炭素のCO₂ガス反応に伴う微細組織の変化

古田 毅・山下安正・白石 稔

(平成元年7月14日受理)

Microtextural Change in Carbons by Reaction with CO₂ Gas

T. Furuta, Y. Yamashita and M. Shiraishi

National Research Institute for Pollution and Resources
16-3 Onogawa, Tsukuba, 305 Japan

The microtextures of carbons reacted at 900°C with CO₂ gas were studied to obtain a basic information on a relation between reactivity and structure of the carbons. A porous non-graphitizable PF sample has higher reactivity, while a typical lamellar graphitizable carbon, Ku, shows lower reactivity of about 60% for that of PF. The reaction rates of carbons heat-treated at 2800°C were about 40% of those heat-treated at 1200°C.

It is found from TEM observation that the oxidation of PF sample proceeds homogeneously in microscopic range. The carbon surface became remarkably rough with development of pores by the oxidation, and altered to a lean and more open microtexture with pore diameters from several to 200 nm. It is observed for Ku sample that the edge planes react more faster than the basal planes. As the reaction of the carbon with CO₂ gas proceeds, elliptical pores between the layer stacks appeared and the ordering of layer stacking decreased to a short range and then disappeared completely to form the porous microtexture of lean nonstacked layers as seen in PF sample reacted severely. It is presumed that Ku sample shows such a high reactivity as PF sample if entirely transformed from the anisotropic to the porous isotropic microtexture.

KEYWORDS: Carbon, Microtexture, Reaction with CO₂, Reactivity.

1. はじめに

炭素材料は工業材料として必須のものの一つになっているが、酸化反応速度がかなり大きいことが欠点の一つである。黒鉛について P. L. Walker ら¹⁾はガス化反応を詳細に研究し、その反応機構を論じている。また、黒鉛結晶の端面がその基底面より反応性が非常に高いことも知られている²⁾。一方、酸化反応に伴う形体や組織の変化は、その炭素材料の機械的性質等に大きく影響することから、原子炉用黒鉛や各種炭素材について主として走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察が多くなされている³⁾。炭素資源研究所：〒305 つくば市小野川16-3

⁴⁾。しかし、このような目的のためには、より微視的領域における構造変化を知ることが耐酸化性に優れた炭素材料を製造するための基礎的研究としては重要である。ここでは炭素の微細組織と酸化反応性の関連性を明らかにすることを目的とし、反応の進行に伴う微細組織の変化を観察した。

2. 実験

2.1 試料

フェノール樹脂 (PF) および呉羽化学工業(株)製原油高温熱分解ピッチのピリジン可溶分 (Ku) をアルゴン雰囲気中で1200および2800°Cに熱処理して作成した炭

素を試料として用いた。また、2800°C 処理試料には熱安定性乱層構造の炭素材である TSカーボン⁵⁾も加えた。2800°C 処理試料のX線パラメータを Table 1 に示す。

Table 1 X-ray diffraction parameters of carbons heat-treated at 2800°C.

	d_{002} nm	$L(002)$ nm	$L_a(110)$ nm
PF-28	0.343	3	7
TS-28	0.342	11	11
KU-28	0.336	80	100

試料名の前半は出発物質を，後半の数字は100°C 単位の処理温度を表す。なお，ヘリウムおよび水銀を置換体とした比容積から求めた細孔容積は，PF-12および Ku-12でそれぞれ0.19, 0.09 ml/gであった。また，2800°C 処理試料を CO₂ ガスで測定した平均細孔容積は非常に小さく，PF-28, TS-28および Ku-28 の値はそれぞれ 2, 1, 0 ml/gであった。

2.2 酸化反応

900°C において CO₂ ガスとの反応量の時間変化を測定した。Fig. 1 に示す反応装置を用い，44 μm 以下に粉

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus used for reaction with CO₂.

砕した試料約10 mg を高純度アルミナポート面上の0.7×3 mm 程度の広さの部分に平均的に分散させ，このポートを赤外線炉中の石英反応管(内径24.5 mm)に入れる。高純度 N₂ ガス気流中で900°C まで10°C/min で昇温し，N₂ ガスを CO₂ ガスに切り替えて，900°C に保持した。CO₂ ガスの流速は100 ml/min(常温)である。反応量は発生した CO ガスをガスクロマトグラフで定量して求めた。また，反応速度 R (g/min・g) は次式から求めた。

$$R = \frac{1}{w} \cdot \frac{dw}{dt} = \frac{1}{w_0(1-BO/100)} \cdot \frac{dw}{dt}$$

ここで， w_0 は試料の未反応時の重量， w は t 分反応後の重量， BO は t 分反応後の酸化率パーセントである。

2.3 構造観察

反応前後の試料を粉碎などの特別な処理をせずに，微粒子外形等の変化を SEM(日本電子製 XMA-733) で，微細組織を透過型電子顕微鏡 TEM(日立製作所製 H-500 H およびフィリップ社製 CM-30) で観察した。2800°C 処理試料についてはラマン分光スペクトルを日本電子(株)製 JRS-400T を用いて測定した。

3. 結果および考察

3.1 CO₂ 反応

Fig. 2 に PF-12, Ku-12 についての酸化率および反応速度 R の反応時間に伴う変化を示した。酸化率の速

Fig. 2 Changes of burn-off and reaction rate with reaction time for carbons heat-treated at 1200°C.

