

# 炭素材料の黒鉛化&電子的性質

Ref.) 新・炭素材料入門, 炭素材料学会編 (1996).

九州大学 先導物質化学研究所  
宮脇 仁

miyawaki@cm.kyushu-u.ac.jp

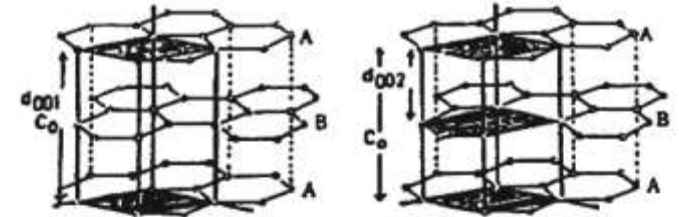
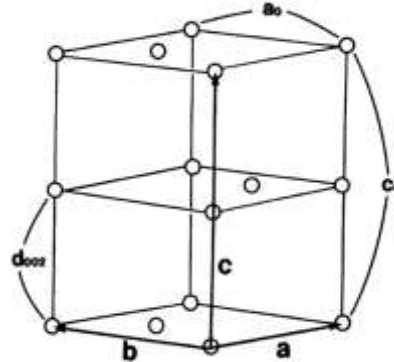
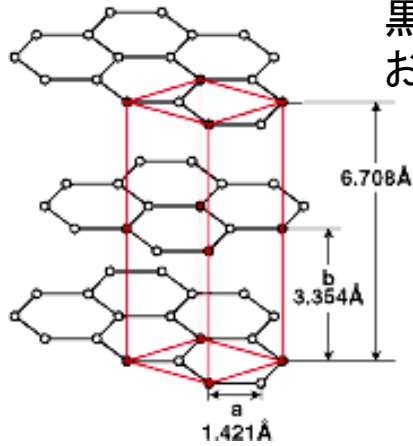


KYUSHU UNIVERSITY

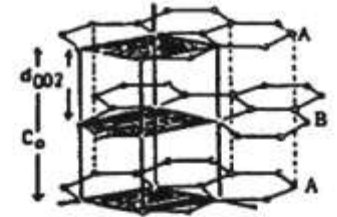
# 黒鉛の構造

AB型積層(六方晶系) ↔ ABC型積層(菱面体晶系)

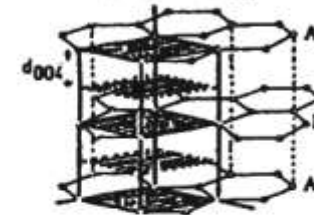
黒鉛結晶の単位格子と格子定数 $a_0, c_0$   
および基本格子ベクトル $a, b, c$



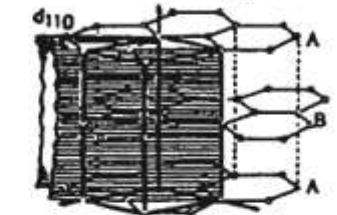
a) (001)面と $d_{001}$



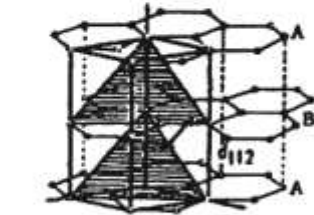
b) (002)面と $d_{002}$



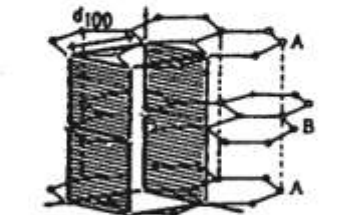
c) (004)面と $d_{004}$



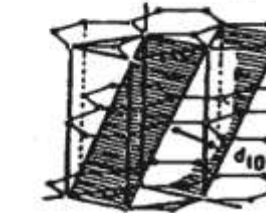
d) (110)面と $d_{110}$



e) (112)面と $d_{112}$

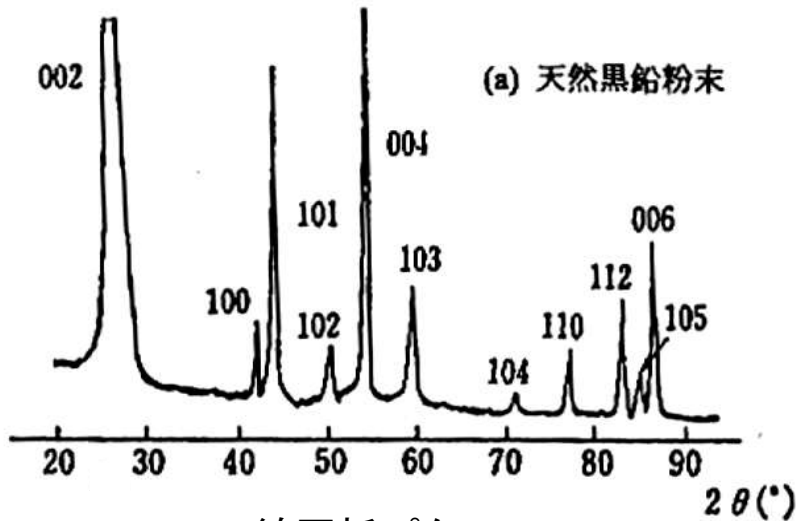


f) (100)面と $d_{100}$



g) (101)面と $d_{101}$

Ref.) <http://www.n-kokuen.com/j/whatis/index.htm>



(a) 天然黒鉛粉末

X線回折パターン

図-2 六方晶系黒鉛の格子面

# 黒鉛化に伴う構造変化

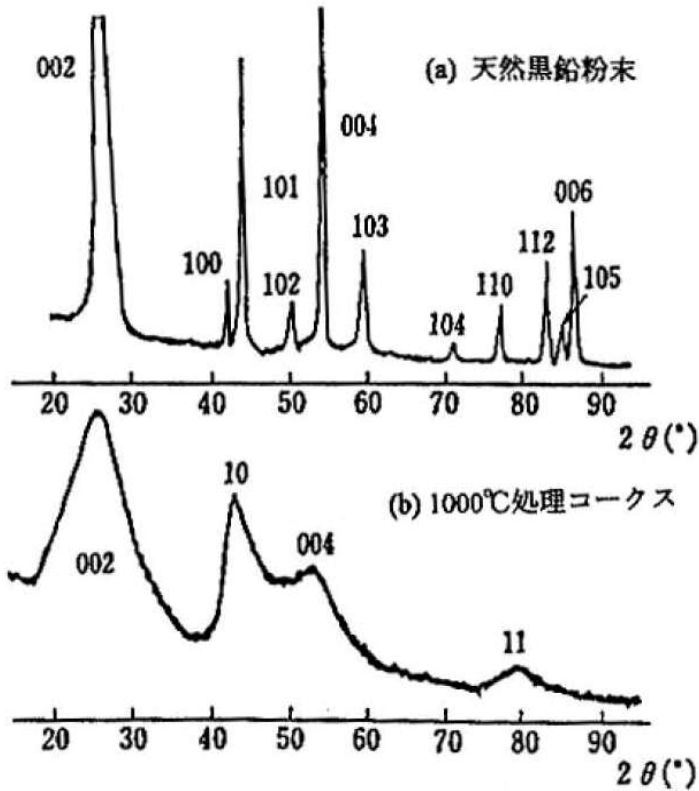


図-1 炭素材料のX線粉末図形 (許可を得て掲載) 4)

