

研究論文

ラマンスペクトル解析による 2 種類のカーボンブラック混合粉体の分散状態評価手法の検討

村上英司*¹、山田圭二*¹、中尾俊章*²

Study on Evaluation of Dispersion of Two Types Carbon Black Mixed Powder by Raman Spectroscopy Analysis

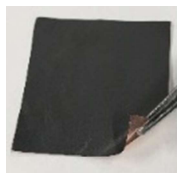
Eiji MURAKAMI*¹, Keiji YAMADA*¹ and Toshiaki NAKAO*²

Research Support Department*^{1,2}

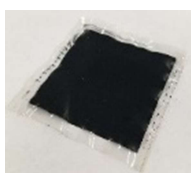
中空及び非中空の 2 種類のカーボンブラック混合粉体試料の分散状態を、ラマン分光法によるマッピング測定で評価するための最適な指標を検討した。単一試料のラマンスペクトルを測定し、ピーク高さ比、面積強度、半値幅、ピーク位置を指標として試料間の分離度を評価した結果、面積強度を用いた場合に最も大きな分離度となることが分かった。混合試料をマッピング測定し、面積強度を指標として解析した結果、それぞれのカーボンブラックの分散を明瞭に捉えることができ、分散状態の評価に活用できる可能性が示唆された。

1. はじめに

炭素材料であるカーボンブラックは電池材料、ゴム製品、塗料等様々な製品に用いられている。さらに、製品の高機能化のために異なる種類のカーボンブラックが用いられている。カーボンブラックが混合されている事例を図 1 に示す。リチウムイオン二次電池用の負極は、導電助剤としてカーボンブラックが用いられている。燃料電池用膜電極接合体は、電池の活性向上のために表面積を大きくすることを目的として中空のカーボンブラックが用いられ、耐久性の向上を目的として非中空のカーボンブラックが合わせて用いられている。これらカーボンブラックが、想定する分散状態となっているかどうかは製品機能に影響を及ぼすため、その把握が重要である。



リチウムイオン二次電池用負極



燃料電池用膜電極接合体

図 1 異なるカーボンブラックが混合されている事例

炭素材料でよく用いられる評価方法として、顕微鏡観察、X 線回折、ラマン分光がある。ラマン分光は、炭素の結合状態によって異なるラマンスペクトルが得られ、また、 μm オーダーの空間分解能でマッピングが可能であるため、分散状態の評価が可能である。

図 2 に中空及び非中空カーボンブラックのラマンスペクトルを示す。中空カーボンブラックと非中空カーボンブラックは、前述事例のように製品機能に及ぼす影響は異なるが、ラマンスペクトルが似ているため、判別が困難となることがある。本研究では、これらの材料を判別するためにラマンスペクトル解析の条件を種々検討した。具体的には、それぞれのカーボンブラックにどのような特徴があるかを検証するため、単一のカーボンブラックのラマンスペクトルを測定し、ピーク高さ比、半値幅、ピーク位置、スペクトル全体の面積強度により評価を行った。さらに、製品に近い試料で活用できるかを検討するため、混合試料を作製し、指標の有効性を検証した。それぞれのカーボンブラックを判別し、分散状態の評価ができるようになれば、製品開発や品質管理への貢献が期待できる。

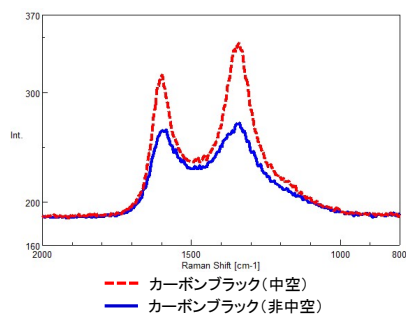


図 2 カーボンブラックのラマンスペクトル

*¹ 共同研究支援部 計測分析室 *² 共同研究支援部 計測分析室（現企画連携部 企画室）

2. 実験方法

2.1 単一カーボンブラックの測定

2.1.1 試料作製方法

試料は、非中空カーボンブラックとして VulcanXC72R(キャボット社製)及び中空カーボンブラックとしてケッチェンブラック EC300J(ライオンスペシャリティケミカルズ製)を用いた¹⁾。いずれのカーボンブラックも工業的によく用いられる材料で、粒子径等の物性値が評価されているが、今回の試料については特に BET 比表面積が異なる 2 試料である²⁾。試料作製にあたっては、ラマンマッピング面内において焦点が合うように、ガラス板上の試料に上から板材を押し付けて、試料表面が平滑になるように作製した。

