パターソン関数法によるメソカーボンマイクロビーズの 積層構造解析とその信頼性

藤本宏之, 白石 稔*

(平成6年10月6日受理)

Analysis of Stacking Structure of Meso-carbon Micro-beads : Patterson Function Method and Its Reliability

Hiroyuki Fujimoto and Minoru Shiraishi*

Research & Development Center, Osaka Gas Co.,Ltd.
6-19-9, Torishima Konohana-ku Osaka 554, Japan

*National Institute for Resources and Environment
16-3 Onogawa, Tsukuba Ibaraki 305, Japan

It is well known that the structure analysis with the Patterson function provides a powerful tool in X-ray crystallography and many researchers have applied it for various carbon materials. In the present study, the effect of variation of sampling distance in the measurement of 002 diffraction profiles on the Patterson function in relation to the reliability of the analysis was investigated using the sampling theorem and the structural change of mesocarbon microbeads (MCMB) by heat treatment was analysed on this basis. Thereby, the Patterson functions calculated from 002 diffraction profiles with sampling distance of $\Delta(2\theta) \leq 0.5^\circ$ are found to contain many Fourier ripples and aliasing effect, whereas very few ripples and aliasing effects in those obtained with $\Delta(2\theta) \leq 0.1^\circ$. A 30 Å band was observed for MCMBs heat-treated below 800 °C, giving rise to the modulation in oscillation curves of the Patterson functions. Such a result is in agreement with that reported by Hirsch for coals.

KEYWORDS : *Patterson function, Fourier transform, Stacking Index, Mesocarbon microbeads, Sampling distance*

1. 緒 言

パターソン関数による構造解析がX線結晶学における非常に有力な研究手段であることはよく知られている。炭素の構造解析においてもHirsch¹⁾, Ruland²⁾, 白石^{3), 4)}, 横野⁵⁾, 小川⁶⁾らが, 002回折プロファイルのフーリエ変換に

よるパターソン関数の計算結果から, 炭素網面の積層分布を求める研究をかなり以前より行っており, とりわけ石炭の構造について, 多大の成果を得ている。また最近では, 井本ら⁷⁾が難黒鉛化性炭素のパターソン関数計算よりStacking Index (SI) および炭素中の積層構造部の重量割合 P_s を計算し, SI<0.76あるいは P_s <0.59であるような炭素がリチ

大阪ガス (株) 開発研究所: 〒554 大阪市此花区西島6-19-9

* 資源環境技術総合研究所: 〒305 茨城県つくば市小野川16-3

ウム2次電池用負極として優れた特性を示すことを報告している。

こうしたパターンソン関数法による (002) 面の回折プロファイルの解析において、時折パターンソン関数の振動曲線が良好に収束せず、その収束値も0点よりわずかに上下にずれたり、またパターンソン関数より求められる炭素層面の積層分布において負のヒストグラムを示すことがある。これらの原因の第1は、本来無限区間で行うべきフーリエ積分を有限の回折角度範囲で行うことによって生じる、いわゆるリップル効果である。第2の原因は波の不確定性によるものと考えられる。フーリエ変換は、無限の周期を持つ波に関して無限区間で連続点に対して行うべきであるが、実際のコンピュータ計算においては、ある角度範囲で測定された有限のサンプリング間隔のデータ群に対し離散的フーリエ展開を行わざるを得ない。フーリエ変換のサンプリング定理⁸⁾によれば、合成波信号に含まれる最大周波数の2倍の逆数より小さい間隔でサンプリングしないと、その信号を忠実に再現できず、これより粗くサンプリングした場合には波形に歪みを生じる (エイリアシング効果)。したがって、データ間隔が大きくなるほど、得られるフーリエ変換結果はより著しい歪みを受けることになり、またパターンソン関数から求められる積層分布にも誤差が増してくると予想される。近年、コンピュータの演算能力が向上し、メモリ空間も大きくなってきているので、パターンソン関数の計算精度を向上させるためにサンプリング間隔をかなり小さくすることは、容易になってきている。

