粘土鉱物による炭素の触媒黒鉛化

大谷朝男*・花岡紘一**・大谷杉郎*

(昭和50年1月23日受理)

Catalytic Graphitization of Carbon by Clay Minerals

Asao OYA,* Hirokazu HANAOKA** and Sugio OTANI*

* Faculty of Technology, Gunma University, Kiryu, Gunma

** Gunmaki Industrial Research Laboratory, Maebashi, Gunma

In order to clarify whether carbon products deposited on smoked tiles are catalytically graphitized in the manufacturing process, some clay minerals and related substances were examined on their abilities to promote catalytic graphitization. These compounds were added by 20 w/o into carbon black and carbon powders derived from phenol formaldehyde resin, followed by heat-treatment at various temperatures from 900 °C to 2200 °C under nitrogen gas.

The catalytic graphitization was observed more remarkably in phenolic resin carbon than in carbon black. The phenolic resin carbons containing the clay minerals were catalytically graphitized in the two stages which were observed at 1200–1500 °C and at 2200 °C respectively. The catalytic effect was slightly detectable in the first stage but remarkably pronounced in the second stage, while it was not observed at all in the temperature range below 1200 °C. On the other hand, the carbon product deposited on the surface of smoked tile exhibited the same appearance as that of the isotropic pyrolytic carbon produced at a low temperature, and its crystallite thickness was estimated to be only 18 Å. From these results and the fact that the smoked tile is generally manufactured at temperatures below 1000 °C, it was concluded that carbon on the smoked tile is not subject to the catalytic graphitization at the temperature range used in the manufacturing process.

1. 緒 言

くすべ瓦(和型いぶし粘土瓦)表面の光沢,いわゆる“いぶし銀”光沢が表面に沈着した炭素によることは古くから知られている。しかしこの沈着炭素の性状や析出機構については必ずしも統一の見解があるわけではない。古くは丸山らにより沈着炭素が黒鉛に近い構造をしていることが報告されている¹⁾。その後、石川らは瓦の焼成温度が1000℃以下であるにもかかわらず、沈着炭素の結晶性が高いのは瓦素地粘土の触媒黒鉛化作用によるものと考え、数種の粘土鉱物を用いてコークスに対する触媒黒鉛化作用を検討した^{2,3,4)}。しかし作用温度は1800~2000℃間であり、瓦の焼成温度(HTT)に比べて相当に高い温度域であった。ところが近年、触媒黒鉛化は用いる炭素質の種類によって大きく影響される、具

体的には黒鉛化性の低い炭素質ほど触媒黒鉛化を受けやすいことが明らかにされた^{5~8)}。この事実からすれば石川らはもっとも触媒黒鉛化を受けにくい炭素質をもちいたことになる。こうした報告とは別に、馬場らは瓦表面に沈着した炭素の結晶性は非常に低く、その構造は熱分解黒鉛に近いという結果を報告している⁹⁾。

上述のような現状から考えて、今後くすべ瓦の特性向上を考慮した場合、まず粘土鉱物の触媒黒鉛化作用の有無、またこのような作用を有するとすればその作用温度などを明確にしておくことは充分に意義のあることともわれる。そこで本実験ではくすべ瓦表面の沈着炭素に関する研究の一環として、もっとも触媒黒鉛化を受けやすいフェノール樹脂炭および瓦焼成窯中での“すす”の発生を考慮してカーボンブラックの二種類の炭素質を用い、これらに対する粘土鉱物の触媒黒鉛化作用について検討した。

*群馬大学工学部合成化学科, 桐生市天神町

**群馬県工業試験場, 前橋市鳥羽町

2. 実 験

本実験ではつぎの(A)～(E)の5種類の試料の触媒黒鉛化作用について検討した。Fig. 1(a)～5(a)のoriginalは炭素試料に添加したこれら各試料のX線回折線を示している。

(A) 瓦原料粘土：群馬県藤岡市周辺で産出するもので、 α -quartzのほかにも多くの未知回折線が観察され

る(Fig. 1(a))。これらのうち、 $12.5^\circ(7.1\text{\AA})$ 、 $25.2^\circ(3.5\text{\AA})$ 、さらに図中には示していないが $6.2(14\text{\AA})$ などの回折線はある種の粘土鉱物によるものとおもわれる。

