

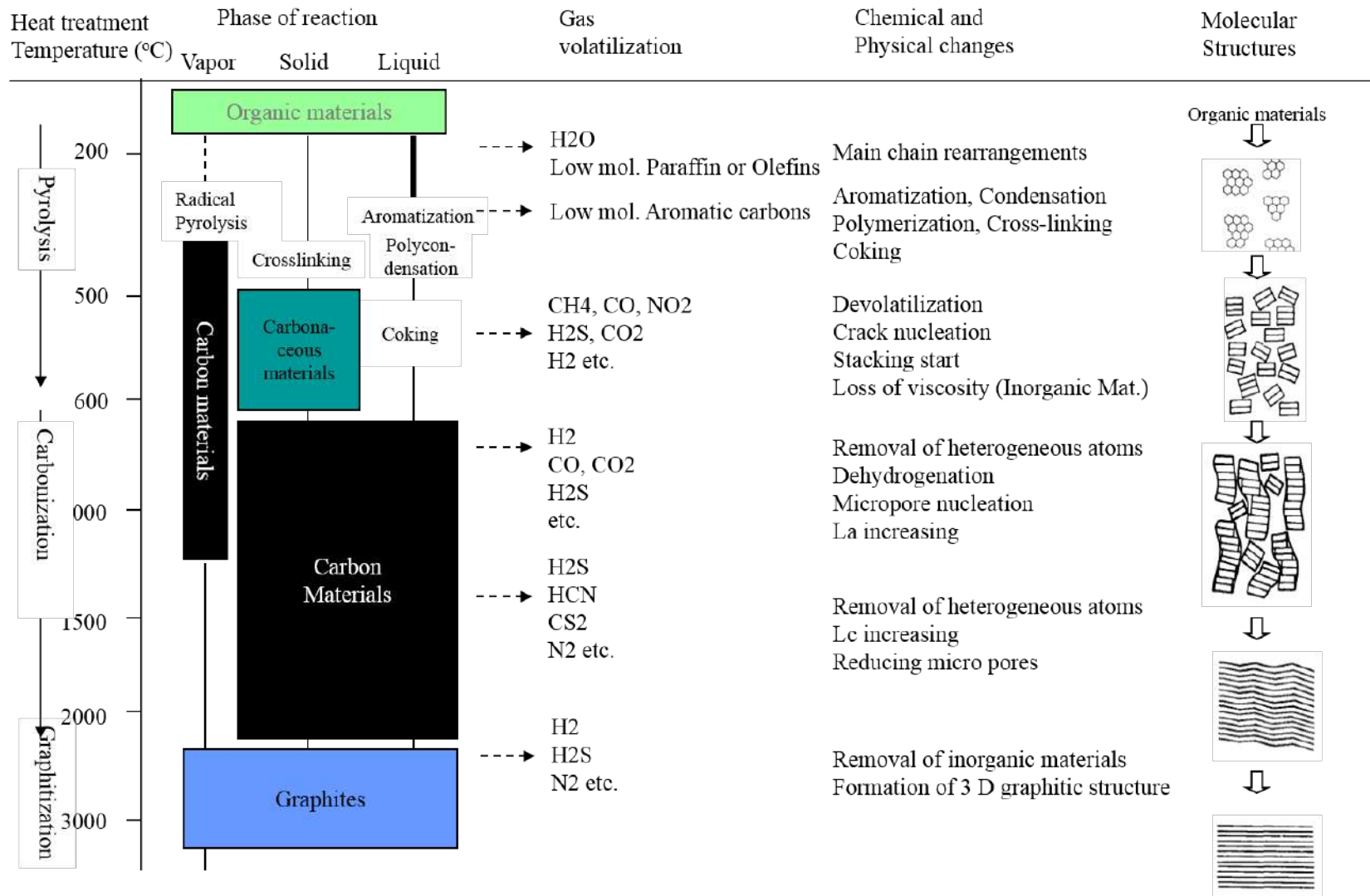
炭素材の黒鉛化

尹 聖昊
九州大学 先導物質化学研究所



Formation of carbons from organic materials

2

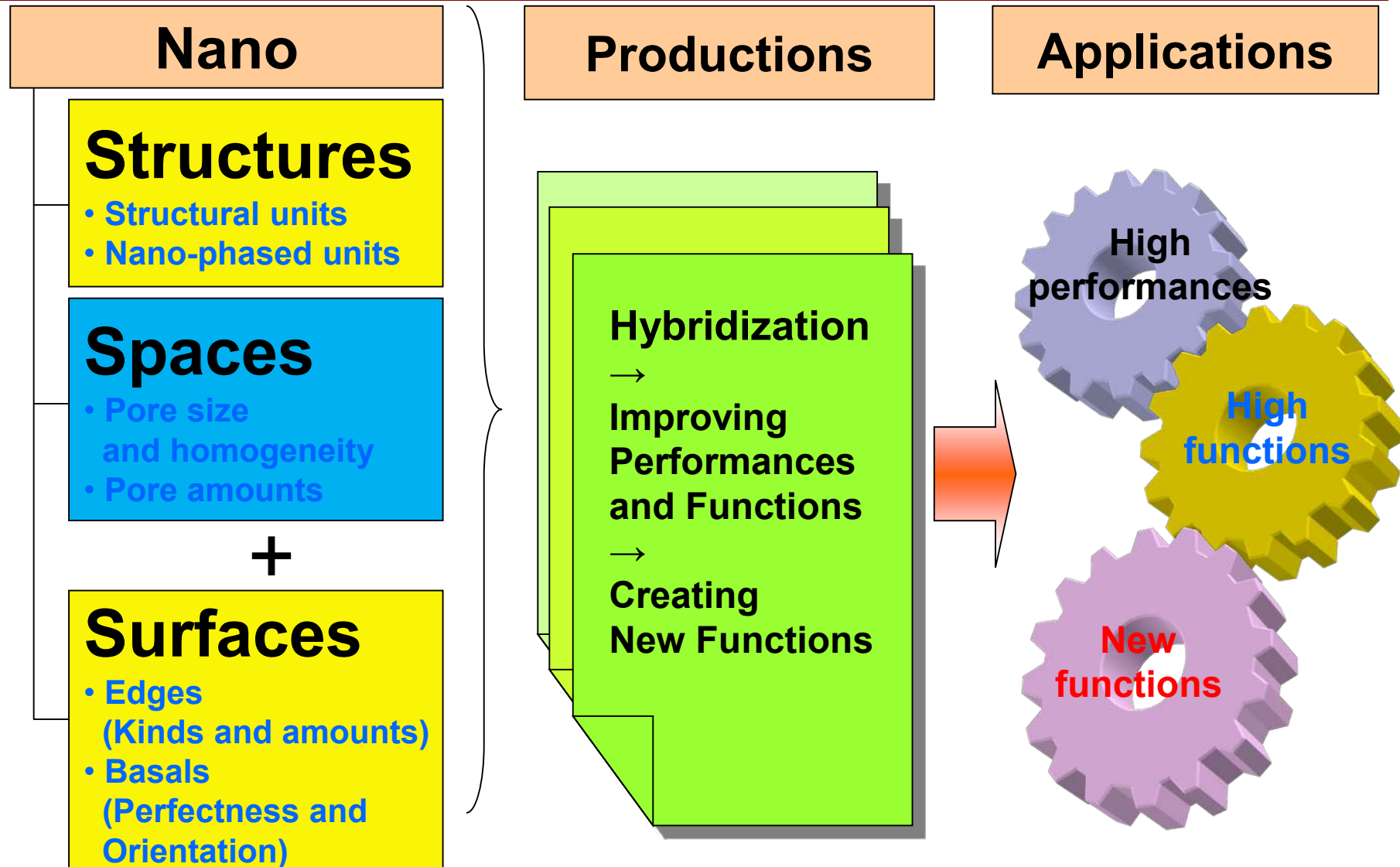


Texture, structure and physical properties of pitch based CFs

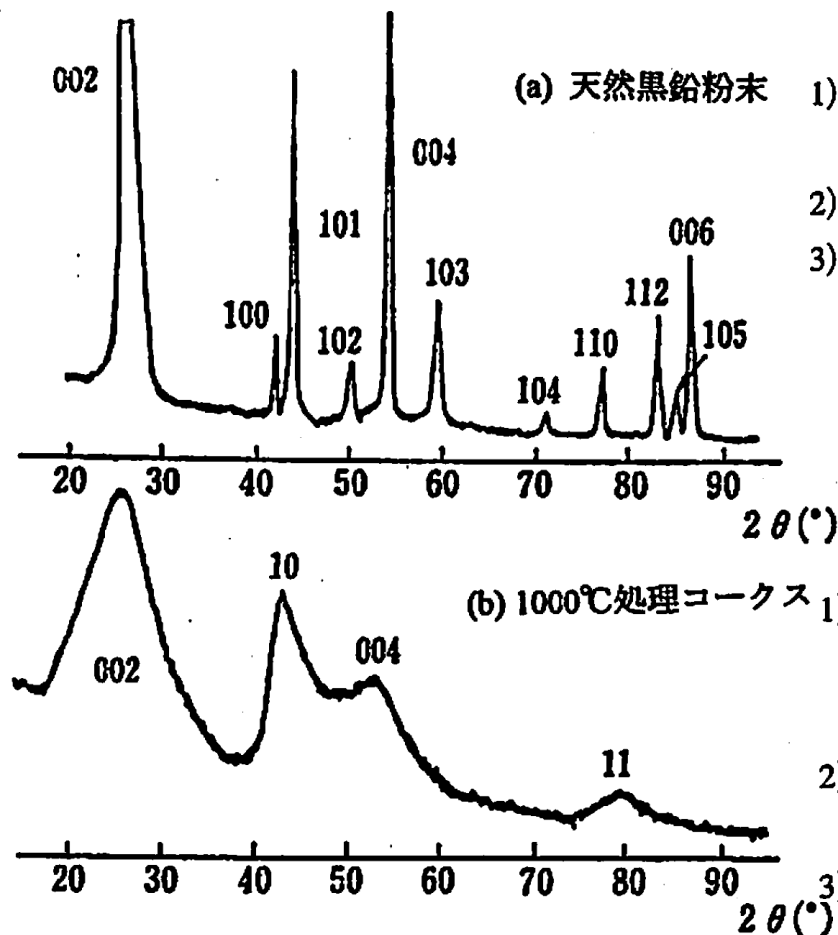
3

Code		Mesophase pitch based CF	Graphite single crystal	Isotropic pitch based CF	Glassy carbon (2000-2500°C)	PAN based CF (Middle grade modulus)
Fiber diameter (μm)		7~10		12~18		5~8
Structures	Apparent density (g/cm ³)	2.06~2.22	2.26	1.58~1.62	1.46~1.55	1.74~1.82
	Real density(g/cm ³)	2.25	2.26	2.20~2.22	2.20~2.22	2.20
	Closed pore (%)	2.7	0	26~29	30~34	20
	Interlayered spacing (nm)	0.3368	0.3354	0.3414~0.3438	0.3421~0.3442	0.3442
	La & Lc (nm)	39, 38	>100	2~3	2~4	2, 2
Physical properties	Tensile strength (MPa)	1500~4200	100000	500~850	600~1200	2500~7000
	Young's modulus (GPa)	50~950	1060	20~40	22~33	200~350
	Elongation property (%)	0.3~1.7	-	~2.4	-	0.9~2.2
	Thermal conductivity (W/mK)	~900 (1100)	1950	4~23	8~25	10
	Resistivity (μOhm·m)	2~8	0.4	30~50	40~45	10~20
	CTE (10 ⁻⁶ ·K)	-1.1	-1~1	1.7	2~3	-0.6

Low tensile strength of IPCF comes from low molecular orientation.



