炭素材料のラマンスペクトルおよびその新しい応用

片桐 元

(平成8年10月7日)

Raman Spectroscopy of Graphite and Carbon Materials
and Its Recent Application

Gen Katagiri

Toray Research Center, Inc.,
3-7 Sonoyama 3-chome, Otsu, Shiga 520, Japan

Recent study of the Raman spectroscopy for graphite and carbon materials were reviewed, including the explanation for the structural-sensitive spectrum, the results of the measurements with very high signal-to-noise ratio, the excitation wavelength dependence, the method for the characterization of texture and microstructure and the Raman microprobe application. Some issues were also pointed out to utilize the structural-sensitive Raman spectroscopy to characterization of a variety of carbon materials.

1. はじめに

さまざまな炭素材料の評価手法として、レーザーラマン分光法が一般的に用いられるようになってきた。本誌においては20年ほど前に中溝によって講座「ラマン分光」¹⁾が解説されている。その内容は現在でも十分に通用する意義深いものであるが、その後20年の間にさまざまな炭素材料のラマンスペクトルについての測定結果が報告され、基礎的研究、評価応用のいずれにおいても大きな進展が認められている。一方、ラマンスペクトルの測定装置についてもCCD検出器、ホログラフィックノッチフィルターとシングルモノクロメータの組み合わせによって著しい高感度化が達成され、質の良いスペクトルを短時間で得ることができるようになった。本稿では、炭素材料のラマンスペクトルに関する最近の状況および未解決の問題などについて筆者らの研究結果を中心に紹介し、ラマンスペクトルからどのような構造情報を引き出すことができるのかについて解説したい。

2. グラファイトのラマンスペクトル

完全な構造を有するグラファイトの結晶構造 (D_{6h}^+) か

ら期待される振動モードは、

$$\Gamma = A_{2u}(\text{IR}) + 2B_{2g} + E_{1u}(\text{IR}) + 2E_{2g}(\text{R})$$

であり²⁾、2本のラマン活性 ($2E_{2g}$) および2本のIR活性 (A_{2u} , E_{1u}) な振動モードが存在する。これらの振動モードは、Fig.1に示すHOPGのラマンスペクトル ($2E_{2g}$: 1581 および 42cm^{-1})³⁾ および赤外反射スペクトル (A_{2u} : 1588cm^{-1} , E_{1u} : 868cm^{-1})⁴⁾ において実際に見出されている。これらのうち、 A_{2u} のみはグラファイト層面に垂直な方向に成分を有する面外モードであるが、他の3つはいずれも面内モードである。

結晶サイズ (L_a) の異なるグラファイトの1次および2次の領域におけるラマンスペクトルをFig.2に示す。グラファイト構造に乱れが生じると、 1580cm^{-1} のラマンバンドの他に 1360 および 1620cm^{-1} にラマンバンドが認められるようになり、構造の乱れが大きくなるとともにこれらのバンドの 1580cm^{-1} のラマンバンドに対する相対強度が増し、全体にブロードなバンド形状となってゆくことは良く知られている。 1360 および 1620cm^{-1} のバンドは構造の乱れ (Disorder) に起因するものとして、グラファイト (Graphite) 本

Fig.1 (a) Raman and (b) infrared reflectance spectra of HOPG.

来のGバンド (1580cm^{-1}) に対して、Dバンド (1360cm^{-1}) やD'バンド (1620cm^{-1}) と略称されている。このようにグラファイトのラマンスペクトルは他の化合物には例がないほど構造欠陥に対して著しく敏感であり、炭素材料の評価手法として有用であることはもちろん、ラマン分光法自体を研究対象とする立場からも非常に興味深い。

そのようなわけで、炭素材料のラマンスペクトルと言えばR値と呼ばれる2つのラマンバンドの強度比 (I_{1360}/I_{1580}) による黒鉛化度の評価^{5), 6)} が広く知られており、さまざまな炭素材料の評価、特許における規定のパラメータにしばしば用いられている。しかしながら、R値の意味するものはそれほど単純ではなく、安易に用いれば誤った解釈を導くことにもなりかねない。R値を用いた評価の問題点を以下にまとめた。

- ① R値は本質的に励起波長に依存する (後述)。
- ② ラマンスペクトルでは通常、装置光学系 (検出器や分光器) の分光感度特性の補正は行わないので、R値は装置や測定条件に依存する。特に、特許などパラメータとして規定する場合は装置、測定条件を明示するなど、細心の注意が必要である。
- ③ R値はX線回折により求めた L_a と逆相関を示すと言われている^{5), 6)} が、極めて表面感度の高いラマンスペクトル

Fig.2 First- and second-order Raman spectra of graphite materials with different crystallite sizes, L_a .

