の雰囲気強い還元性であることに起因し、そのためニッケルが金属状態で存在し、グラファイト化反応が促進されたものと考えられる [14]。

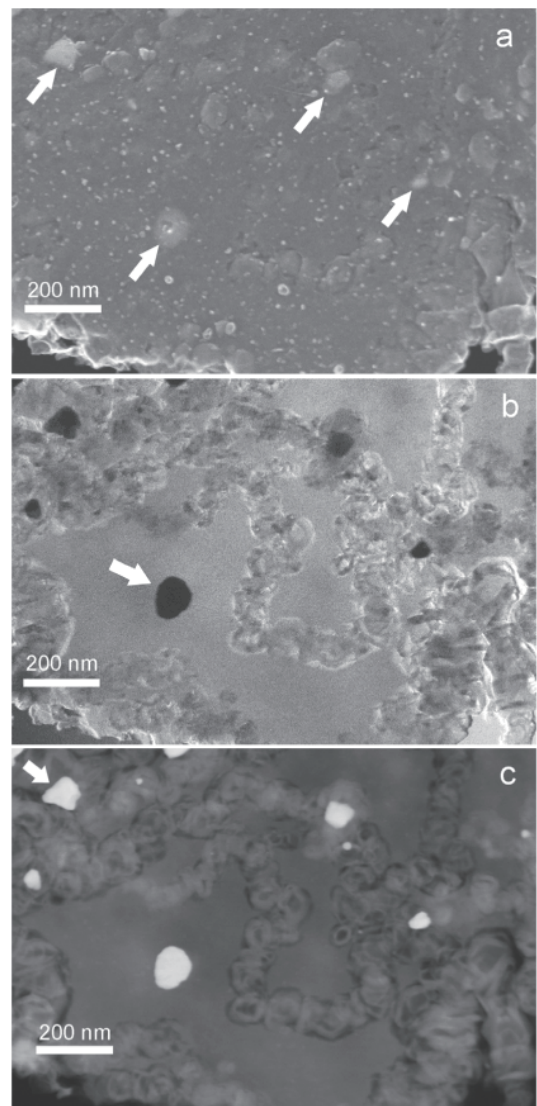


図 6 900℃ 焼成による反応の進行状況. (SEM による観察 (30kV)). (a) 二次電子像, (b) STEM-BF 像, (c) STEM-HAADF 像.



4. 酸洗処理および焼成処理材の観察

このようにグラファイト化した試料を比表面積の大きさを利用した触媒や電子材料素材として用いるためには触媒として用いた金属を除去し、さらにグラファイト化しないまま残っているアモルファスカーボンの領域を除去する必要がある。前者の目的を達成するためには酸洗処理が、後者の目的のためにはアモルファスカーボンとグラファイトの酸化挙動の差を利用した空気中での焼成処理が行われている [19].

図8に酸洗処理したフレークの走査電子顕微鏡像を示す。(a)は通常の二次電子像であるがこの状態では酸洗により大きな形態の変化は観察されない。一方、(b)はSTEM-HAADF像である。白い微粒子からのコントラストも一部観察されるものの、ほとんどの粒子は系外に溶出したことがわかる。これは酸洗後の化学分析結果ともよい一致を示している。さらにこの写真を詳細に観察すると曲がりくねったGNSCからなる迷路状のコントラストが確認でき、木片内部においてグラファイト化が進行している状況をGNSCが未反応アモルファスマトリックスに存在しているままで観察することができる。このようにSTEMでは加速電圧の選択により、内部の構造を非破壊で調べることが可能である。

図9に大気中にて焼成し、アモルファスマトリックスを除去した後のGNSCからなる高次構造を示す。(a)-(b)は加速電圧10kVで撮影した二次電子像およびSTEM-HAADF像である。後者は±30°の角度から撮影された同一の領域からの像であり、GNSが連なって成長している