- 1500℃程度以上の熱処理によって生じる非黒鉛質構造から黒鉛質構造への変化のプロセス.
- 活性化エネルギーは1090 kJ/mol程度とされる.
- 易黒鉛化性炭素においては, 3000℃前後の高温処理でほぼ試料全体が黒鉛質構造に変わる. 黒鉛化の指標としては層面間距離 d_{002} が汎用されている. 1500℃処理で0.343 nm前後であった d_{002} が2000℃前後で大きく減少し, 3000℃程度の処理で0.336 nm近くにまで減少する. 結晶子の大きさ, ラマン散乱強度比, 真比重, 電気抵抗なども指標とされる. 黒鉛化の度合を数値化するために, いくつかのパラメータが提案されているが, Warrenの提案した P_1 がもっとも厳密な黒鉛化度のパラメータである. 現在は d_{002} が黒鉛化度の指標として用いられることが多いが, 黒鉛化の進んだ段階では磁気抵抗がよい指標になる.
- 難黒鉛化性炭素においては黒鉛三次元構造の発達が抑制されており, 3000℃程度の高温処理ではじめて部分的に出現する場合がある. 触媒の添加や応力下での熱処理は通常黒鉛化を促進する. それぞれ触媒黒鉛化, 応力黒鉛化と呼ばれる. 触媒黒鉛化では試料全体を黒鉛構造に変えることは困難で, 効果は難黒鉛化性炭素で顕著に表れる. 応力黒鉛化を用いると, 試料全体を黒鉛に変えることができる.



- 1) $00l$ 回折線：鋭く強い。この回折線の他の回折線に対する相対強度は試料の充填方法などによって大きく変動する。
 - 2) $hk0$ 回折線：対称性が良く，鋭い。
 - 3) hkl 回折線：明確に認められる。しかし，その強度やプロファイルの広がり強く試料に依存する。
-
- 1) $00l$ 回折線：ブロードで，しかもその位置が黒鉛に比べて低角にある。すなわち平均面間隔が大きい。また，試料によっては低角側に裾を引き，非対称プロファイルを示す。
 - 2) hk 回折線：ブロードであるうえに低角側で鋭く立ち上がり，高角側に長く裾を引く非対称プロファイルを示す。
 - 3) hkl 回折線：まったく認められない。

図-1 炭素材料のX線粉末図形（許可を得て掲載）⁴⁾

- 非黒鉛質構造から黒鉛質構造に変化した程度を表す尺度.
- 乱層構造炭素を2000°C以上の高温で処理すると炭素六角網面間に黒鉛構造的規則性が生じて, 網面の面間 d_{002} が黒鉛の値(0.3354 nm)に近づく.
- Warrenは, X線粉末図形における乱層構造の非対称なhk回折線が, 黒鉛化の進行につれて左右対称で鋭いhk0とhk1回折線に変化する現象をフーリエ級数を使って解析し, 黒鉛構造を有する積層の割合 P_1 を求めた.
- この他に, 黒鉛化のパラメータとして平均面間隔の値, 平均面間隔値から求められるFranklinの p 値とMéringの g 値, レーザーラマン強度比, 磁気抵抗, 残留抵抗比などが知られているが, Warrenの P_1 値がもっとも厳密に黒鉛化度を表すパラメータである.
- これに対し, レーザーラマンのGバンドとDバンドの強度比は測定条件の規格化が難しい上に物理的な意味に乏しく, X線回折と対応しない事も多いので, この使用は望ましくない.
- P_1 値の求め方は, Warrenの論文(B.E.Warren, Physi.Rev.,59 (1941)693-698)あるいは最新の炭素材料実験技術(分析・解析編), 炭素材料学会編(2001)38-43を参照されたい.

黒鉛化度 (Warrenの P_1)

P_1 値 (Warrenの)

- 厳密な意味で黒鉛構造の発達程度を意味する。
- 非対称的なプロファイルを示すhk回折線をフーリエ解析することによって、隣り合った網平面が黒鉛構造と同様のABという相対関係をもつ確率、言い換えれば、網面の積層規則性がどの程存在するかを示すパラメータ。
- 網面の直径 L_a が十分大きい時、hk線の高角側のプロファイルは次式で表現される。

$$q(2\theta) = \frac{K \cdot m \cdot F^2 \cdot (1 + \cos^2 2\theta)}{4 \cdot \sin \theta \cdot (\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_0)^{1/2}} \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n(hk) \cdot \cos(2\pi n h_3) \quad (1)$$

ここで、 K ：定数、 m ：多重度、 F ：構造因子、 θ_0 ：hk0面の回折角、そして h_3 ：周期関数である。また、周期関数 h_3 は

$$h_3 = (\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_0)^{1/2} \cdot c_0 / \lambda \quad (2)$$

(c_0 ： c 軸の格子定数 ($2 \times 0.3354\text{nm}$)、 λ ：使用したX線の波長)であり、 $h_3=0.0$ においてhk0面の回折角に位置し、hk1面およびhk2面の回折角は、 $h_3=0.5$ および、 $h_3=1.0$ に相当する。