とバルクを評価するX線回折の結果を直接比較することには注意を要する。特に、炭素材料の場合は表面とバルクの構造に差がある場合が多く、両手法の結果に対応が認められないことも多い。

④ R値と黒鉛化度の関係はある程度黒鉛化度の高いもの (一般的にはハードカーボンの場合の熱処理温度にしておよそ 2000°C 以上) について成り立つ。カーボンブラックなどのアモルファスなもの (熱処理温度にしておよそ 1000°C ~ 2000°C 程度) はR値の変化が極めて鈍感であり、さらには熱処理温度にして 1000°C 以下のカーボン、あるいは石炭やピッチなどのラマンスペクトルは出発物質などさまざまな要因に依存して極めて複雑な挙動を示し、構造との関係を一般化することが困難である¹²⁾。

さて、このような構造の乱れによるラマンスペクトルの変化を説明する考え方として、以下の3つをあげることができる。

(1) 結晶のエッジにおける全対称 I モード⁵⁾

グラファイト構造に乱れが生ずることによって結晶サイズが有限となり、その結晶子の周辺の部分の対称性は無限に広がるグラファイト平面を有するグラファイト構造の場合とは異なったものとなる。DバンドやD'バンドはこのような対称性の低下によって、ラマン活性となった全対称

¹ 全対称モード：振動の変位のすべての状態において平衡位置における対称性が保たれる振動モード。

Fig.3 Phonon dispersion curves obtained for in-plane (—) and out-of-plane (····) modes of graphite. The calculated density of states, $G(\omega)$ can reproduce Raman spectrum of disordered graphite.

(A_g) モードによる。この考え方はグラファイトのラマンスペクトルに関する論文を最初に発表したTuinstraとKoenig⁵⁾によるものであり、広く知れわたったものである。この考え方は後述するエッジ面のラマンスペクトルもうまく説明することができる。

(2) 波数ベクトル選択則のくずれによる分散曲線の特異点の寄与^{7)・9)}

結晶のラマン散乱は運動量保存則の制約から、フォノンのエネルギー (E) と波数ベクトル (k) の間の分散関係における $k=0$ の点においてのみ生ずるが、構造の乱れによってこのラマン散乱における波数ベクトルの選択則 ($k=0$) が破れ、ラマン散乱はBrillouin zoneの全領域から生ずるようになる。**Fig.3**にグラファイトの面内の振動モードについての分散曲線とそれより計算した振動の状態密度を示した。なお、点線は面外の振動モードについての分散曲線であるが、状態密度の計算は行っていない。このようなことは結晶の非晶化に伴うラマンスペクトルの変化を考える上では一般的なことであるが、炭素材料において特徴的なことは**Fig.3**に示すように分散曲線が極値や変曲点などの特異点を有し、これらの部分における振動の状態密度が高くなってラマンバンドが観測されるようになるという点にある。このようなアプローチはNemanichら⁷⁾、Dresselhausのグループ^{8)・9)}によってなされ、実測のラマンスペクトルと状態密度の計算の比較が行われている。この考え方は構造の乱れに伴う 1360cm^{-1} や 1620cm^{-1} のバンドの出現を良く再現し、さらにこれらの倍音である $2D$ (2720cm^{-1}) および $2D'$ (3248cm^{-1}) バンドが、大きさが同じで方向が逆向きの2つの波数ベクトルの結合が $k=0$ の選択則を満足するため、構造の乱れのないHOPGにおいても観測されること

Fig.4 Raman spectrum of 1,2,3,4-tetraphenylnaphthalene.

