熱処理により構造変化する炭素材料の昇温脱離, 昇温還元, 昇温酸化による解析

Analysis of structural changes in and gas evolution from carbon materials during TPD, TPR and TPO

松村一輝^{a)}, 原 弘幸^{b)}, 衣本太郎^{a)}, 津村朋樹^{a)}, 豊田昌宏^{a),*}

Kazuki Matsumura^{a)}, Hiroyuki Hara^{b)}, Taro Kinumoto^{a)}, Tomoki Tsumura^{a)} and Masahiro Toyoda^{a),*}

Differences in the temperature programmed desorption, reduction and oxidation measurements (TPD, TPR and TPO, respectively) are discussed, with respect to the structural changes and the gas evolution behavior of exfoliated carbon fibers (ExCFs). During the TPD measurements, the crystallinity of the ExCFs was noticeably increased, while a smaller crystallinity increase occurred in the case of TPR measurements. This is probably because the edge sites of ExCFs were terminated by hydrogen in the TPR. Since this reaction occurred prior to the desorption of functional groups, their concentration estimated by TPR was much lower than that obtained by TPD. On the other hand, TPO measurements gave more reliable information about the number of functional groups in ExCFs when it was performed after their TPR measurement. The pristine edge structure of ExCFs was well maintained by the hydrogen-termination during TPR measurements, thus avoiding modification of the carbon layers.

KEYWORDS: Temperature programmed desorption (TPD), Temperature programmed oxidation (TPO), Temperature programmed reduction (TPR), Oxygen functional group, Exfoliated carbon fibers (ExCFs)

1. 緒 言

炭素材料は、炭素六角網面の端部、すなわちエッジを有しており、そのエッジは水素、あるいは種々の表面官能基によって終端されていると考えられている^{1),2)}。そのエッジを反応の起点とし、そこにカルボキシル基、あるいはヒドロキシル基などの含酸素官能基を導入することで、親水性が付与されること³⁾や、表面が電荷を帯びることで静電的な作用が生じ、それが金属、あるいは巨大分子の吸着能に差異を生じさせること⁴⁾が示され、炭素材料の性状を変えることが可能となると報告されている。したがって、エッジおよび官能基の定量評価、制御は、炭素材料を機能材料として設計するうえで重要となる。

炭素材料のエッジ面の性状を評価する手法の一つである昇温脱離(TPD: Temperature-Programmed Desorption)分析は、測定試料を不活性雰囲気下にて昇温・加熱することで表面含酸素官能基を分解・脱離させ、放出されたCO、あるいはCO₂を定量し、表面官能基、あるいはエッジ面の定量が可能である技術として知られている^{2),5),6)}。そのTPDでは、含酸素官能基が、そ

れぞれの固有温度で分解されることから、そのガスの放出挙動の波形分離から、それぞれのピーク面積を算出し、その面積比から種々の官能基およびそれらの量の推定も可能である。また、この手法では、1800℃で処理された炭素材料に含まれる0.5 μmol g⁻¹以下の極めて微量な官能基の評価も可能であることも報告されている⁷⁾。一方、富田、京谷らによって報告されてきた昇温酸化(TPO: Temperature Programmed Oxidation)法では、炭素材料のエッジに関する情報が得られ、PVC (Poly Vinyl Chloride)およびPFA (Poly Furfuryl Alcohol)を500~1000℃の処理温度で炭素化させた試料、あるいは800℃で処理された石炭由来の炭素材料を燃焼させた際には、材料を構成する炭素原子はCOおよびCO₂として、また、エッジに結合した水素原子は水として放出され、ガス中の炭素原子と水素原子の比から炭素六角網面のサイズが見積もられることを報告している^{8),9)}。さらに、PVC、PFAおよびメソフェーズカーボンマイクロビーズ(MCMB: Mesocarbon microbeads)を1000~1800℃で熱処理した試料の炭素六角網面のサイズを見積もり、その試料のエッジに結合した0.002 wt%の水素の定量についても報告している¹⁰⁾。

