

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

村田雅彦*¹・押田京一*²・藤原勝幸*³・板屋智之*⁴・柳澤 隆*⁵・木村晃一*⁵

Study of evaluation method of nano structure for high functional carbon materials by
microscopy and image analysis

MURATA Masahiko, OSHIDA Kyoichi, FUJIWARA Katsuyuki, ITAYA Tomoyuki,
YANAGISAWA Takashi and KIMURA Koichi

TEM techniques progress and samples can be observed atomic level. Selected area electron diffraction (SAD) which is one of the transmission electron microscopy techniques is difficult to apply to nano sized area. 2 dimensional fast Fourier transform (2D-FFT) was used for structural analysis of small area of carbon materials. The 2D-FFT gives comparable result with SAD and useful for nano sized carbon materials. In this study, we try to prove that the 2D-FFT gives comparable result with SAD and useful for nano structured carbons.

キーワード：透過電子顕微鏡，カーボン材料，画像処理，構造解析

1. ま え が き

透過電子顕微鏡(TEM)による炭素材料の観察は、試料全体から局所の組織までを視覚的にとらえることができる。近年、TEM の分解能が向上し、原子・分子サイズレベルの観察が可能となった。また、TEM 観察手法の一つに制限視野電子線回折(SAD)があり、物質の格子定数、格子型、結晶方位など調べることができる。この手法を用いることにより、試料の構造を推定することが可能である。しかし、SAD を用いて、高分解能 TEM 観察と併せた炭素材料のナノ構造を調べるためには、視野範囲を極めて小さくする必要があり、十分な回折強度や分解能を得ることが困難となっている。

TEM 観察像に 2 次元高速フーリエ変換(2D-FFT)を施すと SAD と同じ効用が得られ、詳細な物質のナノオーダーの局所構造を調べることが可能となる。

本研究は炭素材料の TEM 観察像を用い、2D-FFT を中心に画像処理を施すことにより、炭素材料の微細構造の解析を行ったので、その結果を報告する。

2. 実験方法

試料として、2800°C で熱処理した異方性ピッチ系カーボン、天然黒鉛から硝酸をインターカレーションすることにより剥離したグラファイト薄片、白金(Pt)微粒子を担持したカップスタック型カーボンナノチューブ(CSCNT)(直径 2~3nm, 株式会社 GSI クレオス提供)¹⁾、酸化鉄微粒子(直径約 10nm)を表面に担持した気相成長炭素繊維(VGCF)を用いた。

試料の観察に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高分解能 TEM(HRTEM)(JEM2100F, 日本電子(株)製)および豊橋技術科学大学基盤研究センター(CRFC)の 3 次元透過電子顕微鏡(3D-TEM)(JEM2100F)を用いた。図 1 に、信州大学工学部の高分解能 TEM を示す。矢印の部分が C_s コレクタと呼ばれる装置で、この装置により高分解能が実現される。

画像処理は、観察した TEM 像を切り出して画像の境界部の影響を取り除くため、hamming window によるウインドウ処理をした後、2D-FFT を施して

*1 技術支援部第二技術班技術専門職員

*2 電子情報工学科教授

*3 一般科教授

*4 一般科准教授

*5 株式会社 GSI クレオス

原稿受付 2012 年 5 月 14 日

パワースペクトルを得た²⁾³⁾。このパワースペクトルをもとに炭素材料の構造を調べた。

3. 実験結果・考察

3-1 TEM 観察像と制限視野電子線回折像

図2は2800°Cで熱処理した異方性ピッチ系カーボンの低倍率のTEM観察像と制限視野電子線回折像(SAD)である。試料が比較的大きいため広い制限視野を取ることができ、十分な強度のSADが得られる。一般に高倍率で観察したTEM像に対応する微小領域のSADを得ることは難しい。たとえ視野範囲を極力小さくしてもナノサイズ領域が多く含まれており、複数の領域のデータが合成されたパターンとなる。HRTEM像からナノサイズ領域を抽出し2次元高速フーリエ変換(2D-FFT)を施せば、このナノ領域だけの情報を検出することができる。

3-2 異方性ピッチ系カーボンの処理

異方性ピッチ系カーボンのTEM観察像に2D-FFTの処理を施した過程を図3に示す。TEM観察像の処理を行いたい領域を選択し、切り出した。画像の境界部のスペクトルへの影響を取り除くため、切り出した画像にウィンドウ処理を行った後、2D-FFTを施した。2D-FFTにより得られたパワースペクトルを解析した。画像処理されたパワースペクトルを観察すると、002回折スポットが観られると同時に、構造の傾きに対応した楕円上に10回折面のスペクトルが現れており、SADに匹敵する微小領域の構造パターンが得られることがわかる。