をうまく説明することができる⁷⁾。

(3) 多環芳香族化合物の混合物¹⁰⁾

炭素材料は多くの種類の多環芳香族化合物の混合物であり、ラマンスペクトルもその各構成成分のラマンスペクトルの重ね合わせになるという考え方である。このような考え方はNakamizoら¹⁰⁾により提案されている。多くの多環芳香族化合物では 1600cm^{-1} 付近および $1300 \sim 1400\text{cm}^{-1}$ 付近に環の骨格振動による比較的強度の高いラマンバンドが共通して認められる。前者は比較的純粋な環の $C=C$ 結合の伸縮振動、後者は環の呼吸振動¹¹⁾に対応するバンドである¹²⁾。化合物によってラマンバンドの位置が異なるもののさまざまな多環芳香族化合物の混合物では 1600cm^{-1} および 1350cm^{-1} 付近にブロードなバンドが認められるようになるわけである。**Fig.4**に1,2,3,4-tetraphenylnaphthaleneのラマンスペクトル¹¹⁾を示す。モノ置換ベンゼン環に特有の 1000cm^{-1} 付近のバンドを除くと、この段階ですでにカーボンを思わせるようなラマンスペクトルのパターンが認められることは注目に値する。石炭やピッチは実際に多くの種類の多環芳香族化合物の混合物であり、そのラマンスペクトルにおいては**Fig.5**に示すような2本のブロードなバンドが認められることは、この考え方の妥当性を強く支持するものである。多環芳香族化合物のラマンバンドの多くは全対称モードであり、さらに共鳴ラマン効果¹³⁾による強度の増

Ⅱ 呼吸振動 (breathing mode) : 環全体が呼吸するように膨らんだり、縮んだりする振動。

Ⅲ 共鳴ラマン効果: ラマンスペクトルの測定に用いる光源の波長が試料の吸収帯内にある場合に、電子遷移との相互作用のためラマン散乱強度が大きく増大する現象。

Fig.5 Raman spectra of amorphous carbon materials.

大を受けているものと考えられる¹²⁾。環全体が伸び縮みする呼吸振動は環の縮合が大きくなるにつれて起こりにくくなり、環が無限に拡がったグラファイトではこのような振動モードは結晶における並進対称性を満たさず禁制となるため、1360cm⁻¹付近のバンドが認められなくなると考えることができる。一方、1600cm⁻¹付近のバンドは対称性が高まるにつれて全対称からE_{2g}モードへと変化し、1580cm⁻¹付近にシフトするものと考えられる。すなわち、この考え方はグラファイトに近い領域では(1)の考え方の逆の状況となる。

これら3つの考え方はいずれも炭素材料の複雑なラマンスペクトルをうまく説明できるものであり、どれかが正しくて、どれかが誤っているという性質のものではない。むしろ、これらの考え方をうまく組み合わせてこそ、より理解を深めることができるのではないかと筆者は思っている。

3. エッジ面のラマンスペクトル

周知のようにグラファイトは異方性が高く、劈開によって得られるベール面とこれに垂直なエッジ面が存在する。Fig.6に熱分解黒鉛(PG)の劈開したベール面および鏡面研磨したエッジ面のラマンスペクトル¹³⁾を示す。エッジ面では1360および1620cm⁻¹のバンドの1580cm⁻¹のラマンバンドに対する相対強度が増すが、1580cm⁻¹のラマンバンドの半値幅($\Delta\nu_{1580}$)はほぼ同一の値を示す。当初、このようなラマンスペクトルの変化は研磨による構造の乱れ¹⁴⁾、表面酸化種の形成¹⁵⁾によるものと解釈されてきた。筆者ら¹³⁾

Fig.6 Raman spectra of cleaved basal plane and polished edge plane of pyrolytic graphite.

はPGのエッジ面について以下のような系統的な研究を行い、ラマンバンドの強度、 I_{1360}/I_{1580} 、 $\Delta\nu_{1580}$ などを比較した。
①研磨の粗さの違い、研磨面の熱処理など異なる条件で作成したエッジ面の比較。
②グラファイトの層面に平行および垂直な偏光方向の比較。
③研磨の角度依存性。

これらの詳細な結果については省略するが、エッジ面では無限に拡がるべきグラファイト平面が途切れてしまい、この部分でグラファイト本来の対称性が失われるため、完全なグラファイトでは禁制な1360や1620cm⁻¹のバンドの相対強度が増すという解釈を行った¹³⁾。この結論はWangら¹⁶⁾によるHOPGのエッジ面についての同様な研究の結果からも支持されている。すなわち、エッジ面では研磨の不完全性による構造の乱れというよりも、断面を出すことによってグラファイト平面が途切れてしまうという必然的に存在する構造の乱れ(対称性の低下)によってエッジ面に特有のラマンスペクトルとなるわけである。これは、前節の(1)の考え方においてエッジ面全体が結晶の境界となっていると考えれば極めて理解しやすい。