(B) “プラチナ”：粘土を成型、乾燥したのち、素地粘土表面に塗布するもので α -quartzとKaolinite($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)よりなる(Fig. 2(a))。なお本製品は新美利一鉄工所(愛知県岡崎市)製である。

(C) Muscovite(白雲母)：純粋な粘土鉱物の一例と

Fig. 1 Variations of X-ray diffraction patterns of the phenolic resin carbon containing the raw clay with HTT.

Fig. 2 Variations of X-ray diffraction patterns of the phenolic resin carbon containing "platinum" with HTT.

し用いた。化学式は $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ である (Fig. 3(a))。

(D) α -quartz : (A) および (B) の試料中にはかなり多量の α -quartz が含まれているので、 α -quartz 単体を用いた (Fig. 4(a))。

(E) Muscovite と同一組成 になるように調合した混合物 : KOH , α -quartz, α - Al_2O_3 を Muscovite と同一組成 になるように調合し、混合した (Fig. 5(a))。

一方、炭素試料としては二種類用いた。一つはもっとも触媒黒鉛化を受けやすいとされている難黒鉛化性のフ

Fig. 3 Variations of X-ray diffraction patterns of the phenolic resin carbon containing muscovite with HTT.

Fig. 4 Variations of X-ray diffraction patterns of the phenolic resin carbon containing α -quartz with HTT.

Fig. 5 Variations of X-ray diffraction patterns of the phenolic resin carbon containing the mixture of KOH, α -Al₂O₃ and α -quartz with HTT.

エノール樹脂炭 (<100 メッシュ, 800°C 処理) であり⁵⁻⁸⁾, 他の一つは瓦焼成窯中で“すす”の発生することを考慮してカーボンブラック (三菱 #100) を用いた。

さて (A)~(E) の各添加物を 325 メッシュ以下に粉砕し, 各 20 wt% を炭素粉末に添加した。ついで所定の温度で 1 時間焼成した。昇温速度は 50°C/分, 焼成雰囲気は窒素である。焼成後の試料は X 線回折に供し, 処理温度にともなう添加物の変化および炭素の (002) 回折の変化より触媒黒鉛化の効果を検討した。測定方法は学振法に準じた¹⁰⁾。また藤岡産瓦の表面状態についても若干検討した。

3. 結果

3.1 フェノール樹脂炭にたいする触媒黒鉛化作用

本実験では炭素の (002) 回折線を用いて触媒黒鉛化の効果を検討したので, その比較対象となる無添加フェノール樹脂炭の (002) 回折線を Fig. 6 に示した。図から明らかにこの試料炭素は難黒鉛化性である。なお図中の Si は内部標準として用いた Si 金属の (111) 回折線である。

藤岡産瓦原料粘土を添加したフェノール樹脂炭の結果を Fig. 1 に示す。 α -quartz の回折線強度は 900°C で処理してもほとんど変化しないが, 1200°C 処理で弱くなる。これにたいし, 12.5°, 25.2°, 図中にはないが 6.2° など

Fig. 6 Variations of X-ray diffraction patterns of the phenolic resin carbon having no additive with HTT.

の粘土鉱物のものとおもわれる回折線は 900°C ですでに消失している。1200°C および 1500°C では 45° 付近に矢印で示した回折線が新たにあらわれる。この回折線の帰属について種々検討したが, 明確な結論をうるには至らなかった。一般に瓦原料粘土は粘土以外に普通の土壌を添加するなど著しく不純であること, また (B) や (C) を添加した試料においてはこの回折線のあらわれなかったことなどからみて, この回折線は粘土鉱物に帰因するも

のではなさそうである。ただ 2000℃における触媒黒鉛化の効果が(A)と(B)(C)では若干異なっているの、この差異の原因となる回折線かもしれない。さらに高温ではAlN, SiCが生成するが、後述する(D)(E)の添加物を用いた場合に比べて生成温度は低い。