易黒鉛化性炭素: コークス、熱分解炭素など  
 難黒鉛化性炭素: カーボンブラック、ガラス状炭素など

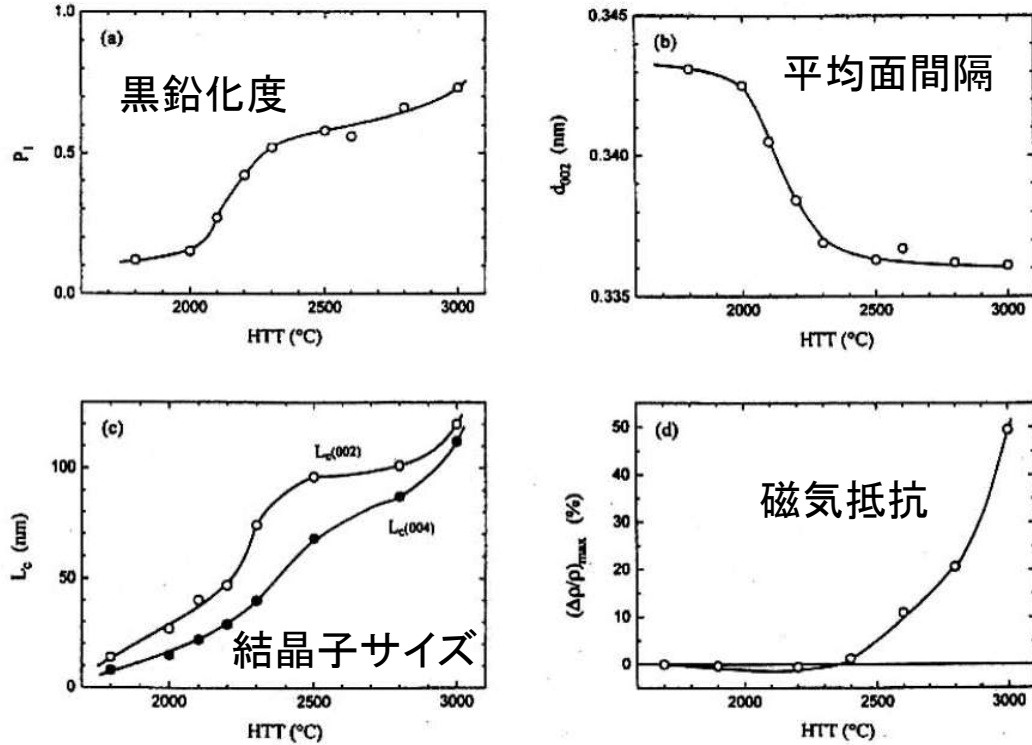


図-2 針状コークスの構造パラメータの加熱処理温度 (HTT) 依存性

(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  $(\Delta p/p)_{max}$

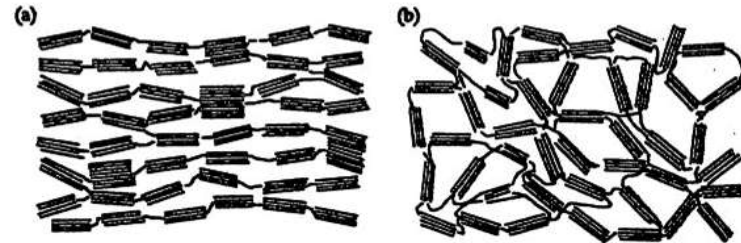
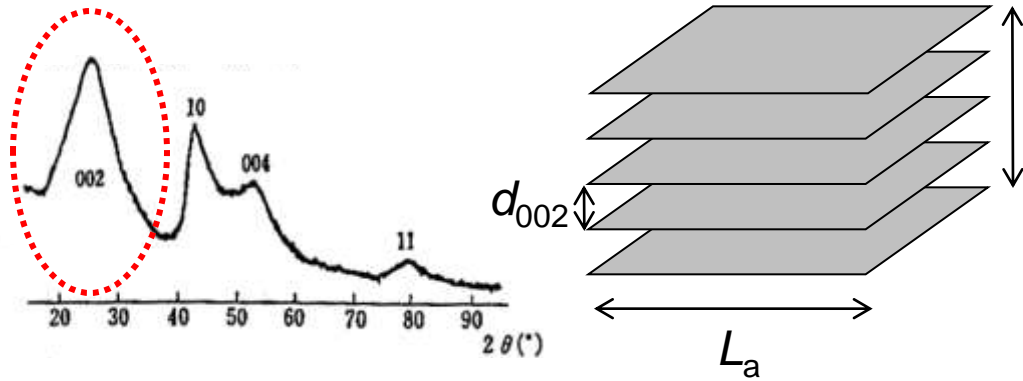
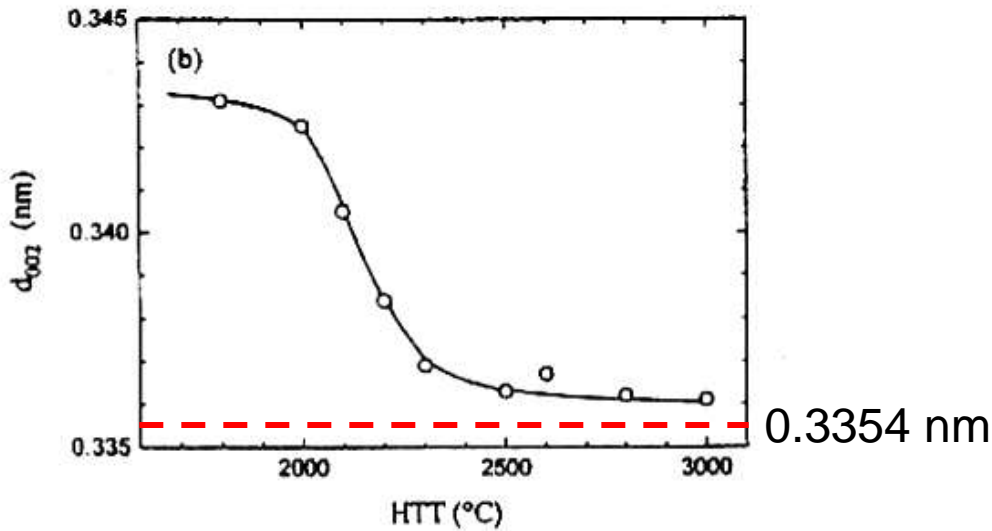
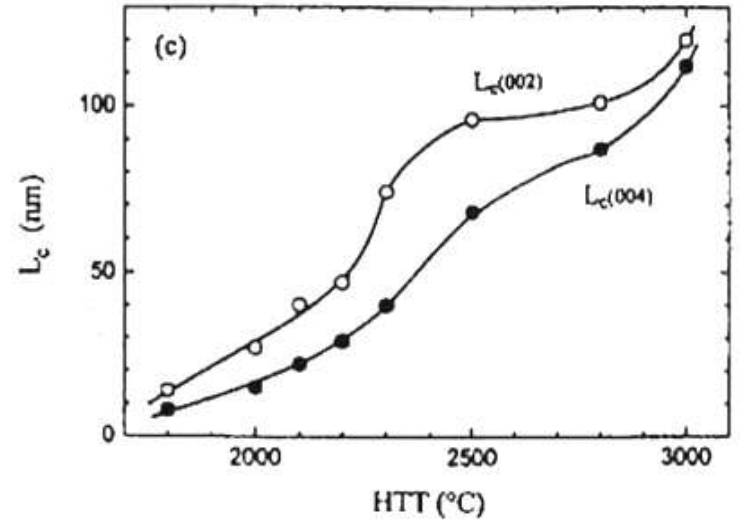