- 隣接する網面が黒鉛配列にある確率すなわち黒鉛化度 P_1 は、10および11回折線のフーリエ係数から表現される。

$$P_1 = -2 \cdot A_1(10) = A_1(11)$$



黒鉛化度（MéringとMaireの g 値）

g 値（MéringとMaireの）

- 乱層構造炭素を構成している網面は黒鉛のそれとは異なり，不完全でその表面に余分の原子が付着しているとし，完全に黒鉛と同じ網面が隣接したときのみ黒鉛的積層規則性をとるとするモデルをMéringらが提案した．
- 1枚の網面が完全に黒鉛と同じ状態である確率を g とすれば，黒鉛的積層規則性をもち面間隔が0.3354 nmをとる確率は g^2 である．一方，不完全な表面をもつ網面がランダムに積層し0.344 nmの面間隔をもつ確率は $(1-g)^2$ ，完全な網面と不完全な網面とが隣接した場合の面間隔は $1/2 \cdot (0.3354 + 0.344)$ nm，確率を $2g \cdot (1-g)$ とする．すると得られる面間隔は，
- $d_{002} = 0.3354 \cdot g + 0.344 \cdot (1-g)$ [nm]
- この解析手法は現在ほとんど使われない．



黒鉛化度（面間隔および結晶子サイズ）

d値（面間隔：Interlayer spacing）

- 隣り合う二つの格子面の距離。面間隔の概念は全ての結晶の格子面に適用できるが、炭素材料の場合は六角網面間の距離（d002が黒鉛化の程度を表す重要なパラメータと考えられ、Warrenによる黒鉛化度の概念等に反映されている。
- 面間隔は通常、X線回折パターンにおける対応ピークの回折角、つまりd002の場合は002ピークの回折角をBragg式に代入し決定され、この方法で得られる値は平均面間隔と呼ばれる。一般に易黒鉛化性炭素は2000℃以上の温度でd002が急激に減少し黒鉛結晶の値0.3354 nmに近づくが、難黒鉛化性炭素のように乱層構造をとる場合には3000℃処理後でも0.343～0.346 nmを示す。 Scherrerの式

結晶子サイズ（La & Lc）

- a軸方向の大きさをLa, c軸方向の大きさをLcで表す。結晶子の大きさはX線回折あるいは透過電子顕微鏡観察から求めることができる。
- X線回折から求める場合、回折ピークの半価幅からScherrerの式を用いて計算されるが、用いたピークにより、Lc（002）あるいはLc（112）のようにその面指数を付けて示す。X線ピークの半価幅に影響を与える因子には結晶子の大きさと格子ひずみがあるが、通常は格子ひずみを無視した見かけの大きさで示されている。

Scherrerの式: XRDピークの半価幅 β (単位:ラジアン)と結晶子の大きさL (単位:オングストローム)との関係式, $L = K\lambda / \beta \cos\theta$



黒鉛化度（粉末黒鉛のXRD測定）

学術振興会法（JSPS法：*Gakushin-method for X-ray diffraction of carbon*）

- X線が原子を構成している電子に衝突すると散乱される。散乱されたX線はもとと同じ波長を持つものと異なる波長を持つものから成る（干渉性散乱と非干渉性散乱）。前者は互いに干渉しあって、ある方向では強め合い、また別の方向では打ち消しあう。このような現象をX線の回折とよび、強めあった方向で観測されるX線を回折線と呼ぶ。回折線の方向（回折角）は、回折を生じる結晶面の面間隔 d とX線の波長 λ から、ブラッグの式 $2d\sin\theta=\lambda$ によって決まる。なお、ここで面間隔 d は回折の次数 n も含めて考える。回折線の強度は、その結晶を構成する原子の種類と位置によって決まる。したがって、X線回折を通して、結晶の構造解析（構成原子の位置、配列の決定）がなされる。実際に観測されるX線回折強度は、試料のX線に対する相対的な配置（回折方法）、試料中でのX線の吸収、測定の際の温度などに依存する。
- カーボン材料の構造の解明には、X線回折が重要な役割を果たしており、その構造を評価するための基本的な方法の一つである。わが国では、日本学術振興会第117委員会がその測定法を世界に先駆けて制定した。これは学振法と呼ばれ、内部標準としてのシリコンを用いることが特徴である。