さてFig.1(b)をみると1200℃までに黒鉛の(002)回折線と同じ26.5°付近に鋭い回折線があらわれている。しかしFig.1(a)に示したように試料中には α -quartzが存在しているので、この回折線は α -quartzの(101)回折線であることがわかる。このように回折線を広角度にわたって検討しないとこの回折線を黒鉛のものと見誤ることが考えられる。1500℃処理試料の26°付近にみられる回折線はFig.1(a)の生成物からみて触媒黒鉛化によって析出した炭素のものとわかる。2000℃では1500℃に比べて回折線はするどい。2200℃になると効果は著しくなり、26°, 26.5°付近に二つの回折線をもった、いわゆる複合図形がみられた¹¹⁾。

“プラチナ”の結果をFig.2に示した。原料プラチナには α -quartzとKaoliniteが含まれる。Kaoliniteは900℃で消失する。1200℃では α -quartzの回折線のほかにASTMカードからiota-Al₂O₃と同定された回折線および矢印で示した22°付近の回折線がみられる。22°付近の回折線はcristobaliteのものとおもわれるが明確ではない。1500℃以上の変化は原料粘土のそれに近いが、1500℃で原料粘土の場合とは異なった矢印で示した未知回折線があらわれる。Fig.2(b)から触媒黒鉛化の効果をみると、まず1500℃で26°付近に幅広い回折線があらわれる。Fig.2(a)の1500℃処理試料には矢印で示した未知回折線があり、したがってこの26°付近の回折線がこうした未知回折線を与える化合物からのものとする見方もできるが、瓦原料粘土やMuscoviteとの比較から触媒黒鉛化作用によって析出した炭素の回折線とみた方が妥当である。2000℃処理試料中の効果も1500℃の場合と大体等しい。ここでも2200℃で顕著な効果がみられる。

Fig.3はMuscoviteを添加した場合である。900℃までは存在したMuscoviteも1200℃では完全に消失し、かわってiota-Al₂O₃があらわれる。さらに処理温度を上げるとAlN, SiCが生成し、前二つの添加物とほとんど同じ変化をたどる。Fig.3(b)に示したMuscoviteの触媒黒鉛化の効果はプラチナのそれに非常に近い。

これにたいし、Fig.4に示したように α -quartzを用いた場合の挙動は前三つの添加物のものとは異なる。ここではFig.4(a)に示したように1500℃でも α -quartzが安定に存在し、2000℃になってはじめてSiCへと変化する。これは瓦原料粘土やプラチナ中に含まれる α -

quartzよりも安定なことを示す。1500℃処理試料の回折線の中、22°付近のものはcristobaliteのものとおもわれる。 α -quartzの触媒黒鉛化の効果はFig.4(b)からわかるように2000℃までは観察されず、2200℃になってはじめてあらわれる。しかし他の添加物に比べてその効果の程度は弱い。

最後にMuscoviteと同じ組成になるように調合した混合物の結果をFig.5に示す。Fig.5(a)のように添加物はそのままの形で1200℃まで残る。1200℃、1500℃処理試料の回折線の中、22°付近のものはcristobaliteのものとおもわれる。 α -quartzの回折線が1500℃で消失する点は(D)の添加物とは異なるが、これは共存するKによるものかもしれない。処理温度をあげるとAlN, SiCが生成するが、その温度は(A)(B)(C)の場合よりも高い。一方、Fig.5(b)の(002)回折線より触媒黒鉛化の効果をみると、 α -quartzの場合と同様に2200℃ではじめて観察される。しかしその効果の程度は α -quartzの場合よりも大きい。

3.2 カーボンブラックにたいする触媒黒鉛化

カーボンブラックにたいするMuscoviteの触媒黒鉛化の結果をFig.7に示す。Fig.7(a)に示した処理温度にともなうMuscoviteの変化はFig.3(a)と全く同じであり、炭素質の差による影響はみられない。Fig.7(b)は炭素の(002)回折線であり、点線は無添加カーボンブラックのものである。両回折線の比較から、Muscoviteの添加は2200℃になってはじめて26.5°付近にわずかにショルダーをもたすだけで、フェノール樹脂炭にたいする効果に比べ非常に弱い。“プラチナ”および瓦原料粘土の効果もMuscoviteと同様であった。