図-11 (a) 易黒鉛化性炭素 (b) 難黒鉛化性炭素<sup>37)</sup>

# 平均面間隔 $d_{002}$ と結晶子サイズ $L_a, L_c$



積層面間隔のバラツキ(構造歪み)により  $L_c(002)$  と  $L_c(004)$  に差異が現れる



P. Sherrer

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

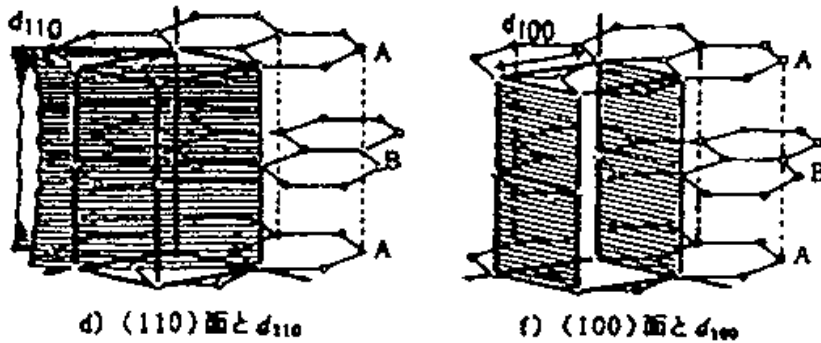
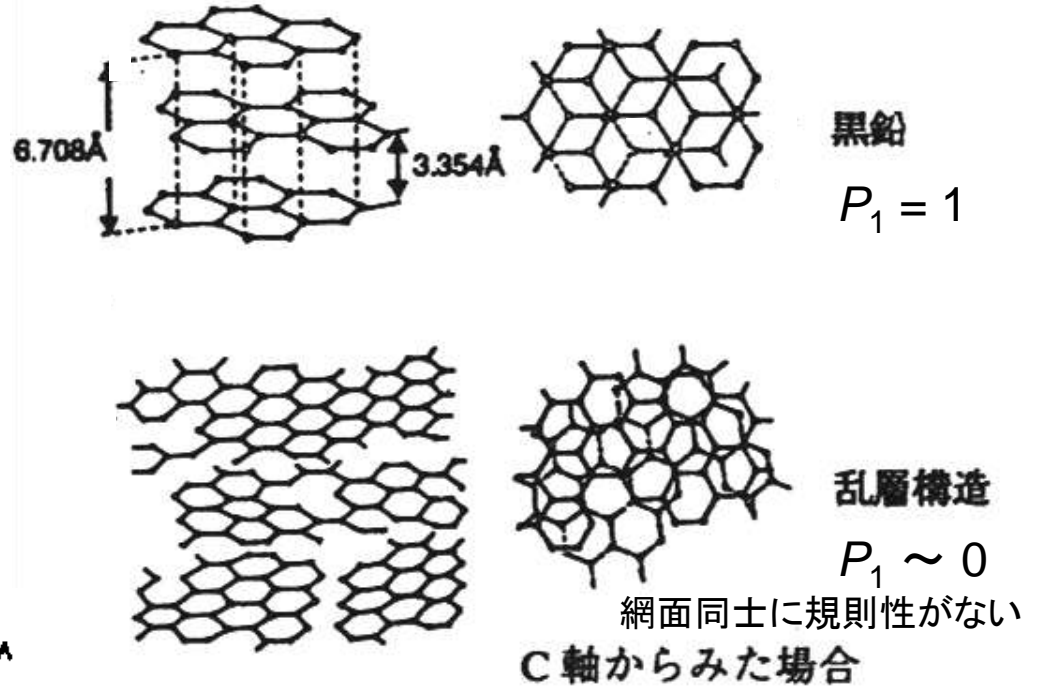
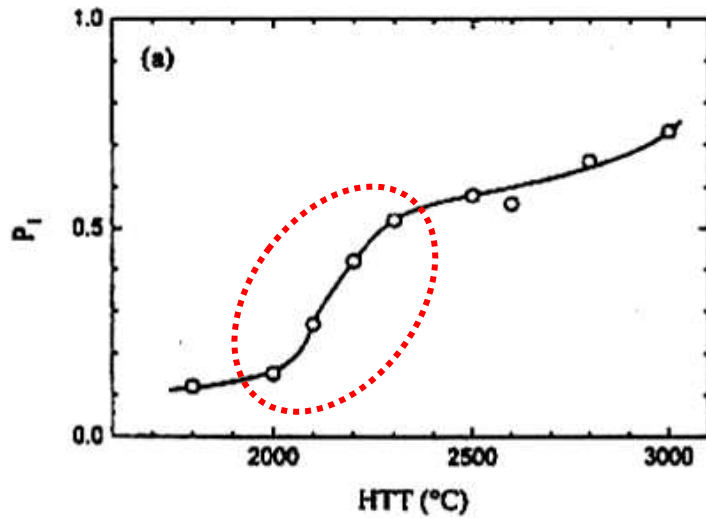
$K$ : 形状因子 (0.9)  
 $\beta$ : 半値幅 (ラジアン)

W.L. Bragg, W.H. Bragg

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

# 黒鉛化度 $P_1$

隣接する網面が黒鉛的配列にある確率



乱層構造のXRDプロファイルでは100と101回折線がオーバーラップ

図-3 黒鉛と乱層構造の積層状態の違い

B.E. Warren

$$d_{002} = \underbrace{3.35P_1}_{\text{黒鉛的規則積層構造}} + \underbrace{3.44(1-P_1)}_{\text{乱層構造}}$$

黒鉛的規則積層構造      乱層構造

# 黒鉛化度と平均面間隔の相関

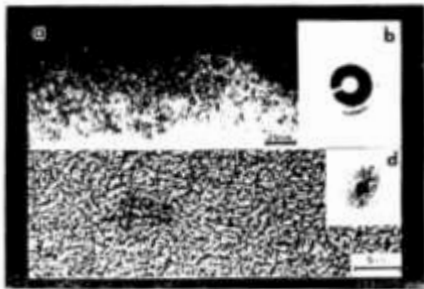


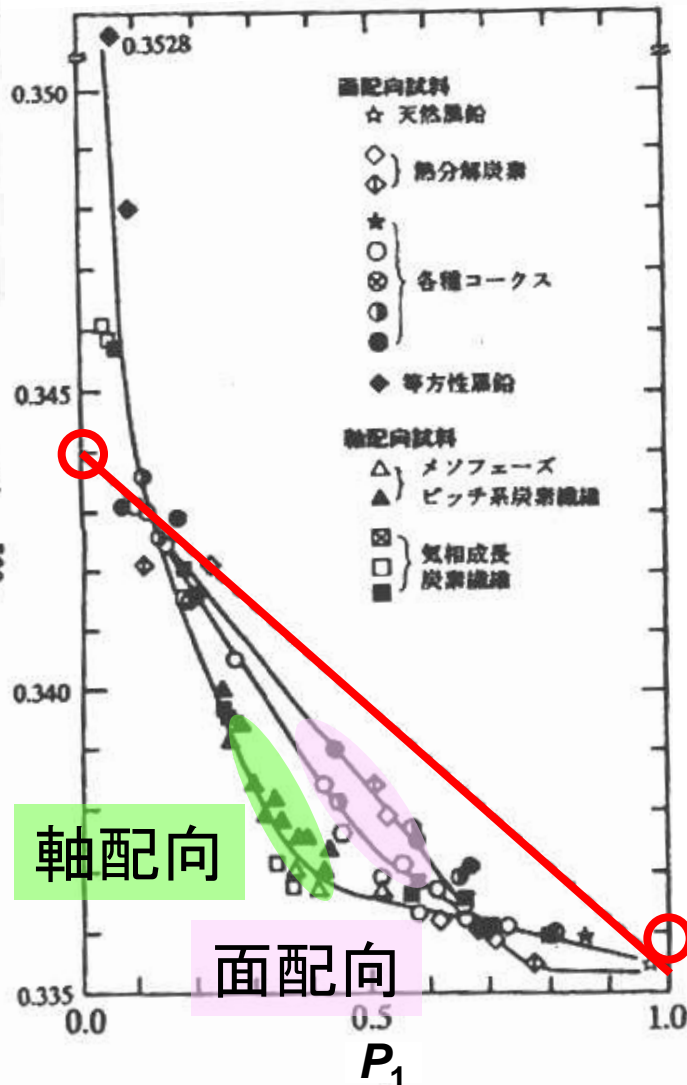
図-10 1200℃処理フェノール樹脂炭の電子顕微鏡像  
 a: 002 格子像, b: 002 格子像の電子線回折パターン,  
 c: 002 格子像, d: 002 格子像の光回折パターン

