

顕微ラマン分光装置による天然・人造黒鉛の識別

藤澤 慧*, 渡辺 惣汰*, 永田 栄*, 鈴木 洋介*, 大類 仁*

Differentiating between natural graphite and artificial graphite using a Laser Raman Spectrometer

FUJISAWA Kei*, WATANABE Sota*, NAGATA Shiori*, SUZUKI Yosuke* and ORUI Hitoshi*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance 6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba, 277-0882 Japan

Generally, graphite is divided into natural graphite mined from deposits, and artificial graphite processed from coke and oil pitches. Although these two types of graphite have different tariff rates, it is difficult to distinguish them from their appearance. Therefore, we need to use chemical analysis for distinguishing between natural and artificial graphite. Currently, natural graphite and artificial graphite are comprehensively distinguished from the results of measurement of ash, X-ray diffraction, and observation using a scanning electron microscope (SEM). In this study, we focus on the Raman scattered light of graphite and consider whether Raman spectroscopy can differentiate the graphite. When we measured the distribution of Raman spectrum in any certain area using a laser Raman spectrometer, very strong Raman peaks were observed in amorphous graphite, which indicate defects in the crystal structure, compared with other graphites. Therefore, combining the differentiation of graphite using a laser Raman spectroscopy with the conventional method, graphite is more definitely distinguished.

1. 緒 言

黒鉛は、耐熱性、潤滑性、導電性、化学的安定性に優れた炭素材料であり、鉛筆の芯、るつぼ、カーボンブラシ、リチウムイオン電池の負極材料等、幅広い分野で用いられている¹⁾。黒鉛は天然黒鉛と人造黒鉛に大別される。天然黒鉛は世界各地に分布する鉱床から採掘され、採掘された原鉱石は人の目による選別や、粉碎と浮遊選鉱による物理的精製、酸やアルカリにより不純物を溶かしだす化学的精製等を経て、純度を高めている¹⁾。また、天然黒鉛は結晶が発達した鱗状黒鉛 (Crystalline graphite) と、微結晶の土状黒鉛 (Amorphous graphite) に大別される。一方、人造黒鉛 (Artificial graphite) はコークスを原料とし、ピッチコーカスやコールタールを混ぜ合わせて成形後 1000 °C 程度で一次焼成し、さらに、ピッチを含浸させ 3000 °C 程の高温で二次焼成することで精製される²⁾。

現在日本で消費されている黒鉛の多くは海外から輸入されており、特に天然黒鉛については全量を輸入している¹⁾。関税率表において、天然黒鉛と人造黒鉛の間には税率格差がある。したがって、両者を識別することが重要であるが、単に外観を観察するだけでは類似する両者を判別することは困難である。そのため、灰分測定や X 線回折線の測定等のような科学的手法による識別方法も検討されている。

天然黒鉛と人造黒鉛の識別にあたっては、木村らの研究により、灰分を概ね 2 % 以上含有する黒鉛は天然黒鉛であること、人造黒鉛の X 線回折線には菱面体晶黒鉛由来のピークが観測されないこと、電子顕微鏡による観察から人造黒鉛特有の構造として気孔

が観察されることが報告されている³⁾。しかしながら、前述の方法は黒鉛の識別にあたり重要な情報を示してくれるものの、各分析法で一部識別困難な試料が確認されていることから、天然黒鉛と人造黒鉛の完全な識別を保証するものとはいえない。

本研究では、物質の化学構造や化学結合を調べる方法として古くから用いられているラマン分光法に着目し、黒鉛のラマンスペクトルを測定するとともに、指定された領域内を格子状に測定するマッピング測定を併用することにより、天然黒鉛と人造黒鉛との識別が可能か検討したので報告する。

2. 実 験

2.1 試料

今回使用した当所保有の黒鉛試料 20 種類を Table 1 に示す。

Table 1 Graphite samples used in this study

Sample	Kind of graphite	Sample	Kind of graphite
1	Crystalline	11	Amorphous
2	Crystalline	12	Amorphous
3	Crystalline	13	Amorphous
4	Crystalline	14	Amorphous
5	Crystalline	15	Artificial
6	Crystalline	16	Artificial
7	Crystalline	17	Artificial
8	Crystalline	18	Artificial
9	Amorphous	19	Artificial
10	Amorphous	20	Artificial

