

炭素材料の主成分元素分析法の検討

化学技術部 化学評価グループ 城田 はまな

機能性炭素材料であるカーボンナノチューブ・黒鉛試料に含まれる主成分元素の定量について、分析事例を報告する。炭素材料の主成分である炭素成分は、蛍光 X 線分析などの他分析法では、測定対象外もしくは感度が悪いための確かな分析ができない。CHN 元素分析は、有機物試料については高感度・高精度な分析法であるが、炭素材料等の燃焼しにくい試料については測定が難しい。市販炭素材料について、CHN 元素分析での条件検討を試みた。

キーワード：カーボンナノチューブ、黒鉛、CHN 元素分析、定量分析

1 はじめに

炭素材料は、活性炭・黒鉛等の従来材料だけでなく、ナノ素材（ナノチューブやナノダイヤ）等の構造的機能性材料まで、幅広く注目を集めている。機能性炭素材料を開発・利用する場合や品質を制御する際には、含有元素の濃度を正確に把握することが大変重要である。

軽元素である炭素成分は、蛍光 X 線分析・ICP 発光分光分析などの分析法では測定対象外であったり、感度が大変悪く精度性に欠けるため、的確な分析が難しい。一方、CHN 元素分析装置（以下 CHN 装置とする）は、炭素等の軽元素成分について、微量から主成分まで幅広い含有量範囲において、精度よく測定可能である。

今回、CHN 装置の分析事例として、市販炭素材料を用いた。炭素材料は、一般的な有機物に比べて燃焼しにくいと考えられるが、CHN 装置での分析が可能であるかどうかを検討することとした。

2 実験

2.1 分析試料

今回、分析試料として市販品の炭素材料 2 点を用いた。1 点は SouthWest Nano Technologies 製の高純度多層カーボンナノチューブ（以下 CNT とする）試料である。金属触媒を用いて作製しているため、微量の金属不純物（鉄等）を含有している¹⁾。もう 1 点は高純度黒鉛試料である。2 点とも黒色の粉末試料である。

2.2 分析装置・試薬

CHN 装置の仕様を表 1 に示す。CHN 装置は、有機物試料中の炭素・水素・窒素成分を精度よく測定する装置である。高温の電気炉での燃焼法であり、ガス化した成分（二

表 1 CHN 装置の仕様・通常の測定条件

| | |
|-------|----------------------------------|
| 装置 | JM-11, ジェイ・サイエンス・ラボ製 |
| 分析方法 | 燃焼管式—自己積分型差動熱伝導度法 |
| 試料量 | 2 mg |
| 試料ポート | セラミックス製 |
| 電気炉 | 試料炉 1000°C, 燃焼炉 800°C, 還元炉 600°C |
| ガス | ヘリウム・酸素 |
| 検出器 | 熱伝導検出器 3 個 |

酸化炭素等）を熱伝導検出器（TCD）で各々検出する。炭素等の軽元素成分について、微量から主成分まで幅広い含有量範囲において、精度よく測定可能である。また少量の試料（有機物試料であれば 2mg 程度）を短時間（通常条件で 1 測定 8 分）で測定可能である。

CHN 装置に使用する試薬については、CHN 装置の純正品を用いた。標準試料は、キシダ化学製のアントラセン（構造式 $C_{14}H_{10}$ ）・アンチピリン（構造式 $C_{11}H_{12}N_2O$ ）を用いた。

2.3 実験方法

炭素材料 2 点について、CHN 装置を用いて、炭素成分等の分析を行った。黒鉛試料については、燃焼条件の検討を加えた。

3 結果及び考察

3.1 CNT 試料の CHN 元素分析

CNT 試料について、CHN 分析装置にて通常の有機物の分析条件での分析を行った。試料量は約 2.0 mg とした。炭素成分と極微量の水素成分が検出され、窒素成分は検出されなかった。分析結果を表 2 に示す。また、測定後の試料ポートに黒い塊が残った。これは、CNT 試料に含有する金属成分等であると推測される。

3. 2 黒鉛試料の炭素成分分析

市販の高純度黒鉛粉末試料について、CHN 装置により炭素成分の分析を行った。試料量は約 1.4 mg とした。黒鉛試料は燃焼しにくいと想定されるため、分析条件の検討を加えた。

