(日本化学会誌, 1978, (8), p. 1132~1136)

核磁気共鳴および X 線回折法から得られる石炭の構造

(1978 年 1 月 13 日 受理)

横野 哲朗・渋谷 隆夫・真田 雄三*

pulse-FT NMR 法により, スピン-スピン緩和時間の測定を石炭および石炭のピリジン抽出物と残留物を試料として行なった。その結果いずれの試料の場合にも, 結晶相, 非晶相が存在することを見だし, それぞれの相の分率を求めた。

さらに, X線回折の (002) バンドのプロファイルから, stacking index (SI) 積層構造が試料中に占める重量割合 (P_s), および層面の積み重なるの平均値 ($\bar{n}$) を求めた。

NMR 法により求められた結晶相の割合と, X線回折法により求めた P_s を比較検討し, 石炭を橋かけ型高分子とみた場合の石炭化度に対する橋かけ密度の変化を明らかにした。

1 緒 言

石炭の物性研究は, これまで種々の手段で行なわれてきている。とくに X線回折法は石炭構造上の規則性および不規則性を研究するもっとも直接的な手法である¹⁾²⁾。また著者らは最近 pulse-FT NMR が固体状態の石炭類の構造組織を特徴づけるのに有力な手段であることを報告してきた³⁾⁴⁾。本研究は X線回折法から得られる石炭の積層構造に関しての知見と pulse-FT NMR 法により得られる石炭中のプロトンの状態をあわせて調べ, さらに両分光法による情報を比較し石炭構造単位体同志の結合様式, 橋かけ密度に関する知見を得ることを目的とした。

合成高分子に関しては X線回折法と NMR 法とを組み合わせ多角的な物性の研究が Farrow ら⁵⁾により行なわれてきている。彼らは数種のポリ(テフタル酸エチレン) 試料について両分光法により測定された結晶化度を比較し, NMR 法による結晶化度が X線法による結晶化度より大きく, その差は橋かけや鎖のからみあい起因すると報告している。石炭のような複雑な系に対しては, NMR, X線を組み合わせた研究はいまだなされていない。石炭は重合体的特性を有しており, 構造単位がくり返し結合している中に橋かけ結合している部分があると考えられている。ピリジン溶媒に対する平衡膨潤度の測定から石炭の橋かけ密度が求められているが⁶⁾, これを裏付ける実証的方法はいまだ行なわれていなかった。ここでは両者の分光法による結晶化度に相当する量の

差から石炭の橋かけ部に関する情報を得ることができたので報告する。

2 実験方法

2.1 試 料

石炭化度の異なる日本炭 3 種および外国炭 3 種を試料として選んだ。試料炭は粒度 60 メッシュ以下に粉碎して乾燥後 Soxhlet 抽出器を用いてピリジン抽出を行ない, 抽出物と残留物に分離した。試料石炭の石炭化度を表わす, 炭素含有量(無水無灰基準)を表 2 の第 1 欄に示した。またナフサ分解反応により副生するエチレンタールも試料として用いた。分析値は既報⁷⁾に示した。

2.2 測定法

X線回折は理学電機製自記 X線回折装置 ガイガーフレックス 2027 型を使用して行なった。低角側は対称透過法, 高角側は反射法で測定した。実験条件を表 1 に示した。

プロトンのスピン-スピン緩和時間 (T_2) の測定は Bruker 社製の Sxp 4-100 pulse FT NMR を使用した。 T_2 の測定は室温でおこない, 90° パルス後の free induction decay (FID) から求めた。

3 解析 法

3.1 X線プロファイルの解析

X線散乱強度を Fourier 変換すれば一次元の Patterson 関数 $P(u)$ が求められる。本研究では Ruland ら⁸⁾の提案した簡便法で (002) バンドの強度を (1) 式に基づいて補正した。Patterson 関数を (2) 式のような和の形になおして, (1) 式で得た値を代入し, 電子計算機に XY プロッターを併用して Patterson 関数 $P(u)$ を求めた。

$$I_{002}(S) = S(I_{002}(S) - I_0) / f^2 A(\theta) P(\theta) \quad (1)$$

$$P(u) = 2 \sum_{\substack{0.01 \\ 0.95}}^{0.95} I_{002}(S) \cos 2\pi Su \Delta S \quad (2)$$

7) 真田雄三, 古田 毅, 熊井順二郎, 木村英雄, 石油誌, 18, 113(1975).

8) W. Ruland, *Carbon*, 2, 365(1965).