$$P_1 = 0.0$$

$$d_{002} = 0.344 \text{ nm}$$

$d_{002}$

微細組織(配向)毎に異なる構造歪との相関



軸配向

面配向

構造歪が減少すれば  
 どの配向でも同じように増加

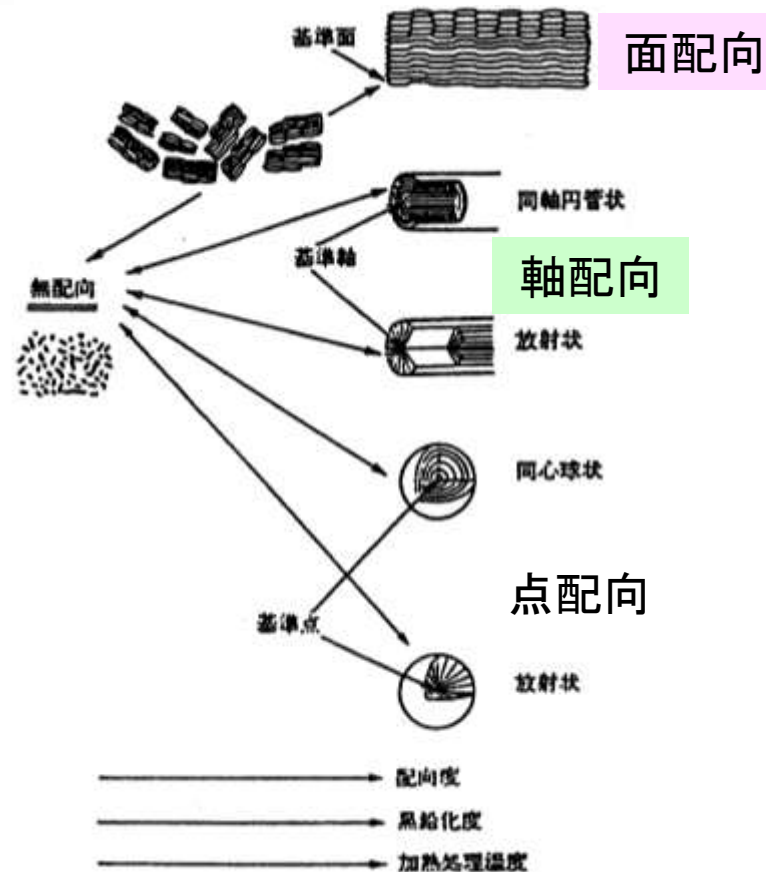


図-9 炭素材料の微細組織による分類<sup>28)</sup>

$$P_1 = 1.0$$

$$d_{002} = 0.3354 \text{ nm}$$

# Raman強度比

9種の格子振動モードのうち  
ラマン活性な2つの振動モード  
(網面内格子振動モード)

$E'_{2g}$  42  $\text{cm}^{-1}$        $E''_{2g}$  1,584  $\text{cm}^{-1}$

網面間の弱い相互作用  
→小さな波数

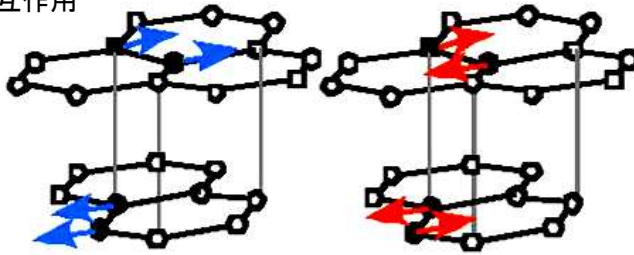


表-1 各種炭素材料のR値 ( $= I_{1360}/I_{1580}$ )<sup>16)</sup>

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	モノフィラメント
	1600	0.87	
	2000	0.56	
	2500	0.18	
	3000	0.15	
ガラス状炭素	1000	1.55	破断面
	2000	1.53	
	3000	1.06	
ケンダルコークス	2540	0.60	粉末
	2600	0.39	
	3000	0.22	

