



先端研究施設共用促進事業 フォトンファクトリーの産業利用促進 利用報告書

課題番号： 2012I008

研究責任者： 安部 裕、ライオン株式会社研究開発本部化学品研究所

利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-9A, 12C

利用期間： 2012年 10月～2013年 9月

カーボンブラック中の金属存在状態及び存在部位の解明 The State of Metal in Carbon Black

安部 裕、篠原 明、大迫 陽子、本間 正洋
Yutaka Abe, Akira Shinohara, Yoko Osako, Masahiro Honma

ライオン株式会社研究開発本部化学品研究所、
Chemicals Research Laboratories, R&D Headquarter, Lion Corporation

アブストラクト： カーボンブラック (CB) 中に微量に含まれる金属として、鉄、バナジウム、ニッケルについて XAFS を用いてその化合物の分析を行った。調製方法の異なる Group1、2、3 の3種のCBを解析した結果、鉄が金属の主成分のGroup1では Fe_2O_3 又は FeOOH 等の酸化物及び水酸化物、Group2ではVは炭化物、Fe、Niは金属、硫化物あるいは炭化物、Group3では、Vは V_2O_5 、Fe、Niは二価の硫化物としてそれぞれ観察された。いずれの状態も、サンプルの製造方法や条件を強く反映したものであった。

英文アブストラクト Small amount of metals such as iron, vanadium, and nickel in three group of samples carbon blacks (CB) produced by different methods were analyzed by XAFS. It is indicated that such metals in the CB samples of Group 1 exist as oxides of Fe_2O_3 or FeOOH . In the sample of Group 2, V exists as carbide, and Fe and Ni exist as metal, sulfide or carbide. In the sample of Group 3, V exists as V_2O_5 , and Fe and Ni exists as divalent sulfide, respectively. It is clarified that the chemical state of metals in CB is strongly influenced by the methods and conditions of the production of CB.

キーワード： カーボンブラック、金属元素、XAFS、XANES、EXAFS

1. はじめに： 工業用のカーボンブラック (CB) はインク・樹脂等の着色用の顔料、タイヤ等のゴム製品の強度向上、コピー機のトナー、電線等被覆材への添加材等として活用され、また導電特性を利用して樹脂への導電性付与や、乾電池の導電助剤として工業的に必要な基材となっている。更に近年、二次電池、燃料電池等の開発が進むに当たり、これらへの利用も進んでおり、CBの物性や性能を向上させる必要が出てきている[1]。

CBは、一般的には液体あるいは気体の炭化水素原料を不完全燃焼させ製造されている。原料中には極めてわずかではあるものの金属を含有する事があり、これらを用いて製造すると、CB中に金属が残存する。そのため、上述の様々な用途におけるこれらの金属が残存した場合の影

響を考える上で、金属の状態について把握することは重要であると考えられてきた。

しかしながら、実際には一般工業製品のCB中でのこれら微量金属の状態については、これまで検討がなされた例がない。なぜなら、CBは比重が大変小さく(0.01~0.1)、体積比の含有金属量も極微量であるため、通常のX線回折やXPSでは測定・解析ともに困難となるからである。更に、CB中に金属が複数含まれる場合や、同じ金属であっても様々な化合物の混合状態やナノ粒子化している可能性があり、その状態は複雑である事が考えられる。

今回、バナジウム (V)、鉄 (Fe)、ニッケル (Ni) を重金属として含むCBの状態を解析するため、これらを含むCBを調製し、その化合物の状態について、非破壊的にかつ微量元素であっても高

感度な測定が可能であるXAFSを用いて測定・解析を行ったので、その結果について報告する。

2. 実験： CB中の含有重金属であるV、Fe、Niについての解析を行うため、同金属の含有サンプルを調製した (Table 1)。比較のための標準サンプルとしてはTable 2に記したサンプルを利用した。各CBサンプルは粒径 $10\mu\text{m}$ 程度の粉体であるが、メノウ乳鉢でよくすりつぶした後、手押し錠剤成形器、またはIR測定試料調製用のプレス機を用いて圧縮した。透過法用のサンプルについては直径10mm、長さ30mmのステンレス管に詰めた状態でそのまま測定に供し、蛍光測定用サンプルについては直径25mm、厚さ5mmに成型してポリエチレンの袋に入れシールした。