2.2 分析装置

レーザーラマン分光光度計

NRS-4500 (日本分光株式会社製)

2.3 実験方法

2.3.1 測定条件

黒鉛は可視光領域の吸収が大きく、波長 532 nm のレーザー光を使用するレーザーラマン分光光度計では、試料を損傷する恐れがあることから、適切な出力を選択する必要がある⁴⁾。一方で、低出力で測定する場合は、CCD 検出器で検出されるシグナルが弱くなり、SN 比の低下を招くことから、十分な露光時間を確保する必要がある⁵⁾。以上を踏まえ、一定の測定時間内において、試料を損傷させず、かつ、十分な SN 比を確保することのできる測定条件を検討したところ、以下の条件で最適な結果が得られた。本研究ではこの測定条件により実験を行うこととした。また、測定範囲についても同様に、一定の時間内においてなるべく緻密かつ広域を測定できる条件を検討した。

露光時間：5 秒

積算回数：2 回

励起波長：532.17 nm

グレーティング：L900

スリット幅：100 × 8000 μm

B S / D M : BS 30 / 70

レーザー強度：2.2 mW

減光器：5 % (OD 1.3)

測定範囲：縦 58 μm, 横 58 μm, 間隔 2 μm, 計 900 点
なお、試料表面の凹凸により測定地点によってレーザーの焦点がずれることを防ぐため、本装置搭載のマルチフォーカス機能を用いて、焦点を調整しながら測定を行った。

2.3.2 顕微ラマン分光装置によるマッピング測定

Table 1 の各黒鉛をスパチュラ半さじ程度スライドガラスに乗せ、ヘラで軽く押さえて表面を平らにしたうえで、2.3.1 の測定条件によりラマンスペクトルを測定した。

3. 結果及び考察

3.1 顕微ラマン分光装置によるマッピング測定

3.1.1 1350 cm⁻¹ と 1582 cm⁻¹ のピーク強度比

マッピング測定で得られたスペクトルの、1350 cm⁻¹ と 1582 cm⁻¹ とのピーク強度比を Fig. 1 に示す。

一般に、黒鉛のラマンスペクトルには、主として 1350 cm⁻¹ と 1582 cm⁻¹ 付近にピークが観測される⁶⁾。1582 cm⁻¹ のピークは、黒鉛を構成する炭素間における sp² 結合の伸縮振動に由来し、結晶性の高い黒鉛ほど強いピークを示す²⁾。一方で、1350 cm⁻¹ のピークは、ダイヤモンドに代表されるような、sp³ 結合を構築する炭素

間の伸縮振動に由来するものであり、黒鉛の層状構造を欠損させる要因の一つとされる²⁾。また、1350 cm⁻¹ のピーク強度 (I₁₃₅₀) と 1582 cm⁻¹ のピーク強度 (I₁₅₈₂) との比 (I₁₃₅₀ / I₁₅₈₂) は R 値とも呼ばれ、炭素材料の黒鉛化度を評価する指標として用いられている^{4), 7)}。

Fig. 1において、スキャンエリア 58 μm × 58 μm の測定範囲における R 値のマッピング画像を、黒鉛の種類ごとに比較したところ、Sample 9 ~ 14 の土状黒鉛試料は、他の黒鉛試料と比べて高い R 値を示した。この結果は、土状黒鉛の結晶構造に欠損が多いことを示しており、一般に結晶性が劣り、微細結晶質である土状黒鉛の性状と矛盾しない^{2), 8)}。

一方で、Sample 1 ~ 8 の鱗状黒鉛試料と Sample 15 ~ 20 の人造黒鉛試料における R 値は、多少の違いは見られるものの、明瞭な差異は認められなかった。

3.1.2 1582 cm⁻¹ の半値幅

マッピング測定で得られたスペクトルにおける、1582 cm⁻¹ のピークの半値幅を Fig. 2 に示す。

1582 cm⁻¹ に観測されるピークの半値幅は、R 値と同様に黒鉛の結晶性を示す指標とされている⁹⁾。一般に、黒鉛のラマン散乱は、波数ベクトルがゼロとなる点の格子振動に由来するピーク (1582 cm⁻¹) が観測されるが、結晶サイズの減少や結晶構造の欠損の増加により、波数ベクトルがゼロ以外の点における格子振動も観測されるようになり、ピークのシフトやプロード化を示すようになる¹⁰⁾。