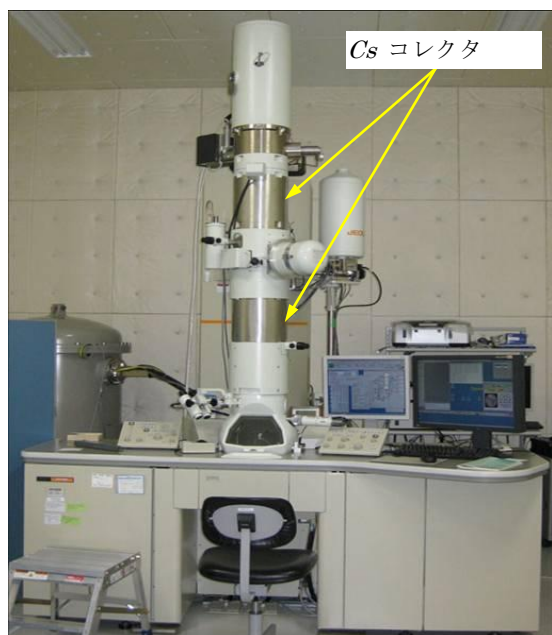


図1 高分解能透過電子顕微鏡 (HRTEM)、信州大学工学部

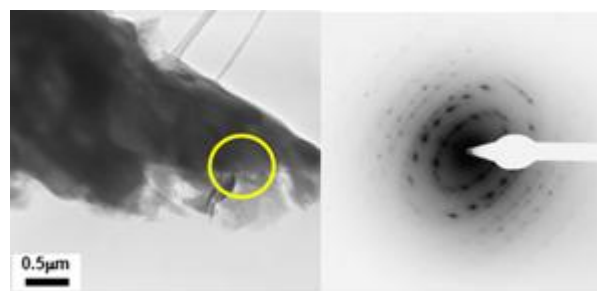


図2 2800°Cで熱処理した異方性ピッチ系カーボンの低倍率のTEM像と制限視野電子線回折像(SAD)

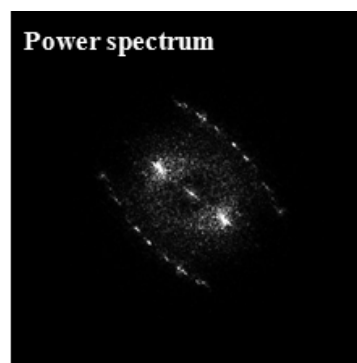
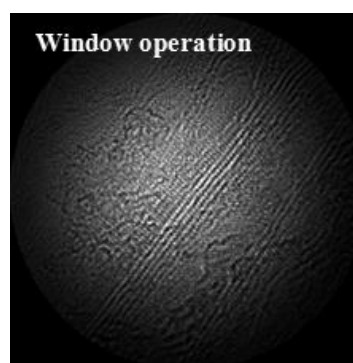
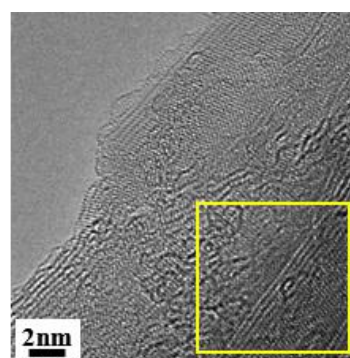


図3 2800°Cで熱処理した異方性ピッチ系カーボンのTEM観察像とウィンドウ処理および2D-FFTの処理画像

3-3 薄片状グラファイトの処理

図4に、薄片状のグラファイトのHRTEM像と2D-FFTによるパワースペクトルを示す。スペクトルが円状に並んでいることから、グラファイトは単層(グラフェン)ではなく、Basal面に垂直方向からの観察像であることがわかる。また、スペクトルは2個のスポットの対が6個あることから、2つのグラファイト構造がBasal面に対して水平に約 22° 回転して積層している様子がわかる。このスペクトルから推察されるグラファイトの構造モデルを図5に示す。