もちろん、エッジ面には研磨による構造の乱れも存在するだろうし、酸素や水素などによって切れた結合が終端されているはずである。本当に構造の乱れが大きい場合には $\Delta\nu_{1580}$ が大きな値をとり、黒鉛化度の低下として表れる。また、ラマンスペクトルは残念ながらそれほど表面感度が高くないし、グラファイトに比較すれば共鳴ラマン効果を受けない最表面の官能基に対する検出感度は極めて低くなる。

極端な例としてグラファイトの表面に何らかの物質を塗布してラマンスペクトルを測定した場合、どの程度の厚さ塗布すれば検出可能であるかを調べれば、この状況は容易に理解が可能である。

4. 励起波長依存性について

グラファイトのラマンスペクトルが励起波長に依存することは1981年Vidanoら¹⁷⁾ によっではじめて報告され、その後いくつかのグループによって研究が行われてきた^{16), 18-20)}。これらの結果においては、炭素材料の種類によらずグラファイトからグラッシーカーボンに至るまで、励起波長を長くすると、 1580cm^{-1} 付近のGバンドには大きな変化が認められないが、 1360cm^{-1} 付近のDバンドが大きく低波数側へシフトし、励起波長が長いほどDバンドの相対強度が大きくなることが明らかにされてきた。さらに、 sp^3 構造を多く含むダイヤモンド状カーボン膜についても励起波長を長くするほど低波数側のバンドの相対強度が大きくなることが示されてきた^{21) - 23)}。しかしながら、このようなラマンスペクトルの波長依存性について、その原因は必ずしも良くわかっていないのが現状である。

最近筆者ら²⁴⁾ はグラファイトのラマンスペクトルの励起波長を紫外領域に拡大した測定を行い、可視光励起による測定結果と比較した。cwモードロックNd:YLFレーザー(1053nm , 76MHz)の2倍波(526.5nm)、およびそれをBBO結晶で4倍波としたもの(263.3nm)を光源として測定したラマンスペクトルをFig.7に示す。 1580cm^{-1} 付近のGバンドにはシフトが認められず、紫外光励起では 1360cm^{-1} 付近のDバンドは消失したかのように見える。一方、高波数側の2nd-orderの領域においては、 2700cm^{-1} 付近の

バンドが紫外光励起により大きく高波数側にシフトしている。 263.3nm 励起の場合、2nd-orderの領域はGC20では非対称な単一ピークであるが、HOPGやBHOPG(ホウ素をドープしたHOPG)では複雑な構造が認められる。2D, D+D', $2\text{D}'$ などの寄与が考えられるが、実質的には2Dの状態密度が高い。このことから、Dバンドの位置は $1560 \sim 1580\text{cm}^{-1}$ 程度までシフトしていることとなり、ほとんどGバンドと重なっていることがわかる。Fig.8にGC20におけるラマンバンドのピーク位置と励起エネルギーの関係を示した。このような挙動は炭素材料の種類に大きくは依存せず、可視光領域における波長依存性の延長上にあるが、紫外光励起ではラマンバンドのシフトが加速度的に大きくなることがわかった。

Fig.8 Peak frequency of D and 2D bands as a function of excitation energy.

Fig.7 Raman spectra of HOPG, BHOPG and GC20 excited with 526.6 and 263.3nm.

Fig.9 Raman spectra of HOPG basal plane, PG basal and edge planes with 488.0-nm excitation.

5. 高いSN比による測定

完全な構造を有するグラファイトは結晶の対称性から予測されるバンド ($2E_{2g}$: 1581 および 42cm^{-1}) の他にフォノンの状態密度に起因すると考えられるバンド γ (2440 , 2730 , 3240cm^{-1}) を示す。これらのバンドは互いに逆向きで大きさが等しい波数ベクトルを有する2つのフォノンの結合によりラマン活性となった倍音モード γ とされている。一方、グラファイト構造に乱れが生じると、結晶の対称性の崩れによって波数ベクトル選択則が成立しなくなり、 1360 , 1620cm^{-1} に基本バンドが観測されるようになる。前述のように、このようなフォノンの状態密度に起因するバンドの振動数はいろいろなモデルを用いて計算されているが、計算結果は測定結果となかなか一致しないだけでなく、その中にはグラファイトのスペクトルにおいて見出されていないものも存在する。そこで、グラファイトのラマンスペクトルをできるだけ高いSN比で測定し、これまでに認められていないバンドの発見を試みた²⁰⁾。励起波長としてAr⁺レーザーの 514.5 , 488.0 および 457.9nm を用い、波長依存性の精密な測定も行った²⁰⁾。