2.1.2 ラマン分光測定方法

ラマン分光の模式図を図 3 に示す。露光時間 20 秒、積算回数 2 回、励起波長 532.38nm、スリット幅 $\phi 100\mu\text{m}$ 、アパーチャ $\phi 4000\mu\text{m}$ とし、マッピング測定により、 $50\mu\text{m}$ 四方の範囲を、 $5\mu\text{m}$ ステップ、すなわち 11×11 点=121 点のデータを取得した。

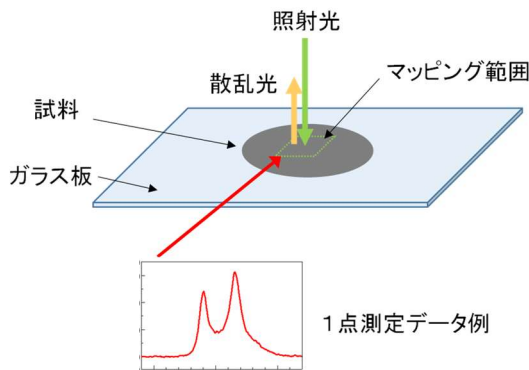


図 3 ラマンマッピングの模式図

2.1.3 指標評価方法

単一カーボンブラックのラマンマッピングの各種指標での評価方法を図 4 に示す。ピーク高さ比は、 1340cm^{-1} のピークの高さを分子、 1590cm^{-1} のピーク高さを分母として求めた。面積強度は、図中の掛線部を面積値とした。半値幅は 1590cm^{-1} のピークから半値をとる点の幅とした。ピーク位置は、 1590cm^{-1} 付近のピーク位置とした。