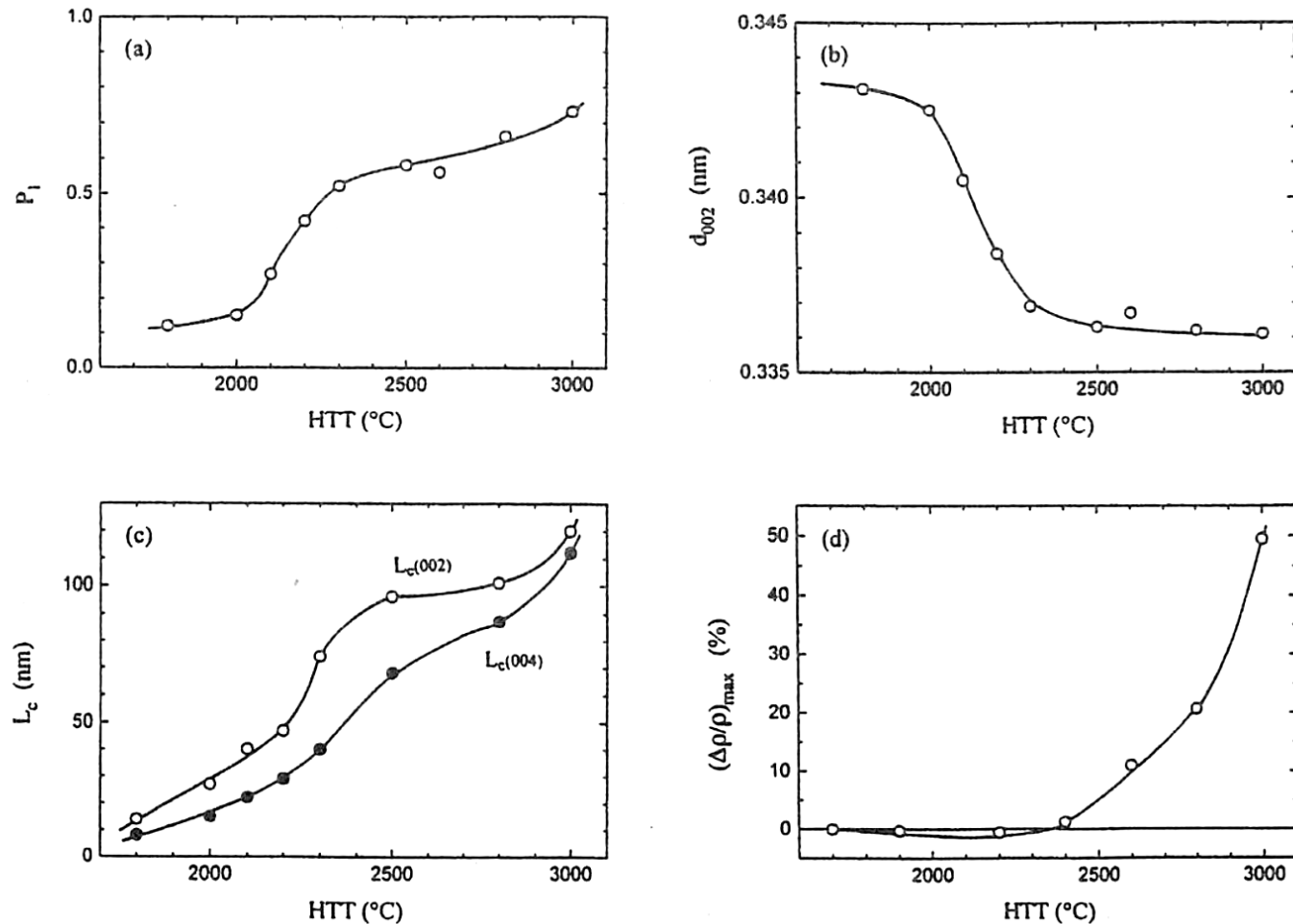


図-2 針状コークスの構造パラメータの加熱処理温度 (HTT) 依存性

(a) 黒鉛化度 P_1 , (b) 平均面間隔 d_{002} , (c) 結晶子サイズ $L_c(002)$ と $L_c(004)$, (d) 磁気抵抗 $(\Delta\rho/\rho)_{\max}$

黒鉛化度（磁気抵抗およびRaman法）

磁気抵抗 ($\Delta\rho/\rho$) 法

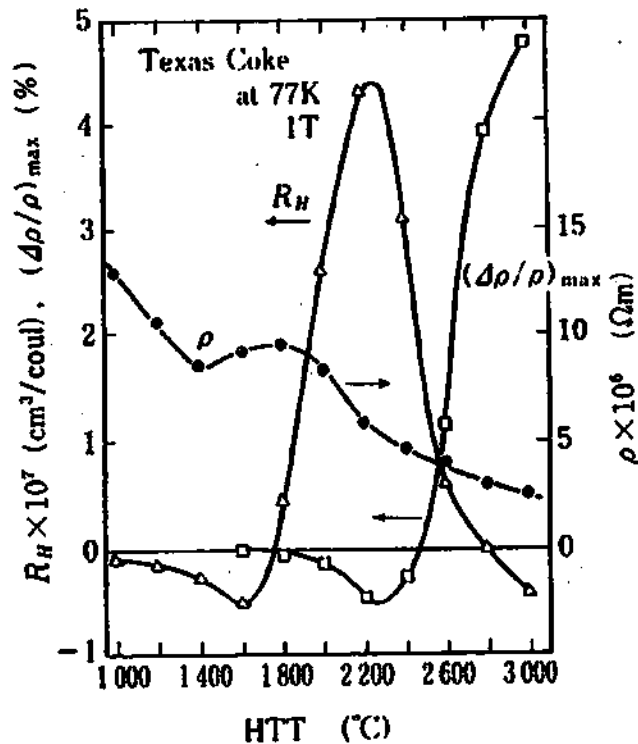
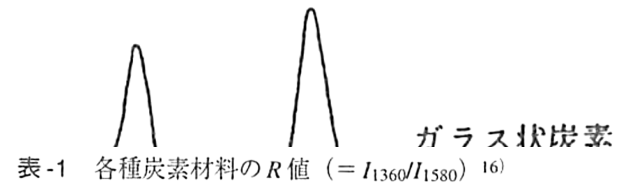


図-3 石油コークスの磁気抵抗 $(\Delta\rho/\rho)_{\max}$, ホール係数 R_H , および電気抵抗率 ρ の加熱処理温度依存性¹³⁾

*網面の大きさや完全性等結晶性のみではなく、網面の方向にも依然する因子

Raman法



炭素材料	加熱処理温度 (°C)	R 値	備考
天然黒鉛		0	
メソフェーズピッチ系炭素繊維	900	0.93	
	1600	0.87	
	2000	0.56	モノフィラメント
	2500	0.18	
	3000	0.15	
ガラス状炭素	1000	1.55	
	2000	1.53	破断面
	3000	1.06	
ケンダルコークス	2540	0.60	
	2600	0.39	粉末
	3000	0.22	

