X線パラメターの相互関係と黒鉛化過程

II. ポリ塩化ビニル炭化物の場合

稲垣道夫*・村瀬嘉夫*・野田稲吉**

(昭和43年3月28日受理)

Relations among X-ray parameters and Graphitization

Process II. ----- Polyvinylchloride Coke

Michio INAGAKI, Yoshio MURASE and Tokiti NODA

Faculty of Engineering, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya

The coke PV-7, prepared by carbonizing polyvinylchloride to 680°C, was heat-treated at different temperatures and residence times in the flow of nitrogen and under reduced pressure of about 0.02 Torr. On these heat-treated samples, the relations between mean lattice spacing $\bar{c}_0$ and crystallite sizes $L_c(00l)$ and between strain along the c-axis ϵ_c and $\bar{c}_0$ were investigated.

The results are summarized as follows,

- 1) The graphitization process of PV-7 seems to consist of two stages ($\bar{c}_0 > 6.85 \text{ \AA}$ and $\bar{c}_0 < 6.85 \text{ \AA}$), which were also found in the case of a petroleum coke as reported previously.
- 2) The apparent crystallite size $L_c(00l)$ of PV-7 is larger than that of the petroleum coke. This difference is explained to come from the difference in the real size of crystallite between them.
- 3) The relation between ϵ_c and $\bar{c}_0$ in the second stage of graphitization can be explained by the assumption that two kinds of interlayer spacing, 3.354 and 3.44 Å, coexist in a packet of graphite-like layers.

1. 緒 言

前報¹⁾では石油コークス(GL)を種々の雰囲気下で加熱処理したものについて、X線パラメター $\bar{c}_0$, $L_c(002)$, $L_c(004)$, $L_a(110)$ および $L_c(112)$ を測定し、それらの相互関係を求め、さらにc軸方向の歪 ϵ_c を算出して、石油コークスの黒鉛化過程について検討した。その結果、石油コークスの黒鉛化過程は見掛け上、二つの段階に分けることができた。すなわち、第I段階は、 $\bar{c}_0 > 6.85 \text{ \AA}$ で、 ϵ_c の急激な減少が起こり、第II段階は、 $\bar{c}_0 < 6.85 \text{ \AA}$ で、 ϵ_c は非常にゆっくりと減少し、また三次元黒鉛構造が発達する。

本報ではポリ塩化ビニル炭化物を、常圧下および減圧

下で種々の温度に加熱処理したものについて、前報¹⁾と同様の検討を行ない、その黒鉛化過程について検討した。

2. 実 験

本実験に使用した原料炭素はポリ塩化ビニルを窒素気流中680°Cに炭化したもの(以下PV-7と記す)で、易黒鉛化性炭素に属するものである。試料は原料炭素PV-7を人造黒鉛抵抗炉を用いて窒素気流中で、1200~2500°Cの種々の温度に60分間加熱処理(以下常圧下加熱処理と呼ぶ)したもの、約0.02Torr減圧下で、PV-7およびそれを1500°Cおよび2060°Cに60分間前加熱処理したもの²⁾である。各試料について、学振法³⁾に準じて、(002)回折線から $L_c(002)$ 、(004)回折線から $\bar{c}_0$ および $L_c(004)$ を求めた。なお減圧下加熱処理の場合の詳細および $\bar{c}_0$ の保持時間に伴う変化については