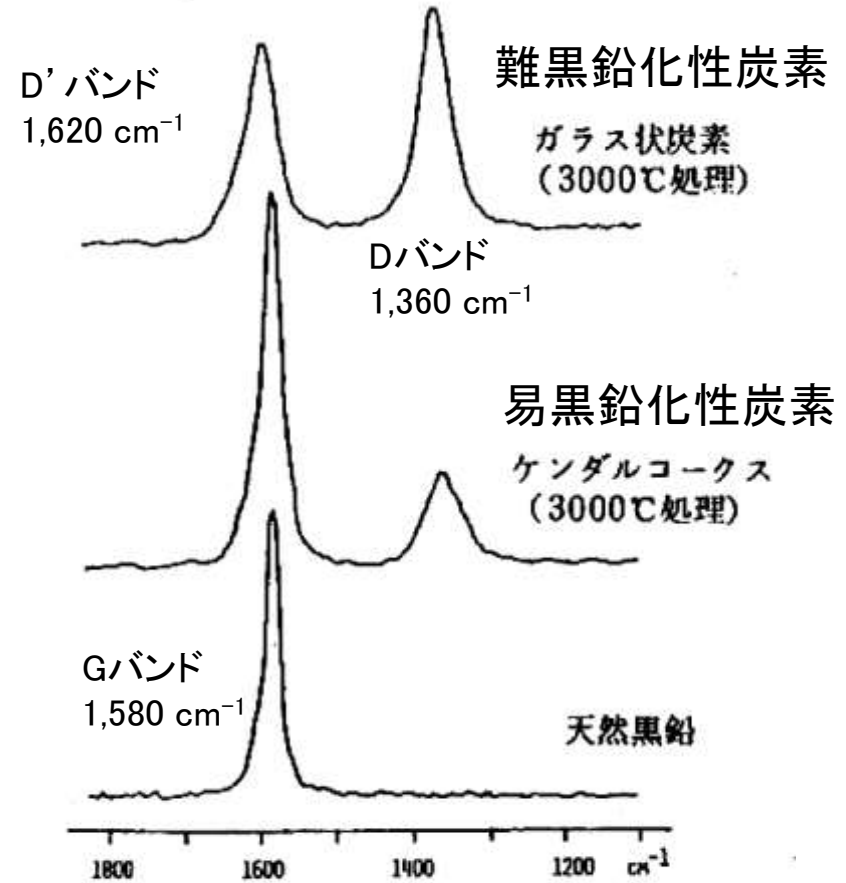


図-4 各種炭素材料のラマンスペクトル<sup>16)</sup>

# 組織構造(透過型電子顕微鏡像)

HTT 1200°C

易黒鉛化性炭素

HTT 2800°C

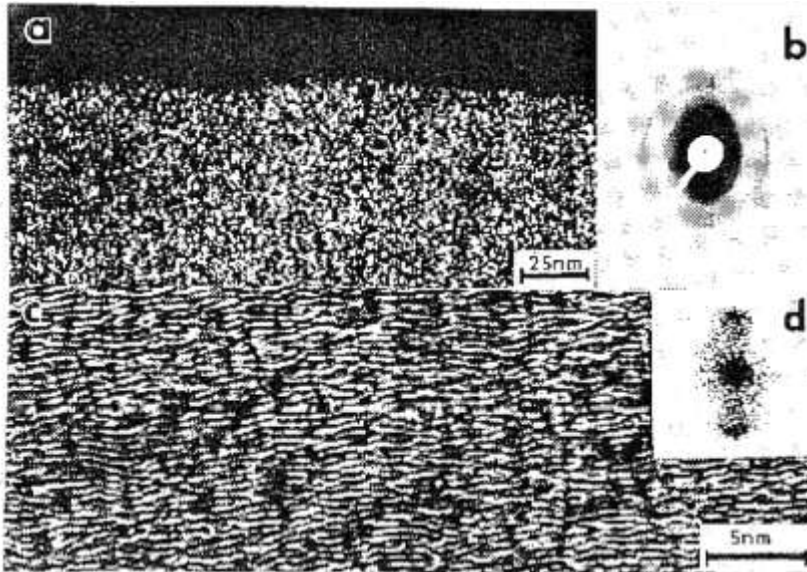
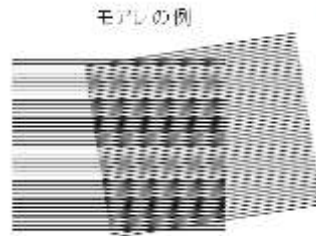


図-5 1200℃処理石油コークスの電子顕微鏡像

a : 002 暗視野像, b : 制限視野電子線回折パターン,  
c : 002 格子像, d : 002 格子像の光回折パターン

c軸方向のみに強い配向



Ref.) <http://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%A2%E3%82%A2%E3%83%AC>

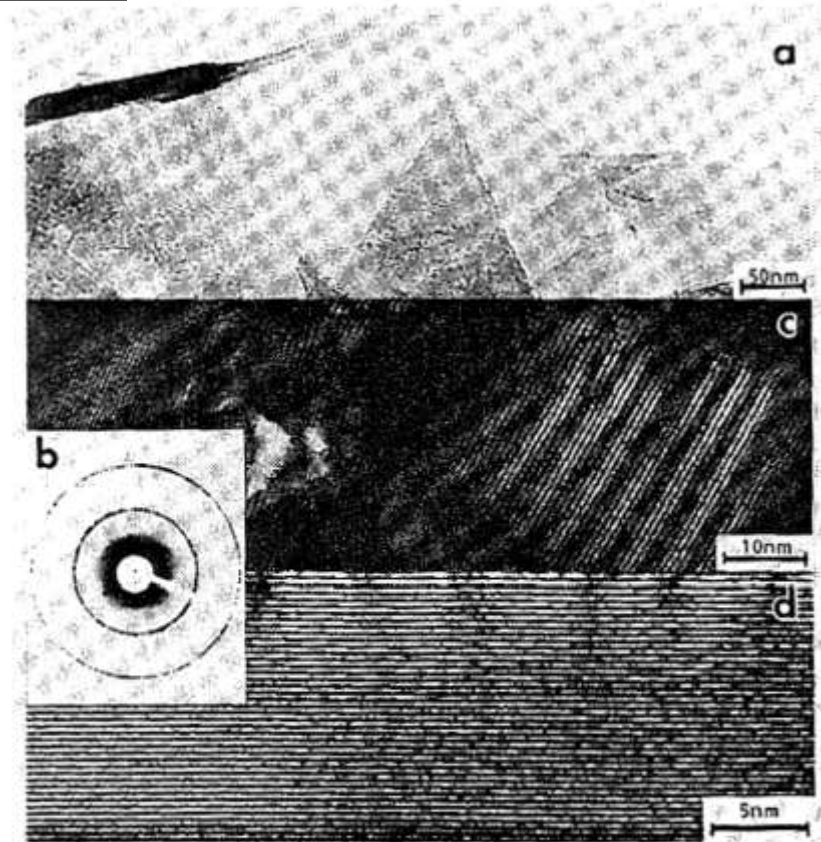


図-6 2800℃処理石油コークスの電子顕微鏡像

a : 明視野像, b : 制限視野電子線回折パターン,  
c : 100 暗視野像, d : 002 格子像



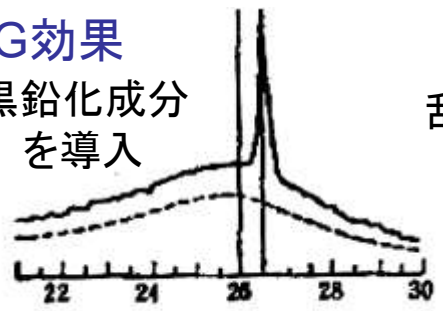
# 触媒黒鉛化

表-2 触媒黒鉛化作用を有する元素 (網部分は黒鉛化作用を有する)<sup>22)</sup>

I a	II a											III a	IV a	V a	VI a
Li	Be											B	C	N	O
Na	Mg	III b	IV b	V b	VI b	VII b	VIII			I b	II b	Al	Si	P	S
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po

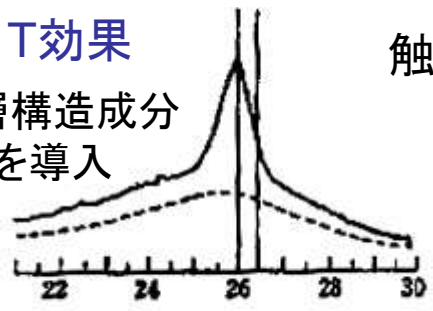
G効果

黒鉛化成分を導入



T効果

乱層構造成分を導入



触媒添加

A効果

ブロードな002回折線を与える構造成分

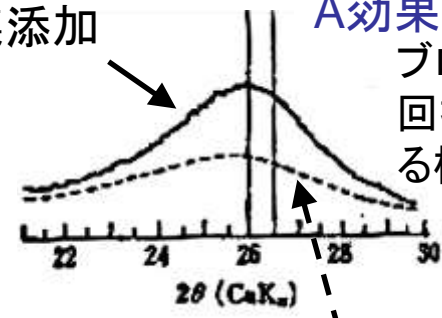


図-7 触媒黒鉛化のタイプ<sup>22)</sup>

無触媒

## 提唱されている黒鉛化促進機構

- ①触媒に溶融した炭素がG成分として再析出
- ②炭素と触媒の反応により生成したカーバイトの分解、G成分形成
- ③熱膨張の異方性による内部応力が炭素質の架橋結合を切断 → 結晶構造発達
- ④触媒により結晶構造内の歪み・欠陥を構成する炭素の除去

