

# 水素雰囲気中 MA 処理グラファイトの微細構造観察及び EELS 測定

田邊栄司 北野保行\* 山田一志\*\* 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, YAMADA Kazushi, ORIMO Shinich and FUJII Hironobu

Nanostructured graphite is prepared by mechanical milling in a hydrogen atmosphere. It has been found that the protium (hydrogen atom) capacity increases up to 2 mass % ( $\text{CH}_{0.2}$ ), 5 mass % ( $\text{CH}_{0.6}$ ) and 7.4 mass % ( $\text{CH}_{0.96}$ ) with increasing in the mechanical milling times, 5, 20 and 80 hours, respectively. The nanostructured graphite are examined to get information of atomic arrangements and chemical bonding. For this purpose, the high-resolution transmission electron microscopy (HREM) and the electron energy loss spectroscopy (EELS) are employed. The changes in the electronic structures would be more sensitive to the mechanical milling than those in the atomic configuration structures.

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

燃料電池用水素吸蔵材料として、グラファイト及びビナノチューブ等の炭素系材料が注目を集めている。水素雰囲気中メカニカル・アロイング法（以下、MA）によってグラファイトの水素吸蔵量が大幅に増加することが折茂ら<sup>1)</sup>によって見出された。水素ガス中での MA 処理時間が 5、20、80 時間と増加するとともに、その吸蔵量が 2.0、5.0、7.4=mass% と増加する。吸蔵水素量を炭素原子数に対する原子数の比で記述すると、それぞれ  $\text{CH}_{0.2}$ 、 $\text{CH}_{0.6}$ 、 $\text{CH}_{0.96}$  となり、アセチレンに匹敵する化学量論比になる。

本研究ではグラファイトのナノ構造化と水素多量吸蔵の関係を明らかにするために、水素雰囲気中 MA 処理によるグラファイトの微細構造変化を観察した。透過電子顕微鏡（以下、TEM）を用いて高分解能電子顕微鏡法（以下、HREM）と電子エネルギー損失分光法（以下、EELS）により観察測定した結果を報告する。

### 2 実験方法

MA 処理は常温、水素 50 気圧の雰囲気中で回転数 400 rpm の遊星ボールミルを用いて行い、未処理、MA 5 時間、MA 20 時間及び MA 80 時間処理の試料について観察した。MA 処理時間による水素吸蔵量変化を 図 1 に示した。

\*島根大学総合理工学部物質科学科 \*\*現、TDK

\*\*\*広島大学総合科学部

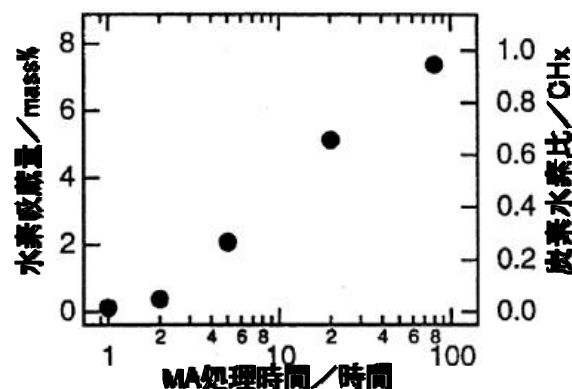


図 1 MA 処理時間と水素吸蔵量の変化

SEM 観察には JSM6340F（日本電子株）を、HREM 観察には JEM4000EX（日本電子株、加速電圧 400kV）を、ゼロロス像観察及び EELS 測定には JEM3000F（日本電子、加速電圧 297kV）を使用した。前者は高分解能観察用トップエントリー型ホルダーを、後者は静電界放射形電子銃（FE）とポストカラム型エネルギーフィルター（Gatan 社、Gatan Imaging Filter、以下、GIF）を装備してい