* 名古屋大学工学部

** 名古屋大学工学部、現三重大学

すでに報告した²⁾。また常圧下加熱処理の詳細については別に報告する予定である。

3. 実験結果

Fig. 1に $\bar{c}_0$ と $L_c(002)$ および $L_c(004)$ の関係を示した。同図中には前報¹⁾の石油コークスについての関係曲線を破線で示した。全般的には類似の曲線となるが、同一 $\bar{c}_0$ 値に対する L_c 値は試料PV-7の方が石油コークスよりもかなり大きく、PV-7の $L_c(004)$ が石油コークスの $L_c(002)$ とほぼ同じ値である。また石油コークスでは $6.85 > \bar{c}_0 > 6.77 \text{ \AA}$ の間の $L_c(004)$ の増加がきわめて少ないのに対して、PV-7では、この間に約200 $\text{\AA}$ から300 $\text{\AA}$ まで増加を示し、しかも $\bar{c}_0 < 6.77 \text{ \AA}$ での変化とほとんど連続している。 $L_c(002)$ についても、 $L_c(004)$ とほぼ同じく、 $\bar{c}_0 = 6.84 \text{ \AA}$ 付近での $\bar{c}_0$ 依存性の変化はかなりはっきりしているが、それ以後はほとんど連続的に変化している。Fig. 1中では減圧下処理物のうち、前加熱処理を行なったことによる差を $\bar{c}_0$ と L_c の

関係のうえに認めることができなかったの、これらを区別して示していない。また減圧下処理と常圧下処理との間にも差が認められない。なお同図中には常圧下処理物の点に対応する加熱処理温度を示した。

Fig. 2には $L_c(002)$ および $L_c(004)$ と指数 l との関係を示した。また $1/L_c(002)$ と $1/L_c(004)$ を結ぶ直線の勾配から c 軸方向の歪 ϵ_c を求めて^{1,4)} Fig. 3に $\bar{c}_0$ の関数としてプロットした。Fig. 2に示したように $1/L_c(00l)$ と l との関係直線は $\bar{c}_0$ の値に関係なく、ほぼ一点($1/L_0 = 0.10$, $L_0 = 1000 \text{ \AA}$)に収束している。またその直線の勾配から求めた歪 ϵ_c の $\bar{c}_0$ に伴う変化も処理条件による差があるとはいえず、点のばらつきから見ても、図中に示した前報¹⁾の石油コークスとの間にも有意な差があるとは思われない。したがって、歪 ϵ_c は $\bar{c}_0$ が約6.85 $\text{\AA}$ まではかなり大きな値から急激に減少し、その後は $\bar{c}_0$ の減少にとまって徐々に減少するという一般的傾向が知られた。

Fig. 1 Changes of crystallite sizes $L_c(00l)$ with lattice spacing $\bar{c}_0$ for PV-7 (polyvinylchloride coke prepared at 680°C)

$L_c(002)$ $L_c(004)$
 ○ ● : under reduced pressure
 △ ▲ : under normal pressure
 ----- : for the petroleum coke¹⁾

Fig. 2 Relations between crystallite sizes $L_c(00l)$ and index l for PV-7
 ○: under reduced pressure
 △: under normal pressure

Fig. 3 Changes of strain along c-axis ϵ_c with lattice spacing $\bar{c}_0$ for PV-7

○: under reduced pressure

△: under normal pressure

●: for the petroleum coke reported previously¹⁾

---: calculated from Eq. (5)

以上の実験結果から、PV-7 の黒鉛化過程を前報の石油コークス¹⁾と同じく、 $\bar{c}_0 > 6.85 \text{ \AA}$ の第 I 段階と、 $\bar{c}_0 < 6.85 \text{ \AA}$ の第 II 段階とに大きく分けることができよう。

4. 考 察

4.1 $\bar{c}_0$ と L_c の関係

Fig. 1 に示したように、試料 PV-7 は同じ $\bar{c}_0$ 値に対して、石油コークス (GL) よりも大きな L_c 値を示す。 $L_c(00l)$ は、

