

XRDによる炭素材料の格子定数及び結晶子の大きさ測定 [JIS R7651:2007]

X-ray Diffraction Analysis of Lattice Parameters and Crystallite Sizes of Carbon Materials [JIS R7651:2007]

人造黒鉛は、リチウムイオン電池の負極材などに使用されている重要な物質です。人造黒鉛の結晶の格子定数と平均結晶子サイズを管理する方法として、X線回折による測定があります。2007年にはJIS規格 [JIS R7651:2007] 「炭素材料の格子定数及び結晶子の大きさ測定方法」が制定されています。そこで今回は、本規格に沿ってX線回折データを測定、解析し、人造黒鉛の結晶構造パラメータである

格子定数および結晶子の大きさを求めた例について紹介します。この解析には、炭素構造解析ソフトウェアCarbon Analyzer GR (販売元 (株) 菱化システム) を用いました。また、同じ材料のラマンスペクトルを測定し、Gバンドに対するDバンドの強度比であるR値を求めましたので合わせてご紹介します。

R. Ogawa S. Takeuchi

■試料と前処理

Samples and Analytical Conditions

温度条件を変えて熱処理を行ったコークス由来粉末炭素材料3種類それぞれに対し、Carbon Analyzer専用標準粉末シリコン (販売元大阪薬研 (株)) を均一に混合し、X線回折測定用試料としました。混合比は測定試料に対してCarbon Analyzer専用標準粉末シリコンの質量分率を20 % としました。熱処理の温度条件をTable 1に示します。なお、測定用試料は、試料窓の大きさが15 mm×20 mm、深さ0.2 mmのガラス製試料ホルダに均一に充填しました。 θ - 2θ 法による測定条件をTable 2に示します。

Table 1 測定サンプルの熱処理条件
Conditions of Sample Formations

サンプル	熱条件
M-1	1000 度
M-2	2000 度
M-3	2800 度

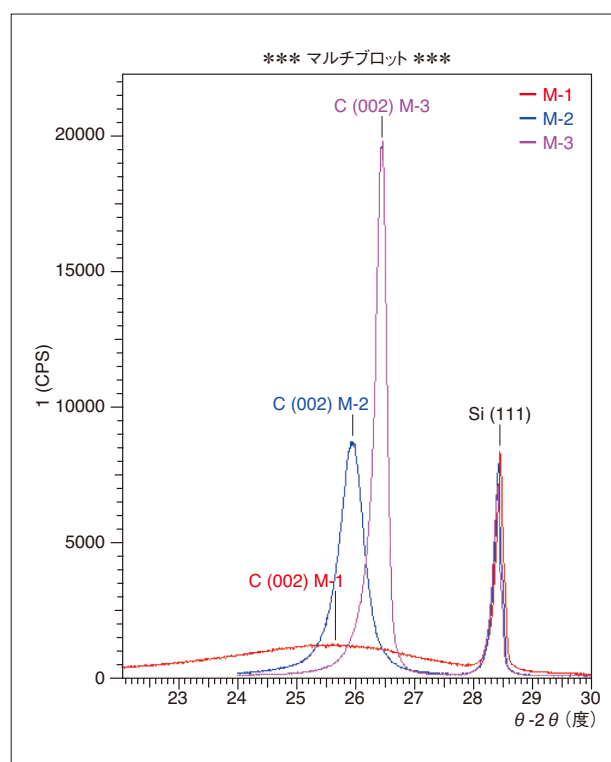
Table 2 θ - 2θ 法による測定条件
Measurement Conditions Using θ - 2θ Method

Instrument	: XRD-6100
X-ray Tube	: Cu target
Voltage-Current	: 40 kV-40 mA
Slits	: Divergence Slit; 0.5 ° Scattering Slit; 0.5 ° Receiving Slit; 0.15 mm
Monochromator	: Curved Graphite
Scan Range	: M-1 (15 °~30 °) M-2, M-3 (24 °~30 °)
Scan Mode	: Continuous Scan
Scan Speed	: 2.0 deg/min
Preset Time	: 0.3 sec