XAFS測定はPFのBL-9Aおよび12Cにて、それぞれの金属のK端 (V: 4655eV、Fe: 7112eV、Ni: 8333eV) について室温で行った。サンプルA、BについてはV、Niの含有量が僅かなためFeのみを、サンプルC、DについてはV、Fe、Niのそれぞれについて測定した。Table 2の各種標準サンプルおよび金属濃度の高いCBサンプルについては透過法を、濃度の低いCBサンプルについては19素子MSSDによる蛍光法を用いた。MSSDのデータについては数え落とし補正を行った後、Athenaを用いてスペクトルの解析を行った。

3. 結果および考察：

CB サンプル A、B、C、D と標準試料に関するFe、V、NiのK端XAFS測定結果 (XANES, EXAFS 関数および動径構造関数) をそれぞれ Fig. 1、2、3 に示す。フーリエ変換の範囲は $2.8\text{--}10\text{ \AA}^{-1}$ (Fe)、 $3.5\text{--}10.2\text{ \AA}^{-1}$ (V)、および $2.8\text{--}10.8\text{ \AA}^{-1}$ (Ni) である。以下個々のCBサンプルについて議論する。

3-1. Group 1 のサンプル (A、B) について

サンプルA、BはFeについてMSSDを用いた蛍光法により測定した。Fig. 1のXANESスペクトルでは、pre-edgeピークが7113 eV付近に、吸収端中点が7125 eV付近に観測され、かつ7131 eV付近に強いピークが見られる。これらは Fe_2O_3 やFeOOH標準サンプルのスペクトルと同様の特徴であることから、主成分はOh構造のFe(III)であると考えられる。調整環境から硫化物等の元素は含まれず、実際Fe foilやFeS、 FeS_2 とはXANES形状が大きく異なっている。Fig. 1のEXAFS関数、動径構造関数からもサンプルA、Bと Fe_2O_3 やFeOOHの類似性が見られることから両サンプルとも3価の酸化物またはオキシ水酸化物であると考えられる。またFEFF6を用いたシ

Table 1 Metallic Contents (ppm) in Carbon

Atom Type	Carbon Black Sample			
	Group1		Group2	Group3
	A	B	C	D
V	—	—	591	4080
Fe	12	61	13	1747
Ni	—	—	9	1395

Table 2 Standard Samples

Compound	Fe	Ni	V
Metal foils	Fe(0)	Ni(0)	V(0)
Oxides	FeO(II) Fe_2O_3 (III)	NiO(II)	V_2O_3 (III) VO_2 (IV) V_2O_5 (V)
Hydroxide	FeOOH(III)	NiOH(II)	
Sulfide	FeS(II) FeS_2 (II)	NiS(II)	V_2S_3 (III) V_2S_5 (V)
Carbonate			VC(IV)

ミュレーションでは酸素によって第一配位が良好に再現できることが確認された。ただし動径構造関数より第二配位以降のピーク構造が極度に抑制されていることから、非晶質的であることが伺える。

3-2. Group 2 のサンプル (C) について

サンプルCについては、各金属元素についてMSSDを用いた蛍光法により測定した。まずVについては、Fig. 2よりXANESのpre-edgeピーク位置と強度、吸収端中点が5475 eV付近にあること、およびEXAFS関数と動径構造関数から形式価数4価の炭化物であるVCに近いと言える。一方で文献[2]からVNにおいてもXANES, EXAFSで近いスペクトルが見られており、それらの区別は難しいと考えられるが、製造環境下に窒素がないことからVCと考えられる。非常に大きなEXAFS振動が見られ、かつ動径構造関数でも明瞭に第二、第三配位以降のピークが観測されていることから、サンプルC中のVは炭化物の状態非常に高い結晶性を有していると言える。