各種指標が、ばらつきを含めて、試料間でどの程度離れた値をとっているかを評価するために分離度を算出した。分離度は次式に基づいて算出した。

$$\text{分離度} = \frac{|\mu_A - \mu_B|}{\frac{1}{2}(4\sigma_A + 4\sigma_B)}$$

μ : 指標のマッピング内平均値 σ : 標準偏差

A : VulcanXC72R B : ケッチェンブラック EC300J

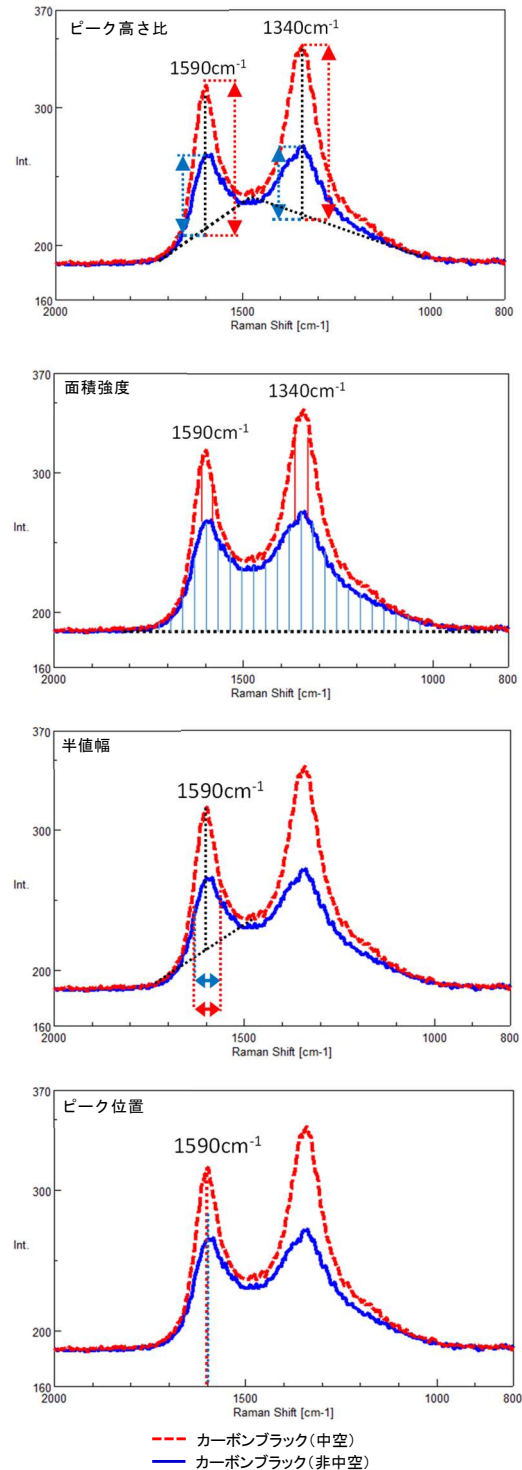


図 4 各種指標の評価方法

2.2 不均一に分散している試料の測定

実製品に近い 2 つのカーボンブラックを混合した試料を作製し、ラマンマッピング測定を行った。試料は単一試料測定と同一の VulcanXC72R 及びケッチェンブラック EC300J で、混合割合は重量比で 1:1 とした。混合時間は、不均一な分散となる 2 分間とした。その他の試料作製条件及びラマン測定条件は単一試料測定と同様とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 単一カーボンブラックの測定結果及び指標評価

単一カーボンブラックのラマンマッピングにより得られた結果の色分図での評価結果を図5に示す。ピーク高さ比では、VulcanXC72Rは1付近の値となり青みがかった色分図に、ケッチェンブラック EC300Jは1.3付近の値となり赤みがかかった色分図となった。各試料とも、試料内でばらつきがあり、色分図ではそれぞれの試料内で紫色の箇所があった。面積強度では、VulcanXC72Rが約30000であったのに対し、ケッチェンブラック EC

300Jが約43000と大きな値をとり、色分図では、各試料内のばらつきはあるものの、他の指標と比較して試料間の色の差がより明瞭に示される結果となった。半値幅では、VulcanXC72Rはケッチェンブラック EC300Jと比較してやや大きな値となっており、ばらつきによって紫色の箇所が見られる結果となった。ピーク位置では、2つの試料は同程度の値となり、ピーク位置には有意な差異がない結果となった。各種指標のばらつきを定量的に評価するため、それぞれの指標の度数分布を求めた結果を図6に示す。