* Corresponding Author, E-mail: toyoda22@oita-u.ac.jp

(平成28年5月26日受理, 平成28年7月8日採択)

a) 大分大学大学院工学研究科: 〒870-1192 大分県大分市旦野原700番地

Graduate School of Engineering, Oita University: 700 Dannoharu, Oita 870-1192, Japan

b) (株)富士カーボン製造所: 〒446-0035 愛知県安城市錦町1番11号

Fuji Carbon Mfg. Co.: 1-11 Nishiki-machi, Anjo, Aichi 446-0035, Japan

http://dx.doi.org/10.7209/tanso.2016.125

しかしながら、一般的に行われている 1000℃程度までの TPD 分析では、さらに高温域で脱離すると考えられる酸素種が脱離しないことから、酸素の全量を求めることができない点、あるいは脱離した含酸素官能基量からエッジ量を推定する場合、水素終端エッジの量は分析できない点などの欠点がある。一方、TPO 分析では、含酸素官能基を有する試料の場合、水素の定量は可能であるものの、酸素の量を正確に分析することが困難であることから、エッジ量を見積もることができない欠点があり、さらに、灰分を含有している試料の場合、あるいは測定試料重量に誤差が含まれている場合には、エッジの総量を正確に算出することが困難であることも指摘されている。これらのことから、TPD、あるいは TPO を用いた炭素材料のエッジの高精度な評価を行う場合、測定試料の選択、測定条件の工夫などが必要である。

本研究室ではこれまで、膨張化炭素繊維(ExCFs: Exfoliated Carbon Fibers)⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾の表面評価をTPDおよびTPO法を用いて行ってきた。このExCFsは、炭素繊維を酸電解質中で電気化学処理することで酸化黒鉛を形成し、その後、空気中での急速加熱により合成される。このExCFsのTPO測定より、ExCFsは多数のエッジを有し、そこに多くの含酸素官能基が付与されていることを明らかにしてきた⁽¹⁴⁾。しかしながら、ExCFsのTPDにより定量された官能基量およびTPO測定により確認されたエッジに付与されていた水素量を比較したところ、著しい差異が確認され、TPOにより確認された水素量は官能基量のおよそ1/5程度であった⁽¹⁴⁾。これらの量に大きな差異が生じたことは、TPO測定によりエッジ量が低く見積もられていたと考えられ、その原因の解明のためにさらなるエッジの性状の評価が不可欠である。

一方、昇温還元(TPR: Temperature-Programmed Reduction)法は、水素の存在下にて炭素試料を昇温することで官能基が還元されることが報告されている¹⁵⁾。この手法では、熱処理の過程で官能基の還元に伴いエッジの水素化が起こりうると考えられることから、エッジの構造変化が抑制されたうえで官能基を放出できると考えた。また、この手法によりすべての官能基を水素に置換することが可能となった場合、つづくTPO測定により試料本来のエッジ量を見積もることも可能と考えた。本研究では、測定試料としてExCFsを選び、TPD、TPRおよびTPO分析を行うことにより、熱処理に伴う構造変化および官能基の脱離挙動について議論し、またエッジの定量評価も試みた。

2. 実験方法

2.1 試料

試料として、比較的多くの含酸素官能基およびエッジを有する ExCFs を用いた。ExCFs の合成は、PAN 系およびメソフェーズ Pitch 系（以下、Pitch 系）炭素繊維を 13 mol dm^{-3} の硝酸電解質中、 10 A g^{-1} の電流密度にて、PAN 系では $3600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、Pitch 系では $2400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ に到達するまで電気化学処理を行った後、 $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ に保持された電気管状炉にて、空気雰囲気中で 10 s 程度急速加熱を

施すことにより行った。サンプルコードはそれぞれPAN-1000およびPitch-1000と表記した。また、TPO測定と比較対象試料として、ケッチェンブラック（KB: Ketjen Black, EC600JD ケッチェン・ブラック・インターナショナル）を用いた。

2.2 ExCFsの熱処理に伴う構造変化

TPDおよびTPRを経由したExCFsの構造変化を確認するため、PAN-1000およびPitch-1000と、2.3にて示されるTPDおよびTPR測定と同様の熱履歴を有するそれぞれの試料のXRDパターンを確認した。それぞれの試料には、重量割合で10%のシリコンを混合し、管球にはCuK α を用い、測定条件は、管電圧30 kV、管電流16 mA、走査速度2°/min、サンプリング幅0.05°/min、発散スリット1/2°、散乱スリット1/2°、受光スリット0.15 mm、発散縦制限10 mmと設定し、走査範囲は20~30°とした。

