

# 水素雰囲気中 MA 処理グラファイトの微細構造解析

田邊栄司 北野保行\* 大谷義和\* 折茂慎一\*\* 藤井博信\*\*

## TEM observation and EELS analysis of the graphite mechanically milled in a hydrogen atmosphere

TANABE Eishi, YASUYUKI Kiatno, OTANI Yoshikazu, ORIMO Shinich, FUJII Hironobu

Nanostructured graphite is prepared by mechanical milling in a hydrogen atmosphere. It has been found that the protium (hydrogen atom) capacity reaches 7.4 mass % ( $\text{CH}_{0.96}$ ) after milling for 80 h. The nanostructured graphite is examined to get information of atomic arrangements and chemical bonding, comparing with the graphite prepared in an argon atmosphere and with the graphite after heat-treatments. For this purpose, the high-resolution transmission electron microscopy (HREM) and the electron energy loss spectroscopy (EELS) are employed. After 80 h milling lattice fringes corresponding to the c-plane are disappeared and onion like structures less than 5 nm are found.

キーワード：水素吸蔵、メカニカルアロイング、グラファイト、ナノ構造化、透過電子顕微鏡、EELS

### 1 緒 言

水素雰囲気中メカニカル・アロイング処理(以下、MA)を行ったグラファイトが最高 7.4mass%の初期水素吸蔵量を示すことが、折茂ら<sup>1-3)</sup>によって見出され、燃料電池用水素吸蔵材料として注目を集めている。

グラファイトは図 1 に示したように一辺 1.42 の炭素六員環によって形成された平面(以下、c 面)が、c 軸方向に 3.4 間隔で積層した構造をとっている。c 面内の炭素原子同

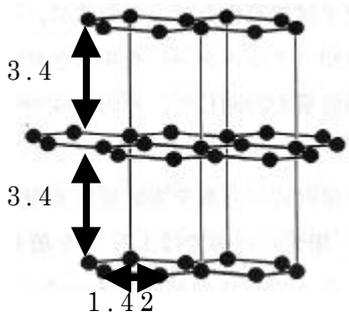


図1 グラファイトの構造

士は強い結合によって、c 面の層間は弱い結合によって結合しており、層間にガスや金属元素を吸着し、規則的に吸着原子が配列することが知られている。これまで、MA 処理による結合の切断と、それに伴うグラファイトの c 面への欠陥の導入が水素吸蔵に関与するとの報告を行ってきたが<sup>4-8)</sup>、水素多量吸蔵を十分に説明できるメカニズムの解明には至っていない。

本研究では MA 処理グラファイト中での水素の存

在状態、すなわち水素吸蔵サイトを明らかにするため、透過電子顕微鏡(以下、TEM)を用いて[1]水素雰囲気と水素吸蔵量の著しく低いアルゴン雰囲気中 MA 処理グラファイトとの微細構造の比較と[2]水素雰囲気中 MA 処理グラファイトの加熱による水素放出過程での微細構造変化の観察を行った。高分解能電子顕微鏡法(以下、HREM)による炭素原子が形成するナノ構造の観察結果と電子エネルギー損失分光法(以下、EELS)による炭素原子の結合状態に関する測定結果を報告する。

### 2 実験方法

MA 処理は常温で、300mg の高純度グラファイト(99.997%)を直径 7mm の鋼球 20 個とともに容積 30ml の鋼製ポットに封入し、回転数 400 rpm の遊星ボールミルを用いて行った。ポットは封入後、 $1 \times 10^{-4}$ Pa 以下の真空度に 12 時間保った後、高純度水素(99.99999%)またはアルゴン(99.99999%)1MPa を導入し、MA 処理を 80 時間行った。処理終了後の取扱はアルゴン雰囲気グローブボックス中で行い、MA80 時間処理の試料の雰囲気による構造比較及び加熱水素放出過程を観察した。なお、水素吸蔵量は酸素燃焼水素定量分析により測定し、水素雰囲気中 MA 処理グラファイトは 7.4mass%の水

日本電子顕微鏡学会第 57 回学術講演大会(2001 年 5 月、福岡)、第 41 回日本金属学会中国四国支部講演大会(2001 年 8 月、岡山)、日本金属学会第 129 回大会(2001 年 9 月、福岡)及び日本金属学会第 130 回大会(2002 年 3 月、東京)にて一部発表済み。