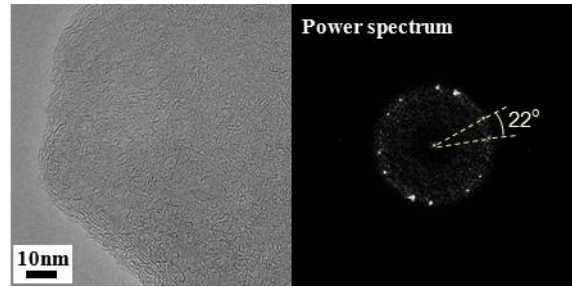


図4 薄片状グラファイトのHRTEM像と2D-FFTによるパワースペクトル

3-4 Pt 微粒子を担持した CSCNT の処理

Pt 微粒子を担持したカップスタック型カーボンナノチューブ(CSCNT)のTEM像を図6(a)および(b)に示す。CSCNTは、炭素六角網面により構成された底の抜けたカップ状の構造が連なってカーボンナノチューブを形成しており、TEM像よりこの構造が観察できる。また、炭素六角網面のエッジがナノチューブの内面および外部表面に現れていて、CSCNTの内側および外側の炭素六角網面のエッジに沿ってPt粒子が優先的に結合する傾向が見られる。Pt粒子が分散されて担持されているようすから、このCSCNTを燃料電池の電極に使った場合、Pt触媒作用が効率的に行われ、Ptの使用量を大幅に減らすことができる。図6(c)に図6(b)の2D-FFTのパワースペクトルを示す。パワースペクトルにはCSCNTの炭素六角網面の積層およびBasal面やPt粒子の結晶と分布の情報が含まれている。HRTEM観察結果と併せて解析することで、Pt粒子の結合位置や結晶方位等がわかるものと考えられる。

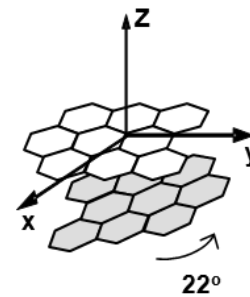


図5 薄片状グラファイトの構造モデル

3-5 酸化鉄微粒子を担持した VGCF の処理

酸化鉄微粒子を表面に担持した気相成長炭素繊維(VGCF)を傾斜して連続撮影したTEM像の一部を図7に示す。これらのTEMから3D-TEM像を計算する⁴⁾⁵⁾。VGCFの左側は円筒形ではなく、大きくえぐれた欠陥部分があり、ここに酸化鉄微粒子が多数結合している。複数の角度から観察することにより、酸化鉄微粒子がVGCFの表面の欠陥部分に担持されていることがわかる。また、酸化鉄微粒子一度欠陥部分に付着すると、この粒子に次々に他の粒子が連なって結合する。これらのことから、酸化鉄微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。酸化鉄微粒子が担持されているVGCFのHRTEM像を図8(a)に示す。右上が年輪状構造をしたVGCFで、ファイバーの軸方向に炭素六角網面が平行に積層している。

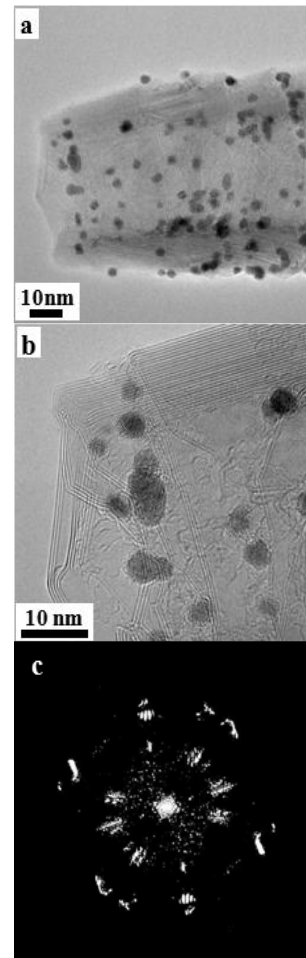


図6 (a) (b)Pt 微粒子を担持したカップスタック型カーボンナノチューブ(CSCNT)のTEM像. (c) (b)の2D-FFT

左下が酸化鉄微粒子で，単一粒子の直径と結晶の向きの違いより，複数の粒子が集まったものと考えられる．この観察像は，VGCF と酸化鉄微粒子が並び結合部が表れている場所である．酸化鉄微粒子とVGCF の界面部分に着目すると，界面部分の炭素六角網面が歪んでおり，VGCF の表面と酸化鉄微粒子との間に強い相互作用があることがわかる．酸化鉄微粒子の 2D-FFT によるパワースペクトルを図 8(b) に示す．このパワースペクトルから，結合している粒子の結晶方位がわかる．