2.3 TPD および TPR 測定による含酸素官能基の評価

Fig. 1 に, TPD, TPR および TPO 測定装置の概略図を示す。TPD および TPR 測定は, 試料約 100 mg 用い, 飛散を防ぐため, 石英ウールに挟み込むように内径 8 mm の石英反応管中に詰め, 電気炉内にセットした。ラインは, TPD では流量 $200 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ の He にて, TPR では流量 $180 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ の He および流量 $20 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ の H_2 にて 30 min 程度パージし, 昇温を開始した。電気炉を 100°C で 1 h 保持することで石英管内の吸着水を除去し, その後昇温速度 5°C min^{-1} で 1100°C まで昇温することにより CO あるいは CO_2 として官能基を脱離させ, マイクロガスクロマトグラフ (Varian 490-GC ジーエルサイエンス (株) 製) を用いて定量した。また, そのときに放出された H_2O をカールフィッシャー水分計 (MKC-610, 京都電子工業 (株) 製) により測定した。石英管を 100°C で 1 h 保持した際の水分の放出量は, 試料 100 mg に対して 0.02 mg 程度であることから, その重量は無視した。測定で得られた CO および CO_2 の放出挙動は, ガウス関数を用いて波形分離し, 官能基種の同定を行った。本研究では, 二次反応の可能性が高まるものの, 十分に波形分離可能なガスの放出量を得るため, 試料重量を 100 mg と設定した。波形分離は Figueiredo らの報告²⁾に基づいて行い, それぞれの官能基の脱離に対応するピークの

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus for TPD, TPO and TPR measurement.

トップの温度を、COの放出挙動では、600 °C付近に酸無水物、800 °C付近にエーテルおよびヒドロキシル基、900 °C付近にキノンおよびカルボニル基と設定し、一方、CO₂の放出挙動では250 °C付近にカルボキシル基、500 °C付近にラクトン、600 °C付近に酸無水物と設定した。Figueiredoらの報告²⁾では、酸無水物由来のCOおよびCO₂は同じ量だけ放出されると仮定されたが、測定試料の熱処理による構造変化を伴う官能基の脱離温度の分散、あるいは二次反応による同形のピークでの仮定が困難である可能性を考慮し、本研究ではCOおよびCO₂の酸無水物に相当するピークを同形と仮定せずに分離を行った。

2.4 昇温酸化法によるエッジの定量的な評価

TPO測定は、Fig. 2に示すフローチャートに従い、TPD測定およびTPR測定の後、連続して行った。TPD測定後では、TPO測定の前処理として、石英反応管のサンプル部の温度が600 °Cに下がったことを確認した後、その温度で、流量 $180 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ のHeおよび流量 $20 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ のH₂の混合雰囲気中で1 h水素処理し、室温まで温度を下げた。一方、TPR測定後については、表面官能基が還元され、エッジは水素で終端されていると考え、そのまま室温まで温度を下げた。その後のTPO測定は、流量 $200 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ のHe雰囲気にて、昇温速度 $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ で800 °Cまで昇温し、800 °Cに達した時点で流量 $190 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ のHeおよび流量 $10 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ のO₂の混合雰囲気に切り替え、昇温速度を $4 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ の条件により1000 °Cまで昇温し、試料を燃焼させた。この燃焼に伴い生成した水はカールフィッシャー水分計によって定量した。この値は試料のエッジに結合した水素量と対応することから、エッジの量に反映されていると考えられ、水素量を比較することでエッジの評価を行った。

3. 結果・考察

3.1 xCFsの熱処理に伴う構造変化

PAN-1000およびPitch-1000のTPD、あるいはTPRによる構造変化を確認するため、XRD測定を行った。Fig. 3に、PAN-1000およびPitch-1000と、それらにTPD、TPRと同様の条件で熱処理した試料(PAN-1000-TPD、Pitch-1000-TPD、PAN-1000-TPR、Pitch-1000-TPR)のXRDパターンを示す。TPDおよびTPR測定後と同様の1100 °Cでの熱処理により、黒鉛002回折線に相当する $2\theta=25^\circ$ 付近のピークが高角度側にシフトし、僅かではあるものの結晶性の向上が示唆された。これは、PAN-1000およびPitch-1000さらにTPD後およびTPR後のXRDパターン

Fig. 2 Flowchart of TPO measurement.