\*島根大学総合理工学部 \*\*広島大学総合科学部

素を吸蔵していたのに対し、アルゴン雰囲気では表面吸着量以上の水素を吸蔵しないことが確認されている。

HREM 観察及び制限視野電子回折像の撮影は主に JEM4000EX(日本電子株、加速電圧 400kV)を、EELS 測定には JEM3000F(日本電子、加速電圧 297kV)を使用した。後者は静電界放射形電子銃(以下、FE) エネルギー分散型 X 線分析装置(以下、EDS) 及びポストカラム型エネルギーフィルター(Gatan 社、Gatan Imaging Filter)を装備している。同フィルターは EELS 測定に使用し、エネルギー分解能を示すゼロロスピークの半価幅は 1.1eV であった。

電子顕微鏡試料はグラファイトをエチルアルコールに超音波分散させ、微小粉末片をマイクログリッド(応研商事株)上に載せて作製した。

### 3 実験結果と考察

#### 3.1 MA 処理雰囲気による微細構造の比較



図2 各雰囲気中 MA 処理グラファイトの低倍 TEM 像

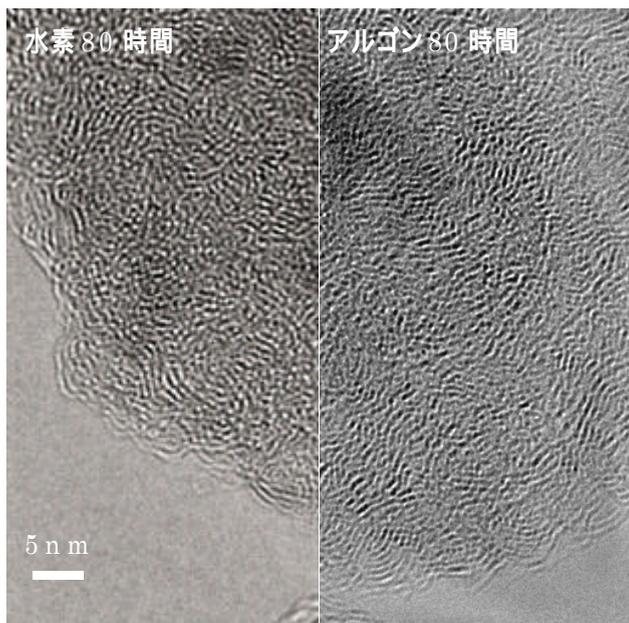


図3 各雰囲気中 MA 処理グラファイトの HREM 像

水素及びアルゴン雰囲気 MA80 時間処理グラファイトの低倍 TEM 像を 図 2 に示した。水素雰囲気 MA 処理グラファイトに大きさ 10~50nm の黒い粒状組織が認められる。これはボール及びポットに含まれる鉄とグラファイトが反応して生成されたセメントタイトであることが、制限視野電子回折測定から確認されている。一方、アルゴン雰囲気に見られる黒い箇所はサンプルが厚いために生じたコントラストであり、ほぼ全体的に電子線を透過する水素雰囲気気と比べて、集合形態が異なっていることが分かる。また、EDS 分析では水素雰囲気 MA 処理グラファイトの炭素に対する鉄の相対含有量がアルゴン雰囲気気より多く検出されており、セメントタイトの占める割合が多いことが分かった。

図 3 に両雰囲気 MA80 時間処理グラファイトの HREM 像を示した。一般の結晶性グラファイトに見られる 0.34nm の c 面間隔に対応した格子縞が、水素及びアルゴン雰囲気ともに消失している。詳細に検討すると水素雰囲気 MA 処理グラファイトにはリーフ構造がオニオン状に重なった 5nm 以下のナノ構造が生成されていることが確認できる。一方、アルゴン雰囲気では長距離秩序構造は失われているが、5~10nm 程度の大きさの c-面間隔に対応する構造の残存した箇所を確認できる。このことは、水素雰囲気 MA 処理がアルゴン雰囲気よりグラファイトの微細構造を細かく破壊し、新たなナノ構造を生成したことを示している。

