X線回折強度のFourier変換による炭素の網面間距離分布解析

Analysis for the distribution of interlayer-spacing of carbon by Fourier transform of X-ray diffraction profile

藤本宏之[❖], 白石 稔^{**}

Hiroyuki Fujimoto[❖] and Minoru Shiraishi^{**}

The theory for Fourier transform of X-ray diffraction intensity proposed by Hirsch was applied to the microstructure analysis of mesocarbon microbeads. The precision of the result of Fourier transform was improved by the consideration of measurement and integration conditions, and the distribution of the interlayer -spacing of carbon was roughly estimated.

KEYWORDS : Fourier transform, Patterson function, Interlayer-spacing

1. 緒 言

Hirschは、石炭のような比較的小さいサイズの炭素網面を含む試料中の網面の積層状態を評価するために、002バンドおよび20Åバンドを含む回折角度領域における散乱強度を一次元のFourier変換

$$P(u) = 2 \int_0^{\infty} \frac{I_{OBS}(s)}{s^2} \cos 2\pi s u ds \quad (s = 2 \sin \theta / \lambda) \dots\dots\dots (1)$$

を用いて解析する方法を提案した¹⁾。このFourier変換の結果はPatterson関数と呼ばれており、以下のような意味合いをもつ。層内の構造が均一であると仮定すると、Fourier積分結果は、任意の層面からそれに平行に存在する層面の分布を与えることになる。すなわち、関数 $P(u)$ はある任意の層面から距離 u の点における平行な層面の存在確率を意味している。したがって、 $P(u)$ は炭素層面間隔距離の整数倍に等しい点において極大値をとり、その中間の距離のときには極小値をとることになる。 $P(u)$ は一般に振動関数となり、振幅が減衰していくことは距離 u が長くなるにつれて、平行な網面の存在確率が小さくなることを示している。また、 $P(u)$ の振動関数において、すべての極小値、極大値を結んで得られるそれぞれの包絡線の中点の描く軌跡もまた振動関数になるが、この周期は20Åバンドのサイズを反映しているとされる。しかしながら、以上の解釈は、均一な層内構造を仮定した場合であって、実際の試料においては、網面間距離は分布をもっており、均一な積層状態における議論からはずれを生じる。それゆえ、そうしたずれがPatterson関数計算結果に何らかの形で反映されるは

ずである。

本稿では、実際の試料と均一な層内構造を仮定した理想系モデルとのずれに着目し、Patterson関数を用いた解析より、炭素の微細構造に関する知見を得ることを試みることにした。また、簡便に測定・解析する方法についても同時に検討を行うことにした。

2. 実 験

2.1 測定用試料

測定用試料として、400～1500℃で熱処理したメソカーボンマイクロビーズ(MCMB)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(株)製X線回折装置RINT2500を用いて、管電圧-管電流、積算回数を変えて1～40°の範囲を測定した。

2.2 被積分関数の選定

Hirschは、002バンドおよび20Åバンドの解析を対象としたため、(1)式を適用して実測強度 $I_{OBS}(s)$ のFourier解析を行ったが、Rulandは、逆格子空間内で対照的にブロードな散乱ピークを考えるのであれば、被積分関数には $I_{OBS}(s)$ に s を乗じたものを用いるほうが良いと報告している²⁾。

$$P(u) = 2 \int_0^{\infty} \frac{s \cdot I_{OBS}(s)}{s^2} \cos 2\pi s u ds \dots\dots\dots (2)$$

また、Diamond, Franklin, Alexanderらは、20Åバンドの影響のない積層構造部のみをより詳細に解析するのであれば、厳密には実測強度 $I_{OBS}(s)$ よりも、むしろ002回折線強度 $I_{002}(s)$ を取り扱うべきで、そのためには、 u 軸に投影された強度を考慮して $I_{OBS}(s)$ に s^2 因子を乗じることによって得られる強度 $I_{002}(s)$ を用いるほう

❖ Corresponding Author, E-mail: hfujii@osakagas.co.jp

(平成16年2月10日受理, 平成16年5月7日採択)

* 大阪ガス(株) 材料事業化プロジェクト部: 〒554-0051 大阪市此花区西島6-19-9

* Advanced Material Business Promotion Department, Osaka Gas Co., Ltd.: 6-19-9 Torishima, Konohana-ku, Osaka 554-0051, Japan