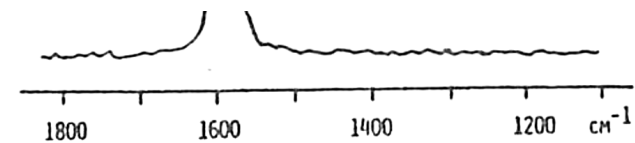
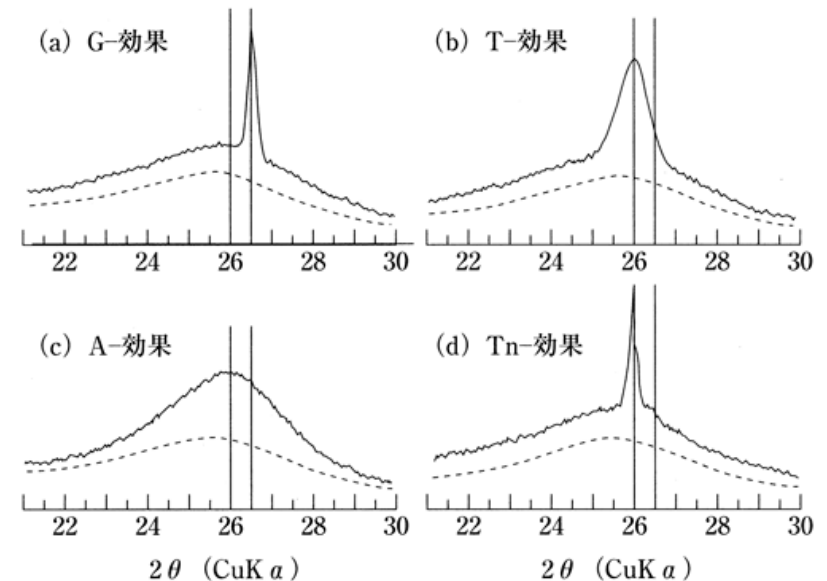
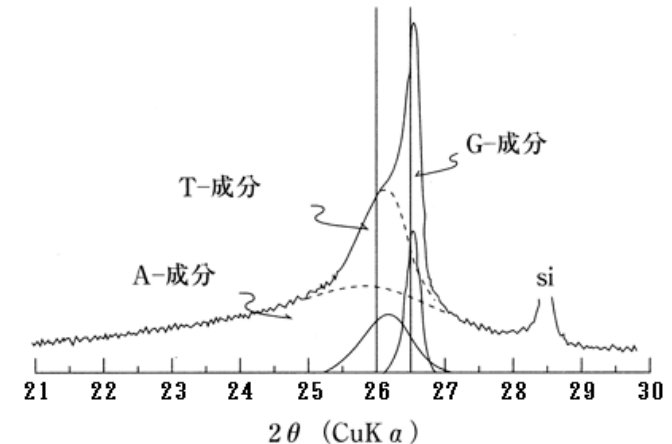


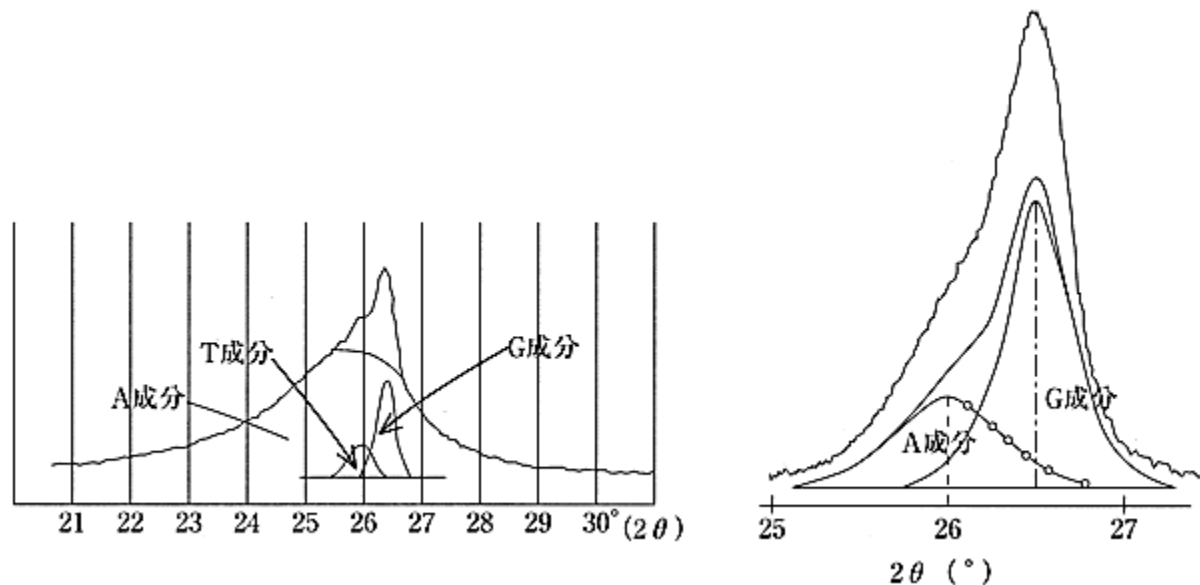
図-4 各種炭素材料のラマンスペクトル¹⁶⁾

触媒黒鉛化 (Catalytic Graphitization)