$$1/L_c(00l) = 1/L_0 + (l/2)(\epsilon_c/\bar{c}_0) \quad (1)$$

と表わされ⁴⁾、しかも Fig. 3 で実験的に示したように、 ϵ_c の値に両試料の間に差が認め難いので、 $L_c(002)$ または $L_c(004)$ での両試料間の差は真の結晶子の大きさ L_0 に由来していると見なければならぬ。実際、 $1/L_c$ と l の関係の外挿によって求めた L_0 値が PV-7 では約 $1000 \text{ \AA}$ であるのに対して、石油コークスでは約 $600 \text{ \AA}$ であった¹⁾。このように $L_c(00l)$ の値は真の結晶子の大きさ L_0 および c 軸方向の歪 ϵ_c によって左右され、 L_0 が大きいほど、そして ϵ_c が小さいほど $L_c(00l)$ は大きな値となる。 L_0 が大きく、 ϵ_c が小さい状態は黒鉛化が進んだ状態といってよいから、したがって、Fig. 1 のような $\bar{c}_0$ と $L_c(00l)$ の関係を求めて、同じ $\bar{c}_0$ 値に対する $L_c(00l)$ を比較することによって、その黒鉛化性を議論しうるように思われる。

4.2 ϵ_c

Fig. 3 に示したように、 c 軸方向の歪 ϵ_c の $\bar{c}_0$ に伴う変化の一般的傾向を知ることができた。そして前報¹⁾に

記したように、この歪 ϵ_c を実在の c_0 の平均値 $\bar{c}_0$ を中心としたばらつきの巾を与えるものとして説明することは難しい。そこで本報では黒鉛化は炭素網面体間の面間隔 d_{002} が $3.44 \text{ \AA}$ であったところが、 $3.354 \text{ \AA}$ になることによって起こり、その変化は結晶子中全く無秩序に起こるという簡単なモデルを用いて、 ϵ_c の説明を試みた。すなわち、結晶子中に $3.354 \text{ \AA}$ という面間隔が全く無秩序に起これば、X 線によって測定される面間隔 $\bar{d}_{002}$ ($2\bar{d}_{002} = \bar{c}_0$) はそれらの平均値と考えてよく、今面間隔が $3.354 \text{ \AA}$ のものの割合を χ とすれば、

$$\bar{d}_{002} = 3.354\chi + 3.44(1-\chi) \quad (2)$$

である。また面間隔のばらつきによる歪 $\epsilon_c(\text{calc.})$ は、平均面間隔 $\bar{d}_{002}$ からの実在面間隔 3.354 および $3.44 \text{ \AA}$ のずれの $\bar{d}_{002}$ に対する割合であるから、

$$\epsilon_c(\text{calc.}) = \frac{(\bar{d}_{002} - 3.354)\chi + (3.44 - \bar{d}_{002})(1-\chi)}{\bar{d}_{002}} \quad (3)$$

と与えられる。(2) 式と (3) 式とから χ を消去すると、

$$\epsilon_c(\text{calc.}) = \frac{(\bar{d}_{002} - 3.354)(3.44 - \bar{d}_{002})}{0.043\bar{d}_{002}} \quad (4)$$

が得られる。これを $\bar{c}_0$ に関する式とすると、

$$\epsilon_c(\text{calc.}) = \frac{(\bar{c}_0 - 6.708)(6.88 - \bar{c}_0)}{0.086\bar{c}_0} \quad (5)$$

となる。(5) 式の関係を図 3 中に破線で示した。非常に簡単なモデルにもかかわらず、 $\bar{c}_0 < 6.85 \text{ \AA}$ での実測値とかなりよい一致を示している。そしてまた、このように考えれば、前報¹⁾で報告したように $\bar{c}_0 \approx 6.84 \text{ \AA}$ から三次元 (112) 回折線が現われることもとも矛盾しない。

しかし $\bar{c}_0 > 6.85 \text{ \AA}$ 、すなわち第 I 段階での非常に大きな歪は、このモデルでは説明しえない。Kuroda⁵⁾ はここでいう第 I 段階に相当する加熱処理温度では、まだコークス粒子中の結晶子の c 軸が粒子面法線に平行になっていないことを電子線回折による研究によって示したが Fig. 3 に示した大きな ϵ_c の値はこのような状態に由来していると考えてもよからう。この状態はまた、炭素網面体中の炭素原子が完全な平面を作っておらず、波打っていると表現してもよいものであろう。