次にFeについてであるが、Fig. 1より7710 eV付近のピーク形状、 $k=5.5\text{ \AA}^{-1}$ 以上のEXAFS関数および動径構造関数 $R=2.0\text{--}2.5\text{ \AA}$ のピークやそれより大きいRにおけるピーク形状からFe foilに近い。ただし振幅が大きく減衰していることからナノ粒子的な金属状態であると考えられる。しかしながらXANESにおける7122-7125 eVにおける平坦なスペクトル形状やEXAFS関数に

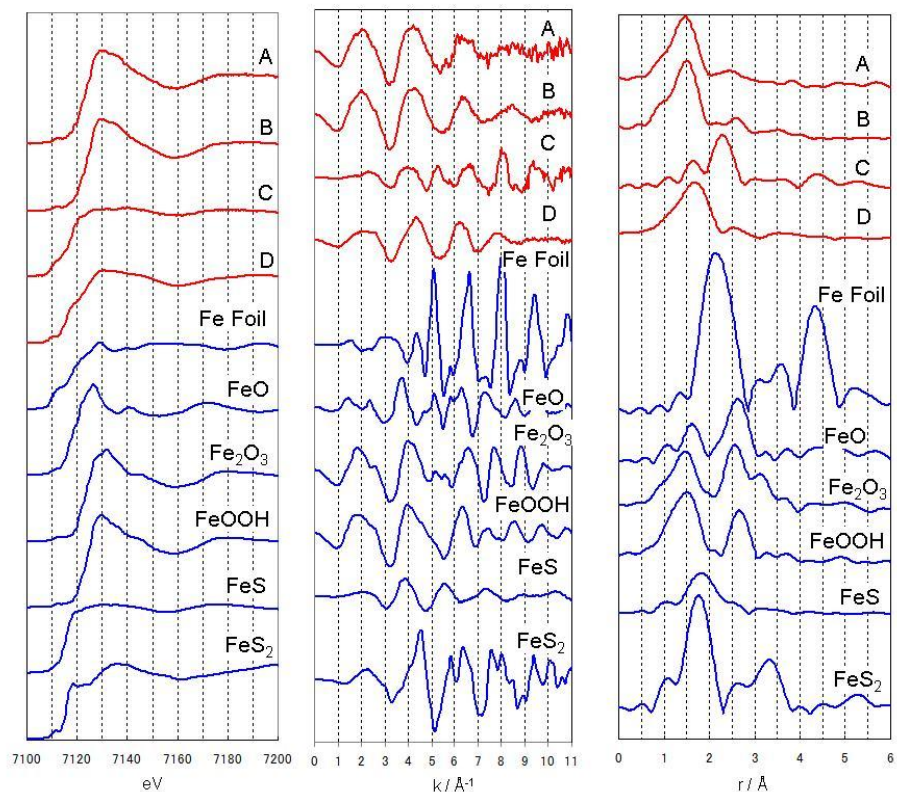


Fig.1 XANES, EXAFS and Fourier Transform Data for Fe of Sample A, B, and C

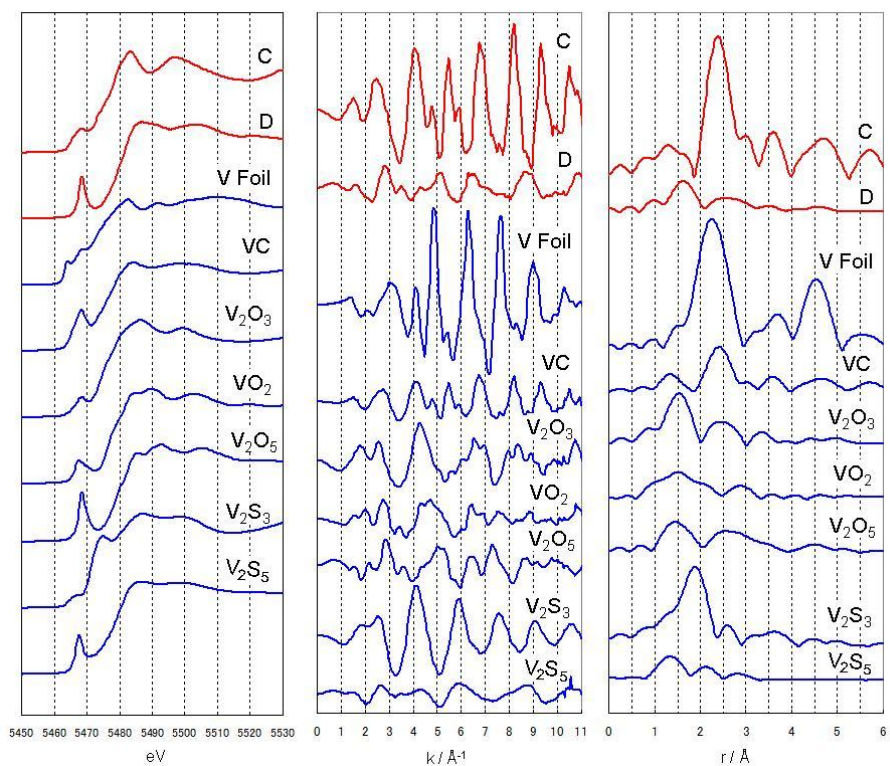


Fig.2 XANES, EXAFS and Fourier Transform Data for V of Sample of C and D