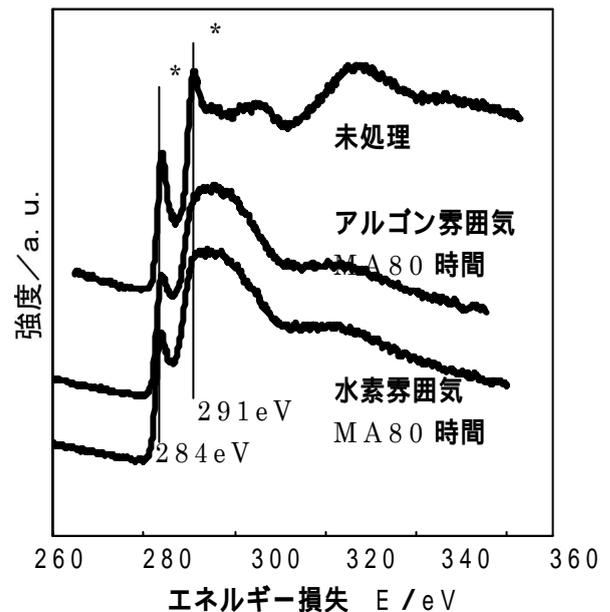


図4 未処理及び各雰囲気中 MA 処理グラファイトの EELS スペクトル

図4に未処理及び両雰囲気での MA80 時間処理グラファイトの炭素 K エッジ EELS スペクトルを示した。未処理グラファイトからは典型的なグラファイト構造を示す 284eV の \*ピークと 291eV の \*の第 1 遷移ピーク (以下、\*ピーク) が測定されている。両ピークは層間相互の結合である \*結合と、c 面内の結合角 120° 六員環の結合である \*結合にそれぞれ対応している。武藤ら<sup>9)</sup>のグラファイトに対する電子線照射損傷の研究から c 面内の六員環のより、\*ピークがなだらかになり、\*ピークの相対強度が低下することが知られている。MA80 時間処理後は、両雰囲気ともに未処理に比べて \*ピークがなだらかになり、\*ピークの相対強度の低下が確認されるが、加えて水素雰囲気では 291eV 付近にショルダーが生じている。武藤ら<sup>9)</sup>により五員環等を生成し、結合角が 120° から変化した場合、\*ピークが 2 つに分裂することが理論的に予測されている。このショルダーは、MA 処理により c 面内の結合が切断だけではなく、結合角が変化している可能性があることを示している。

### 3.2 水素雰囲気 MA80 時間処理グラファイトの昇温による水素放出過程

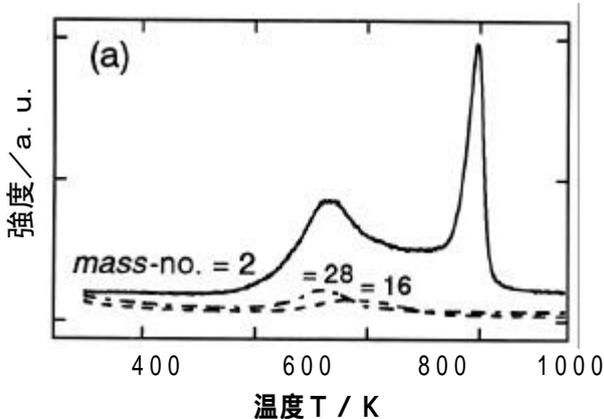


図5 水素雰囲気中 MA80 時間処理グラファイトの TG/Mass プロフィール

図5に水素雰囲気 MA80 時間処理グラファイトの昇温による水素放出過程の TG/Mass プロフィールを示す。水素分子  $H_2$  を表す質量数 2 のプロフィールには 600K から始まる分散した水素放出ピークと 950K から始まる鋭い水素放出ピークが存在し、それぞれ全水素量の 80% 及び 20% が放出されている。また、メタン  $CH_4$  及びエタン  $C_2H_6$  の生成を表す質量数 16 及び 28 のプロフィールには顕著なピークは存在せず、炭化水素を生成していないことが分かる。