を比較した場合、TPR後ではTPD後と同様、ピーク位置の高角度側へのシフトが確認されたものの、TPD後と比較してそのピークはブロードで、TPR後の試料では、炭素六角網面の成長、あるいはその網面同士の融合、さらに積層への発達による構造変化がTPD後の試料ほど進行していないと考えられた。これは、不活性雰囲気下にて1100 °Cまで昇温されるTPDでは高温下でエッジがフリーになることが予想される一方、水素雰囲気にて昇温されるTPRでは官能基の還元が期待され、熱処理過程でエッジが水素化された結果、構造が変化しにくかったことに対応すると推察された。なお、ここでPAN-1000およびPitch-1000のXRDパターンに差異が認められたことは、メソフェーズに由来するPitch系繊維では、PANと比較して結晶性が向上しやすいためである。

3.2 TPD法およびTPR法を用いた含酸素官能基の評価

Fig. 4にPAN-1000、Fig. 5にPitch-1000の、TPD測定により得られた(a) CO、(b) CO₂および(c) H₂Oの放出挙動を示す。PAN-1000およびPitch-1000で、量は異なるものの、いずれの試料においても、COの放出挙動から波形分離を行ったところ、650 °C付近に酸無水物、800 °C付近にエーテルおよびヒドロキシル基、900 °C付近にキノンおよびカルボニル基の分解に対応するピークに分離された。一方、CO₂の放出を同様に波形分離すると、250 °C付近にカルボキシル基、500 °C付近にラクトン、650 °C付近に酸無水物の分解に対応するピークに分離された。これらの波形を比較すると、PAN-1000は比較的多くのキノンおよびカルボニル基を、Pitch-1000は比較的多くの酸無水物およびラクトンを有していることが示された。また、いずれの試料からも、200 °C付近に水の放出が僅かながら確認された。これは200 °C付近でカルボキシル基が脱離する際、同時に脱水が起こったためと考えられた。それ以上の温度では水の放出は確認されなかったことから、TPDの条件では官能基はCOおよびCO₂として脱離していることが示された。

Fig. 3 XRD patterns of PAN- and Pitch-based ExCFs before and after TPD/TPR measurements.

Fig. 4 TPD curve corresponding to (a) CO, (b) CO₂ and (c) H₂O desorption for PAN-1000.

Fig. 5 TPD curve corresponding to (a) CO, (b) CO₂ and (c) H₂O desorption for Pitch-1000.

一方で、Fig. 6にPAN-1000、Fig. 7にPitch-1000からTPRにより放出された(a) CO、(b) CO₂および(c) H₂Oの挙動を示す。TPDと同様にCOの放出挙動を波形分離したところ、600℃付近に酸無水物、800℃付近にエーテルおよびヒドロキシル基、900℃付近にキノンおよびカルボニル基の分解に対応するピークに分離され、一方、CO₂の放出挙動を波形分離したところ、250℃付近にカルボキシル基、500℃付近にラクトン、600℃付近に酸無水物の分解に対応するピークに分離された。しかしながらその挙動はTPDのそれとは大きく異なった。たとえば、COガス放出挙動の酸無水物に由来するピーク面積（官能

基の放出量）は大きな差異は認められず、ほぼ同程度であったものの、エーテルおよびヒドロキシル基とカルボニル基およびキノンに由来するピーク面積がTPDと比較してTPRでは著しく減少した。また、CO₂では、ラクトンの放出量がTPRの場合に増加することが明らかとなった。一方、H₂Oにおいては、官能基の還元反応に伴い500℃付近から放出が確認された。TPDおよびTPR測定に用いた試料はそれぞれ同一であることから、このようなガス放出挙動の差異は試料自身によるものではなく、測定の際の雰囲気の違いによって生じたと考えられ、不活性

Fig. 6 TPR curve corresponding to (a) CO, (b) CO₂ and (c) H₂O desorption for PAN-1000.

Fig. 7 TPR curve corresponding to (a) CO, (b) CO₂ and (c) H₂O desorption for Pitch-1000.

