

黒鉛・グラフェン分析インデックス Graphite/Graphene Index; GG Index

GG Index は、黒鉛系炭素材料の特定・同定を行うための分析ツールである。

- 測定対象物： 黒鉛系炭素材料（以下の材料・素材を含む。）
天然黒鉛、人造黒鉛、石油または石炭の派生物から生成されるカーボンブラックなどの炭素材料、膨張黒鉛、酸化黒鉛／酸化グラフェン、グラフェン中間体、グラフェン など
- 対象システム： 全自動多目的 X 線回折装置 SmartLab 9kW

黒鉛の発見やその産業利用の歴史は、18 世紀半ばから 19 世紀にかけて起こった第一次産業革命より 200 年以上古い 16 世紀に遡ります。鉛筆の芯や耐火物質などから始まり、近年では原子力などのハイテク分野まで広範囲にわたっています。現在も年間 120 万トン以上生産されており需要は増加傾向にあります。

資源として特筆すべき点は、世界中のほとんどの地域に存在し、確認されているだけでも需要の数百年分以上の埋蔵量があることです。ほぼ無限に存在すると言っても過言ではありません。世界中に広く存在し安価な黒鉛ですが、この黒鉛を薄く剥がして分離すると、「鋼鉄の 1000 倍強く、金属の 10~100 倍の電気・熱伝導特性を持ち、地球上でもっとも薄く・軽く、柔軟な物質」という驚くべき夢の素材「グラフェン」に変化することが 2004 年に発見され、世界中に衝撃を与えました。そして、この発見に対して 2010 年にはノーベル物理学賞が与えられました。

グラフェンを使用すると、様々な分野で革新的な素材や製品を生み出せる可能性があるため、世界各国・各研究機関・企業が、ほとんどあらゆる産業分野においてグラフェンの実用化のための研究・開発を行い、この数年においては、電子製品、音響製品、日用製品、タイヤ、ゴルフボール、スポーツ用ウェアやシューズなど、グラフェンを強度の向上や伝導特性の向上に適用・利用した製品が次々に世に出てきています。

しかしながら、黒鉛やグラフェンには、科学的・定量的にそれらを同定・特定できるための確立した測定方法、分析方法、定義、そのための標準などがなく、電子顕微鏡による形状観察や、ラマン分光による表層観察、気体の吸着による比表面積測定などの方法で、限定的、主観的、推測的に評価されているのみでした。今回ここに提供する黒鉛・グラフェン分析インデックス「Graphite/Graphene Index ; GG Index」は、黒鉛やこれをベースとしたグラフェン中間体、そしてグラフェンまでを一括して網羅的に同定・特定し、これらに関する全ての研究や開発の効率を大幅に高めることを目的としています。更には黒鉛やグラフェンをベースとした画期的な新製品の開発が促進されることを期待しています。

「Graphite/Graphene Index」(以下、GG Index と呼びます。)は、今後の研究に伴い、以下の項目が明らかになっていくことを目標としています。

- 1) 原料黒鉛の性状の特定や同定
- 2) 黒鉛、グラフェン中間体、およびグラフェンの特定や同定
- 3) 製品黒鉛、製品グラフェン中間体、あるいは製品グラフェンの仕様の確定
- 4) 生成プロセスに用いられる熱処理、粉碎処理、酸化などの化学処理、プラズマ処理などによる黒鉛・グラフェン中間体、およびグラフェンの変性の特定や同定
- 5) 上記の4項目を統合して、原料黒鉛の選定、求める製品黒鉛・グラフェンのための処理プロセスの最適化、など