Fig. 2において、スキャンエリア 58 μm × 58 μm の測定範囲における半値幅のマッピング画像を比較したところ、3.1.1 の結果と同様に、Sample 9 ~ 14 の土状黒鉛試料では、他の黒鉛試料と比べて半値幅の値が大きかった。一方、Sample 1 ~ 8 の鱗状黒鉛試料と Sample 15 ~ 20 の人造黒鉛試料における半値幅は概ね同等の値を示しており、明瞭な差異は認められなかった。

3.2 マッピング測定の平均値を用いた結晶性の考察

各試料のマッピング測定により得られたラマンスペクトルについて、全ての測定点におけるスペクトルの平均値を算出し、平均スペクトルを作成した。さらに、算出した各平均スペクトルの R 値 (I₁₃₅₀ / I₁₅₈₂) 及び 1582 cm⁻¹ における半値幅を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 から、土状黒鉛試料は鱗状黒鉛試料及び人造黒鉛試料に比べ、R 値、半値幅とともに明らかに高い値を示している。これは土状黒鉛が鱗状黒鉛や人造黒鉛よりも結晶性に劣ることを示していることが考えられる。今回使用した黒鉛試料からは、本測定条件において、少なくとも R 値が 0.3 以上かつ 1582 cm⁻¹ の半値幅が 30 cm⁻¹ 以上の場合は、土状黒鉛と判断できるものと考えられる。

一方で、鱗状黒鉛と人造黒鉛の各 R 値及び半値幅は近接しており、明確な差異が認められない。これは、鱗状黒鉛が人造黒鉛と同程度の高い結晶性を有しており、ラマン分光法においても類似する散乱スペクトルを示しているためと考えられる。