本研究では、サンプリング定理を考慮して、002回折パターン測定時の測角間隔をいろいろ変化させて、フーリエ変換結果に与える影響、パターンソン関数の解析信頼度を検討した。さらにパターンソン関数法により、メソカーボンマイクロビーズ (MCMB) の熱処理に伴う構造変化を解析することにした。

2. 実験

まず測定用試料として、400-1000℃で熱処理したメソカーボンマイクロビーズ (MCMB, 大阪ガス社製) を用いることにした。002回折プロファイルの測定は、理学電機社製 RINT2500 を用いて、管電圧-管電流を 40kV-200mA とし $2\theta = 1-16^\circ$ の範囲を透過法で、 $2\theta = 10-41^\circ$ の範囲を反射法で行った。得られた回折プロファイルデータは白石ら³⁾、⁴⁾と同様の強度補正を行った後、2つの方法で測定された共通の角度範囲 ($10-16^\circ$) の実測強度曲線を最小二乗法により2次関数で近似し、反射法/透過法の平均強度比より両者のプロファイルを補正して強度関数 $I(2\theta)$ を得た。測定時のサンプリング間隔 $\Delta(2\theta)$ を Table 1 に示す。なお、過去の報告との比較のため、 $\Delta s = 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ ($\Delta(2\theta) =$

Table 1 Sampling distance in measurement of 002 diffraction profile of MCMB with CuK α .

$\Delta(2\theta)^\circ$	Sampling distance $\Delta s = 2 \sin \theta / \lambda / \text{\AA}^{-1}$	Measurement range	Number of data point
1.0	$(1.1 \times 10^{-2} - 1.1 \times 10^{-2})$	$1-41^\circ$	41
0.5	$(5.3 \times 10^{-3} - 5.7 \times 10^{-3})$	$1-41^\circ$	81
0.1	$(1.1 \times 10^{-3} - 1.1 \times 10^{-3})$	$1-41^\circ$	401
0.05	$(5.3 \times 10^{-4} - 5.7 \times 10^{-4})$	$1-41^\circ$	801
0.01	$(1.1 \times 10^{-4} - 1.1 \times 10^{-4})$	$1-41^\circ$	4001
(0.89-0.94)	0.01	$0.01-0.45 \text{ \AA}^{-1}$	45

$0.89^\circ - 0.94^\circ$) による測定も行った。

こうして得られた強度関数から、次式を用いてパターンソン関数 $P(u)$ を求めた。

$$P(u) = 2 \int \frac{I(s)}{f^2} \cos 2\pi s u ds \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 f は炭素の原子散乱因子であり、 $s = 2 \sin \theta / \lambda$ である。また、(1) 式によるフーリエ変換結果の信頼性を検証するために、

$$I(s) = 2 f^2 \int P(u) \cos 2\pi s u du \quad \dots\dots\dots (2)$$

を用いて、逆フーリエ変換による強度関数 $I(s)$ の再現性を調べた。

さらに、2層以上から構成される積層を対象として、得られたパターンソン関数の包絡線上の面積 $p(n)$ の第2階差から次式にしたがって n 枚の層面を含む積層の積層全体に対する重量割合 $f(n)$ を求めた。

$$f(n) = \frac{p(n-1) - 2p(n) + p(n+1)}{p(1) - p(2)}, n \geq 2 \quad \dots\dots (3)$$

ここで、 $p(n)$ は $u \approx 3.5 \text{ \AA}$ の $P(u)$ のピークを第1ピーク ($n=1$) としたときの n 番目のピーク面積である。層面の平均数 $\bar{n}$ は次式により求められる。

$$\bar{n} = \frac{\sum f(n)}{\sum f(n)/n} \quad \dots\dots\dots (4)$$

また、002回折強度 I_m と $2\theta \approx 33^\circ$ 付近の最小強度 I_a より次式にしたがって Stacking Index (SI) および積層重量割合 P_s を求めた。

$$SI = \frac{I_m - I_a}{I_m} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$P_s = \frac{SI}{SI(1 - I_{sp}) + I_{sp}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 I_{sp} は次式で与えられる量である。

$$I_{sp} = 0.0606 \cdot d_{002}^2 \cdot \bar{n} \quad \dots\dots\dots (7)$$

なお、上で述べた一連の計算は、NEC製コンピュータPC-9821AP2 (CPU: 80486DX2, 66MHz) およびEPSON製レーザープリンターLP-1500Sを用いて行った。