3.3 瓦表面炭素の結晶性と顕微鏡観察

藤岡産くすべ瓦表面の走査型電顕写真をFig.8に示す。(a)は“いぶし銀”光沢を有する部分、(b)は俗に“瓦がさびる”といわれる黒色、無光沢の部分である。光沢部分は直径数ミクロンの球面状や球状炭素からなる連続層でおおわれている。これにたいし“さびた部分”はこうした状態はみられない。

くすべ瓦の光沢部分からHFを用いて表面炭素を剝離し、結晶性について検討した。Fig.9にその(002)回折線を示した。図中の強いするどい回折線は炭素膜に若干付着している素地粘土からのものである。炭素の回折線は幅広く、沈着炭素の結晶性の低いことがわかる。結晶子の厚さ $L_{c(002)}$ を求めたところ、18Åであった。

4. 考 察

前述したようにくすべ瓦表面に沈着した炭素の結晶子の厚さは18Åで、これは馬場らの報告のようにむしろ

Fig. 7. Variations of X-ray diffraction patterns of the carbon black containing muscovite with HTT.

Fig. 8. SEM photographs of the surface of the smoked tile.

無定形炭素に近く、またその構造は Fig.8(a) のように比較的低い温度でつくられる等方性の熱分解炭素に似ている⁹⁾。そして Fig.8(a) と (b) との比較から、こうした炭素の連続層により“いぶし銀”光沢のあらわれることがわかる。くすべ瓦の焼成温度がほぼ 900℃ 程度なのに、粘土鉱物による触媒黒鉛化は 1200℃ でも観察されなかった。もちろん、フェノール樹脂炭とカーボンブラックの結果からも明らかに、用いる炭素質によって触媒効果は異なるが、もっとも触媒黒鉛化を受けやすいフェノール樹脂炭を用いた場合でも 1200℃ では効果はみられなかった。したがって瓦表面の沈着炭素は素地粘土によって触媒黒鉛化作用を受ける可能性はないと結

Fig. 9. (002) diffraction patterns of the carbon deposited on the smoked tile.

論してよいだろう。むしろくすべ瓦表面の特性向上のためには熱分解黒鉛をつくる場合のように¹²⁾、炭化水素気相中からの炭素の沈着条件や素地の表面状態などを考慮する必要がある。

しかしながら粘土鉱物の触媒黒鉛化作用が 1500℃ で観察されたことはその構成元素からみて興味深い。Muscovite が 1500℃ で触媒効果を示すのにたいし、それと同じ組成になるように調合した場合には 2200℃ にならないと効果があらわれない。したがって石川らも指摘しているように^{2~4)}、粘土鉱物の触媒黒鉛化作用が単に粘土鉱物を構成している元素だけに依存するものではないことがわかる。ただ本実験の (A)(B) の添加物には粘

土鉱物のほかに α -quartzも含まれているので、この作用による可能性もあるが、(D)の α -quartzだけを用いた場合の効果が2200℃ではじめてあらわれること、 α -quartzを含まないMuscoviteでも(B)とほとんど同じ効果が観察されたことなどからみて、1500℃でみられる触媒黒鉛化の効果は粘土鉱物に依存するとみるのがもっとも妥当である。

つぎは粘土鉱物による触媒黒鉛化の機構である。石川らはセリサイトを用いた実験結果からつぎのような機構を推察している²⁻⁴⁾。すなわち、粘土を構成している各成分元素が自己以外の炭化物の生成分解を本来の生成分解温度よりも低い温度で生ずるように促進しあう。これにアルミノケイ酸塩の六角網目格子構造の効果 — 網層面内の各原子が炭素原子で置換されれば黒鉛層面になるので、あたかも不整網目層状構造のような準黒鉛構造をとり、これが黒鉛構造へと移る — が加味され、顕著な効果があらわれるというものである。しかしながら本実験の結果からみるとつぎのような機構の方が妥当とおもわれる。