劈開したHOPGおよびPGのベール面, PGの研磨した

Table 1 The ratio of relative intensities of each band to the G band between PG edge and basal planes. [$I_{\text{edge/basal}} = (I_{\Delta\nu}/I_G)_{\text{edge}} / (I_{\Delta\nu}/I_G)_{\text{basal}}$]

$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$ $\lambda=488.0 \text{ nm}$	$I_{\text{edge/basal}} = (I_{\Delta\nu}/I_G)_{\text{edge}} / (I_{\Delta\nu}/I_G)_{\text{basal}}$
810	~0.87
1083	2.00
1357	5.26
1469	~0.90
1620	∞
2446	1.14
2718	1.07
2950	4.09
3174	1.22
3247	1.29
4044	2.00
4302	1.15
4550	∞
4830	~1.12
5390	1.01
5885	1.09

エッジ面のラマンスペクトル (励起波長: 488.0nm) を Fig.9 に示す²⁰⁾。 7000cm^{-1} までの測定により高次の領域に多数のバンドが認められるが、そのみならず1次の領域にもこれまでに報告されたことのない新たなバンドが見出される。これらのバンドの帰属, 特性の把握を行うために、以下の2つの解析を行った。

- ①各ラマンバンドのGバンドとのピーク高さの比 ($I_{\Delta\nu}/I_G$) をPGのエッジ面とベール面について比較し、 $I_{\text{edge/basal}} = (I_{\Delta\nu}/I_G)_{\text{edge}} / (I_{\Delta\nu}/I_G)_{\text{basal}}$ を Table 1 に示した。 $I_{\text{edge/basal}}$ は、 1360 , 1620cm^{-1} などのように、波数ベクトルの選択則に従わないバンドについては大きな値をとることから、 $2D$ や $2D'$ のような複数の波数ベクトルの組み合わせによって選択則にしたがう倍音や結合音との区別が可能となる。
- ②各ラマンバンドの励起波長依存性を調べると、バンドによってシフトの方向や大きさが異なっていることがわかる。また、当然のこととも言えるが、倍音や結合音およびさらに高次のバンドのシフトはそれぞれの構成成分のシフトの和になるという法則も成立することがわかる。PGについてのラマンバンドの励起波長依存性およびシフトの方向および大きさを Table 2 にまとめた²⁰⁾。

以上のような解析によって各ラマンバンドの帰属を行った結果を Table 2 に合わせて示した²⁰⁾。 2446cm^{-1} のバンドは $2D$ や $2D'$ バンドと同様の倍音で $2D''$ バンド γ と呼ばれてきたが、基本モードの位置に相当する 1223cm^{-1} 付近には、SN比の高い測定においてもラマンバンドは認められない。

Table 2 Peak positions, the magnitude of the band shifts and the assignments.

HOPG	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$		$\delta(\Delta\nu)/\delta\lambda$ cm^{-1}/nm	Assgmt.
	$\lambda=488.0 \text{ nm}$	$\lambda=514.5 \text{ nm}$		
	$\sim 803^*$	$\sim 810^*$	$\sim 820^*$	0.30
	1071*	1083*	1094*	0.41
	1365	1357	1352	-0.23
~ 1480	1455	1469	1480	0.44
1580	1580	1580	1580	0
	1623*	1621*	1622*	~ 0
1754				?
	~ 1927	1915	~ 1890	-0.65
2050		2075	2040	-1.32
2180		~ 2184	~ 2184	~ 0
2434	2440*	2446*	2451*	0.19
2736	2732	2718	2705	-0.48
	2955	2950	2945	-0.18
3170	3179	3174	3176	~ 0
3248	3246	3247	3244	~ 0
4050	$\sim 4055^*$	$\sim 4044^*$	$\sim 4031^*$	-0.42
4320	4318	4302	4288	-0.53
	4558*	4551*	4544*	-0.25
~ 4820	~ 4830	~ 4830	~ 4830	~ 0
~ 5400	5415	5390	5370	-0.80
~ 5900	5900	5885	5870	-0.53

また、いくつかの帰属不明なバンド（1480, 1754, 1915, 2075, 2184cm^{-1} など）が存在するが、これらのバンドも励起波長依存性を示すことから、表面の酸化種や欠陥などによるもの¹⁹⁾ではなく、グラファイトの本質的な振動モード²⁰⁾であると考えられる。

6. 炭素材料の微細構造のキャラクタリゼーション²⁵⁾

炭素材料の黒鉛化度の評価には、Gバンドの半値幅（ $\Delta\nu_{1580}$ ）および2つのラマンバンドのピーク高さ比（ I_{1360}/I_{1580} ）がしばしば用いられるが、これらのパラメータはこれまで述べてきたように、