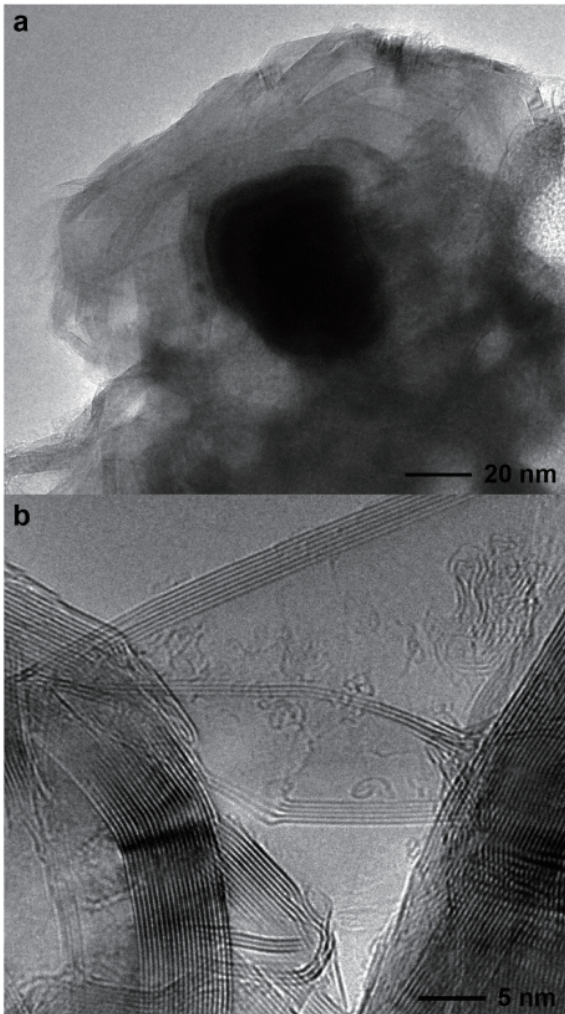


図7 900°C焼成試料のTEM観察(80kV).
(a) ニッケル粒子を幾重にも囲むグラファイト層,
(b) グラファイト層の一部.

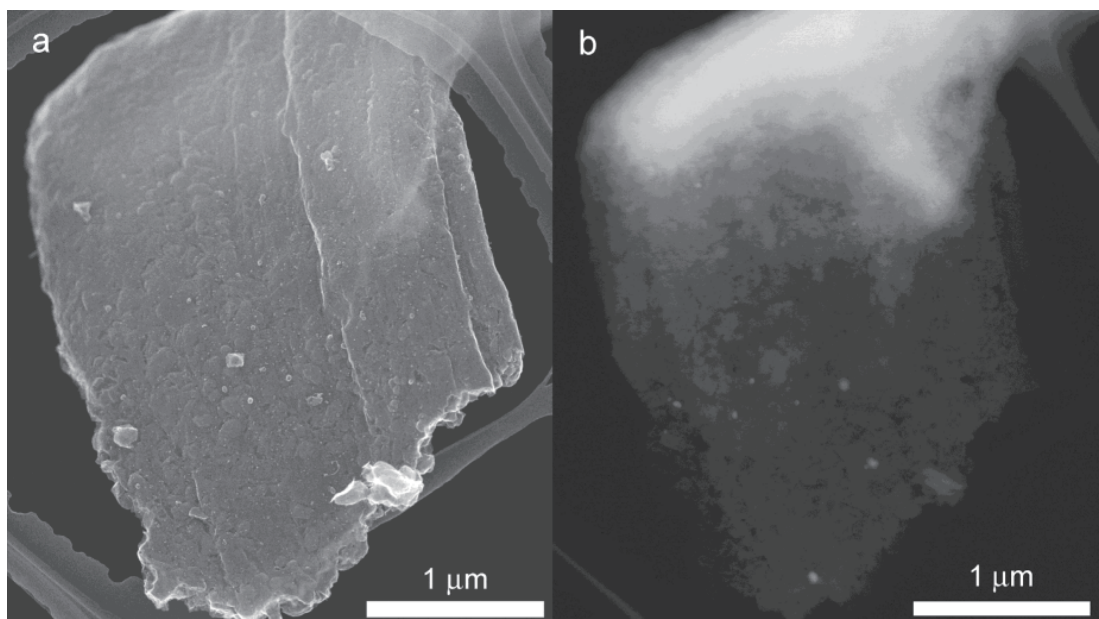


図8 酸洗処理後の木片試料のSEM観察(30kV). (a) 二次電子像, (b) STEM-HAADF像.