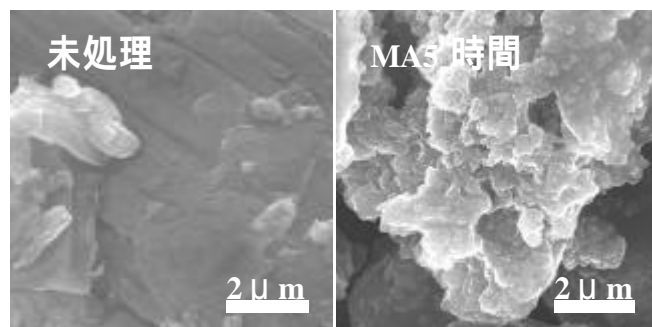


写真 1 MA 処理前後の表面形態（SEM 像）

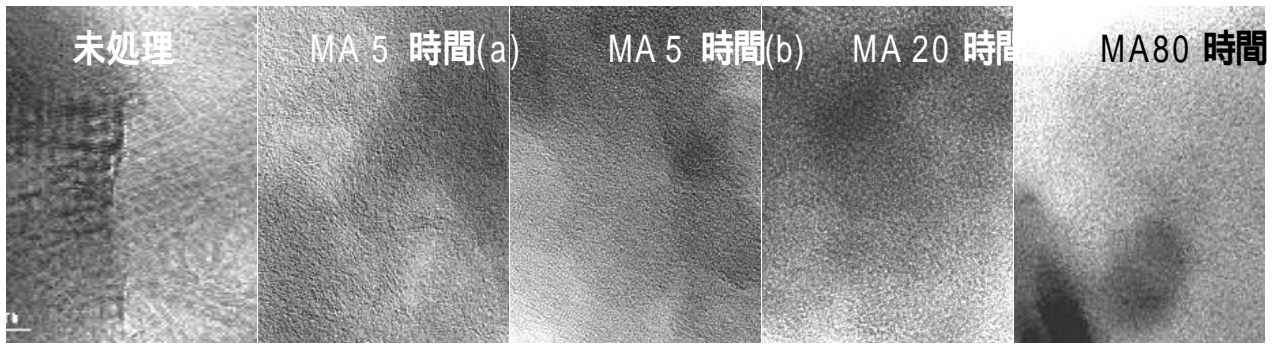


写真2 各MA処理時間のHREM像 10 nm

る。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 SEM 観察

写真1に未処理及びMA 5時間処理試料のSEM像を示した。水素雰囲気中MAにより平坦な板状だったグラファイト表面に1 $\mu$ m以下の細かい凹凸ができていくことが分かる。また、5時間以上処理では表面の変化は少なく、MAにより投入されたエネルギーがグラファイトの表面形態の変化よりも内部構造の変化に大きく寄与したものと推測される。

#### 3.2 HREM 観察

写真2に各MA処理時間でのHREM像を示した。未処理試料では0.34nmのグラファイトc-面間隔及びc-面を形成する6員環に対応する格子縞が明瞭かつ、広範囲に観察された。

MA 5時間処理では未処理同様、(a)格子縞が明瞭な領域と(b)アモルファス特有のランダムな構造が観察される領域が混在し、未処理試料に比べて刃状転位等の格子欠陥が多く見られた。

MA 20及び80時間処理では格子縞は観察されなくなった。なお、80時間処理にはボールミル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が確認された。また、比較的試料の薄い領域でナノ構造化によってc-面構造が周期的に切断、形成されたクラスターと思われる構造が観察されたが、電子線による試料の照射損傷の効果を含めて検討する必要がある。

図2に各MA処理時間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す。MA処理によって明瞭なピークが減衰消失し、アモルファス化が促進されているこ

とが分かる。全般にX線回折図形とHREM像の結果は対応しているが、MA 5時間のHREM像からX線回折図形に明瞭なピークが観察されなくなった場合でも、微視的にはグラファイトの層構造が保たれていることが分かる。なお、MA処理によるピークの低角側へのシフトは、水素吸蔵によるグラファイト層間の膨張によるものと考えられる。

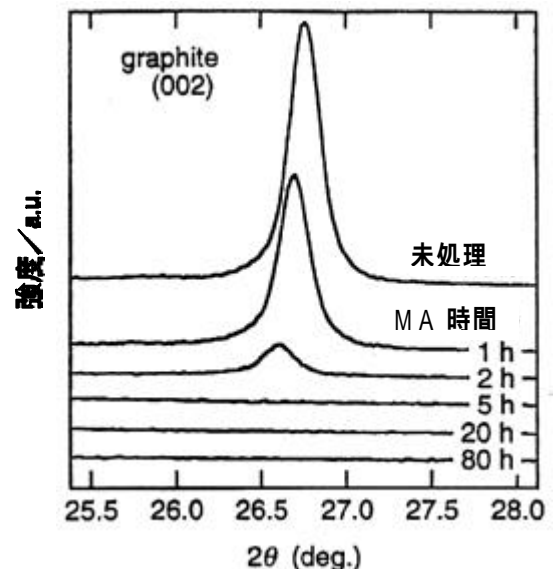


図2 各MA処理時間でのX線回折図形

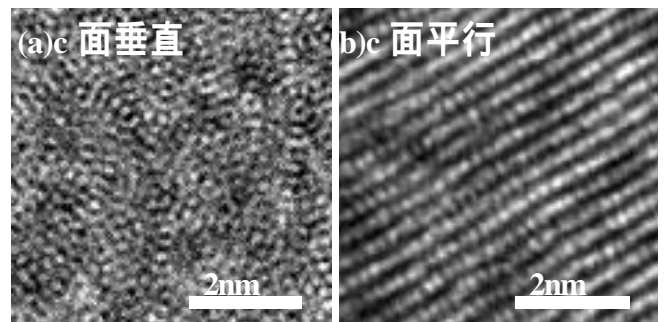


写真3 未処理グラファイトのゼロロス像

写真3に未処理試料の(a)c面垂直及び(b)c面平行方向から観察したゼロロス像を示した。ゼロロス像はポストコラム型フィルター（以下、GIF）によってサンプルを透過した電子線を分光し、像のノイズ