■X線回折のピークプロファイル

Peak Profiles of Samples

サンプルM-1~M-3の回折ピークプロファイルの重ねあわせをFig. 1に示します。25.5度付近~26.5度付近にはC(002)回折線、28.4度には炭素の回折線の補正を行う際に標準として用いるSi(111)回折線が見られます。カードデータにおけるグラファイトの002回折角度 (ICDD粉末回折データベースNo.00-26-1077) $2\theta=26.6^\circ$ に対し、熱処理温度が低いとC(002)回折角度が低角側にシフトしていますが、熱処理温度が高くなると回折角度が高角側すなわち本来のグラファイトの回折角度に近づいていき、ピーク形状も鋭くなっている (半価幅が狭くなっている) ことがわかります。

Fig. 1 熱処理条件を変えた試料の回折ピークプロファイルの重ね合わせ
Diffraction Patterns of Different Heating Conditions

■Carbon Analyzer による格子定数および結晶子の大きさの解析

Measurement of Lattice Parameters and Crystallite Sizes by Carbon Analyzer

測定により得られたC回折線のピークプロファイルに対し、ローレンツ因子(L)、偏向因子(P)、吸収因子(A)、および炭素の原子散乱因子(f_c)に関する補正を行い、補正強度を求める必要があります。更に、強度補正をした回折ピークプロファイルから、標準シリコンの回折角度を用いてCの回折角度 $2\theta_c$ が得られます。このCの回折角度 $2\theta_c$ を用いて、Braggの式(式1)から面間隔 d (格子定数)が、強度補正した回折ピークプロファイルから真の半価幅 β を求めてScherrerの式(式2)に代入することで結晶子の大きさ L_c が決定されます。

炭素構造解析ソフトウェアCarbon Analyzerでこれらの処理を行い、Cの002回折線について学振法¹⁾02モードにて格子定数 d_{002} および結晶子の大きさ L_{c002} を求めました。M-1~M-3の格子定数 d_{002} 、結晶子の大きさ L_{c002} およびC(002)のピーク角度の解析結果をTable 3に、またM-2における002回折線プロファイルフィッティング例をFig. 2に示します。この結果、より高温で熱処理を行うことにより格子定数が小さく、かつ結晶子が大きくなる傾向があることがわかります。

Table 3 Carbon Analyzerによる格子定数および結晶子の大きさの解析結果
Analysis Results of Lattice Parameters and Crystallite Sizes by Carbon Analyzer

サンプル	d_{002} (nm)	L_{c002} (nm)	ピーク角度
M-1	0.34523	2.468	25.80
M-2	0.34278	23.212	25.96
M-3	0.33601	93.390	26.47

■ラマンスペクトルによるR値の評価

Evaluation of R-value with the Raman Spectra

ラマン分光法は炭素材料の評価手法として、広く用いられています。グラファイト構造の場合には、グラファイトに由来するGバンド(1580 cm^{-1} 付近)と結晶の乱れに起因するDバンド(1360 cm^{-1} 付近)やD'バンド(1620 cm^{-1} 付近)が現れます。構造の乱れが大きくなると、Gバンドに対するDバンドやD'バンドのピーク強度が増すことから、R値と呼ばれるラマンバンドの強度比(I_{1360}/I_{1580})は大きくなります。R値とX線回折により求めた結晶子サイズとは逆比例の相関があることが知られています¹⁾。

Fig. 3は、顕微ラマン分光光度計で測定したM-1~M-3のラマンスペクトルです。Carbon Analyzerを用いるとFig. 4のようにピーク分離を行い、R値を自動計算します。Table 5はR値の計算結果で、結晶子サイズと逆比例の相関を示していることがわかります。