$\Delta\nu_{1580}$: 黒鉛化度（ローカルなグラファイト構造の完全性）

I_{1360}/I_{1580} : 黒鉛化度およびグラファイト結晶表面のエッジ、結晶境界の比率

を反映している¹²⁾。これら2つのパラメータを縦軸と横軸にとったマップを作成することにより、さまざまな炭素材料の微細構造のキャラクタリゼーションを行うことができる。典型的な炭素材料の微細構造のイメージとマップの関

Fig.10 Structural image for a variety of carbon and graphite materials on the map between $\Delta\nu_{1580}$ and I_{1360}/I_{1580} .

Fig.11 Schematic illustration and Raman spectral change for cleavably grind and cuttingly grind.

係を Fig.10 に示した。HOPG のベール面においては $I_{1360}/I_{1580} = 0$ であり、 $\Delta\nu_{1580}$ は 14cm^{-1} 程度である。通常の場合はいわゆる黒鉛化度が低下するにつれて、2つのパラメータはいずれも大きくなり、マップ上を左下から右上に向かって移動することになる。一方、HOPG のエッジ面では I_{1360}/I_{1580} が有限の値をとるようになるが、 $\Delta\nu_{1580}$ はベール面と同様シャープなままである。このように、同一の材料でエッジや結晶境界の割合が増す場合はマップ上を下から上に移動する。

中配向のものとして2種示したが、(A) 黒鉛化度は高いが結晶境界の多いものと (B) 黒鉛化度は低めであるが明確な結晶境界の少ないものをマップ上で識別することが可能である。また、炭素繊維やMCMBの微細構造(オニオン、ラジアル等)を評価できることも非常に興味深い。ただし、ラマンスペクトルで評価できるのはあくまでも表面数10nm程度の構造についてであり、TEMやSEM観察、X線回折などの結果との比較には注意が必要である。

7. リチウム二次電池用グラファイト粉末の評価²⁵⁾⁻²⁷⁾

グラファイト粉末のラマンスペクトルはベール面とエッジ面のラマンスペクトルの重ね合わせとして考えることができる。原料、製法や焼成温度の違いによって、粉末表面におけるベール面とエッジ面の比率は大きく異なる。ま

Fig.12 The relationship between $\Delta\nu_{1580}$, I_{1360}/I_{1580} and the capacity.

た、まったく同一のグラファイトであっても、これを粉砕する場合、粉砕方法によってベール面とエッジ面の表面積比率が異なり、ラマンスペクトルも変化する。劈開的(cleavably grind)および割断的(cuttingly grind)な2種の極端な粉砕の場合を模式的に Fig.11 に示す。また、粉砕によって粉末の構造に乱れを生ずる場合は $\Delta\nu_{1580}$ が大きくなるため、容易に判定が可能である。

さまざまな黒鉛粉末のラマンスペクトルとそれを負極材料として用いたリチウム二次電池の容量との関係を Fig.12 に示す。 $\Delta\nu_{1580}$ が小さく、 I_{1360}/I_{1580} が大きいほど、電池容量は高くなる傾向にあり、容量の観点からは黒鉛化度が高く、表面にエッジの出たものが望ましいことがわかる。

8. 顕微ラマンの応用- イオン注入した炭素繊維の分析⁻²⁸⁾

炭素繊維にイオンを注入することによって、炭素繊維の強度が大きく改善される。炭素繊維の直径は約 $7\mu\text{m}$ であり、このような微小な部分の測定も光学顕微鏡を試料室とした顕微ラマンを用いることによって可能となる。しかしながら、顕微ラマンにおけるビーム径は約 $1\mu\text{m}$ であることから、通常の断面について測定したのでは深さ分解能として物足りない。炭素繊維のようにレーザー光の吸収が大きく、測定深さの浅い試料の場合は、傾斜研磨を行うことによって深さ分解能を大幅に向上させることができる。通常の垂直断面では深さ分解能はレーザー光のビーム径により支配され、高々 $1\mu\text{m}$ である。これに対し、傾斜研磨を行うと、深さ分解能は傾斜角(α)に応じて $(\sin \alpha) \mu\text{m}$ となり、たとえば傾斜角 3° で深さ分解能を 50nm 程度とすることができる。B⁺イオンを加速電圧 150kV で 1×10^{16} ions/ cm^2 注入した炭素繊維の表面と中心部のラマンスペクトルを Fig.13 に示す。イオン注入による非晶化が生じた部分ではラマンバンドの半値幅が大きくなっている。イオン

Fig.13 Raman spectra of B⁺ implanted carbon fiber.
(Acceleration voltage : 150kV, Dose : 1×10^{16} ions/cm²)

Fig.14 Depth profile for structural degradation by B⁺ implantation.