3. 結果および考察

3.1 パターン関数のサンプリング間隔依存性

Fig.1にサンプリング間隔を変化させたときの002回折プロファイルを示す。いずれの場合も $2\theta = 26^\circ$ 付近に002回折ピークおよび $2\theta = 3-4^\circ$ 付近にBragg値で25-30 Åに相当するバンドが見られるが、測定データ点の離散の程度が異なるという点を除けば、回折プロファイルに大きな違いは認められなかった。

Fig.2は、それぞれの測定条件から得られた002回折プロファイルをフーリエ変換して得られたパターン関数である。 $\Delta(2\theta) \leq 0.1^\circ$ の場合には、フーリエ変換結果がほぼ同じ形状をしており、リップル効果の影響も少なく良好に収束していることがわかる。

Fig.1 002 diffraction profiles of crude MCMB obtained with different sampling distances.

束していることがわかる。一方、 $\Delta(2\theta) \geq 0.5^\circ$ あるいは $\Delta s = 0.01 \text{ Å}^{-1}$ の場合には、フーリエ変換がかなりの歪みを受けエリヤシングを起こしている。とりわけ $\Delta(2\theta) = 1.0^\circ$ あるいは $\Delta s = 0.01 \text{ Å}^{-1}$ の場合にはパターン関数は、周期性を帯びた振動関数となっている。これは、サンプリング間隔が大きすぎて離散フーリエ展開となったためである。サンプリング定理によれば、測定時のサンプリング間隔は、最大でも空間周波数 $\omega = 2\pi u$ の2倍の逆数(ナイキスト間隔)以下にする必要がある。いま、パターン関数の収束点が実空間距離 $u \approx 60 \text{ Å}$ であることから、ナイキスト間隔は $\Delta s_{\max} = 1.3 \times 10^{-3}$ となるが、Table 1よりわかるように、この条件を満たすのは $\Delta(2\theta) \leq 0.1^\circ$ の時であり、 $\Delta(2\theta) \leq 0.1^\circ$ でパターン関数が良好に収束するという結果とよい一致を示す。

この結果はパターン関数の逆フーリエ変換によって得られる002回折プロファイルの再現性によっても確認できる。Fig.3にその様子を示す。 $\Delta(2\theta) = 1.0^\circ$ の場合には、逆フーリエ変換によって元の002プロファイルは再現できなかった。 $\Delta(2\theta) = 0.5^\circ$ になると、 2θ が 23° 以下でフーリエリップルがみられる。これに対して、パターン関数が良好に収束した $\Delta(2\theta) = 0.1^\circ$ および 0.01° では、逆フーリエ変換結果によって元の002回折プロファイルがほぼ再現されており、とりわけ $\Delta(2\theta) \leq 0.01^\circ$ の場合にはフーリエリップルがほとんど見られない。 2θ が 23° 以下で元の002回折プロファイルが完全に再現されないのは、フーリエ変換/逆フーリエ変換時の誤差の増幅によるものと思われる。石炭や生コークスのような比較的積層の程度の低い炭素のパターン関数を求める場合に $\Delta s = 0.01 \text{ Å}^{-1}$ としている報告がよく見られるが^{2), 5), 6)}、仮に平均の結晶子サイズを $L_c \approx 10 \text{ Å}$ と見積もってもナイキスト間隔は $\Delta s = 0.01 \text{ Å}^{-1}$ よりも小さくなるため、パターン関数に若干誤差が含まれるであろう。