まず予備分析として、通常の有機物測定条件で分析したところ、測定結果が大きくばらついた。また燃焼後の試料ポートに黒い粉末が目視で観察され、燃焼前後での試料ポートの重量変化分からも残渣があると推測された。このため、燃焼が不十分であったと考え、試料ポートを繰り返し測定することとした。2 回目の測定でも炭素成分が検出され、目視でも残渣を確認した。さらに繰り返し、3 回目の測定では黒い残渣が確認できなくなり、検出した炭素量もわずかであった。それ以上繰り返しでも炭素成分は検出されなかった。

炭素成分の分析結果は表 3 のとおりである。3 回分の測定値を足した合計値はばらついたままとっており、また、想定値よりも低かったため、今回の分析条件は最適ではないと推測された。黒鉛試料を 1 回で燃焼させるために、分析条件の検討（燃焼温度を上げる、燃焼時間を長くする等）が必要であると考えられる。

そこで分析条件を変更し、燃焼温度を 1050°C として分析を行った。分析結果は表 4 のとおりである。ばらつきも少なく、予備分析よりも高値となった。また、目視では残渣が確認できなかった。今回の黒鉛試料では、CHN 装置

表 2 CNT 分析結果 単位：%（質量分率）

| 回 | 試料量 | C 測定値 | H 測定値 |
|------|----------|--------|-------|
| 捨て分析 | 2.007 mg | 97.182 | 0.123 |
| 1 | 1.962 mg | 97.098 | 0.097 |
| 2 | 1.937 mg | 97.476 | 0.085 |
| 平均値 | | 97.3 | 0.09 |

表 3 黒鉛の C 分析結果（燃焼温度 1000°C）

| 単位：%（質量分率） | | | | | |
|--------------|----------|--------|-------|-------|--------|
| 回 | 試料量 | 1 回目 | 2 回目 | 3 回目 | 合計 |
| 1 | 1.010 mg | 90.097 | 1.691 | 0.700 | 92.488 |
| 2 | 1.475 mg | 88.415 | 2.255 | 0.846 | 91.516 |
| 3 | 1.433 mg | 86.775 | 2.973 | 0 | 89.748 |
| 平均値 (2,3 のみ) | | | | | 90.6 |

表 4 黒鉛の C 分析結果（燃焼温度 1050°C）

| 単位：%（質量分率） | | |
|------------|----------|--------|
| 回 | 試料量 | C 測定値 |
| 1 | 1.428 mg | 98.770 |
| 2 | 1.449 mg | 98.730 |
| 3 | 1.467 mg | 98.772 |
| 平均値 | | 98.8 |

にて燃焼温度を上げて測定することで、炭素成分の分析が可能であることが確認された。

4 むすび

市販の炭素材料として、CNT・黒鉛試料を CHN 元素分析した事例を紹介した。

CNT 試料は、通常の有機物測定条件にて測定可能であることを確認した。主成分である炭素成分と微量の水素成分が検出された。試料ポートに微量に残った黒い粒は、CNT 試料に含有する金属等の成分であることが推測された。

黒鉛試料については、通常の測定条件では燃焼が不十分となった。燃焼温度を 1050°C に上げて測定すると、燃焼後の残渣が残らず、ばらつきの少ない炭素分析値が得られた。今回の黒鉛試料は CHN 装置にて分析可能であることが確認された。

本報告で用いた CHN 装置による元素分析法は、他分析法で測定することが難しい炭素などの軽元素成分について、短時間で少量試料を正確に分析することができる。

CHN 装置の分析対象は一般的な有機物とされているが、本事例のように、炭素材料も分析可能である。加えて、炭素材料を表面に担持した金属・無機材料についても、表面の炭素量であれば、分析可能であることが多い。例えば、電池材料等の高機能材料の新規開発・品質管理として、様々な試料について炭素量分析の依頼が当所に寄せられている。少量の試料で高精度な分析を要求されることが多く、依頼内容（金属・無機材料等の種類・炭素担持量など）によって、炭素・硫黄分析装置と CHN 装置とを使い分けながら分析を行っている。

文献

- 1) 城田はまな；神奈川県産業技術センター研究報告，No. 20，84～85，（2014）。

謝辞

CHN 元素分析装置は、公益財団法人 JKA の平成 28 年度 RING!RING!プロジェクト機械工業振興補助事業による補助を受けて導入したものである。