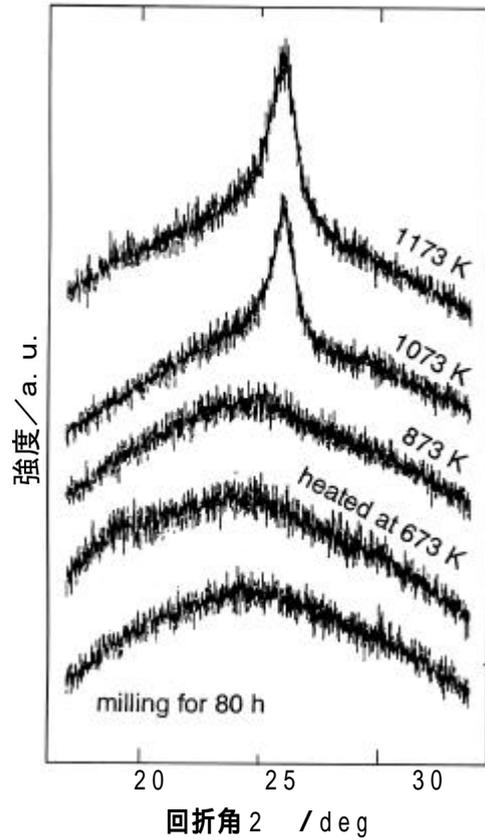


図6 各加熱温度の X 線回折図形

図6に各加熱温度でのグラファイトの 0.34nm 格子縞に対応する (002) 反射の X 線回折図形の変化を示した。1073K の加熱により明瞭なピークが確認され、950K からの水素放出に伴って広範囲にグラファイト構造の回復が起きていると考えられる。

一方、図7に各加熱温度での制限視野電子回折像を示した。未加熱で特徴的に見られたアモルファス的なハローに代わり、673K の加熱によりデバイ環の形成が確認された。電子線回折は X 線回折に比べて微細な領域の秩序構造が反映されるため、グラファイト構造の回復が 600K のピークを過ぎた段階から、短距離的に進行していると考えられる。また、873K 以上の加熱によって明瞭な回折スポットが生じている。これは広範な構造の回復により比較的大きなグラファイト単結晶が生成したものと考えられる。

図8に各加熱温度の EELS スペクトルを示した。673K の加熱のスペクトルは未加熱に比べて変化が見られないが、873K の加熱では 291eV 付近にショルダーが、1073K の加熱では明瞭な \*ピークが確認できる。このことから 673K から 873K の加熱の間に短距離的な c 面内六員環構造の回復が始まり、873K から 1073K の加熱の間に長距離に及び結合の回復が生じていると考えられる。