(B)(C)は1500℃、2000℃ではほぼ同程度の弱い触媒効果を示し、2200℃で顕著な効果を示す。これは粘土鉱物による触媒黒鉛化作用が2段階で起っていることを示唆している。これら添加物は1500℃でAlN、SiCへと変化するが、AlNやSiCは2200℃付近の高温にならないと触媒作用を示さないことが知られている^{7,8)}。したがって1500~2000℃間では触媒作用は考えられず、1500℃、2000℃処理試料でみられた触媒黒鉛化の効果はそれ以前の1200~1500℃間であらわれる効果と考えられる。ところでMuscovite添加試料を1200℃で処理するとSiを含む化合物の回折線は全く消失する。“プラチナ”中のKaoliniteも同様である。“プラチナ”中の α -quartzの回折線は弱くなる。その結果、粉末状の α -Al₂O₃と α -quartzを用いた(E)では1500℃で処理してもAlNやSiCが生成しないのに、(B)(C)ではこれらの化合物が生成する。そしてこの間の変化を通じて触媒黒鉛化が進行するのであろう。この現象はSi、Al、アルカリ金属を含む不安定な炭化物の生成・分解に帰因すると考えられる。しかしこうした現象が起るためには粘土鉱物のように各構成元素(MuscoviteならばSi、Al、K)が原子レベルで混合しているような構造が必要であり、(E)のような混合物ではこうした効果はあらわれない。この現象は二種の金属元素を含む有機金属

化合物がそれら元素を含む粉末試薬の混合物とは異なる熱的挙動を示すことから考えられる^{13,14)}。しかしこの間の反応はAlNやSiCが生成するまでの過渡的な反応であり、AlNやSiCへの変化が急速に起る結果、触媒黒鉛化の効果も弱いものとなるのであろう。そしてこうして一旦生成したAlNやSiCは結果と同じように2200℃になってはじめて顕著な効果を示した^{7,8)}。しかし(B)(C)では2000℃でAlNの回折線がほとんどみとめられなくなるので、粘土鉱物から生成したAlNは除去されやすく、2200℃でみられる触媒黒鉛化の効果は主としてSiCによるものとも考えられる。(A)の瓦原料粘土の場合には1500℃と2000℃処理試料で若干異なった効果が観察された。これは原料粘土中に含まれる不純物によるものか、Fig.1(a)中で矢印で示した化合物に関係しているものと考えられる。

このように粘土鉱物の触媒黒鉛化作用はAlNやSiCの生成する1500℃以下と2200℃の2段階で起るという、これまでの黒鉛化触媒にはみられなかった特異な挙動を示した。

走査型電顕写真は信州大学工学部小山恒夫教授の御助力に依った。ここに記して謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 丸山, 寺田, 若松, 窯協誌, **62**, 21 (1954)
- 2) 石川, 鈞, 水谷, 吉沢, 炭素, No. 41, 18 (1965)
- 3) 石川, 吉沢, 工化, **66**, 929 (1963)
- 4) 吉沢, 石川, 材料, **17**, 595 (1968)
- 5) W. Weisweiler, High Temp. - High Press., **2**, 187 (1970)
- 6) 大谷(杉), 大谷(朝), 宇津木, 炭素, No. 68, 10 (1972)
- 7) 大谷(杉), 大谷(朝), 中村, 第30回日化春季大会, 3 I 30, (1974年4月)(東大阪)
- 8) 大谷(杉), 大谷(朝), 福田, 第26回日化春季大会, 3H04, (1972年4月)(平塚)
- 9) 馬場, 川久保, 日化, No. 5, 886 (1972)
- 10) 日本学術振興会第117委員会: 炭素, No. 36, 25 (1963)
- 11) 稲垣, 神谷, 齊藤, 炭素, No. 54, 84 (1968)
- 12) J. C. BoKros, "Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 5" Marcel Dekker Inc., New York (1969) p. 1
- 13) 大谷(杉), 小島, 工化, **67**, 1509 (1964)
- 14) 大谷(杉), 小島, 中井戸, 工化, **68**, 1934 (1965)