* 北海道大学工学部付属石炭系資源実験施設, 060 札幌市北区北 13 条西 8 丁目

- 1) 白石 稔, 公害資源研究所報告, 第 6 号, 「炭素の黒鉛化に関する X 線の研究」(1975).
- 2) 江木弘三, 資源技術試験所報告, 第 57 号, 「石炭およびその炭化物に関する X 線の研究」(1962).
- 3) T. Yokono, Y. Sanada, *Fuel*, 57, 334(1978).
- 4) T. Yokono, K. Miyazawa, Y. Sanada, *ibid.*, 印刷中.
- 5) G. Farrow, I. M. Ward, *Brit. J. Appl. Phys.*, 11, 543(1960).
- 6) 真田雄三, 資源技術試験所報告, 第 60 号, 「石炭の物性論的研究」(1965).

Table 1 Experimental conditions for X-ray diffraction method

Radiation	CuK α
Filter	Ni
Acc volt	35 kV
Tube current	30 mA
Divergence slit	1/6°
Scatter slit	1/6°
Scanning speed	1°/min
Chart speed	1 cm/min
Thickness of sample	0.05 cm for reflection 0.145 cm for transmission
Transmission	0° < 2 θ < 15°
Reflection	10° < 2 θ < 35°
Receiving slit	0.3 mm

ここで、 $I_{002}(S)$, $I_{002}(S)$, I_0 はそれぞれ 002 バンドの補正強度、測定強度、 $S=0.35$ における強度である。 θ , S , u は Bragg 角、逆格子空間の距離、実空間の距離である。 f は原子散乱因子、 $A(\theta)$ は吸収因子、 $P(\theta)$ は偏光因子である。(2) 式の計算にさいして、 ΔS は 0.01 きざみとした。試料中に炭素網平面の積み重なっている状態を想定したとき、 n 層を含む積層構造の重量割合を $f(n)$ 、 $\bar{n}$ を層面の積み重なり数の平均値であるとする、 $\bar{n}$ は次式から与えられる⁹⁾¹⁰⁾。

$$\bar{n} = \Sigma f(n) / \Sigma (f(n)/n) \quad (3)$$

一方、未組織炭素量をもとにした 002 バンドの相対強度である stacking index (SI) はつぎのように決めた。すなわち、試料が層面を形成している炭素と未組織炭素の二成分系からなっているとした場合、 $2\theta=35^\circ$ 付近での Compton 散乱は非常に少ないので、 $2\theta=35^\circ$ の強度は未組織炭素量に比例するものと考えられる。 I_m を 002 バンドのピーク強度、 I_a を $2\theta=35^\circ$ 付近の強度とすると、

$$SI = (I_m - I_a) / I_m \quad (4)$$

で表わされる。また I_{sp} を 002 バンドのピークにおけるバックグラウンドを含まない強度、 P_s を試料中に占める積層構造の重量割合とすると、 P_s は(5)式で表わされる¹¹⁾¹²⁾。

$$P_s = SI / \{SI(1 - I_{sp}) + I_{sp}\} \quad (5)$$

3.2 NMR スペクトルの解析

石炭およびその溶媒抽出物の構成成分が、比較的やわらかい構造の液体的部分と剛直な構造の固体的部分の二成分系からなっていると考えると、これらの分子運動を回転相関時間(τ_c)によってキャラクタライズすることができる。 $\tau_c < 10^{-5}(\text{sec})$ のときは分子運動が液体的とみなされ、 90° パルス後の FID は(6)式で表わされる¹³⁾。

$$S(t) = S_0 \exp(-t/T_2) \quad (6)$$

一方、 $\tau_c > 10^{-5}(\text{sec})$ の分子運動は固体的であり、(7)式で与えられる。

$$S(t) = S_0 \exp\left(-\frac{1}{2}(t/T_2)^2\right) \quad (7)$$

ただし、 S_0 は 90° パルス直後のシグナル強度であり、 $S(t)$ は 90° パルスを照射してから t 秒後のシグナル強度である。 T_2 はスピン-スピン緩和時間である。もっとも短い緩和時間 (T_{2r}) を有する成分は $\log S-t^2$ のプロットから、中間成分および運動しやすい長い緩和時間の成分に関しては $\log S-t$ のプロットから求められる直線の傾きよりそれぞれの T_2 を求めた。同時に直線の $t=0$ における切片からそれぞれの成分の分率も求めた。用いた試料石炭は室温において 2 成分に、エチレンタールは 3 成分に分離された。 T_2 のもっとも短い成分を rigid fraction (結晶成分)、もっとも長い成分を mobile fraction (運動成分)、これらの中間のものを relatively free fraction (中間相成分) とする。また中間相成分と運動成分をあわせて非晶成分とする。