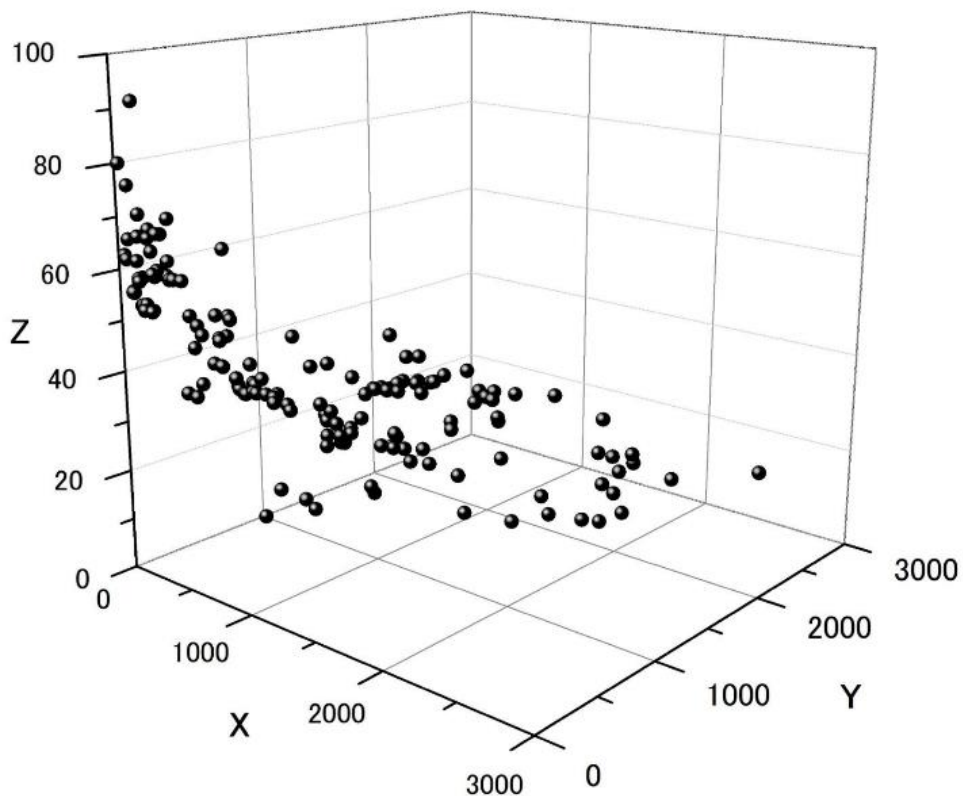
これらを分析するための指標として、GG Index は、以下の4つの値で構成されています。

X : 結晶子大きさ (単位 ; Å)	黒鉛結晶の平面方向の結晶子の大きさ
Y : 結晶子厚み (単位 ; Å)	黒鉛結晶の積層方向の結晶子の厚さ
Z : グラフェン化指数 (単位 ; %)	六方晶黒鉛と菱面体晶黒鉛の総和に対する菱面体晶黒鉛の比率
M : 黒鉛結晶破壊指数 (単位 ; Å ²)	黒鉛結晶の構造ひずみに起因する値 黒鉛結晶中の炭素原子が正規の位置からどれだけ変位しているかを表す。

GG Index を用いれば、ひとつの黒鉛・グラフェン試料の分析を行うだけでなく、多くの黒鉛・グラフェン試料から得られた指数に関連性を見出し、黒鉛・グラフェンに対する統一的な分析手法を創出できる可能性があります。今後、様々な製品に求められる黒鉛、グラフェン中間体、グラフェンにおける要求仕様の策定、また原料黒鉛からそれらの製品に至る様々な製造プロセスの選定および最適化の一助になることを期待しています。

以下の図は、世界の代表的なメーカーから入手した炭素材料サンプル約 100 種類を、GG Index を用いて分析した結果を、XYZ の 3 次元グラフにプロットした一例です。

黒鉛系炭素材料の GG Index (X,Y,Z のみ)



以下に、黒鉛・グラフェン粉末試料の X 線回折パターンから算出する以下の 4 つのパラメーター X, Y, Z, M について説明します。

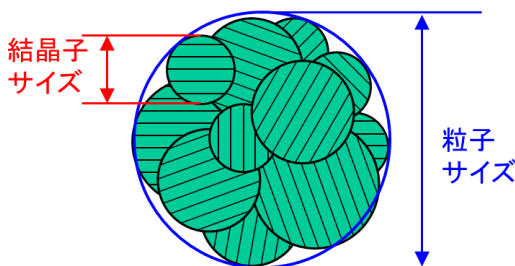
- 1) X : 結晶子大きさ (単位 ; Å) ; 100 回折ピーク形状に基づいて算出される黒鉛結晶の平面方向の結晶子の大きさ
- 2) Y : 結晶子厚み (単位 ; Å) ; 004 回折ピーク形状に基づいて算出される黒鉛結晶の積層方向の結晶子の厚さ