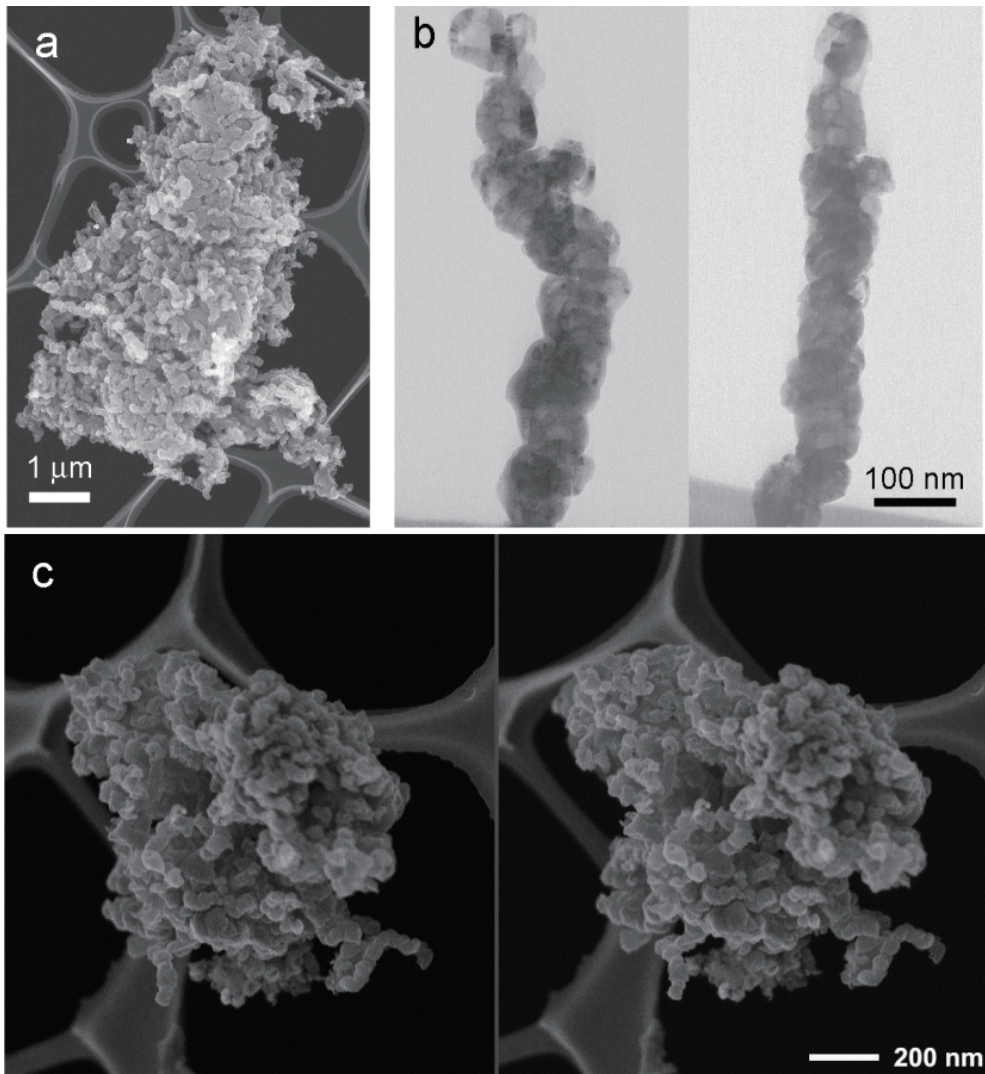


図9 空气中で焼成しアモルファスマトリックスを除去したグラファイトナノシエルチェーンの高次構造。
 (a) 二次電子像 (10kV), (b) STEM-HAADF 像 (10kV).
 同一領域を 60°の角度差を持った 2 方位から観察したもの。
 (c) 二次電子像 (3kV) によるステレオペア。