4 結果および考察

石炭化反応にともなう石炭の積層構造の変化について知見を得るため、(002) 帯における X 線回折線について動径分布法による解析を行なった。

図 1 にホンゲイ炭、夕張新鉱炭、太平洋炭の Patterson 関数 $P(u)$ とそのヒストグラムを示す。 $P(u)$ に注目すると、石炭化度の低い太平洋炭はその減衰が非常に速く、層面の積み重なりが非常に少ない。この事実は横軸に層の枚数 n 、縦軸にその重量割合 $f(n)$ をとったヒストグラムをみるとより明確である。すなわち、積層構造中に占める 2 枚の層の割合は太平洋炭が一番大きく、ホンゲイ炭は 3 枚の層がその中心的構造である。石炭化度の進行につれて積層構造が次第に発達していくことがわかる。6 種類の石炭化度の異なった試料について pulse FT NMR から得られる T_2 、種々の T_2 成分の試料中に占める割合 $F(T_2)$ 、ならびに X 線回折法から得られた SI , P_s , $\bar{n}$ を表 2 に示した。X 線回折法により得られたパラメーターは、石炭化度の進行につれていずれも増大する傾向にある。 P_s についてみれば太平洋炭が一番小さく、

Fig. 1 Fourier transformation of I_{002} and histograms of stack height in coal

(a) : Hongei, (b) : Yubarishinko, (c) : Taiheiyo

9) P. B. Hirsch, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 226, 143 (1954).

10) R. Diamond, Ph.D. Dissertation, University of Cambridge (1956).

11) R. E. Franklin, *Acta Crystallogr.*, 3, 107 (1950).

12) 白石 稔, 真田雄三, 日化, 1976, 153.

13) R. Kubo, "Advances in Chemical Physics", Ed. K. E. Schuler, Interscience Publishers, New York (1969) Vol. 15, p. 101.

Table 2 Spin-spin relaxation time (T_2), volume fraction of T_2 in the two phases, stacking index (SI), fraction for stacking layer of carbon network (P_s) and average number of layers per stack ($\bar{n}$) for various coals

Coal	C%(d. a. f.)	$T_2(\mu\text{sec})^{a)}$	Fraction(%) ^{a)}	SI	P_s	$\bar{n}$
Taiheiyo	77.8	{ 10.0 23.7 }	{ 70.5 29.5 }	0.22	0.15	2.16
Milke	84.5	{ 10.9 21.9 }	{ 69.0 31.0 }	0.37	0.22	2.38
Yubarishinko	86.2	{ 10.8 21.4 }	{ 59.4 40.6 }	0.44	0.29	2.50
Canadian	86.3	{ 10.4 22.9 }	{ 63.5 36.5 }	0.52	0.36	2.49
Indianridge	88.8	{ 9.5 17.7 }	{ 41.2 58.8 }	0.53	0.36	2.71
Hongei	92.7	{ 11.0 17.5 }	{ 76.5 23.5 }	0.71	0.47	3.67

a) Upper : Rigid region.

Lower : Relatively free region.

ホンゲイ炭は一番大きな値になっており、これは試料中に占める積層構造の重量割合が太平洋炭よりはホンゲイ炭が大きいことを示している。

一方、 T_2 は前に述べたように石炭試料について2種の異なった T_2 が測定された。長い時間を有する T_2 を T_{2m} 、短い時間を有する T_2 を T_{2r} と記す。 T_{2r} の温度依存性は -100°C から室温付近までの範囲では少なく、かつ、芳香族性と非常によい相関があることを既報¹⁾において明らかにした。一般に回転相関時間 $\tau_c < 10^{-8}(\text{sec})$ のときは分子運動が NMR 的に見て液体的である¹²⁾。 T_{2m} は石炭試料の mobile な分子運動の部分の情報を反映していると考えられる。

石炭試料中で mobile な部分としては、側鎖の寄与が大きいと推定される。表2から明らかなように石炭化度が進行するにつれて T_{2m} は減少してゆくことがわかる。太平洋炭の T_{2m} の値が大きいのは、石炭中に低分子量の分子が存在するか、または比較的長い側鎖が石炭の骨格構造に結合しているかのいずれか、または両方の寄与によると考えられる。太平洋炭の $T_{2m} = 23.7(\mu\text{sec})$ に対応する成分の試料中に占める割合は 29.5% である。一方、夕雲炭は太平洋炭にくらべると T_{2m} の値は小さくなっている。これは夕雲炭が太平洋炭より発達した骨格構造に短い側鎖がついているモデルから考えれば矛盾なく説明される。

