超 高 圧 圧 縮 の 黒 鉛 の 酸 化 性 へ の 影 響

(昭和41年1月18日受理)

久 高 克 也・今 野 熙・的 場 敏 夫^{*1}

黒鉛をニッケル、コバルトなどの触媒金属をもちいて超高压高温でダイヤモンドに変換させて後¹⁾、ダイヤモンドを回収する際に問題となるのはダイヤモンドと未反応黒鉛との分離である。この分離法には強酸化剤で黒鉛を溶解する方法あるいは両者の比重の差を利用する方法などがある。ところで酸化温度の差を利用する方法ではダイヤモンドと高压圧縮前の黒鉛の酸化温度が比較的近いので完全な分離は難しいと考えられていた。しかし著者らは本研究において黒鉛の酸化温度は超高压圧縮処理によりかなり低下することを見出した。一方黒鉛のX線回折線のラインプロファイルは黒鉛粉末の機械的処理、例えば摩砕などによってかなり変化することが知られている²⁾。本研究においては、高压および高压高温圧縮をおこなった黒鉛についてのX線回折像のラインプロファイルを検討し超高压圧縮の影響を考察した。

高压装置は改良 Girdle 型装置³⁾をもちい、黒鉛を 40 kbar^{*2}、室温での高压圧縮ならびに 40 kbar, 1400°C での高压高温圧縮をおこなった。黒鉛は日本カーボン製分光分析用 (99.99%) の人造黒鉛棒を使用した。未処理の黒鉛 (G-1)、高压圧縮した黒鉛 (G-2)、高压高温圧縮した黒鉛 (G-3) (いずれも塊状)、さらに参考試料としてカーボンブラック粉末 (平均粒度 0.2 μ) ならびにダイヤモンド (平均粒度 0.2 mm) を酸素気流中で加熱酸化せしめ自記記録式熱天ビンによりそれらの試料の酸化減量曲線を測定した。試料はいずれも約 20 mg をもちい毎分 1 l の速度で酸素ガスを流しながら毎分 5°C の温度上昇速度で加熱をおこない温度に

対する酸化減量曲線をもとめた。その結果を図1に示す。G-1の酸化温度は 610~730°C で、ダイヤモンドの酸化温度 680~780°C とかなり重なり合っている。しかし G-2 は 560~630°C と酸化温度は平均 85°C 低下している。さらに G-3 の酸化温度は 490~580°C と G-1 に比べ平均約 140°C 低下している。参考のため測定したカーボンブラックの酸化温度は 330~420°C と非常に低く結晶格子の乱れの大きいほど酸化温度が低くなることを示している。

つぎに黒鉛試料を粉碎時間をあまりかけないように粉碎し^{*3}、粉末試料は Straumanis 型カメラの水晶の単結晶針^{*4}に附着せしめ Debye-Scherrer 回折写真をとった。X線は CuK_α (Ni フィルター) 線をもちい、加速電圧 34 kV, 電流 16 mA, 露出時間 10 時間, カメラ温度 23°C であった。黒鉛の (004), (006) の回折線の 2θ より黒鉛の六方格子の c₀ パラメーター, (100), (110) の回折線の 2θ より a₀ パラメーターの値を小数点3桁まで測定した。またX線フィルムはマイクロフォトメーターにかけX線回折像のラインプロファイルを検討した。

表1に G-1, G-2 おいび G-3 のX線回折線の相対積分強度の測定値および六方晶構造としての計算値を示す。また図2に

図1 種々の炭素試料の加熱酸化による減量曲線

表1 黒鉛の各回折線の相対積分強度 ($I/I_{\max}$)

反射面	G-1	G-2	G-3	計算値 ^{*5}
002	100	100	100	100
100	4	1	2	10
101	10	3	5	20
102	—	1	2	10
004	5	8	6	7
103	<1	—	<1	1
110	4	<1	2	7
112	3	1	1	12
006	<1	2	<1	2