以上の結果から，高倍率の TEM 観察において 2D-FFT は SAD の代替手法となりうることが検証された．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，本手法が有効であると考えられる．

4. まとめ

HRTEM 観察および画像処理により，金属微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箇所に優先的に結合することがわかった．また，金属微粒子の付着部分の炭素六角網面が歪んでいることから，カーボンナノチューブの表面と金属微粒子との間に強い相互作用があると考えられる．本研究により検討したナノ材料の解析手法は，エネルギーデバイスの電極などに使用する高機能性材料の解析および開発を効率的に支援することが期待される．

謝 辞

本研究は，豊橋技術科学大学の平成 23 年度高専連携教育研究プロジェクト，京都大学生存圏研究所の木質材料実験棟共同利用研究，文部科学省の地域イノベーション戦略支援プログラム「ナノカーボンを利用したスマートデバイス」，科学研究補助金の援助金（基盤（C）），課題番号 22560311）を受けて行ったものであり，謝意を表します．

参 考 文 献

1) Oshida K, Muratra M, Fujiwara K, Itaya T, Yanagisawa T, Kimura K, Tao Y, Endo M: Analysis of space structure of nano carbons by three dimensional and high resolution transmission electron microscopy., The Annual World

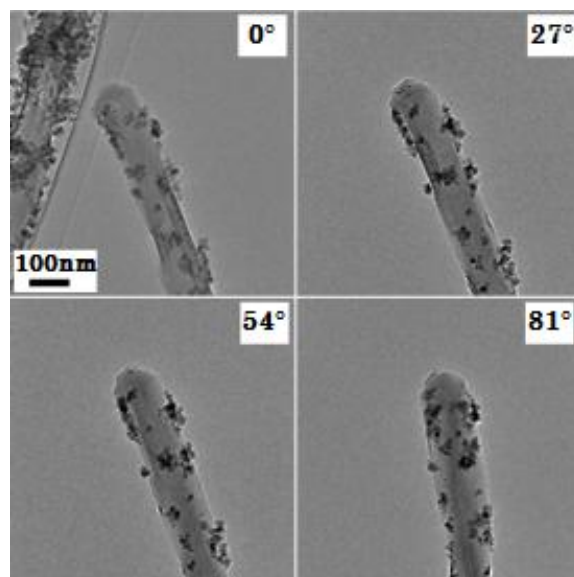


図 7 酸化鉄微粒子を担持した気相成長炭素繊維 (VGCF) を傾斜して得た TEM 像

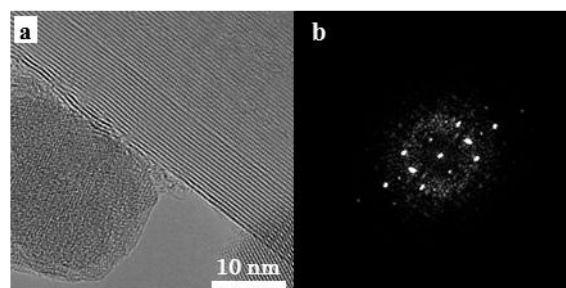


図 8 酸化鉄微粒子を表面に担持した気相成長炭素繊維 (VGCF) の TEM 像と酸化鉄微粒子 2D-FFT によるパワースペクトル

- Conference on Carbon (CARBON2011), Shanghai China, 262(2011).
- 2) Oshida K, Nakazawa T, Miyazaki T, and Endo M: Application of image processing techniques for analysis of nano- and micro-space in carbon materials., *Synthe Met*, 125, 223-230(2001).
 - 3) 押田京一, 柳澤 隆, 遠藤守信: 透過電子顕微鏡と画像処理による炭素材料の組織・構造解析, *炭素*, No.208,126-134(2003) .
 - 4) Janssen AH, Schmidt I, Jacobsen CJH, Koster AJ, de Jong KP: Exploratory study of mesopore templating with carbon during zeolite synthesis., *Microporous and Mesoporous Materials*, 65(1), 59-75(2003).
 - 5) Yoshizawa N, Tanaike O, Hatori H, Yoshikawa K, Kondo A, Abe T: TEM and electron tomography studies of carbon nanospheres for lithium secondary batteries., *Carbon*, 44(12), 2558-2564(2006).