4.3 黒鉛化過程

試料 PV-7 の場合、 $\bar{c}_0$ と $L_c(00l)$ の関係、 $\bar{c}_0$ と ϵ_c の関係からみた黒鉛化過程は、前報¹⁾に報告した石油コークスと同じく、見掛上二つの段階に分けられる。第 I 段階から第 II 段階への移行はかなり明確に認められ、Mazza, et al.⁶⁾ のいうように第 I 段階は黒鉛化の予備段階 (pregraphitization) であり、第 II 段階が黒鉛化段

階 (graphitization) と考えてよからう。同じ試料PV-7を高圧下において加熱処理した場合の黒鉛化過程が少くとも2段階から成ると考えられることはすでに報告した⁷⁾。すなわち、ほぼ対称な(00 l)回折線図形が加熱処理とともに高角側に移行して、 26.0° ($\bar{c}_0 = 6854 \text{ \AA}$) に達する第I段階と、 26.5° 付近 ($\bar{c}_0 \approx 672 \text{ \AA}$) に新しい回折線が生じて、(00 l)回折線図形が複合図形 (composite profile) となる第II段階とである。このように高圧下黒鉛化過程を2段階に分けることは、本実験における結果とまさしく一致しているが、第II段階、すなわち黒鉛化段階において、高圧下と常圧または減圧下加熱処理とはその機構が異なっているものと考えられる⁸⁾。他方同じ試料PV-7について減圧下における黒鉛化の詳細な速度論的研究の結果では、 $\bar{c}_0 = 677 \text{ \AA}$ 付近で、 $\bar{c}_0$ の加熱処理時間依存性に変化が認められており⁹⁾、今後ここでいう第II段階をさらに分けて考える必要が生じるかも知れない。

5. 総 括

ポリ塩化ビニル 680°C 炭化物 (PV-7) を常圧下窒素気流中および 0.02 Torr 減圧下で加熱処理したもののについて、 $\bar{c}_0$ と $L_c(002)$ および $L_c(004)$ との関係、 ε_c と $\bar{c}_0$ との関係を求め、その黒鉛化過程について検討した。その結果を以下に要約する。

1) PV-7 の黒鉛化過程は、前報¹⁾ の石油コークスと同じく、見掛上、二つの段階 ($\bar{c}_0 > 685 \text{ \AA}$ および $\bar{c}_0 <$

$685 \text{ \AA}$) に分けられた。

2) PV-7 は同じ $\bar{c}_0$ の値に対して石油コークスよりも大きな $L_c(002)$ および $L_c(004)$ を示すが、これは真の結晶子の大きさ L_0 の違いによって説明しえた。

3) $\bar{c}_0$ と L_c の関係において、試料の前処理温度の違い、常圧下と減圧下加熱処理の違いを認めることはできなかった。

4) 黒鉛化過程の第II段階における ε_c と $\bar{c}_0$ の関係は、面間隔が 3354 と $3444 \text{ \AA}$ の2種が共存するという簡単なモデルからえられる関係とかなりよく一致した。

参 考 文 献

- 1) 稲垣, 炭素, No. 53, 57 (1968)
- 2) 稲垣, 村瀬, 野田, 窯協誌 (投稿中)
- 3) 日本学術振興会第117委員会, 炭素 No. 36, 25 (1963)
- 4) 水島, 炭素, No. 52, 9 (1968)
- 5) H. Kuroda, Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 728 (1959)
- 6) M. Mazza, H. Gasparoux et J. Amiell, J. Chim. Phys., **61**, 729 (1964)
- 7) T. Noda, K. Kamiya and M. Inagaki, Bull. Chem. Soc. Japan **41**, 485 (1968)
- 8) 稲垣, 神谷, 第6回窯業基礎討論会 (昭43. 1月 大阪)
- 9) 稲垣, 村瀬, 斉藤, 未発表