熱応力  
+  
外部応力

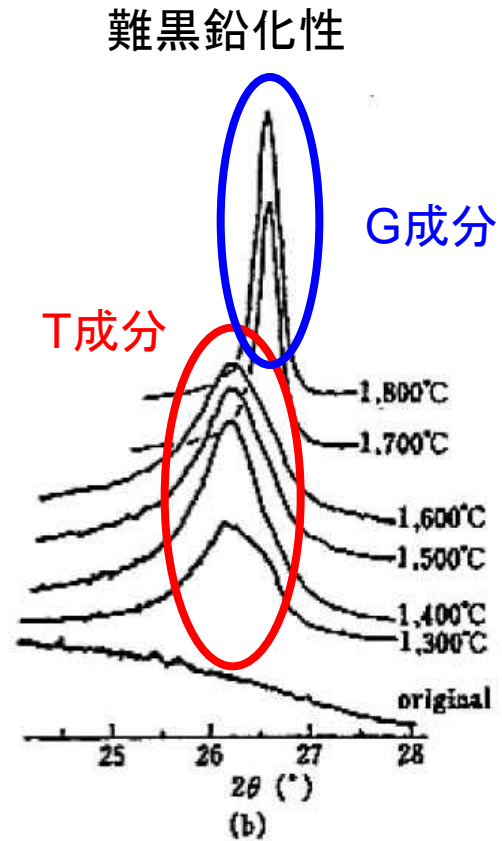
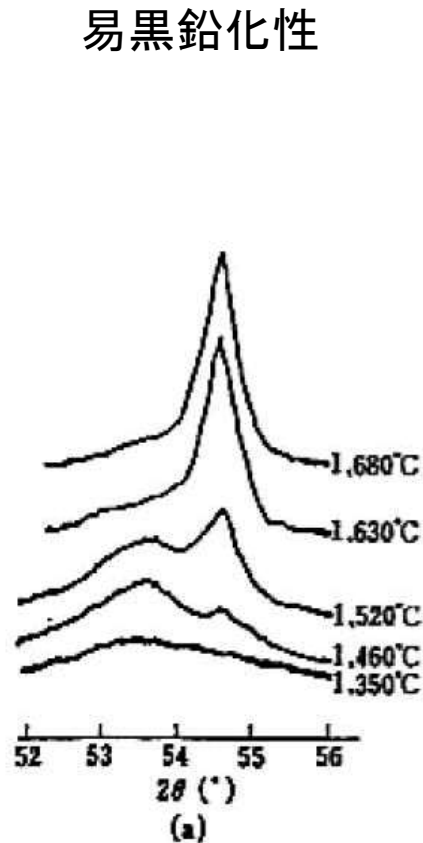


図-8 高圧黒鉛化におけるX線粉末図形の変化(許可を得て掲載)  
(a) ポリ塩化ビニル炭, 0.3GPa下, 004回折線<sup>26)</sup>,  
(b) ガラス状炭素, 0.5GPa下, 002回折線<sup>27)</sup>

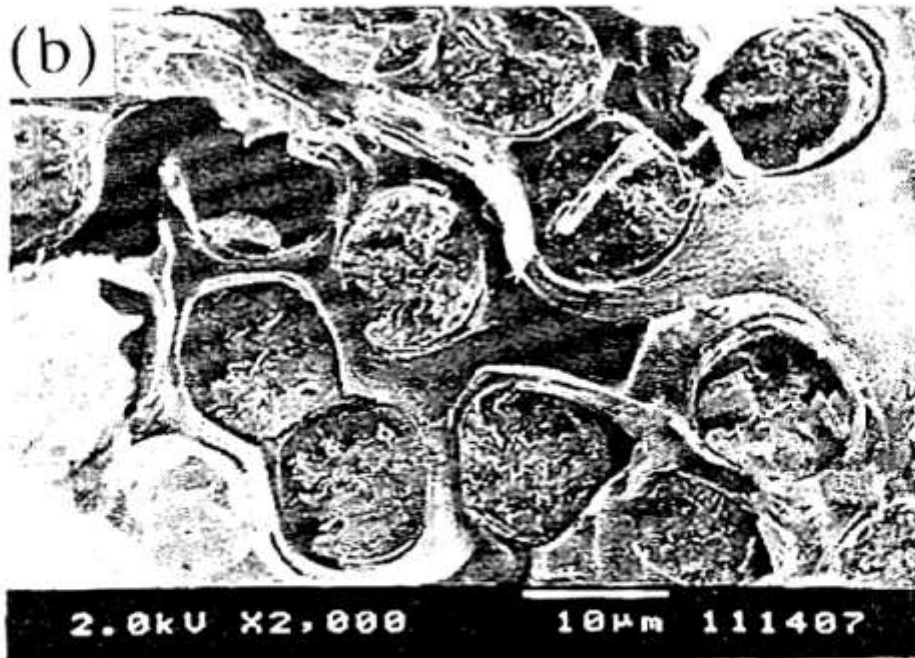


図-9 炭素繊維周辺に生成したフラン樹脂をマトリックス前駆体とする炭素マトリックスの六角網面の応力配向  
 (a) 偏光顕微鏡像, (b) 走査電子顕微鏡像

熱硬化性樹脂(前駆体)の炭化

炭素繊維との相互作用により  
 体積収縮が妨害

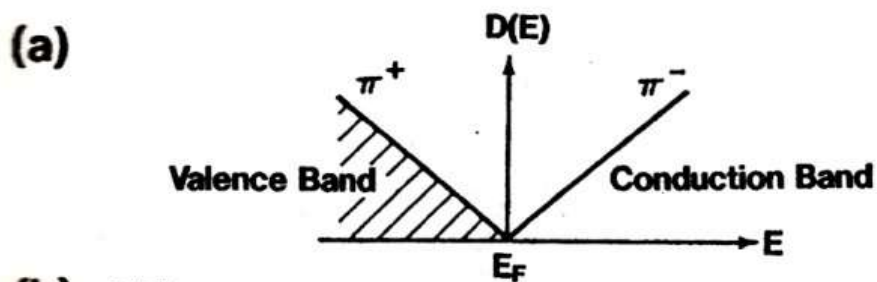


**応力**

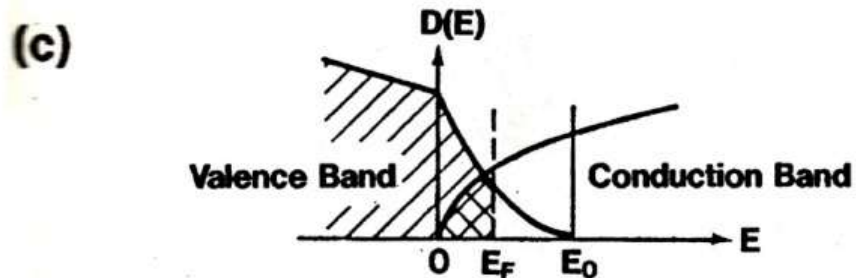
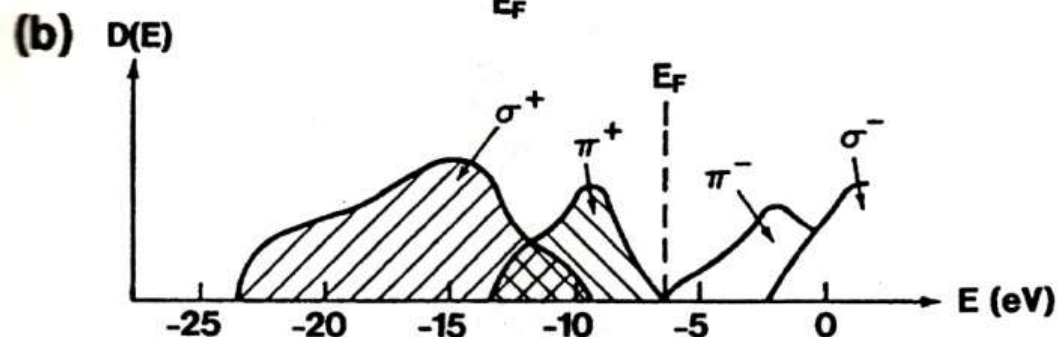


繊維の周囲に沿って配向

# 電子の状態密度分布



2次元黒鉛  
(2次元炭素六方網面)