における $k=5.5 \text{ \AA}^{-1}$ 以下の構造については FeS の特徴と一致する。以上より CB サンプル C 中の Fe

は主に FeS と Fe 金属ナノ粒子の混合物によって構成されていると推察される。なお Fe 金属ナノ

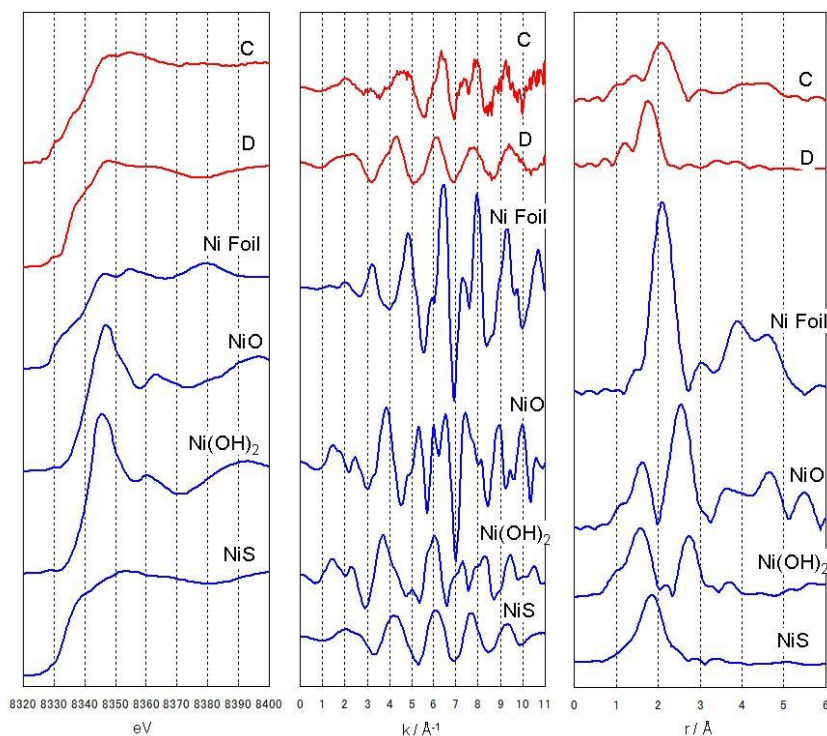


Fig.3 XANES, EXAFS and Fourier Transform Data for Ni of Sample of C and D

粒子の代わりに Fe_3C である可能性は排除できない[3]。

最後に Ni についてであるが、Fe 同様 XANES や EXAFS 関数 ($k=5 \text{ \AA}^{-1}$ 以下は NiS に近く、それ以上では Ni foil に近い) において金属状態と硫化物状態の両方の特徴が見られているため、Ni 金属ナノ粒子と NiS の混合物が主要であると考えられる。