積層分布は(3)式にしたがってパターン関数の包絡線上の面積から求められるが、パターン関数がリップル効果、エリヤシング効果の影響を受けていると積層分布計算結果も多くの誤差を含むことになる。そこで、これらの効果が比較的少ない $\Delta(2\theta) \leq 0.5^\circ$ の場合について積層分布計算を試みた。結果をFig.4に示す。いずれの場合も積層枚数が増加するに従い $f(n)$ が減少しているが、ヒストグラムの値が $\Delta(2\theta) = 0.5^\circ$ の時には11番目の層で、 $\Delta(2\theta) = 0.1^\circ$ および 0.01° の時には14番目の層で初めて $f(i) < 0$ となっている。またヒストグラムが負となる頻度と大きさは、ともに $\Delta(2\theta)$ が小さくなるに従い減少している。これはフーリエ変換が良好に収束するほど、それから計算される積層分布もそうした誤差を受けにくくなることを意味している。初めて $f(i) < 0$ となる時までのヒストグラムはフーリエ

Fig.2 Fourier transforms calculated from the 002 diffraction profiles of MCMB in Fig.1.

Fig.3 002 diffraction profiles of MCMB (A) and their inverse Fourier transforms calculated from the Patterson function of MCMB (B) .

Fig.4 Variation of histogram of stack distribution in MCMBs with different sampling distances.

Table 2 Parameters for stacked carbon planes calculated from the intensity function of crude MCMB.

Sampling Distance/°	Average Number of Layers per Stack	Stacking Index	Fraction of Carbon Atoms Contained in Layer Stack
1.0	2.69	0.866	0.772
0.5	2.78	0.871	0.774
0.1	2.82	0.869	0.765
0.05	2.83	0.871	0.769
0.01	2.83	0.874	0.772
0.89-0.94	2.86	0.874	0.771

リップルの影響を受けていないものと考えて、このときの i の値を用い平均積層枚数、積層重量割合を算出するべきであろう。Table 2に(4)–(6)式に基づいて求められた平均積層枚数、積層重量割合、 SI 値とサンプリング間隔との関係を示す。これら3つのパラメータのうち、平均積層枚数のみがフーリエ変換の誤差を直接反映するため、 $\Delta(2\theta) \geq 0.5^\circ$ でばらつきを示すが、 $\Delta(2\theta) \leq 0.1^\circ$ で $n=2.83$ に収束することがわかる。他の2つのパラメータは002回折線強度とコンプトン散乱強度で決定されるためにサンプリング間隔に依存せず、ほぼ一定となる。

Fig.5 Comparison of the Patterson functions calculated with and without interpolation of the data.

3.2 データ補間による影響

サンプリング間隔がナイキスト間隔以上であれば、パターン関数がエリアシングを起こすことは前節で述べた。そこで $\Delta(2\theta) = 0.5^\circ$ の時の測定データを雲形定規補間法により、隣接するデータ間を9点補間し、見かけ上サンプリング間隔が $\Delta(2\theta) = 0.05^\circ$ でサンプリング点数が801点であるようにしてパターン関数を計算した結果を、実際に $\Delta(2\theta) = 0.05^\circ$ 、サンプリング点数801点の条件で測定したときのデータと比較することにした。その結果をFig.5に示す。データ補間することにより、エリアシングの程度は小さくなっているが、 $\Delta(2\theta) = 0.05^\circ$ で測定した時のパターン関数とはなおお合致しない。この結果は、002回折プロファイルから積層割合のような微細構造に関する情報を求めるためには、回折プロファイルそのものを正確に測定する必要があることを示している。

3.3 熱処理によるMCMBの構造変化

$\Delta(2\theta) = 0.05^\circ$ で測定した場合の熱処理温度の異なるMCMBの回折プロファイルをFig.6に示す。またFigs.7,8にそれぞれの回折プロファイルより得られたパターン関

Fig.6 002 diffraction profiles of MCMBs heat-treated at different temperatures.