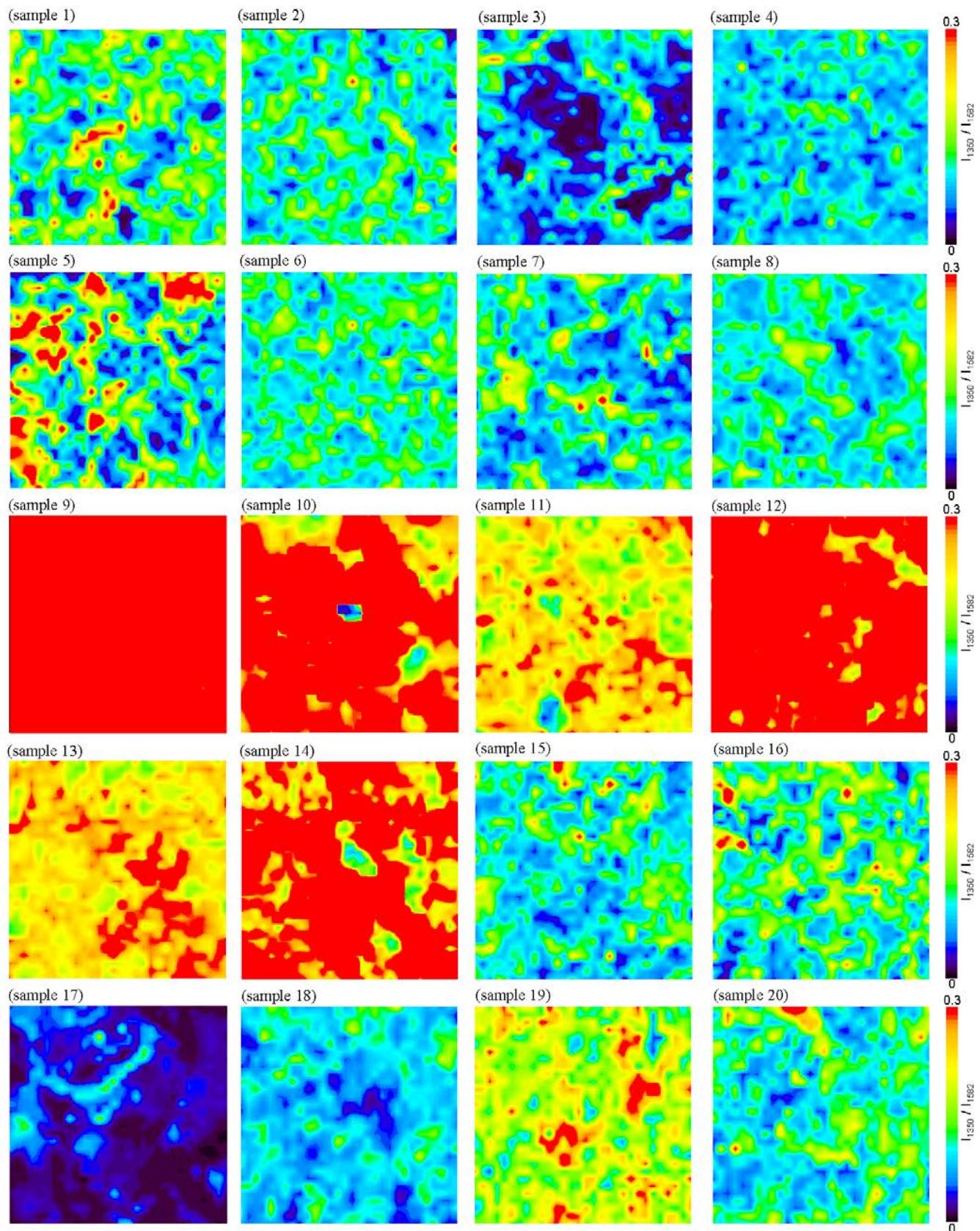


Fig.1 Raman mapping images of peak intensity ratio of I_{1350} / I_{1582} ($58 \mu\text{m} \times 58 \mu\text{m}$)