黒鉛結晶

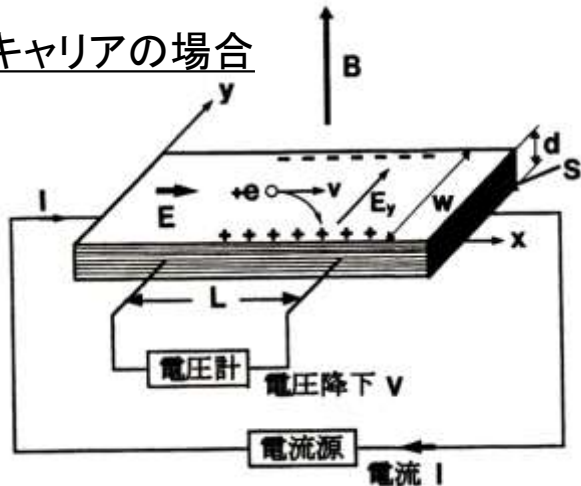
0.04 eV程度の重なり

電子の状態密度  $D(E)$  のエネルギー  $E$  依存

# 最大横磁気抵抗 $(\Delta\rho/\rho)_{\max}$

## 層面に垂直に磁場を印加したときの電気抵抗率の相対変化

### 1キャリアの場合



キャリアはローレンツ力により-y方向に曲がり、手前側に溜まる。

蓄積された電荷がy方向にホール電場  $E_y$  を作り、磁場による曲がりを押し戻す。

キャリア密度の磁場依存性低い

### 磁気抵抗効果

電子とホールの両方が片側の炭面に蓄積される。

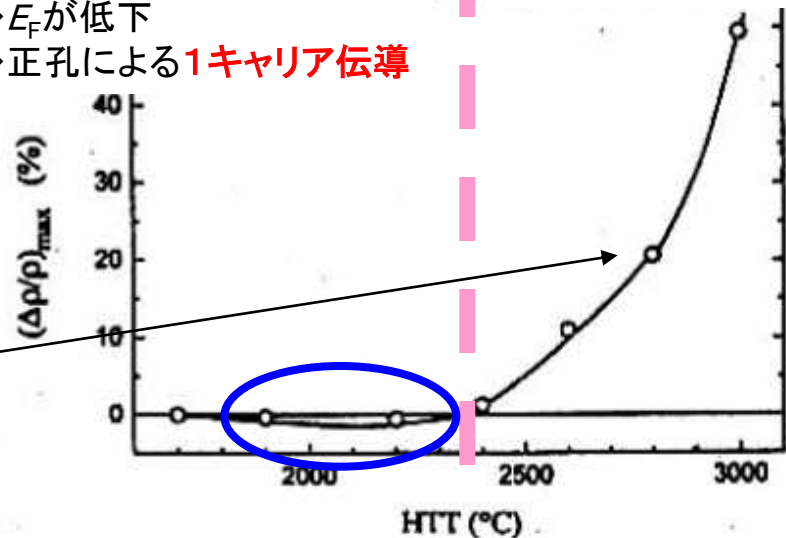
逆向きのホール電場が互いに打ち消し合い、y方向の力は釣合わない。

x方向の電気伝導率低下

### 乱層構造炭素

- ・バンドの重なり無し
- ・ $\pi$  電子が欠陥にトラップ
- $\Rightarrow E_F$  が低下
- $\Rightarrow$  正孔による1キャリア伝導

### 黒鉛構造炭素



### 負磁気抵抗効果

微小二次元六方網面におけるキャリアの弱い局在状態が磁場印加により解け、弱局在による付加的な抵抗が消える。



# 電気抵抗率 $\rho$ の温度依存性

電気抵抗

$$\rho = \rho_p + \rho_d$$

格子の熱振動      周期性の乱れ

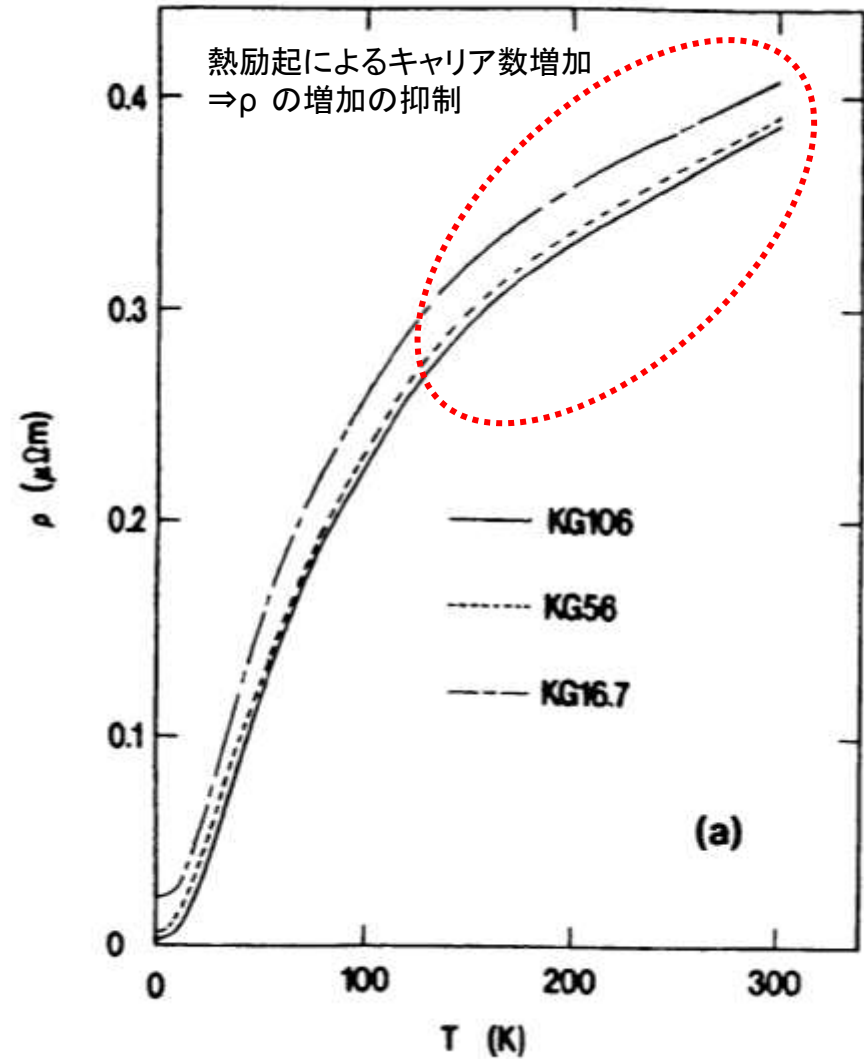
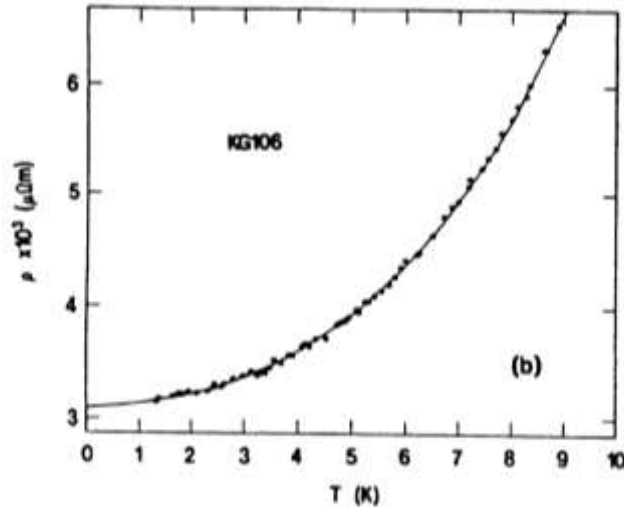


図-11 キッシュ黒鉛 (KG) の黒鉛層面内の電気抵抗率の温度依存性 (a)  $\sim 300\text{K}$ , (b)  $\sim 10\text{K}$  (KG106)