数および積層分布を示す。熱処理温度の上昇とともに002回折ピークの半値幅がむしろ大きくなり、結晶性の低下が認められる。さらに熱処理温度が700℃以下では $2\theta = 3-4^\circ$ 付近にBragg 面間隔値で約25-30 Åに相当するバンド (30 Åバンド) が認められるが、熱処理温度が800℃以上になると曖昧になり1000℃になると消失している。これらの結果に対応してパターン関数も、700℃以下では約55 Åまで収束せずパターン関数が50-60 Åを中心に変調 (うねり) を示しているのに対して、800℃以上では約30 Åまでの範囲で急速に収束していることがわかる。

Hirsch は、石炭について同様の解析を行い、Bragg 値で20 Åに相当するバンド (20 Åバンド) が存在するとパターン関数に変調が起こることを示唆しているが¹⁾、MCMBの場合も、その回折パターン変化から考えて、この変調は30 Åバンドによるものであると結論づけられる。また、石炭の場合には、このバンドがミセルのサイズに由来するものであるとしているが、同様に考えると、MCMBの場合にはその積層構造が30 Å程度の間隔でほぼ均一に分散しているということになる。一方、積層重量分布は、熱処理温度の上昇とともに積層枚数が減少し800℃になると積層枚数が2枚のものがかなりの割合を占めるようになり、Table 3 からわかるように、積層に占める炭素の重量割合もこの温度で最小値をとる。それ以上の温度になると再び3層以上からなるものが増加し始める。これはおそらく、いったん

Fig.7 Variation of Fourier transforms of 002 diffraction profiles of MCMBs heat-treated at different temperatures.

Fig.8 Variation of histogram of stack distribution in MCMBs heat-treated at different temperatures.

Table 3 Parameters for stacked carbon planes calculated from the intensity function of heat-treated MCMBs.

Heat-Treatment Temperature/°C	Average Number of Layers per Stack	Stacking Index	Fraction of Carbon Atoms Contained in Layer Stack
400	2.83	0.871	0.769
600	2.72	0.874	0.779
700	2.81	0.866	0.763
800	2.58	0.851	0.751
900	2.77	0.879	0.780
1000	2.82	0.894	0.802

成長した積層構造の再配列によるものであり、30 Åバンドの消失もこの再配列と関係があるといえる。

4. 結 論

MCMBの002回折プロファイルを測角範囲 $\Delta(2\theta)$ を $1.0-0.01^\circ$ 間で変化させて測定を行い、それらのデータについてフーリエ解析を行い、パターンソン関数を求めた。その結果、ナイキスト間隔以上のサンプリング間隔である $\Delta(2\theta) \geq 0.5^\circ$ (CuK α 線の場合)ではフーリエ変換結果に多くのフーリエリップル、エリアシング効果が認められ、これより計算される積層分布にも負のヒストグラムが大きく現れることがわかった。

また、熱処理温度が400-1000°Cで熱処理されたMCMBに関してパターンソン関数を求めた結果、熱処理温度が700°C以下では30 Åバンドに起因すると考えられる変調が認められた。800°C処理では、積層枚数が2枚のものが増加するが、それ以上の温度になると再び積層枚数の増加が見られた。

文 献

- 1) P. B. Hirsch, *Proc. Roy. Soc. A* **226** (1954) 143-169.
- 2) W. Ruland, *Carbon*, **2** (1965) 365-370.
- 3) M. Shiraishi and K. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **46** (1973) 2575-2578.
- 4) 白石稔, 真田雄三, *日本化学会誌* **1** (1976) 153-160.
- 5) 横野哲朗, 渋谷隆夫, 真田雄三, *日本化学会誌* **8** (1978) 1132-1136.
- 6) 小川一太郎, 小林和夫, *炭素* **120** (1985) 28-33.
- 7) 井本浩, 小丸篤雄, 東秀人, 日本国公開特許 特開平6-89721 (1994) .
- 8) 間宮真佐人, 西川利夫, *化学計測のためのフーリエ変換法入門* (1983), p.21, p.212, 共立出版社.