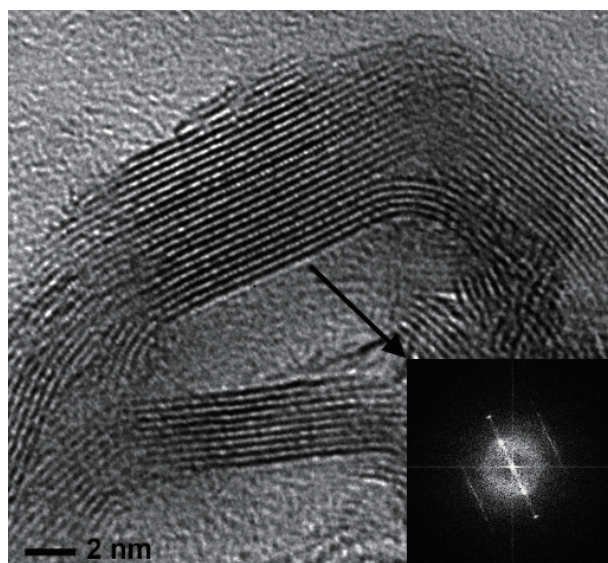


図10 空气中で焼成しアモルファスマトリックスを除去したグラファイトナノシエルチェーンの高分解能電子顕微鏡像と FFT パターン (80kV).

状況が明瞭にわかる。さらに表面状態を詳細に観察するためには、分解能を犠牲にしない範囲で加速電圧を上げて撮影する必要がある。(c)は加速電圧 3kV で撮影した二次電子像である。これは試料を数度 (5-10°) 傾斜することによって得られたステレオペアであり、GNSC が立体的に成長している状況がわかる。

図 10 は同様の大気中焼成処理した試料の透過電子顕微鏡像である。撮影はダメージを避けるために 80kV の加速電圧で行った。ここに示すグラファイト状カーボンからの位相コントラストならびに挿入してある FFT パターンから (0002) 面が明瞭に観察されるだけでなく、(0002) 面内の輝点配列からグラファイトの 2b および 2c 位置に存在する炭素が 0.21nm の間隔のコントラストとして観察されていることがわかる。このことは、本手法において形成されたグラファイト状カーボンは c 面内においても理想的なグラファイト構造を有していることを示唆するものである。



5. おわりに

本報告ではバイオマス由来のグラファイトナノシェルチェーンの微細組織が形成される過程ならび種々の段階における構造を紹介した。今回のようなソフトマテリアルのモフォロジーから原子レベルまでの構造解析を実施するためには、走査型電子顕微鏡の通常の二次電子像と透過モードにおける明・暗視野観察、さらに透過型電子顕微鏡では低加速と収差補正を組み合わせた観察が極めて有効であることを強調したい。今回の報告において用いた装置はすべてナノテクノロジープラットフォームにおいて使用可能な装置であり、今後、広い分野の研究開発においてこれらの装置の特徴を活かした支援を継続していくことが望まれる。