雰囲気中で測定されるTPDでは、官能基はCO、あるいはCO₂として分解が進行し、一方、水素雰囲気中で測定されるTPRでは、還元反応が生じたことが影響していると考えられた。ここで、各試料の官能基の分解温度に着目したところ、いずれの試料においてもTPRによる酸無水物の分解がTPDの場合と比較して50℃程度低温で生じていることが明らかとなった。このことは、3.1で考察したExCFsの構造変化が関係していると考えられ、TPD中に炭素材料が構造変化した場合には官能基の分解温度が高くなる可能性が考えられた。また、これらのピーク面積

比からそれぞれの官能基量を算出し、TPDおよびTPRにより試料から放出されたガスの量の差異について考察を行った。

Table 1にTPDおよびTPR法により測定された試料それぞれから放出されたCO、CO₂およびH₂Oの総放出量と波形分離したピーク面積を用いて算出した各官能基量を示す。この結果より、TPDおよびTPO結果を比較した場合、三つの傾向が確認された。1) TPRではTPDと比較して、いずれの試料においても放出されたCOの量はおおよそ3000~4000 μmol g⁻¹の減少傾向が認められ、このCOの減少率は、PAN-1000でおおよ

Table 1 Amount of each functional group released from ExCFs.

Gas ($\mu\text{mol g}^{-1}$)		PAN- 1000-TPD	Pitch- 1000-TPD	PAN- 1000-TPR	Pitch- 1000-TPR
CO	Total amount of CO	7260	7420	2700	4220
	Acid anhydride	1780	2460	1820	2200
	Ether and hydroxyl	2390	2140	300	610
	Quinone and carbonyl	3090	2820	580	1420
CO ₂	Total amount of CO ₂	920	880	1000	1200
	Carboxyl	300	50	250	60
	Lactone	80	310	400	480
	Acid anhydride	540	520	350	660
H ₂ O		760	150	4050	2520

そ60%, Pitch-1000でおおよそ40%であった。また、H₂Oの放出された量は、おおよそ2000~3000 $\mu\text{mol g}^{-1}$ の増加傾向が確認され、このとき、H₂Oの増加は、PAN-1000でおおよそ5倍、Pitch-1000でおおよそ17倍に達した。2) TPDと比較してTPRでは、COの総量はおおよそ3000~4000 $\mu\text{mol g}^{-1}$ の減少が認められたにもかかわらず、このときの酸無水物の放出量の差異は、 $\pm 200 \mu\text{mol g}^{-1}$ 程度で、大きな差異が確認されず、官能基種によってはTPRにより減少する傾向が確認された。3) TPDとTPRを比較した場合、CO₂の放出量がTPRでは100~300 $\mu\text{mol g}^{-1}$ 程度増加する傾向が確認された。

これらの要因について考えた場合、1)の原因としては、Fig. 5および6(c)に示したTPR時のH₂Oの生成が、エーテルおよびヒドロキシル基、カルボニル基およびキノンの脱離温度領域である500~1100℃付近で認められたことが関係していると考えた。H₂雰囲気下で、エーテル、ヒドロキシル基、あるいはカルボニル基は式(1)~(3)に示すように分解しうると考えられる¹⁵⁾。

TPDではCOとして放出される官能基が、TPRでは、式(1)~(3)に示されるようにH₂Oとして放出されたため、結果としてCOは減少し、H₂Oは増加したと考えられた。

2)の原因として、水素雰囲気下での酸無水物の分解挙動は、エーテル、ヒドロキシル基、あるいはカルボニル基の分解挙動とは異なり、式(4)¹⁵⁾に示すように水素雰囲気であってもCOおよびCO₂として分解され、H₂Oとしては放出されないことが影響していると考えられた。

さらに3)の原因としては、式(5)に示す水性ガスシフト反応が起こりうることが影響していることも考えられた。

水素雰囲気下で生じる式(5)の反応が起こった場合、官能基の

Table 2 Amount of H₂O released from each sample through TPO after TPR measurement or H₂ treatment.

Sample	H ₂ O/ $\mu\text{mol g}^{-1}$
PAN-1000-H ₂ -600	1070
Pitch-1000-H ₂ -600	550
PAN-1000-TPR	1200
Pitch-1000-TPR	810