となる非弾性散乱電子を取り除いたもので、(a)にはグラファイトを構成する6員環網目状の格子像が、(b)には6員環網目を網面の方向から見たときの炭素原子の配列に対応する格子像を見ることができる。この像から未処理のグラファイトはc面内及び層間ともに欠陥の少ない構造をとっていることが分かる。

### 3.3 EELS スペクトル

図3に各処理時間の炭素KエッジのEELSスペクトルを示す。それぞれのスペクトル測定位置は写真2のHREM像に対応している。

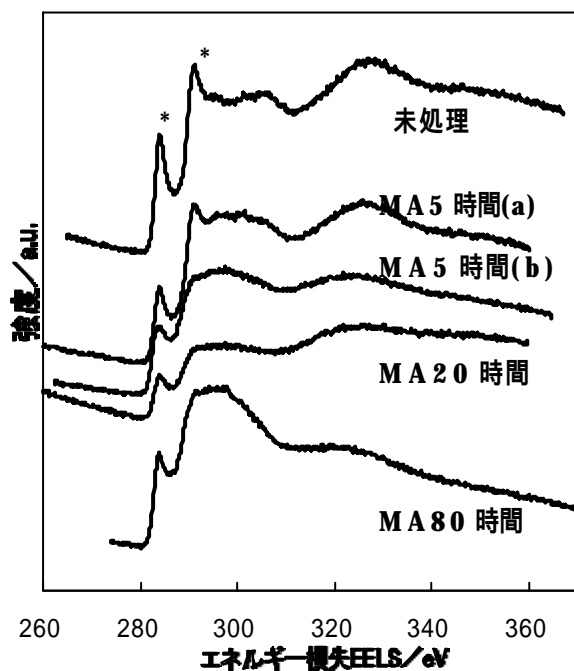


図3 各MA処理時間でのEELSスペクトル

EELSスペクトルはバルク材料のX線光電子分光(XPS)に対応したもので、TEMの試料を透過した電子を、カメラ室直下に設置された静磁界プリズムにより分光して得られる。エネルギー分解能に相当するゼロロスピークの半値幅は1.1eVで、最小1nm程度の範囲のスペクトルを10秒程度で取得可能である。

グラファイトの炭素Kエッジの場合、それぞれ、層間相互の結合の\*結合とc面内の六員環の結合の\*結合にそれぞれ対応する、284 eV付近の\*ピークと291 eV付近の\*ピークが測定される。<sup>2)</sup>

未処理試料では291 eVに結合の第1遷移に対応する鋭いピークがあり、6員環構造に欠陥の少ないグラファイトであることが分かる。<sup>3)</sup>

MA5時間の試料ではHREM像同様、(a)291eVに結合の第1遷移に伴う明瞭なピークを持ち、結

晶性が高い領域と(b)同ピークが消失し、ナノ構造化が進んだ領域が共存していることが分かる。MA20及び80時間の試料では同ピークは完全に消失している。なお、MA20時間試料は厚かったため、スペクトルのバックグラウンドが高くなっている。

これらの結果から化学結合状態も、HREM像やX線回折図形に見られるのと同様に、MA処理によってナノ構造化が促進されることが分かった。結合の第1遷移に伴う291 eVの鋭いピークの減衰は、6員環網目構造に多くの欠陥が生じ、長距離秩序が崩れてナノ構造化したことを示している。

また、武藤<sup>4)</sup>から6員環網目状構造が外れ、グラファイトc面内にクラスターのナノ構造化が形成された場合、\*ピークの積分値が\*ピークに比べ著しく減少することが理論的に導出されるとの指摘があった。これはグラファイトに水素イオン注入を行った試料において実験的に確認されており、ピーク強度比の測定を目的とした観察が必要であることが分かった。

## 4. 結言

水素雰囲気中MA処理によって、グラファイトc面内の構造に欠陥が生じることが、HREM観察とEELS測定により直接確認することができた。

しかしながら、グラファイト層間への水素吸蔵量を大幅に超える炭素水素比を、説明できる結果は得られていない。水素放出過程の観察やEELSスペクトルの理論的検証とHREM像によるナノ構造のモデリングを併せて行うことで、水素が捕獲されている原子位置を解明していくことが必要であると考えられる。

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蒲田政信企画調査部長、畑徳宣課長、黒田隆文課長には深く感謝いたします。

- 1)Orimo et al.:Appl. Phys. Letters, 75(1999)3093.
- 2)進藤大輔・及川哲夫 「材料評価のための分析電子顕微鏡法」単行本.
- 3)Kurata et al:Bull. Inst. Res., Kyoto Univ., Vol.71(1993),No.2,212-224.
- 4)武藤俊介 私信 2001年度電子顕微鏡学会.