参考文献

- [1] Suzuki T, Minami H, Yamada T, Homma T, Catalytic activities of ion-exchanged nickel and iron in low temperature hydrogasification of raw and modified birch chars. *Fuel* 1994;73:1836-41.
- [2] Suzuki T, Iwasaki J, Konno H, Yamada T, Effect of demineralization on the hydrogasification reactivity of iron-loaded birch chars. *Fuel* 1994;74:173-8.
- [3] Suzuki T, Iwasaki J, Tanaka K, Okazaki N, Funaki M, Yamada T, Influence of calcium on the catalytic behavior of nickel in low temperature hydrogasification of wood char. *Fuel* 1998;77:763-7.
- [4] Sevilla M, Sanchís C, Valdés-Solís T, Morallón E, Fuertes AB. Direct synthesis of graphitic carbon nanostructures from saccharides and their use as electrocatalytic supports. *Carbon* 2008;46:931-9.
- [5] Sevilla M, Fuertes AB. Easy synthesis of graphitic carbon nanocoils from saccharides. *Mater Chem Phys* 2009;113:208-14.
- [6] Suzuki T, Suzuki K, Takahashi Y, Okimoto M, Yamada T, Okazaki N, et al. Nickel-catalyzed carbonization of wood for co-production of functional carbon and fluid fuels I: production of crystallized mesoporous carbon. *J Wood Sci* 2007;53:54-60.
- [7] Suzuki K, Yamada T, Saito Y, Suzuki T. Influence of pulverization followed by acid treatment on the properties of nickel-loaded wood charcoal (in Japanese). *Mokuzai Gakkaishi* 2008;54:333-9.
- [8] Suzuki K, Suzuki T, Takahashi Y, Okimoto M, Yamada T, Okazaki N, et al. Nickel-catalyzed carbonization of wood for coproduction of functional carbon and fluid fuels II: improved fuel quality of oil fraction and increased heating value of gas fraction. *J Wood Sci* 2009;55:60-8.
- [9] Suzuki K, Suzuki T, Saito Y, Kita H, Sato K, Konno TJ. Electro-conductivity and nanostructure of wood carbon prepared by nickel-catalyzed carbonization at 900 °C (in Japanese). *Tanso* 2009;239:169-71.
- [10] Suzuki T, Yamada T, Okazaki N, Tada A, Nakanishi M, Futamata M, et al. Electromagnetic shielding capacity of wood char loaded with nickel. *Mater Sci Res Int* 2001;7:206-12.
- [11] Suzuki K, Suzuki T, Takahashi Y, Okimoto M, Yamada T, Okazaki N, et al. Preparation of crystallized and mesoporous carbon by nickel-catalyzed carbonization of wood. *Chem Lett* 2005;34:870-1.
- [12] Marsh H, Warburton AP. Catalysis of graphitisation. *J Appl Chem* 1970;20:133-42.
- [13] Baraniecki C, Pinchbeck PH, Pickering FB. Some aspects of graphitization induced by iron and ferrosilicon additions. *Carbon* 1969;7:213-24.
- [14] Tomita A, Yoshida K, Nishiyama Y, Tamai Y. Formation of pyrolytic carbon from benzene over nickel and some properties of the carbon formed. *Carbon* 1972;10:601-11.
- [15] Derbyshire FJ, Trimm DL. Kinetics of the deposition of pyrolytic carbon on nickel. *Carbon* 1975;13:189-92.
- [16] Ōya A, Ōtani S. Catalytic graphitization of carbons by various metals. *Carbon* 1979;17:131-7.
- [17] Ōya A, Marsh H. Phenomena of catalytic graphitization. *J Mater Sci* 1982;17:309-22.
- [18] Konno TJ, Sinclair R. Crystallization of amorphous carbon in carbon-cobalt layered thin films. *Acta*

metall mater 1995;43:471-84.

[19] Suzuki T, Shinomoto T, Matsuzaki H, Suzuki K, Okazaki N, Saito Y, Kita H, Tamai H, Production of functional carbon by iron-catalyzed carbonization of biomass - Effect of washing with acid followed by atmospheric oxidation on the electroconductivity of crystallized mesoporous wood carbon -. Trans Mater.

Res. Soc. Jpn. 2011;36:417-20.

[20] Kodama Y, Sato K, Suzuki K, Suzuki T, Saito Y, Konno TJ, Electron microscope study of the formation of graphitic nanostructures in nickel-loaded wood char. Carbon 2012;50:3486-3496.

(東北大学 今野 豊彦)



【お問い合わせ】

微細構造解析プラットフォーム

東北大学

☎ 022-215-2125

E-mail cintsoffice@pip.tohoku.ac.jp

ホームページ

<http://cints-tohoku.jp/>