分解によって生じたCOとH₂Oが反応し、CO₂が放出されることから、TPRではTPDの場合と比較してCO₂の放出量が増加したと考えられた。

また、それぞれの試料からTPDおよびTPRにより放出された総酸素「O」量を確認した場合、PAN-1000におけるTPDでは9870 $\mu\text{mol g}^{-1}$ 、TPRでは8780 $\mu\text{mol g}^{-1}$ と、おおよそ1100 $\mu\text{mol g}^{-1}$ の差異が認められた。一方、Pitch-1000におけるTPDでは9360 $\mu\text{mol g}^{-1}$ 、TPRでは9160 $\mu\text{mol g}^{-1}$ と、おおよそ200 $\mu\text{mol g}^{-1}$ の差異であり、Pitch-1000では、TPDおよびTPRにより放出された総O量の差異が小さいことが明らかとなった。TPRではTPDと比較して官能基の熱分解が比較的進行しやすいと推察したものの、TPRにより放出された総O量はいずれの試料においても比較的少なかったことについては、試料の構造変化が原因であると考えられた。いずれの試料も外気に触れない部位に酸素種を有していたと仮定すると、TPDを経由することで構造変化が生じた場合、その部位が露出することで酸素種を分解することが可能であると考えた。一方、構造変化が抑制されたTPR中では、その部位が露出することなく、結果として総O量の差異につながったと推察された。Pitch-1000において、TPDおよびTPRにより放出された総O量の差異が小さいことは、メソフェーズに由来するPitch系繊維では比較的結晶性が向上しやすいため、PAN系の繊維と比較してTPRにより構造変化が抑制しきれていないことが推察された。

3.3 TPO法を用いたエッジの定量的な評価

Table 2に、TPO測定により各試料から放出されたH₂Oの定量結果を示す。(PAN or Pitch)-1000-H₂-600は、TPDの後600℃で水素処理された試料を示し、(PAN or Pitch)-1000-TPRは、TPR後の試料を示す。TPR後にTPOを行う手法により、PAN-1000およびPitch-1000から放出されたH₂Oの量は、それぞれ1200 $\mu\text{mol g}^{-1}$ 、810 $\mu\text{mol g}^{-1}$ となり、600℃で水素処理を施した場合よりも多くのH₂Oの放出が確認された。H₂Oが多く放出されることは、試料に付与された水素が多いことを示し、すなわちエッジを多く有する可能性が示唆された。同様の試料を用いたにもかかわらず、TPRの前処理としてTPD、あるいはTPRを行った場合に付与された水素量が異なった事実は、TPR後の試料にも何らかの官能基が残存しており、その官能基に含まれる水素が検出された可能性、もしくは、TPDにより試料のエッジが減少していた可能性が考えられた。

仮にTPR後の試料に水素を含む酸素官能基が残存していた場合、その試料のTPD測定を行うことで検出可能であると考えられる。そこで、TPD測定を行ったところ、いずれのTPR

Table 3 Amount of H₂O released from each sample through TPO after TPR measurement or H₂ treatment.

Sample	H ₂ O/ $\mu\text{mol g}^{-1}$
KB-H ₂ -600	670
KB-TPR	680

後の試料からもCOおよびCO₂は検出されなかった。したがって、TPR後の試料には含酸素官能基が残存していない、また、存在したとしても少なくとも1100℃までの昇温では分解されない官能基が残存する可能性が考えられた。仮に官能基が残存していなかった場合、Table 2に示されたTPO測定結果においてTPR後の試料から比較的多くの水が確認されたことは、他の要因が関係していることが示唆された。その要因として、TPRを経た試料では熱履歴に伴う構造変化が抑制されたことが考えられた。3.2で述べたように、O原子の総放出量がTPRではTPDと比較して少ないことから、TPR後の試料には含酸素官能基が残存していることも考えられたものの、構造変化の抑制が生じたことも明らかであることから、TPRによって、よりオリジナルの状態に近い、すなわち試料本来のエッジが水素化されたと考えられた。

一方、1100℃での昇温に伴う構造変化が起こりにくいと考えられるKBを測定試料として用いた場合、TPO測定結果に差異が生じるかを検討した。Table 3に、KBのTPO測定結果を示す。TPD後、600℃で水素化したKB-H₂-600からは670 $\mu\text{mol g}^{-1}$ の水の放出が、一方、TPRにより水素化したKB-TPRからは680 $\mu\text{mol g}^{-1}$ の水の放出が確認され、これらの数値に大きな差異は認められなかった。したがって、測定試料としてKBを用いた場合、TPD後、あるいはTPR後のエッジ量の差異はほとんどないことが明らかとなった。このことは、PAN-1000およびPitch-1000の場合は、TPD後、あるいはTPR後の試料に熱履歴により炭素六角網面の成長、あるいは網面同士の融合、積層を含む構造変化に差異が生じたのに対し、KBは合成過程でそれ以上の熱履歴を有することから、結晶性の向上が起こりにくいがゆえに、その差異が生じなかったと考えられた。したがって、熱処理により構造の変化が見込まれる炭素材料のエッジの評価をTPO法を用いて行う場合、前処理としての水素化にはTPR法の適用が有効である可能性が示唆された。