^{*3} 超高压圧縮した塊状黒鉛は脆く、非常に粉碎され易かった。

^{*4} 黒鉛の回折像は高い反射角でははっきり出ず、フィルムの伸びの補正のため水晶の単結晶針をもちいた。

^{*5} 六方晶構造の黒鉛の炭素原子の排列は、 $000; \frac{2}{3} \frac{1}{3} 0$;

$\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}; \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$ として回折線の絶対強度を計算した。この計算値と実測値との大きな差は実際の結晶構造の違いの外に黒鉛結晶粒子が薄片状のためまったく不規則に四方八方に配向するという条件に完全には満足していないためと考えられる。またこの計算では Debye, Waller の温度効果と試料の吸収効果はいずれも反射角に依存し、しかも角の大きさに対するおのおのの効果は反対であり、近似的に互いに打消し合うとして無視した⁴⁾。しかし実際には炭素原子の吸収は小さいため上記二つの効果は十分に打消し合わず、高い反射角での実測値と計算値のずれの大きい原因と考えられる。

4) B. D. Culity (松村源太郎訳), “X線回折要論”, アグネ社 (1956) p. 131.

^{*1} Katsuya KUDAKA, Hiroshi KONNO, Toshio MATOBA
三菱金属鉱業株式会社中央研究所: 大宮市北袋町。

1) F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, R. H. Wentorf, Jr., *Nature*, 176, 51 (1955).

2) U. Hoffman, D. William, *Z. Elektrochem.*, 42, 504 (1936).

3) 今野 熙, 久高克也, 小原資郎, 高橋修一郎, 的場敏夫, 応用物理, 34, 896 (1965).

^{*2} 1 kbar = 10^9 dyne/cm² = 1019.7 kg/cm²

図2 $\text{CuK}\alpha$ 線による黒鉛のX線ラインプロファイル

(a): G-1, 未処理, (b): G-2, 高压圧縮処理, (c): G-3, 高压高温圧縮処理

(100), (101), (102) および (004) の回折線付近のラインプロファイルを示す。以上の結果から G-1, G-2 および G-3 はいずれも理想的な六方晶構造より異なったX線ラインプロファイルを示すとともに互いに異なった形を示している。X線ラインプロファイルは結晶子の大きさによっても変化するが, G-1, G-2 および G-3 の (100) と (004) の回折線の半価幅が異なったピークの高さにかかわらず大体一定であることから, 結晶子の大きさはほとんど変化していないと考えられる。したがってこの場合の黒鉛のX線ラインプロファイルは結晶格子内の歪, 積層不整, さらに黒鉛結晶内の菱面体構造部分の割合および turbostratic 構造の程度によって影響される^{*6}。

菱面体構造は (001) 面の積み重ね方が, 六方晶構造が ABAB... であるのに対し, ABCABC... である⁵⁾。また積層不整は ABAB... の A 面の代りに C 面がきて ABC という配列ができ, その後は ...AB↓CBCB... というように重なってゆく場合で, ↓印は不整の起こった面である⁶⁾。turbostratic 構造は, 炭素原子の六角網状平面は平行な層として存在するが, 正規の六方晶あるいは菱面体構造からずれている構造である⁵⁾。積層不整あるいは turbostratic 構造により黒鉛の三次元的秩序は低下するが, Thomas ら⁷⁾ は (102) のピークの大きさによって三次元的秩序の程度を推定した^{*7}。また turbostratic 型欠陥によってはすべての回折線の