# 磁気抵抗 $\Delta\rho/\rho$ 、ホール係数 $R_H$ 、電気抵抗率 $\rho$ のHTT依存性

## 電気抵抗

$$\rho = \rho_p + \rho_d$$

格子の熱振動      周期性の乱れ

## ホール係数

$$R_H \equiv \frac{V_y d}{IB} = \frac{E_y}{j_x B} = \frac{1}{ne}$$

$V_y$ : y方向の電圧

$d$ : 厚さ

$I$ : 電流

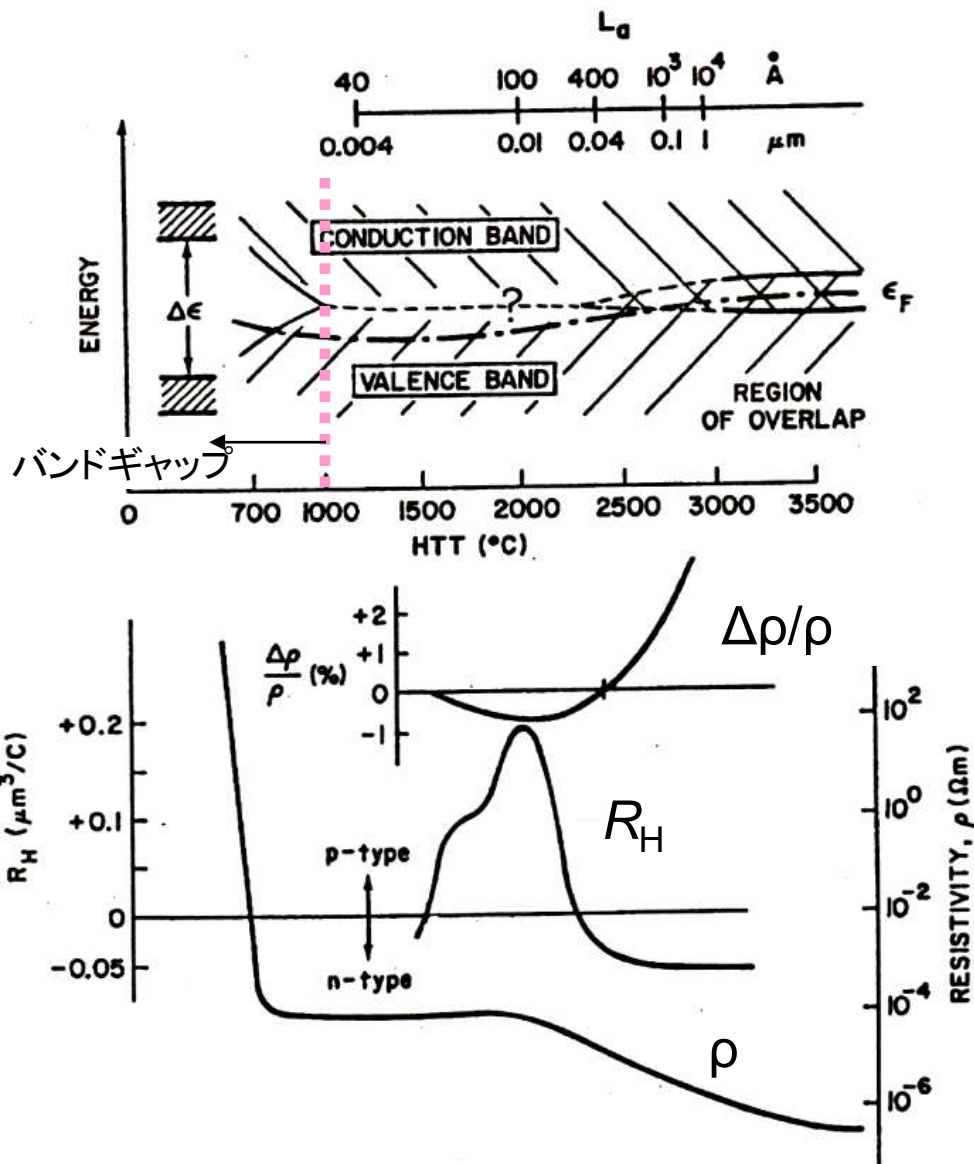
$j_x$ : x方向の電流密度

$E_y$ : y方向のホール電場

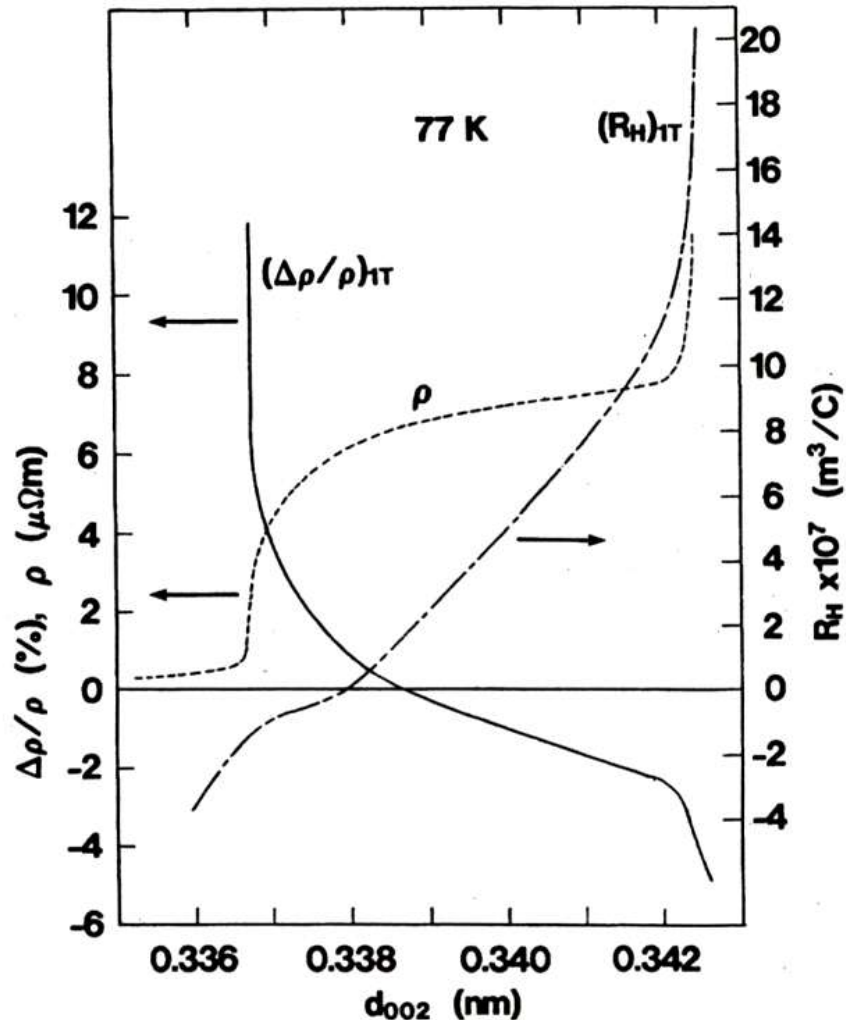
$B$ : 磁場

$n$ : キャリア密度

$e$ : キャリアの電荷



# 磁気抵抗、ホール係数、電気抵抗率の $d_{002}$ との相関



乱層構造となるのは

$$d_{002} \sim 0.342 \text{ nm}$$

黒鉛構造をとるのは

$$d_{002} < 0.337 \text{ nm}$$

77 Kにおける熱分解炭素(PC)の電気抵抗率 $\rho$  ,  
1 Tにおけるホール係数 $R_H$ および最大横磁気抵抗 $\Delta\rho/\rho$   
の層面間隔 $d_{002}$ に対する変化