4. 結 言

PAN系およびメソフェーズPitch系の炭素繊維を出発材料として合成されたExCFsに、TPD測定と同様の熱処理を施した結果、XRDパターンから結晶性の向上が明らかとなった。このことは、熱処理に伴う炭素六角網面の成長、あるいはその網面同士の結合、さらに積層への発達による構造変化を示唆していると考えられた。一方、TPRと同様の熱処理を施した場合、TPDと比較して構造変化が抑制されていた。これは、水素雰囲気にて昇温されるTPRでは、熱処理に伴いエッジが水素化されることが期待されることから、構造が変化しにくかった結果

であると考えられた。

TPDおよびTPRにより表面官能基の脱離挙動を確認した結果、COおよびCO₂の波形が大きく異なった。このことは、TPDでは官能基の熱分解のみが発生していると考えられる一方、TPRでは、それと同時に還元反応が起こったことに対応すると考えられた。また、TPDおよびTPRにより確認された総O量を比較すると、TPRではその量が比較的少なかった。これは、TPRではExCFsの構造変化が抑制されていることが関係していると考えられ、TPDにより大きな構造変化を伴う場合にのみ放出される官能基の存在が示唆された。したがって、TPRによる官能基の分解挙動から官能基種の同定・定量は難しく、表面官能基の評価手法としてはTPDが適していると結論づけられた。

TPDの後、エッジに水素を付与したExCFs、およびTPRにより水素化したExCFsを用いてTPO測定を行った結果、TPR後のTPO測定から比較的多くの水が確認され、すなわち多くのエッジが確認された。このことは、TPRにより炭素六角網面の成長、またそれらの結合などを含む構造変化が抑制された結果、ExCFsのよりオリジナルに近い情報が得られたと推察された。比較のため、難黒鉛化炭素を測定試料とし、TPDおよびTPRの後、TPO測定を行った結果、大きな差異は確認されなかった。したがって、TPDの条件下にて構造が変化する試料のTPO測定を行う場合、TPRを前処理として選択することで高精度なエッジの定量が可能であると結論づけられた。

文 献

- 1) H. P. Boehm, *Carbon* **32** (1994) 759-769.
- 2) J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas and J. J. M. Orfao, *Carbon* **37** (1999) 1379-1389.
- 3) K. Horita and T. Fujita, *TANSO* **1989** [No. 140] 228-233 [in Japanese].
- 4) H. Tamai, M. Sasaki and H. Yasuda, *TANSO* **1998** [No. 184] 219-224 [in Japanese].
- 5) K. Yamabe and H. Takahashi, *TANSO* **1980** [No. 102] 106-115 [in Japanese].
- 6) H. Takagi, *TANSO* **2009** [No. 237] 67-71 [in Japanese].
- 7) T. Ishii, S. Kashiwara, Y. Hoshikawa, J. Ozaki, N. Kannari, K. Takai, T. Enoki and T. Kyotani, *Carbon* **80** (2014) 135-145.
- 8) H. Aso, K. Matsuoka, A. Sharma and A. Tomita, *Carbon* **42** (2004) 2963-2973.
- 9) K. Matsuoka, T. Akahane, H. Aso, A. Sharma and A. Tomita, *Fuel* **87** (2008) 539-545.
- 10) S. Kashiwara, S. Otani, H. Orioka, Y. Hoshikawa, J. Ozaki and T. Kyotani, *Carbon* **50** (2012) 3310-3314.
- 11) M. Toyoda, A. Shimizu, H. Iwata and M. Inagaki, *Carbon* **39** (2001) 1697-1707.
- 12) M. Toyoda, H. Katoh, A. Shimizu and M. Inagaki, *Carbon* **41** (2003) 731-738.
- 13) M. Toyoda, M. Katoh, H. Tanigawa and M. Inagaki, *J. Phys. Chem. Solids* **65** (2004) 257-261.
- 14) H. Hara, T. Kinumoto, T. Tsumura and M. Toyoda, *TANSO* **2012** [No. 255] 245-253 [in Japanese].
- 15) J. M. Calo, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, M. C. Roman-Martinez and C. Salinas-Martinez, *Carbon* **35** (1997) 543-554.