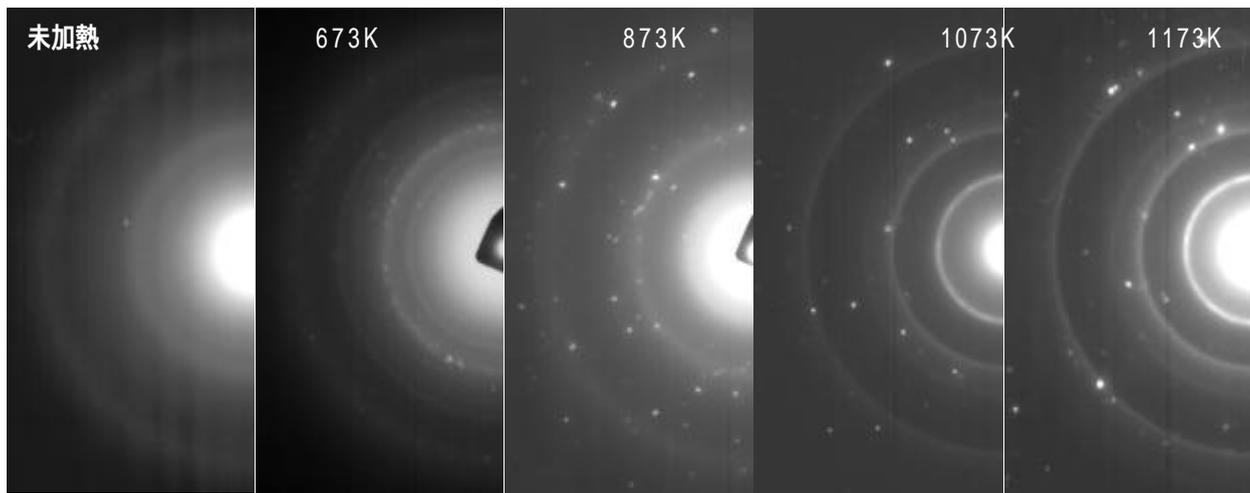


図7 各加熱温度での制限視野電子回折像

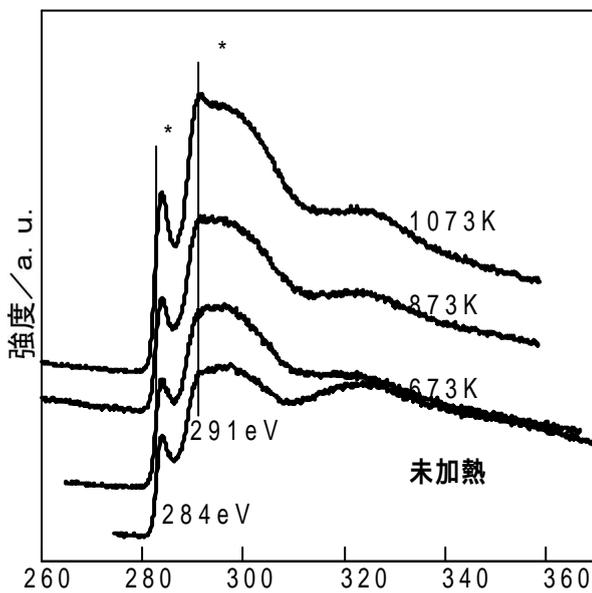


図8 各加熱温度のEELSスペクトル

#### 4 結 言

水素雰囲気 MA80 時間処理グラファイトに、大きさ 5nm 以下のオニオン状に重なったリーフ構造が生じていることが確認された。この構造は水素をほとんど吸蔵しないアルゴン雰囲気 MA 処理では見られないものであり、水素多量吸蔵に関与しているものと考えられる。

また、600K からの水素放出が微細構造の顕著な変化を伴わない緩やかなものであることが確認できた。このことから全水素量の 80% が比較的弱い結合サイトに吸蔵されているものと考えられ、可逆的な多量水素吸放出の可能性を示している。

清水ら<sup>10)</sup>によれば、グラファイトやカーボンナノチューブそのものが表面吸着量以外のメカニズムで

水素を吸蔵する可能性は否定されつつある。このため、水素雰囲気中 MA 処理グラファイトの多量水素吸蔵を説明するには新たなメカニズムと吸蔵モデルの構築が必要となっている。EELS スペクトル及び HREM 像から推測される炭素の結合角の変化、すなわち、五員環または七員環の生成に着目した水素吸蔵サイトの解明を行う必要があると考えられる。

EELS スペクトルの解析にあたり重要な指摘を頂いた名古屋大学 CIRSE の武藤俊介先生、研究の実施にあたり多大なご支援を頂いた広島県産業科学技術研究所の本多正英研究員を始めとする皆様には深く感謝いたします。

#### 文 献

- 1) Orimo et al., Appl. Phys. Lett. 75(1999), 3093
- 2) Fukunaga et al., J. Alloys Compd. 327(2001), 224-229
- 3) Orimo et al., J. Appl. Phys. 90(2001), 1545-1549
- 4) 田辺栄司、北野保行他：日本電子顕微鏡学会第 57 回学術講演会概要(2001)
- 5) 田辺栄司、北野保行他：第 41 回日本金属学会中国四国支部講演大会概要(2001)
- 6) 田辺栄司、北野保行他：日本金属学会講演概要、第 129 回(2001)、105
- 7) 北野保行、田辺栄司他：日本金属学会講演概要、第 130 回(2002)、107
- 8) 北野保行、田辺栄司、折茂慎一、藤井博信：日本金属学会報までりあ Vol.40 No.12 1014
- 9) 武藤俊介、田辺哲朗：日本金属学会講演概要、第 130 回(2002)、96
- 10) 清水哲、上田厚、塩山洋、栗山信宏、梶田進：日本金属学会講演概要、第 130 回(2002)、106