** 東海大学開発工学部物質化学科: 〒410-0395 静岡県沼津市西野317

** School of High-Technology for Human Welfare, Tokai University: 317 Nishino, Numazu, Shizuoka 410-0395, Japan

が良いと結論している³⁾⁻⁵⁾。

$$P(u) = 2 \int_0^{\infty} \frac{s^2 \cdot I_{OBS}(s)}{f^2} \cos 2\pi s u ds \quad \dots\dots\dots (3)$$

そこで、被積分関数を変えた場合に、積分結果がどのような影響を受けるかを調べることにした。

2.3 積分範囲・強度測定範囲

以上に述べた(1)～(3)の式を用いた解析方法で重要なことは、積分範囲の設定方法である。 $2\theta = 30 \sim 35^\circ$ 付近でCompton散乱の影響が最も小さくなることから、白石はFourier積分の上限値をその近傍の最小値としている⁶⁾⁻⁸⁾。また下限値については、(1)～(3)式では 0° となっているが、実際上 0° からの強度測定は不可能である。白石は測定方法を工夫することによって下限値を 1° としている。 $2\theta = 1 \sim 16^\circ$ の範囲を透過法で、 $2\theta = 10 \sim 41^\circ$ の範囲を反射法で測定し、得られたそれぞれの回折プロファイルデータについて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($10 \sim 16^\circ$)の実測強度曲線より、反射法/透過法の平均強度比を求め、両者のプロファイルを補正して合成プロファイルを得ている。通常、この方法によって合成プロファイルを得ることができるが、難黒鉛化性炭素材料のように小角散乱の大きな試料の場合には、透過法と反射法のプロファイルの接続部位で不連続になり、Fourier解析に不都合を生じる場合がある。また、測定強度の補正が煩雑になるという欠点もある。小川らのように対称透過法により $2 \sim 40^\circ$ の範囲を測定する方法もあるが⁹⁾、この場合には試料に自己成形性がなければ試料ホルダーへの充填が困難となる。そこで、筆者らは、反射法で簡便に実測プロファイル $I_{OBS}(s)$ から直接的に $I_{002}(s)$ バンドを求めするために、以下の解析方法を検討することにした。いま、実測プロファイルを002バンド $I_{002}(s)$ と $20\text{\AA}$ バンド $I_{20A}(s)$ の2つのプロファイルの和からなると考えるとPatterson関数は、それぞれのPatterson関数 $P_{002}(u)$ および $P_{20A}(u)$ の和として以下の式で与えられる。

$$P(u) = 2 \int_0^{\infty} \frac{I_{002}(s) + I_{20A}(s)}{f^2} \cos 2\pi s u ds = P_{002}(u) + P_{20A}(u) \quad \dots\dots\dots (4)$$

Fig.1 Profile separation of mesocarbon microbeads into 002 band and $20\text{\AA}$ band.

$$P_{002}(u) = 2 \int_0^{\infty} \frac{I_{002}(s)}{f^2} \cos 2\pi s u ds \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$P_{20A}(u) = 2 \int_0^{\infty} \frac{I_{20A}(s)}{f^2} \cos 2\pi s u ds \quad \dots\dots\dots (6)$$

そこで、白石の測定方法によって $1 \sim 41^\circ$ の範囲を測定した強度プロファイルを用いて、Fig.1に示すように002回折線プロファイルの前後で適当な点を選び、スプライン関数法で $20\text{\AA}$ バンドプロファイルを分離し、002バンドを実測プロファイルから切り出すことにした。そうすれば、積分の上下限値は、002バンドの切り出しを行った点に設定することができる。002バンドの低角側、 $20\text{\AA}$ バンドの高角側の強度がともに、およそ $10 \sim 15^\circ$ 付近で最小となり、また小角散乱の寄与がその近傍から低角側にかけて次第に増大することから、002バンドのプロファイルの分離のためには、下限値はおよそ $10 \sim 15^\circ$ 付近が最適と考えられる。またCompton散乱の影響は、 $30 \sim 35^\circ$ 近傍で最小になることから、上限値に関しては、この近傍で選定するのが良いと考えられる。以上のように選定した上下限値をスプライン補間法により結んでプロファイルがなめらかに分離されるようにした。このようにして分離した002バンドと $20\text{\AA}$ バンドに基づいてPatterson関数を計算し、分離前の全プロファイルのそれと比較することにした。