ここでは、ファンダメンタルパラメーター法 (FP 法) を用いており、以下の式で得られる理論回折ピーク形状 $f_s^{LN}(k; D_0, \sigma)$ を、実測の 100 および 004 回折ピークにフィッティングすることで得られるそれぞれの D_0 が、X および Y です。

$$f_s^{LN}(k; D_0, \sigma) = \int_0^\infty f_s(k; D) f_{LN}(D; D_0, \sigma) dD$$

k	: Scattering vector
D_0	: Volume-weighted size
D	: Crystallite size
σ	: Standard deviation
f_s	: Peak profile from one crystallite
f_{LN}	: Lognormal distribution
f_s^{LN}	: Peak profile from particles

- ① ここで「結晶子」とは、単結晶とみなせる部分のことです。
- ② 単結晶とは、原子が 3 次元的規則性を持って配列している一粒の結晶ですが、一部、欠陥 (6 員環が 5 員環や 7 員環になっている部分や、水素や水酸基が付加し sp^3 混成軌道を持った炭素) が存在しても、原子配列が概ね 3 次元的規則性を持っていれば単結晶とみなします。
- ③ 結晶子の厚みとは、ここでは黒鉛の層状構造の積み重なり量のことです。
- ④ hkl 回折ピーク形状から求まる結晶子サイズとは、その単結晶の hkl 方向の大きさのことです。黒鉛の場合、 $\langle 100 \rangle$ 方向とは平面方向の大きさを表し、(004 回折ピークから求める) $\langle 001 \rangle$ 方向とは積層方向の厚さを表します。
- ⑤ 一般に、目に見える粉末粒子は、1 粒子が複数の結晶子で構成されます (下図参照)。隣接する 2 つの結晶子では、一方の結晶子の (たとえば 001) 方向が、他方の結晶子の (同じ 001) 方向と異なります。



- ⑥ 実際の試料の結晶子大きさおよび結晶子厚みには当然ばらつき (サイズ分布) が存在しますが、GG Index ソフトウェアでは、平均値 (体積加重平均値) を算出します。
- ⑦ X 線回折ピーク形状の分析精度から、現状は 1000 Å 程度が解析可能な上限値ではありますが、1000 Å 以上の有用性については、今後議論されるべき課題です。

3) Z (R) : グラフェン化指数 (単位 ; %)

六方晶黒鉛 2H および菱面体晶黒鉛 3Rh の 101 回折ピークの積分強度から、以下の式¹に基づいて黒鉛結晶に含有する菱面体晶黒鉛の割合を算出して、グラフェン化指数を表します。

$$R = \frac{I_{3Rh_{101}}}{I_{2H_{101}} + I_{3Rh_{101}}}$$

六方晶と菱面体晶は、結晶子の積層状態を示しており、菱面体晶黒鉛の比率が高いほど層が剥離しやすい、あるいは既に剥離が進んでいる、という現象が存在します²。一般にグラフェン、グラフェン中間体または一部の黒鉛は R が高い傾向を示しています。

4) M (B_{eff}) : 黒鉛結晶破壊指数 (単位 ; Å²)

以下の式に基づいて算出される有効デバイパラメーターB_{eff}は、3 次元的規則性を持って配列しているはずの原子の、正規位置からの変位 (ずれ) の大きさに影響される量です³。

$$\ln\left(\frac{I_{obs}}{I_{calc}}\right) = \ln k - 2B_{eff} \cdot \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2$$

B_{eff} : Effective Debye Parameter
 I_{obs} : Observation Intensity
 I_{calc} : Calculated Intensity

理想的な結晶では B_{eff} はほぼ 0 になりますが、実際の結晶では、熱振動や格子欠陥の存在により原子位置は正規位置から僅かに変位しており、B_{eff} が大きいほど原子の熱振動や格子欠陥の量が多いと言えます。言い換えれば、結晶破壊度として示すことができます。

GG Index では、ターゲット材料が黒鉛のみであるため、原子の熱振動は、温度が同じならば試料によらず一定であるとみなすことができ、算出される B_{eff} の違いは、格子欠陥の量の違い、すなわち構造ひずみに起因するものと考えられます。

M 値	< 1.0	黒鉛結晶が十分に保持されている
	1.0~3.0	黒鉛結晶が保持されている
	> 4.0	黒鉛結晶が大きく破壊されている

¹ 黒鉛の磨砕に伴う構造変化 稲垣道夫, 麦島久枝, 細川健次 (炭素 1973 巻 74 号 p.76-82)

² 日本特許 特許第 5697067 号、特許第 5688669 号、米国特許 US9428393

³ 有効デバイパラメーターによる粉体の評価 稲垣道夫, 中重治 (材料 27 巻 298 号)