4.1 X線回折と NMR データの比較検討

よく知られているように NMR 法によれば骨格構造、橋かけ部および側鎖のなかでも鎖がからみ合っている部分のプロトンのスピンスピン緩和時間 (T_2) は、 T_2 の短い成分すなわち固体的成分に属している¹⁾。一方、X線回折法では骨格構造の規則的な部分のみが結晶的な回折像を示すと考えられる。石炭試料については、鎖がからみ合うほど長い側鎖は存在しないと考えられるので、両者の分光法による差は主として橋かけ部を反映する新しい情報に対応するものと考えられる。

図2に NMR 法により得られた結晶化度を反映する因子 T_{2r} の分率 $F(T_{2r})$ と X線回折法により得られた積層構造の重量割合 P_s およびそれらの差 $[F(T_{2r}) - P_s]$ を石炭化度に対してプロットした。これから明らかなように C 80% 付近の石炭は結晶化度の差は大きく、C 89% の石炭でその差は最小値をとる。しかし 90% 以上の石炭では $F(T_{2r}) - P_s$ がふたたび増加する。こ

の関係は真田¹⁴⁾により報告されている橋かけ間分子量の石炭化度による変化に対応するものといえよう。真田らは石炭高分子重合体のピリジン溶液による膨潤量の測定から Flory-Rehner の式を用いて、橋かけ間分子量 (M_c) を求めた。C 80% 付近の石炭の M_c がもっとも小さく、それよりも高石炭化度炭ほど M_c は大きく、90% C 以上の石炭では M_c はふたたび減少すると報告している。 M_c の石炭化度による変化¹⁴⁾と X線回折法ならびに NMR 法の両分光法により得られた石炭化度による結晶化度に相当する量の差 (図2) から $[M_c] - [F(T_{2r}) - P_s]$ の相関関係をプロットすると図3に示すようによい直線関係が得られた。

このことは明らかに両分光法の結晶化度に相当する量の差は橋かけ間分子量と対応していることを示している。橋かけ間分子量の逆数が橋かけ密度であるので、太平洋炭では橋かけ密度が高いこととなり、前河¹⁵⁾の水素化分解反応から得られた考察ともよく矛盾しない。石炭化度の増加にともない橋かけ密度は減少し、約 89% 付近で最小値をとる。しかし、それ以後はふたたび三次元構造の発達のために、橋かけ密度は増加し始めると推定さ

Fig. 2 Relation between the volume fraction of rigid region and rank of coal

- : $F(T_{2r})$ with pulse-NMR method
- : (P_s) with X-ray method
- ◐ : The difference of volume fraction obtained by two different methods

14) 真田雄三, 燃協誌, 57, 3(1978).

15) 前河涌典, 石井忠雄, 武谷 聡, 燃協誌, 51, 1233(1972).

Table 3 Spin-spin relaxation time (T_2), P_s , $F(T_{2r})^a - P_s$ and average number of layers per stack for parent coal, pyridine extract and residue

Sample		$T_2(\mu\text{sec})^b$	Fraction(%) ^b	P_s	$F(T_{2r})^a - P_s$	$\bar{n}$
Taiheiyo	Pyridine insoluble	9.1	17.1	—	—	2.14
		11.1	82.9			
	Parent coal	10.0	70.5	0.150	55.5	2.16
		23.7	29.5			
Yubarishinko	Pyridine insoluble	8.5	55.3	0.252	30.1	2.12
		16.7	44.7			
	Parent coal	9.0	39.2	0.234	15.8	2.45
		18.7	60.8			
Canadim	Parent coal	10.8	59.4	0.290	30.4	2.50
		21.4	40.6			
	Pyridine extract	8.1	35.5	0.365	-1.0	2.34
		19.1	64.5			
Ethylated Yubari coal	Pyridine insoluble	10.6	31.0	0.252	5.5	2.29
		20.4	69.0			
	Parent coal	10.4	63.5	0.360	27.5	2.49
		22.9	36.5			
	Pyridine extract	11.3	19.8	—	—	2.31
		14.3	80.2			
	Yubari coal	9.9	66.7	—	—	—
		27.6	33.3			

a) $F(T_{2r})$ is the rigid fraction obtained from pulse NMR method.

b) Upper : Rigid region. Lower : Relatively free region.