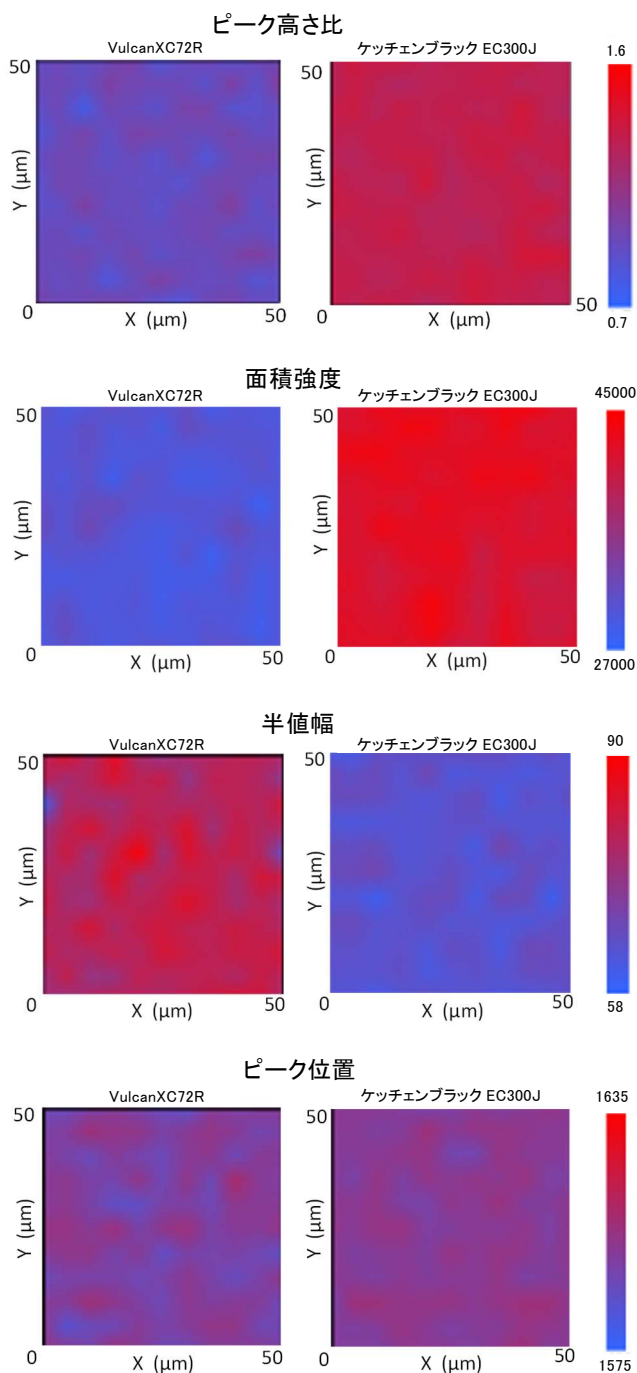


図5 ラマンマッピング色分図

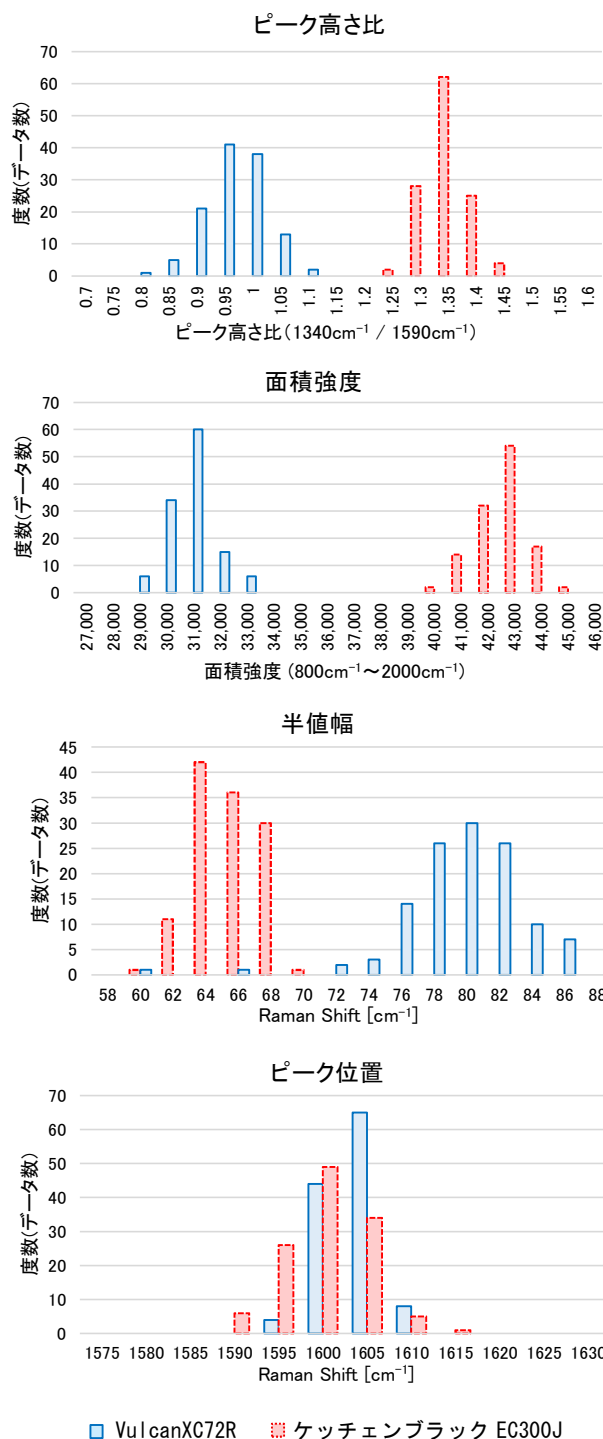


図6 ヒストグラム

横軸は各種指標の値、縦軸はそのデータ点数である。ピーク高さ比では、それぞれの試料の値が近くなっている箇所があることが確認された。面積強度ではピーク高さ比と比較して、それぞれの試料が離れた値をとっていることが確認された。半値幅では、それぞれの試料が近い値となっており、一部は重なっていることが確認された。ピーク位置については、色分図と同様にヒストグラムでもそれぞれの試料が同程度の値をとり、全体として重なっている結果となった。

分離度の算出結果を**表 1**に示す。正規分布であれば、分離が良好である場合に分離度が大きくなる。ピーク高さ比では 2.05、面積強度では 3.27、半値幅比では 1.28、ピーク位置では 0.16 となった。色分図及びヒストグラムでの評価結果同様、面積強度による評価が有効である可能性が示唆された。

表 1 分離度の算出

	分離度			
	ピーク高さ比	面積強度	半値幅	ピーク位置
1	1.73	3.20	1.30	0.19
2	2.22	3.81	1.29	0.28
3	2.19	2.78	1.25	0.01
平均	2.05	3.27	1.28	0.16

3.2 不均一に分散している試料の測定結果及び指標評価