注入前後の炭素繊維について、1580cm⁻¹付近のラマンバンドの半値幅を炭素繊維の深さに対してプロットすることにより、Fig.14に示すようなイオン注入による構造変化のデプスプロファイルを求めることができる。これより、非晶化層の厚さは1μm程度であることがわかり、これは注入条件から計算されるB⁺イオンの飛程と良く一致している。

9. まとめおよび今後の課題

本稿で述べたことを項目別にまとめ、未解決の問題の整理し、また今後の課題についての展望を行った。

(1) 励起波長依存性について

これまでに報告されてきた^{16), 17)} Dバンドやその倍音のみでなく、多くのバンドが近赤外から紫外領域にわたる広い範囲で励起波長によってシフトすることが確認された。シフトの方向や大きさはそれぞれのバンドによって異なるが、倍音や結合音のシフトはその構成成分のシフトの和になる。励起波長依存性の挙動は炭素材料の種類に大きくは依存せず、HOPGからダイヤモンド状カーボン膜に至るまで類似した挙動を示す。このことから、波長依存性の原因として容易に考えつく、以下の2つの考え方では説明が困難である。

①励起波長依存性を示す例として有名なポリアセチレンのように、共役系の長さ(大きさ)の異なる成分の混合物であり、励起波長に応じて異なる成分が共鳴ラマン効果を示す。

②試料の表面と内部で構造が異なり、励起波長によって測定深さが変化するため、ラマンスペクトルが変化する。

このような励起波長依存性の挙動は非共鳴のラマン散乱では理解しにくく、炭素材料における共鳴ラマンに特有な現象のように思われるが、他に例がなく従来の理論では説明が困難なように思われる。黒鉛化度の異なる炭素材料からダイヤモンド状カーボン膜まで統一した説明の可能なメカニズムを考える必要があるが、これらの電子状態は大きく異なり、その共鳴ラマン効果も大きく異なると考えられることから、まことに不思議な現象と言わざるを得ない。

(2) グラファイトのラマンスペクトルの帰属について

SN比を上げた精密な測定によって、HOPGやPGにおいて1次および高次の領域に従来見出されていないバンドを多数見出した。①ベール面とエッジ面のラマンバンドの強度の比較、②上述の励起波長依存性、③倍音、結合音の組み合わせ、などを考え合わせることによって、多くのバンドの帰属を行うことができた。しかしながら、2446cm⁻¹の(2D⁺)バンドの基本モードの位置に相当する1223cm⁻¹付近にはラマンバンドは認められない。また、結晶構造からも予測されず帰属の不明確なバンド(810, 1083, 1480, 1754, 1915, 2075, 2184cm⁻¹など)が存在する。このようにHOPGのラマンスペクトルについてですらまだまだわからない点が多く残されている。これらの解明のためには、精度を上げた振動状態密度の計算を行い、実験結果と比較してゆることが望まれる。

(3) 炭素材料の構造の評価

炭素材料のラマンスペクトルにおいては、R値(I_{1360}/I_{1580})による黒鉛化度の評価が極めて一般的に用いられているが、現状におけるいくつかの問題点を挙げた。一方、R値のみがラマンスペクトルの解析方法ということで

はなく、ラマンスペクトルの特徴を良く理解した適用によって、より詳細な構造の評価が可能となる。特にラマンバンドの半値幅 ($\Delta\nu_{1580}$) を求め、これと I_{1360}/I_{1580} このマップを描くことによって、さまざまな炭素材料の微細構造のキャラクタリゼーションが可能となる。ここでは、Li 二次電池の負極用グラファイト系粉末への応用例を示し、電池の容量とグラファイト系粉末の構造の関係を明らかにしたが、さまざまな系への応用が可能である。