Fig. 3 Relation between the mean molecular weight per crosslinked unit and the difference of volume fraction in the rigid region obtained from two different methods

Fig. 4 Temperature dependence of the fraction of rigid relatively free and mobile regions in ethylene tar

□ : Rigid region, × : Relatively free region, ○ : Mobile region

れる。

表3は原炭、ピリジン抽出物、残留物、エチル化夕張炭¹⁶⁾について各成分の T_2 とそれらの試料中に占める割合および P_s の値を示した。この表から明らかなように、抽出物、残留物においてさえも原炭と同様に分子運動が rigid な成分と mobile な成分の2成分が明らかに存在することがわかる。また、橋かけの程度は原炭が一番大きく、残留物、抽出物は原炭に比較して小さいことがわかる。原炭中に存在していた低分子成分は発達した芳香族縮合環構造と二次結合ないしは水素結合していたが抽出操作により、これらの結合が切断され系外に取り出されたため抽出物、残留物いずれも橋かけの程度が減少したと考えられる。NMR 法では強い二次結合および水素結合は橋かけとみなされ、この橋かけを介して存在する領域は結晶相に入ってくると考えられる。また、エチル化夕張炭の T_2 の小さい方は夕張炭と比較してそれは

ど変化はないが、 T_2 の大きい方は原炭にくらべて非常に大きな値を示している。これはエチル化しても骨格構造に変化をとまわずにエチル化反応によりエチル基が導入されたものと理解され、これまでの考察を裏づけていることがわかる。

ところで同一試料においても結晶化度は温度により変化するものと考えられる。著者らはすでにエチレンタルの T_2 を測定した。エチレンタルには、3種の T_2 に対応する成分、すなわち結晶相成分、中間相成分、運動成分が存在することを示してきた⁴⁾。ここでは、各成分の温度依存性を調べ、結晶化度の動的情報を得ようとした。その結果を図4に示す。-50°C までは結晶相が全体を占めているが、-50°C 付近から結晶相は温度の上昇とともに減り、その割合が減少し中間相成分が現われてくる。中間相成分の割合は 20°C 付近で最大を示し、20°C を越えると減少する。運動成分は 0°C 付近から現われ、温度の上昇とともに急速に増加する。このようにいずれの相も温度とともにその割合が変化することが判明した。そこで橋かけ部の性質も温度とともに

16) 塚島 寛, 加藤 勉, 車 哲治, 井波敏彦, 今中隆一, 真田雄三, 伊藤光臣, 日本化学会第 36 春季年会予稿集, p. 693(1972).

変化するものと考えられる。どのような種類の橋かけが存在するかは目下溶媒を変え、石炭と溶媒の相互作用から検討中である。さらに現状では中間相の意味づけは不明であり、他の測定とあわせて説明する必要がある。

5 結 論

pulse-FT NMR 法により、各種石炭、ピリジン抽出物および残留物に結晶成分と非晶成分があることを明らかにし、その性質と割合を求めた。また、pulse-FT NMR 法により得られた短い方の T_2 の試料中に占める割合と X 線回折法により得られた P_s を比較検討し、石炭構造単位体の橋かけ密度を表わす量に関係づ

けた。石炭化度と橋かけの関係を求めると、炭素含有量が 89% 付近の石炭で橋かけ密度が最小値をとることを明らかにした。さらに抽出物、残留物よりは原炭の橋かけ密度がもっとも大きいことを見いだした。

夕張エチル化物を提供していただいた富山大学工学部の塚島寛教授、Canadian Coal を提供していただいた Canada Center for Mineral and Energy Technology の Dr. B. N. Nandi に感謝いたします。また pulse-FT NMR 測定に便宜を計っていただいた北海道大学 NMR 共同利用施設の下川繁三氏に感謝いたします。

Nuclear Magnetic Relaxation and X-ray Studies for Coal

Tetsuro YOKONO, Takao SHIBUYA and Yuzo SANADA

Coal Research Institute, The Faculty of Engineering, Hokkaido University; Kita-ku, Sapporo-shi 060 Japan

In order to study the structure of coal, ^1H pulse NMR and X-ray diffraction have been measured for several ranks of coal and their derivatives.

Spin-spin relaxation time measured by ^1H pulse NMR suggested that there were different relaxation regions in every coal ranks, pyridine extracts and residues from the parent coal. Two relaxation regions (T_{2r} , T_{2m}) was confirmed to be correspond to an immobile region and relatively free one, respectively (Table 2).

The diffuse X-ray scattering profiles obtained from the same specimens was analyzed using Fourier transformation for [002] band. The average number ($\bar{n}$) and the fraction for stacking (P_s) in the layer of carbon network changed with the advance of coal rank from Taiheiyō brown coal to Hongei anthracite (Table 3).

The difference of volume fraction in the immobile region calculated by the methods of NMR and X-ray ($F(T_{2r}) - P_s$) coincided with the degree of cross-linking among the structural unit (Fig. 3).