作製した混合試料の、ラマン光学顕微鏡観察像及びラマンマッピング測定の結果を**図 7**に示す。光学顕微鏡観察像では、炭素分散状態の確認は困難であった。一方、ラマンマッピング測定結果では、炭素分布状態の確認が可能であり、特に面積強度による評価において色の分布をより明瞭に捉えられる結果となった。これらの結果より、単一試料での評価結果と同様に、面積強度による評価がカーボンブラックの分散状態評価に有効である可能

性が示唆された。試料表面の平滑さ等試料の状態の影響を検討する必要があるが、ラマンスペクトルの面積強度による評価を活用することで、製品開発における分散状態の最適化や品質管理に貢献できる可能性がある。

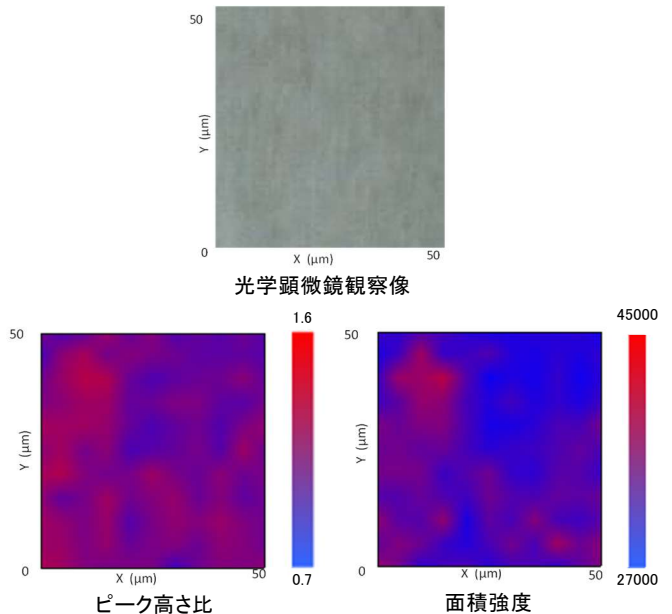


図 7 不均一に分散している試料のラマンマッピング測定

4. 結び

中空と非中空の2種類のカーボンブラック混合粉体試料の分散状態評価のため、ラマン分光における最適な指標を検討した結果、面積強度により分散状態を明瞭に捉えられる可能性が示唆された。今回評価した試料では、比表面積等の物性がラマンスペクトルに影響している可能性があり、他のカーボンブラックを含めてさらなる検討を行うことで製品開発への貢献が期待できる。

文献

- 1) 新井啓哲: 炭素, **223**, 232(2006)
- 2) 前野聖二: 炭素, **222**, 140(2006)