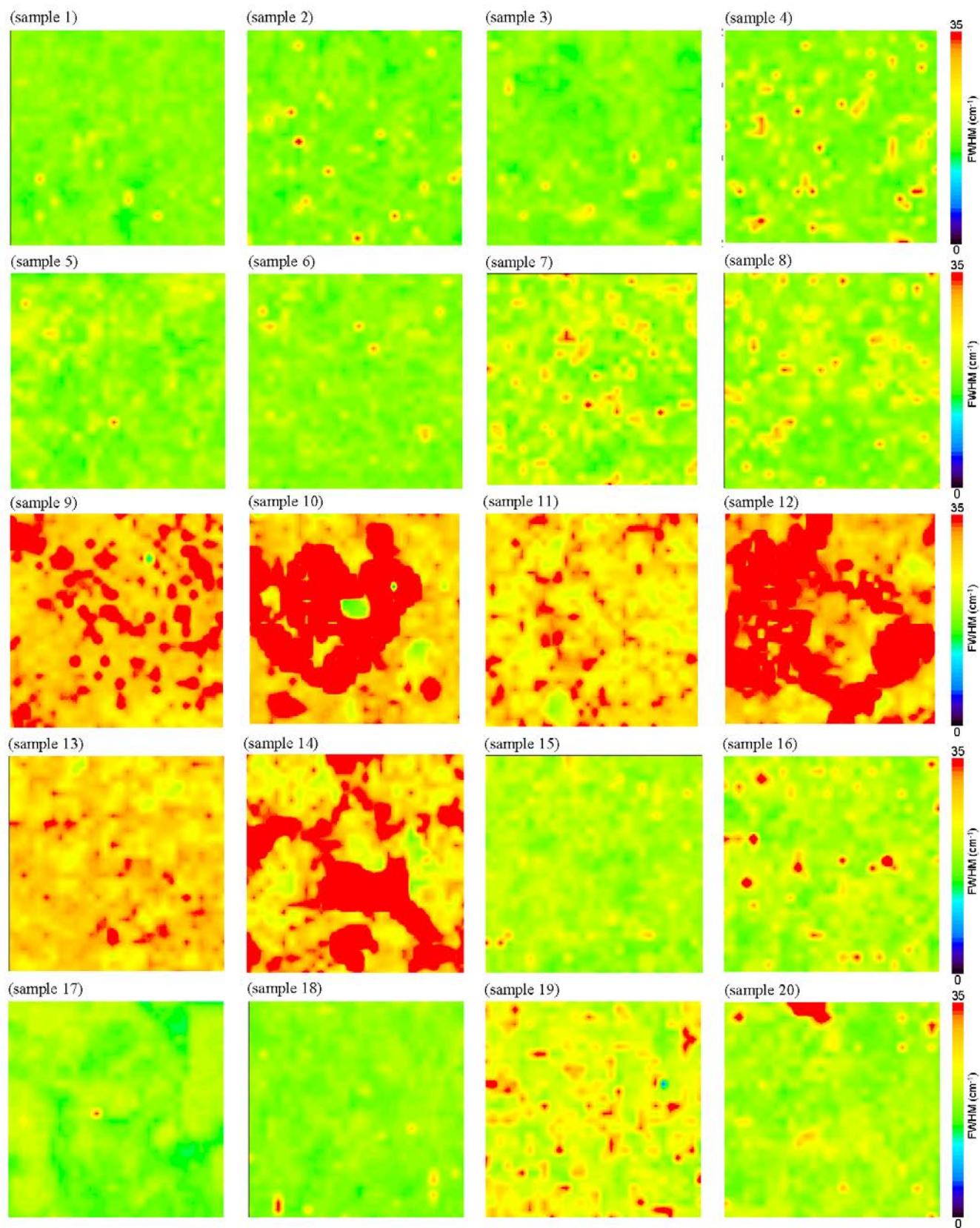


Fig.2 Raman mapping images of the full width at half maximum (FWHM) of the peak at 1582 cm^{-1} ($58\text{ }\mu\text{m}\times 58\text{ }\mu\text{m}$)

4. 要 約

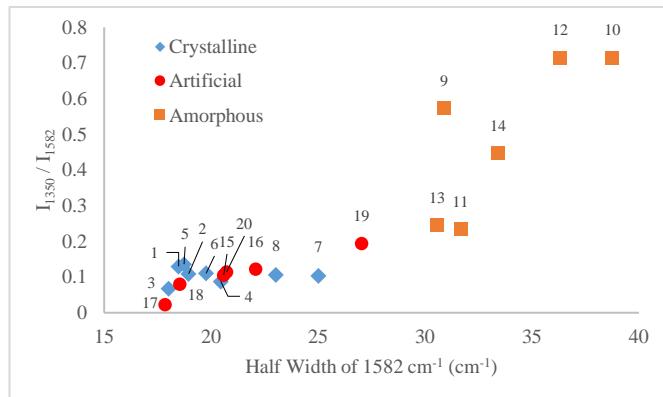


Fig.3 Scatter plot of graphite samples

本研究では、天然黒鉛と人造黒鉛の新たな識別法を検討するため、市販の黒鉛試料について、顕微ラマン分光装置を用いたラマン分光測定を行った。天然黒鉛のうち土状黒鉛については、鱗状黒鉛及び人造黒鉛と異なるラマン散乱が観測され、炭素材料の黒鉛化度を評価する指標（R値及び半値幅）を調べたところ、土状黒鉛は鱗状黒鉛及び人造黒鉛よりも明らかに高い値を示した。しかしながら、鱗状黒鉛と人造黒鉛のラマンスペクトルは類似しており、明確な差異は認められなかった。この結果から、ラマン分光法により天然黒鉛と人造黒鉛を完全に識別するのは難しいものの、従来から行っている灰分測定、X線回折線の測定、電子顕微鏡観察による測定結果を組み合わせ総合的に判断することで、より正確な黒鉛の識別が可能となるものと考えられる。また、黒鉛のラマンスペクトルには 1350 cm^{-1} と 1582 cm^{-1} 以外にも複数のピークが存在することから、これらのピークについても天然黒鉛と人造黒鉛の識別のための判断材料として検討することにより、両者の識別向上に寄与する可能性がある。

文 献

- 1) 杉本久典：炭素，**228**, 215 (2007).
- 2) 伊与田正彦、榎敏明、玉浦裕：“炭素の辞典”，P.112-156 (2007), (朝倉書店).
- 3) 木村賢二、甲田政則、倉嶋直樹：関税中央分析所報，**54**, 65 (2014).
- 4) 片桐元：炭素，**183**, 168 (1998).
- 5) 日本分光株式会社：NRS-4500 レーザーラマン分光光度計取扱説明書
- 6) F. Tuinstra, J.L. Koenig : *The Journal of Chemical Physics*, **53**, 1126 (1970).
- 7) 稲垣道夫、白石稔、中溝実、菱山幸宥：炭素，**118**, 165 (1984).
- 8) 林剛、斎藤公治、樋口里奈、阿久津剛、中川嘉一、田端勇仁：*Journal of the Ceramic Society of Japan*, **108**, 482 (2000).
- 9) 片桐元：炭素，**175**, 304 (1996).
- 10) 吉川正信：表面技術，**42**, 1217 (1991).