- 低結晶性炭素にある種の金属やその化合物などを混合して熱処理すると、通常の熱処理よりも結晶化が促進される現象。図(a)～(d)に示す4つの効果に分類される。上部の図のように、いくつかの効果の共存する場合もある。黒鉛構造炭素の生成するG効果が一般的であるが、微細な金属やその化合物を使用するとT効果が現れる。また金属蒸気は、試料全体の結晶化を促進させるA効果を示す。酸素もA効果を示すことが知られている。Tn効果はセルロースに金属蒸気を作用させた際に現れるが、同様の現象は磨砕処理したセルロースを熱処理するだけでもみられる。G効果以外は黒鉛構造炭素の生成ではないが、こうした効果も併せて通常触媒黒鉛化と呼んでいる。G効果とT効果に対しては溶融・再析出機構と炭化物機構の二つの機構が提唱されている。前者は、低結晶性の炭素が触媒中に溶解し、高結晶性の炭素として再析出する機構で、鉄やニッケルなどがこの型に属する。後者は低結晶性炭素が無機物質と反応して炭化物を生成し、炭化物が分解する際に高結晶性の炭素を生成する機構で、ケイ素やチタンなどがこの機構を示すとされる。化学反応における触媒とは作用機構が異なるが、慣例として触媒の名称が使用されている。



- 非黒鉛質炭素の熱処理においてマトリックス炭素（A成分）中に局部的に黒鉛構造炭素（G成分）や乱層構造炭素（T成分），あるいは特異な乱層構造炭素（Tn成分）の析出する現象。処理温度，処理時間の増加につれて析出量が増大する。一つは難黒鉛化性炭素の高温処理で現れ，次ページの図のようなX線回析図形を示す。炭素結晶子の熱膨張の異方性によって発生した内部応力が局部的に集中して結晶化を促進させるためと考えられる。易黒鉛化性炭素を常法で熱処理してもこの現象は現れないが，触媒黒鉛化や加圧下黒鉛化により，黒鉛化性の難易を問わず現れる。触媒黒鉛化においては，A成分中にG成分とT成分が生成する3相黒鉛化においては，A成分中にG成分とT成分が生成する3相黒鉛化が，また加圧下黒鉛化ではA成分とG成分とからなる2相黒鉛化現象が観察される。



- Fig.2に ポリ塩化 ビニル炭(PV-7)の常圧下および0.5GPa加圧下加熱処理にともなう004回折線図形の変化を示した。Fig.2aから常圧下では004回折線は徐々に高角側に移動し、鋭くなる均一黒鉛化過程 (homogeneous graphitization process),すなわち,1つの結晶子の中にランダムに黒鉛の規則的積層が生じていくことを示している。これに対して, 0.3GPa以上の高圧下では, Fig.2bのように, 004回折線図形は 53.5° 付近(平均面間隔 d_{002} 0.343nm)のピークと, 54.6° 付近(d_{002} 0.336nm)のピークが共存し, 温度の上昇あるいは保持時間の延長とともにこの 54.6° のピークが成長する。これは常圧下での過程(均一黒鉛化)との対比で不均一黒鉛化過程 (heterogeneous graphitization process)と呼ぶことができる。この複合図形は, 黒鉛化が1つ1つの結晶子全体として乱層構造から黒鉛構造へ変換することによって進行していることを示している。 54.6° のピークに対応する構造成分は黒鉛構造成分G,さらに 53.5° のピークに対応する構造成分は乱層構造成分と呼ばれる。

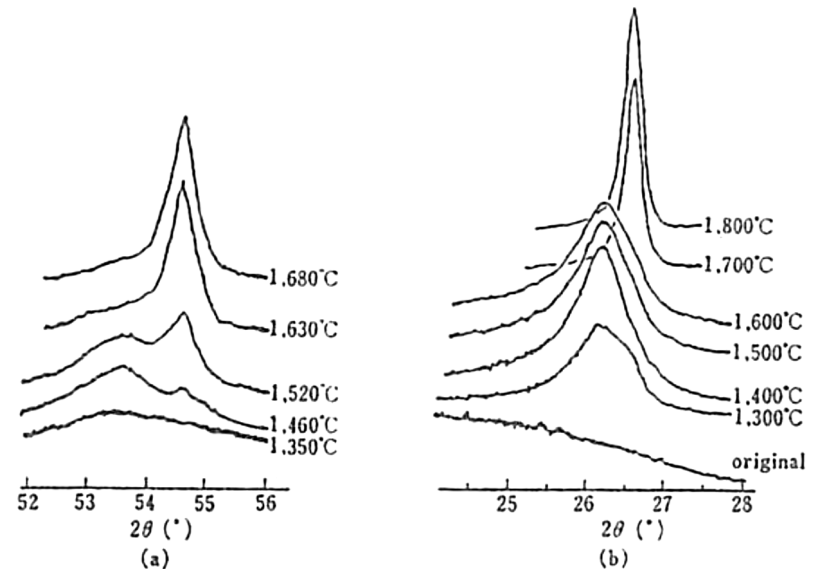


図-8 高圧黒鉛化における X 線粉末図形の変化 (許可を得て掲載)
(a) ポリ塩化ビニル炭, 0.3GPa 下, 004 回折線²⁶⁾,
(b) ガラス状炭素, 0.5GPa 下, 002 回折線²⁷⁾