(4) アモルファスカーボンの評価

炭素繊維や電池用炭素材料などアモルファス性の炭素材料はX線回折やTEMによる評価も困難であり、ラマンスペクトルによる評価が望まれるところである。紙数の関係で十分な記述ができなかったが、これらのラマンスペクトルは出発物質などさまざまな要因に依存して極めて複雑な挙動を示すことから、R 値 (I_{1360}/I_{1580}) やバンドの半値幅などのパラメータによってラマンスペクトルの形状を比較することが困難である。しかしながら、最近の装置の進歩によってかなりSN比の高いラマンスペクトルが測定できるようになってきた。スペクトル形状を正確に解析することによって、詳細な構造情報が得られることが期待され、今後はこの方向に研究が進んでゆくことが期待される。Li 二次電池用のハードカーボンの構造と電池特性の関係の解明、アモルファスカーボンに存在すると言われる5員環や7員環の構造解析²⁹⁾ など、興味深いテーマが待ち受けている。

文 献

- 中溝 実, 炭素 1977 [No.90] 105-113.
- K.K. Mani and R. Ramani, Phys. Stat. Sol., **B61** (1974) 659-667.
- R.J. Nemanich, G. Lucovsky and S.A. Solin, in Proc. Of the Int'l. Conf. On Lattice Dynamics, M. Balkanski, ed., p.619 (Flammarion, Paris, 1978) .
- R.J. Nemanich, G. Lucovsky and S.A. Solin, Solid State Commun. **23** (1977) 417-420.
- F. Tuinstra and J.L. Koenig, J. Chem. Phys. **35** (1970) 1126-1130.
- F. Tuinstra and J.L. Koenig, J. Composite mater. **4** (1970) 492-499.
- R.J. Nemanich and S.A. Solin, Phys. Rev. **B20** (1979) 392-401.
- P. Lespade, R. Al-Jishi and M.S. Dresselhaus, Carbon, **20** (1982) 427-431.
- R. Al-Jishi and G. Dresselhaus, Phys. Rev. **B26** (1982) 4514-4518.
- M. Nakamizo, R. Kammereck and P.L. Walker, Jr., Carbon, **12** (1974) 259-267.
- Sadtler Standard Spectra, Raman Spectra, 3556.
- G. Katagiri and N. Takeda, International Conference on Coals and Organic Petrology, Fukuoka 1996.11.14-16.
- G. Katagiri, H. Ishida and A. Ishitani, Carbon **26** (1988) 565-571.
- R. Vidano and D.B. Fischbach, J. Am. Ceram. Soc., **61** (1978) 13-17.
- M. Nakamizo and K. Tamai, Carbon **22** (1984) 197-198; 中溝 実, 玉井桂子, 炭素1984 [No.117] 94-97.
- Y. Wang, D.C. Alsmeyer, and R.L. McCreery, Chem. Mater. **2** (1990) 557-563.
- R.P. Vidano, D.B. Fischbach, L.J. Willis, and T.M. Loehr, Solid State Commun. **39** (1981) 341-344.
- A.V. Baranov, A.N. Bekhterev, Y.S. Bobovich, and V.I. Petrov, Opt. Spectrosc. (USSR) **62** (1987) 612-616.
- T.P. Mernagh, R.P. Cooney, and R.A. Johnson, Carbon, **22** (1984) 39-42.
- Y. Kawashima and G. Katagiri, Phys. Rev. **B52** (1995) 10053-10059; 川島 康, 片桐 元, 第22回炭素材料学会年会, 長崎, 1995.11.30-12.2 2C05.
- M. Ramsteiner and J. Wagner, Appl. Phys. Lett., **51** (1987) 1355-1357.
- M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani and T. Akamatsu, J. Appl. Phys., **64** (1988) 6464-6468.
- J. Wagner, M. Ramsteiner, Ch. Wild and P. Koidl, Phys. Rev., **B40** (1989) 1817-1824.
- 片桐 元, R.M. McCreery and T.L. Gustafson, 第22回炭素材料学会年会, 長崎 1995.11.30-12.2 2C04.
- 片桐 元, 岩永 光, 石田英之, 永田博美, 新田芳明, 第35回電池討論会, 名古屋 1994.11.14-16 2B06.
- 片桐 元, 石田英之, 第36回電池討論会, 京都 1995.9.12-14 1B15.
- G. Katagiri, H. Ishida and Y. Nitta, 8th International Meeting on Lithium Batteries, nagoya 1996.6.16-21 1A39.
- Y. Matsuhisa, M. Washiyama, T. Hiramatsu, H. Fujino and G. Katagiri, 20th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts, Santa Barbara 1991, p.226.
- 小鍛冶和己, 原 和美, 大谷朝男, 山田能生, 白石稔, 第21回炭素材料学会年会, 東京 1994.12.7-9 1B09.