3-3. Group3 のサンプル(D)について

サンプル D では Fe についてのみ、その含量が比較的多いため、透過法によって測定され、V, Ni については MSSD を用いた蛍光法で測定した。Fe については、Fig. 1 より XANES, EXAFS 関数および動径構造関数の形状から、硫化物、特に FeS_2 に近いと推測される。また動径構造関数の第二配位以降が強く抑制されているため、非結晶的であると考えられる。FEFF6 を用いたシミュレーションでも硫黄によって第一配位が再現されることを確認した。サンプル D には、イオウを含んだ原料が使用されており、製造時に不完全燃焼される際に、金属イオンの硫化物を形成すると思われる。Fe については、 Fe_2S 、 FeS 、 Fe_2S_3 、 FeS_2 等が報告されているが、 Fe_2S_3 については、大気中で分解して、 Fe_2O_3 を生成するので、今回のカーボンも製造中に大気中に暴露されているので存在していないと言える。

次に V については、Fig. 2 からわかるように特徴的な pre-edge 形状および吸収端の位置から 5 価であり、EXAFS のデータからは酸化物、つまり V_2O_5 に近いと考えられる。標準試料 V_2O_5 で見られている 5485 eV と 5490 eV の 2 ピークがサンプル D では綺麗に分かれていないが、これは xerogel 状態における V_2O_5 においてよく見られている[4]。

最後に Ni については Fig. 3 の EXAFS 関数、動径構造関数より NiS が主成分であると考えられ、実際 FEFF6 によるシミュレーションからイオウによって第一配位が再現されることが確認された。

4. まとめ: これ迄、詳細に検討されていなかった CB 中の微量金属元素の存在状態に関して、その化合物が何であるかについて解析する上で XAFS は非常に有用な分析手法である事が判明した。具体的に主要な化合物とその価数について一定の範囲で明確化できた。結果をまとめると

- ・サンプル A, B
Fe: 3 価の酸化物 (Fe_2O_3) または水酸化物 (FeOOH)、非晶質的
- ・サンプル C
V: 結晶性が非常に強い炭化物 (VC)
Fe: 金属 (または炭化物) ナノ粒子と

2 価硫化物 (FeS) との混合

Ni : 金属 (または炭化物) ナノ粒子と 2 価硫化物 (NiS) との混合

・ サンプル D

V : 5 価酸化物 (V_2O_5)

Fe : 2 価硫化物 (FeS_2)、非結晶的

Ni : 2 価硫化物 (NiS)

本結果は、製造工程における CB 中の金属の状態そのものが分かるため、プロセス条件のコントロールに利用できる。具体的には不純物の低減条件の検討や同物質の不活化に応用でき、本測定を用いて製造条件のコントロールが可能になると言え、工業的には大変有効である

今回、存在部位や粒子径については、結果的に結論を得る事は困難であったが、今後他の測定方法を含め検討していきたい。

参考文献

[1] M. Lee, M. Uchida, K. Okaya, M. Watanabe, *Electrochemistry*, 79 (2011) 381.

[2] J. Wong et al., *Phys. Rev. B* 30 (1984) 5596, V. L.-Flores et al., *J. App. Phys.* 104 (2008) 023519.

[3] N. S. Kopelev et al., *Chem. Mater.* 7 (1995) 1419.

[4] M. Nabavi et al., *J. Phys. Chem. Solids* 51 (1990) 1375.

成果発表状況 : 特になし。

*abe-abe@lion.co.jp