3. 結果および考察

3.1 被積分関数のPatterson関数計算結果に与える影響

Fig.2に 400°C で調製したMCMBの実測プロファイルより、(1)～(3)式における被積分関数を計算したものを示す。強度は、002回折ピーク位置の強度値で規格化している。Hirsch型、Ruland型、Diamond型の順に $20\text{\AA}$ バンドの領域のプロファイルが消失しており、これまでに彼らが議論した結果と一致している。実際、これらのプロファイルを用いて積分を実行した結果を比較するとFig.3のようになり、Patterson関数のうねりが上記の順で消失することがわかる。また、極大値、極小値の軌跡の中点を結ぶ曲線も同じ順序でうねりが消失し、Diamond型では、 $20\text{\AA}$ バンドの

Fig.2 Three types of integrand profiles calculated from the observed 002 diffraction profiles of mesocarbon microbeads.

Fig.3 Patterson functions calculated with Hirsch type, Ruland type and Diamond type integrand.

Fig.4 Patterson functions calculated from the observed whole profile, 002 band and 20Å band of mesocarbon microbeads.

影響が認められず、積層構造部からのみの情報を得るためには、Diamondの方法が最も良いことがわかる。

3.2 分離プロファイルを用いたFourier解析結果の比較

Fig.1に示した方法で、002バンドと20Åバンドを分離し、それぞれのPatterson関数と分離前の全プロファイルのPatterson関数を計算した結果をFig.4に示す。全プロファイルから計算したPatterson関数の包絡線の中点の軌跡は、プロファイル分離後の20ÅバンドのPatterson関数 $P_{20\text{\AA}}(u)$ と一致していることがわかる。また、002バンドのPatterson関数も前節で述べたDiamond法による結果と同様に歪みのないものとなっていることがわかる。以上の結果から、Fig.1に示した002バンドと20Åバンドの分離方法は妥当な方法であり、002バンドのみの解析を簡便に、かつ精度良く行うためには、Diamondの積分方法を採用するか、あるいは002バンドを分離するために選定した上下限値の角度範囲を含む角度範囲（およそ $2\theta = 10 \sim 40^\circ$ ）の回折強度を反射法で測定し、バックグラウンド処理した後、Fourier解析することで可能であると言える。

3.3 実際の試料と均一層内構造を仮定した理想系とのずれ

Fig.5は、1400℃で焼成したMCMBの回折プロファイルの測定条件に対する依存性を示したものである。測定条件は、積算回数1回で管電圧－管電流値を40kV-50mA、40kV-100mA、40kV-200mAと変化させている。40kV-200mAの場合のみ、積算回数を1回および10回で行っている。強度は最大強度が1となるように規格化されている。管電流値および積算回数の増加によって、S/N比が向上することがわかる。これらのデータからPatterson

Fig.5 002 diffraction profiles of mesocarbon microbeads heat-treated at 1400℃ measured under several conditions.

Fig.6 Plots of the interlayer positions and interval distances between the local maxima in Patterson function calculated from the 002 diffraction profiles of mesocarbon microbeads heat-treated at 1400℃ under several measurement conditions.

関数を計算し、それぞれの極大値間距離を網面間位置に対してプロットするとFig.6のようになる。Hirschの理論によれば、Patterson関数 $P(u)$ の極大値の位置は網面の存在位置を表しており、それぞれの極大値は等しくなるはずである。ところが、実際にはそうはならない。Fig.6において、積層数が12層あたりまでは層間距離が徐々に減少し、その後激しくバラつくようになる。彼の理論では均一な層内構造を仮定しているが、実際の試料では、網面サイズが均一でないため、網面サイズが大きくなるに従い、ファンデアワールス力の増大によって積層数が多くなり層間距離が小さくなっていく。初期における極大値間距離の単調な減少は、網面の発達・積層数の増加に従って、層間距離が減少することに起因しているであろう。単調に減少する領域の極大値間距離の平均値は実測プロファイルのピーク位置より求められる網面間距離とほぼ一致する。このことから、以上の推論は支持される。一方、計算距離が長くなるにつれて、極大値間距離のバラつきが激しくなる現象は、測定時の管電圧－管電流の出力および積算回数に依存しており、測定データの精度やFourierリップ

Fig.7 Patterson functions for mesocarbon microbeads heat-treated at several temperatures.