Table 4 ラマン測定の分析条件
Analytical conditions

Laser : 532 nm	Exposure Time : 30 sec
Accum. : 1	Magnification : ×50

Table 5 Carbon AnalyzerによるR値の解析結果
Analysis Results of R-value by Carbon Analyzer

試料	R 値
M-1	1.18815
M-2	0.66875
M-3	0.14871

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_c} \dots\dots\dots (式1)$$

(d : 結晶面間隔nm, λ : CuK α 線の波長)

$$L_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_c} \dots\dots\dots (式2)$$

(L_c : Cの結晶子の大きさnm, K : 形状因子, λ : CuK α 線の波長, β : 真の半価幅radian, θ_c : 回折角度)

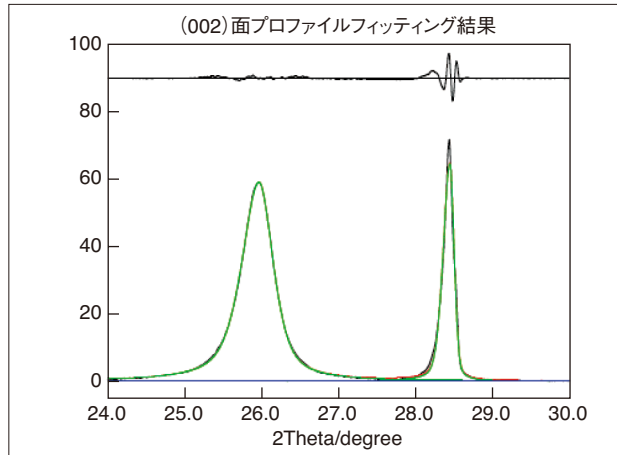


Fig. 2 試料M-2の002回折線プロファイルフィッティング結果
Profile Fitting of C(002) Diffraction Data (M-2)

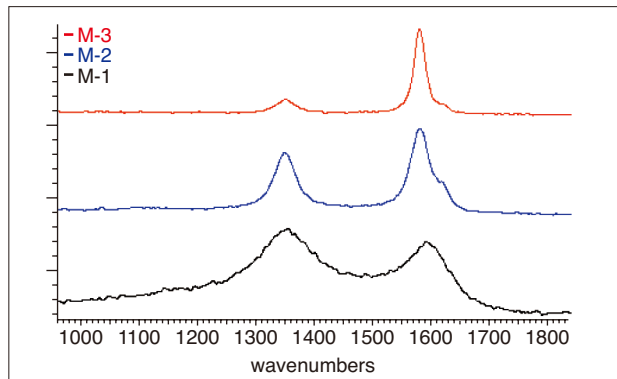


Fig. 3 各試料のラマンスペクトル
Raman Spectra of M-1, M-2, M-3

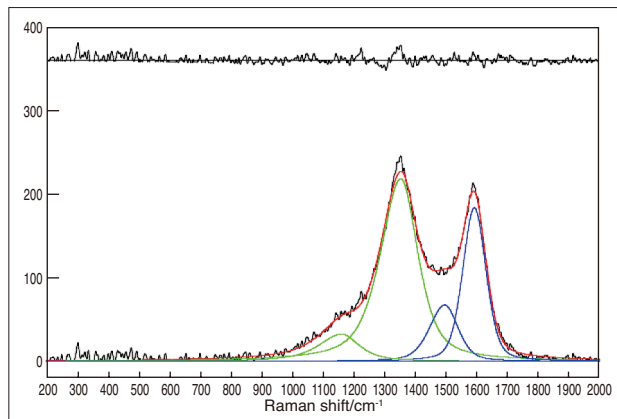


Fig. 4 試料M-1のプロファイルフィッティング結果
Profile Fitting of Raman Spectrum (M-1)

[参考文献]

1) M.Osada, M.Kakihana, TANSO 2007 [No.228] 174-184

初版発行: 2011年7月
A改訂版発行: 2011年11月

島津製作所 分析計測事業部
応用技術部

島津コーラルセンター

☎0120-131691
TEL:075-813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>
会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。