- 応力（固体圧）下で行われる黒鉛化。黒鉛化は体積収縮を伴うので、圧力を加えることで促進される。例えば、炭素粒子を0.3 GPa以上の高圧下で処理すると、1600℃付近から黒鉛化現象が現れる。黒鉛化は粒子の接触している応力集中点を起点として進行する。難黒鉛化性炭素の方が易黒鉛化性炭素よりも硬く、応力が集中し易いために顕著に効果が出現する。
- 炭素繊維製造において、黒鉛化を緊張下で行い、炭素六角網面の配向性、ひいてはその機械物性、特に弾性率を改善する工程が用いられることがある。これも応力黒鉛化の一種であり、特に緊張黒鉛化（Stretch graphitization）と呼ばれることがある。また、炭素繊維(CF)と熱硬化性樹脂から作るC/C複合材料においては、黒鉛化過程におけるマトリックスの収縮率がCFよりも格段に大きいためCFが締めつけられる結果、CFの径方向には圧縮の、周方向には引張の応力が界面に蓄積され、その結果、炭素繊維近傍の樹脂由来の炭素マトリックスの黒鉛化が促進される
- なお、高密度化を目的として、外部から荷重を加えながら黒鉛化処理する場合を加圧下黒鉛化（Pressure graphitization）と呼ぶ場合もあるが、固体圧であるので、厳密には応力の使用を推奨する。

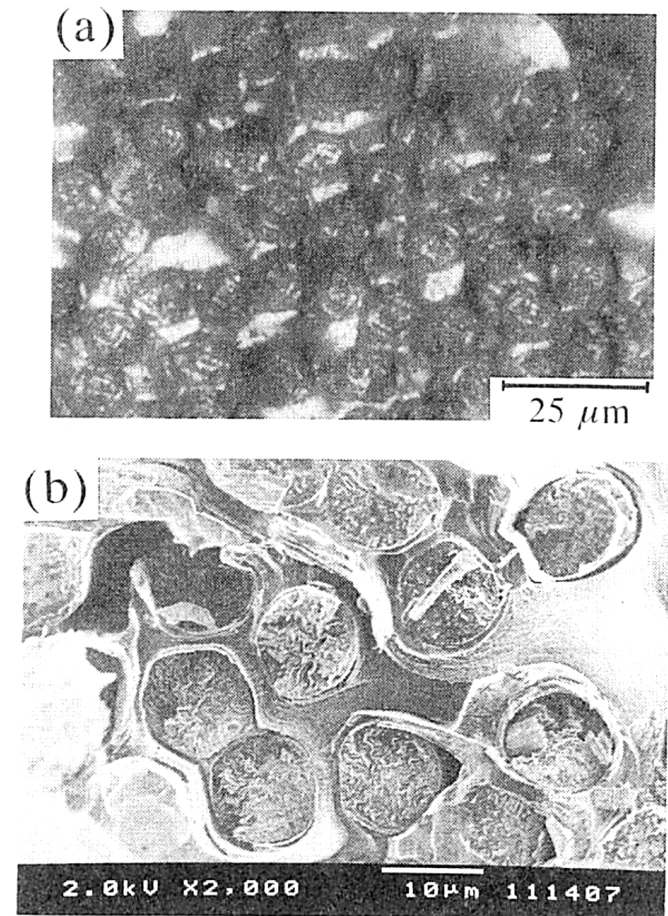


図-9 炭素繊維周辺に生成したフラン樹脂をマトリックス前駆体とする炭素マトリックスの六角網面の応力配向
(a) 偏光顕微鏡像、(b) 走査電子顕微鏡像

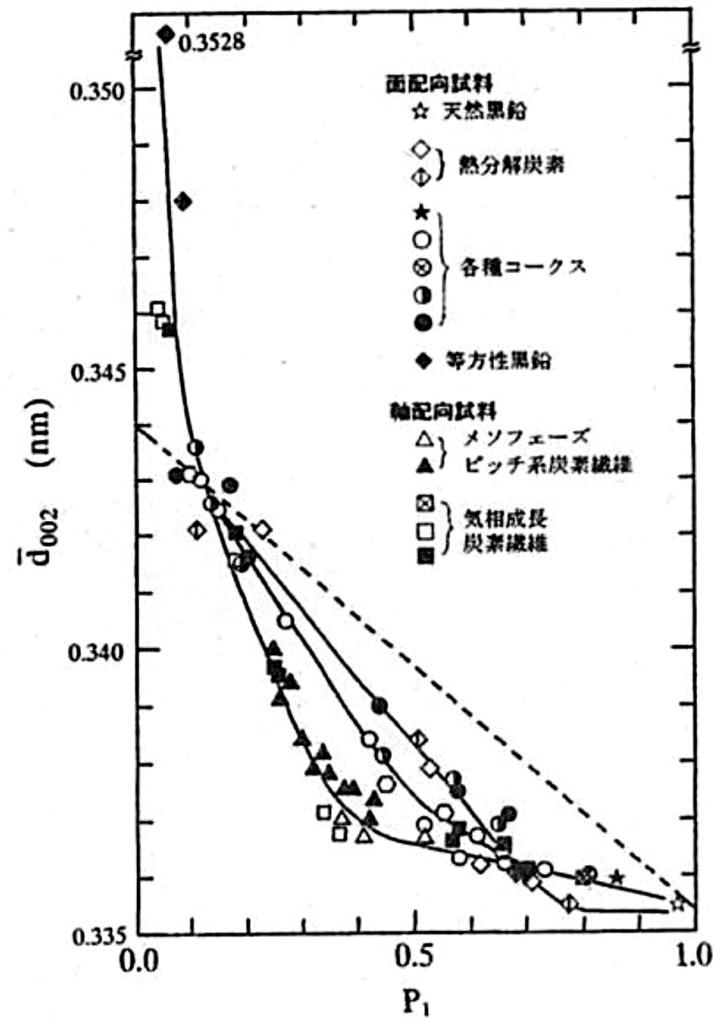


図-11 黒鉛化度 P_1 と平均面間隔 d_{002} との関係(許可を得て掲載) 37)