Fig.8 Plots of the stacking numbers and interval distances between the local maxima in Patterson function calculated from the 002 diffraction profiles of mesocarbon microbeads heat-treated at several temperatures.

ルによるものと思われる。できるだけS/N比の高いデータを取得することによって長い実空間距離で計算が可能となる。

以上の知見をふまえ、400～1500℃で熱処理を行ったMCMBについて40kV-200mAの管電圧—管電流値で30回積算を行い、回折プロファイルを測定しPatterson関数の計算を行った結果をFig.7に示す。また、Patterson関数計算結果から読み取った極大値間距離を網面位置に対してプロットした結果をFig.8に示す。一般に炭素質材料を熱処理した場合、800℃前後でさまざまな炭化水素ガスが発生し、いったん、積層性が乱れ、その後再配列によって積層秩序性が回復されることが知られている¹⁰⁾。それぞれの試料のPatterson関数の収束実空間距離を比較すると、800℃焼成時に収束距離が約2.7nmで最小となり、その傾向がはっきりと

Table 1 Approximate range of the fluctuating interval between local maxima and estimated lattice distortion for mesocarbon microbeads heat-treated at several temperatures.

Heat-treatment Temperature/℃	Range of layer spacing/nm	Lattice distortion, ϵ
400	0.343～0.354	0.0316
600	0.335～0.353	0.0523
800	0.337～0.353	0.0464
1000	0.335～0.355	0.0580
1400	0.343～0.348	0.0145
1500	0.345～0.348	0.0087

現れている。また、すべての試料において、積層数が多くなると、網面間距離が小さくなる傾向が現れている。しかしながら、600～1000℃付近で焼成を行った試料では、極大値間距離の減少が著しく、Fig.6での考察とは、異なる因子が働いていると考えるべきである。600～1000℃付近では、ガス発生時に、ガスの拡散パスが形成され、それによって積層部が局部的に大きな応力歪みを受け、網面間距離が著しく小さくなる部位が形成されるためであろう。それ以上の温度になると、次第に歪みが解消され、積層秩序性が回復し、比較的均一な極大値間距離になるものと思われる。Table 1に、それぞれの試料の極大値間距離の分布をまとめる。極大値間距離の分布は、その極大値の点において網面を見出す確率分布によるものであるため、それぞれの積層数の重みを考慮しない限り、厳密には網面間距離の分布とは等価ではないが、およそ一致するはずである。これらの極大値間距離の最大値、最小値を網面間距離の分布幅と読み替えて見積もった格子歪 ϵ をTable 1に示す。600～1000℃付近で格子歪みが大きくなり、以上の議論とも一致する。

4. 結 論

以上の結果, 測定条件, 積分条件を見直すことによって, Fourier変換の精度を改善することができ, 間接的に網面間距離の分布を求めることができた。今後は, 格子歪みに関する理論と組み合わせることによって, さらに詳細な解析も可能になるとと思われる。

文 献

- 1) P. B. Hirsch, *Proc. Roy. Soc. A* **226** (1954) 143-169.
- 2) W. Ruland, *Carbon* **2** (1965) 365-370.
- 3) R. Diamond, Ph. D. Dissertation, University of Cambridge, England, 1956.
- 4) R. E. Franklin, *Acta Cryst.* **3** (1950) 107.
- 5) L. E. Alexander and E. C. Sommer, *J. Phys. Chem.* **60** (1956) 1646.
- 6) M. Shiraishi and K. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Japan.* **46** (1973) 2575-2578.
- 7) 白石 稔, 真田雄三, 日本化学会誌 **1** (1976) 153-160.
- 8) H. Fujimoto and M. Shiraishi, *TANSO* **1995** [No.167] 101-107 [in Japanese].
- 9) I. Ogawa and K. Kobayashi, *TANSO* **1985** [No.120] 28-33 [in Japanese].
- 10) S. Otani, *TANSO* **1970** [No.61] 60-68 [in Japanese].