広がりはあるが (001) と ($hk0$) の相対積分強度は変化せず (hkl) の相対積分強度は極度に減少する。一方, 積層不整は ($hk0$) と (001) の回折線の幅には影響せず (hkl) の回折線の広がりをもたらす⁸⁾。ところで図2から, G-1 では (101) の広がり (102) の消滅が起こるが (004) および (100) はあまり広がりを見せない。したがって G-1 での低い三次元的秩序は turbostratic 構造よりも比較的密度の大きな積層不整によるものと考えられる。G-2 では (102) のピークが現われ, G-1 より明らかに三次元的秩序の程度は高い。(001) の回折線は非常に強いが, (001) を除いた線の強度比は六方晶構造としての計算値に近い。これは高压圧縮を受けた黒鉛粉末が c 軸方向に圧縮され配向効果が大きくなったためと考えられる。G-3 の (101) の広がりはかなり大きく, また (101) の相対強度は G-1 より六方晶構造の計算値からのずれが大きい。しかし (102) のピークから G-3 は G-1 より三次元的秩序の程度は高い。したがって積層不整の密度は G-3 は G-1 におけるより小さくなっている。ところで菱面体構造黒鉛では (100), (110), (211), (221) および ($\bar{1}\bar{1}1$) の5本の新しい回折線を生じ他は完全に六方晶構造の回折線に一致する⁹⁾。このうち (100) と (110) の回折線は六方晶構造の (101) と (100) の付近に現われる^{*8}。すなわち G-3 では菱面体構造部分が増加し, このため六方晶構造の (101) に菱面体構造の (100) と (110) が重なって非対称の大きな広がりを生じたものと考えられる。表2に測定した格子定数を示す。ここで特徴的なことは a_0 はあまり変化しないが, 高压圧縮により c_0 が 0.008~0.010 Å 縮小しており, 主として超高压圧縮後の一様な残留応力によるものと考えられる。これは六方晶の窒化ホウ素を超高压高温下で圧縮するときと同じ現象である¹⁰⁾。

以上の結果は次のように解釈される。比較的積層不整の密度の大きい人造黒鉛を超高压下で圧縮すると, c 軸方向に原子の規則正しい排列を生じ積層不整は少なくなるが c 軸方向に一様な歪を生ずる。さらに高压高温下で圧縮すると, c 軸方向の一様な歪とともに積層不整の密度の減少および菱面体構造をとろうとする傾向を生ずる。これは超高压高温下で黒鉛→ダイヤモンド転移の機構で Lonsdale ら¹¹⁾ が中間体に菱面体構造黒鉛を考えたことと一致している。また高压および高压高温圧縮による黒鉛の酸化温度の低下は, 結晶格子内の残留応力による化学的活性化のため (G-2 および G-3 の場合), および菱面体構造黒鉛は六方晶黒鉛に比べ酸化性が高いこと⁵⁾ (G-3 の場合) によると考えられる。

終りにX線回折実験に御協力頂いた三菱原子力工業(株)研究所白石 敏氏に感謝します。

*6 ラインプロファイルに及ぼす因子として, また装置による因子があるが, この場合いずれの試料に対しても共通であるため無視する。

5) A. R. Ubbelohde, F. A. Lewis, "Graphite and its Crystal Compounds", Clarendon Press, Oxford (1960) p. 5.

6) 紀本和男, 金属物理, 3, 87 (1957).

7) J. Thomas, Jr., N. E. Weston, T. E. O'Connor, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4619 (1963).

*7 (102) の回折線は (103) あるいは (004) より三次元的秩序に敏感に影響され, また (004) 程黒鉛粉末の配向効果に影響されないために選ばれた。

8) R. S. Pease, *Acta Cryst.*, 5, 356 (1952).

9) J. S. Lukesh, *J. Chem. Phys.*, 19, 1203 (1951).

*8 六方晶構造の (100) と (101) の 2θ がそれぞれ約 42.5° と 44.6° であるのに対し, 菱面体構造の (100) と (110) の 2θ はそれぞれ約 43.5° と 45.6° である。

10) 久高克也, 今野 照, 工化, 69, 2260 (1966).

11) H. J. Greenville-Wells, K. Lonsdale, *Nature*, 181, 758 (1958).