さは PF-12 の方が Ku-12 より大きく，480 分の反応によってそれぞれ45, 23%の重量減少があった。PF-12 の R は反応時間100分まで上昇し，その後はほぼ一定値の 13×10^{-4} g/min・gを示した。一方，Ku-12 は PF-12 の約半分の反応速度を示し， $6 \sim 5 \times 10^{-4}$ g/min・gであった。

2800°C 処理試料では反応性は小さくなり，Fig. 3 に示すように480分後の酸化率は PF-28, TS-28, Ku-28 でそれぞれ20, 14, 8.8%であり，1200°C 処理試料の約40%であった。反応速度は各試料とも約200分以上ではほぼ一定になり，PF-28, TS-28, Ku-28 でそれぞれ 4.4×10^{-4} , 3.7×10^{-4} , 1.7×10^{-4} g/min・gを示した。大谷ら⁴⁾は SEM 観察から PF より TS の方が酸化反応性が大きいことを報告しており，われわれの結果と異なって

Fig. 3 Changes of burn-off and reaction rate with reaction time for carbons heat-treated at 2800°C.

いる。この相違については不明な点が多いが、大谷らの比較的大きな試料の平滑表面での反応と本報告における比較的小な粒子状試料による反応の相違が原因かもしれない。

3.2 微細組織

PF は典型的な難黒鉛化性炭素であり、Ku は典型的な易黒鉛化性炭素である。それらの微細組織の特徴は既に報告^{6), 7)} しているように、PF がマイクロポア組織を、Ku がラメラ組織を示すことである。Fig. 4 に 1200°C 処理試料の代表的な微細組織を示す。これから明らかなように、マイクロポア組織の PF は直径 2 nm 程度の気孔をもった多孔質で等方的な組織からできており、発達した積層構造は見られない。一方、ラメラ組織の Ku-12 においては大きさ約 1 nm の炭素層面が、平均 8 層程度まで波打ちながら積み重なり、一方向に配向している。先に示した細孔容積の両者の相違は、この微細組織を反映した結果であろう。PF-12 と Ku-12 の反応性の相違は、このような微細組織に基づく CO₂ ガスの反応活性表面への接触の多少であることが推定できる。

SEM 観察からそれぞれの組織を反映した CO₂ ガス反応に伴う微粒子外形等の変化が見られる。すなわち、PF-12 は反応が進むにつれてはじめてのガラス状表面から徐々に荒い表面に変化してゆく。この変化は均一で、等方的である。さらに反応が進行すると粒子表面はますます粗くなり、気孔は発達して直径 20~200 nm の大きさになる。一方、異方性の強い Ku-12 は、CO₂ ガスによってはじめ端面が選択的に酸化され、基底面に平行な外表面はほとんど変化が見られない。反応がかなり進行すると

Fig. 4 Typical microtextures of original PF-12 (a) and Ku-12 (b).

基底面に平行な表面も粗くなることが SEM 観察からわかる。

PF-12 は数 10 nm 以下の微小領域においても均一に反応が進行し、SEM 観察で見られた反応に伴う表面の粗さの進行は、気孔の発達によることが TEM 観察からわかった。Fig. 5a は PF-12 の 15% 酸化率の明視野像であり、直径 10~30 nm の気孔が乱雑に分布している様子がわかる。これを拡大すると、反応前のマイクロポア組織が変化して一層痩せた、開放的なそして曲がった炭素層面が微細な気孔壁を形成していることが観察された。さらに反応が進むと、b に示したように 2~6 nm の大きさの気孔が多くなり、積層がほとんど存在しなくなる。すなわち、CO₂ ガスとの反応の結果 PF-12 の微細組織は等方的に変化し、マイクロポアを発達させて数 nm から 200 nm までの直径をもつ種々の気孔をもつ、より開放的な組織になる。

一方、Ku-12 では CO₂ ガスとの反応によって Fig. 6a に示すように、積層間に 10~40 nm の大きさの楕円状気孔が発生する。この気孔は未反応の Ku-12 には見られない。薄い試料を観察すると、基底面に平行で微粒子外周部の近くでは酸化反応によって層面がまくれ上がり、層面間に気孔が発生していることがわかる。この結果、反応が進むにつれて積層の厚さは減少し、反応が進んだ領域では b に示したように、積層構造は全く消失して、反応が進んだ PF-12 の微細組織とほとんど区別できない

Fig. 5 TEM micrographs of PF-12 reacted at 900°C.
a: 15% burn-off, b: 47% burn-off

Fig. 6 TEM micrographs of Ku-12 reacted at 900°C (23% burn-off).

い痩せた多孔質組織に変わった。このように、Ku-12の組織は酸化反応が進むとその異方性組織が消失し、多孔質な組織が残る。非常に反応が進んで多孔質組織になったときは、PF-12と同程度の反応性をもつようになると思われるが、実際には Fig. 2 で見たように Ku-12 の反応速度が反応時間に伴って上昇する傾向はなかった。

この原因については現在のところ明らかでないが、粒子内での酸化反応がその組織を反映して均一に進行せず、外表面は多孔質に変化した状態でも、内部では積層構造が残存することが一因かもしれない。いずれにしても、Ku-12は端面での反応、次いで層面間の反応に進んで積層構造が乱れ、三次元的に反応が進む。一方、PF-12ははじめから三次元的に反応が進行する。このために Ku-12は PF-12 に比較して全体としての CO_2 ガスによる反応速度が小さいものと思われる。

Fig. 7 に 2800°C で処理した 3 種の炭素の TEM 像を示す。PF-28は a に示したように PF-12 と同様にミク

Fig. 7 Typical microtextures of original PF-28 (a), TS-28 (b) and Ku-28 (c).

ロポア組織を示すが、気孔がはっきりしてきて直径 6 nm 程度の大きさになると同時に、積層がやや発達して 5~8 層の炭素層面が積み重なることが多い。これらの値は Table 1 に示した X 線パラメータの値とほぼ一致している。TS カーボンが高温処理によってもその構造がほとんど変わらない炭素である⁵⁾。TS-28 では典型的な

乱層構造を示し、TEM 観測では直径 100nm 程度の気孔の周囲を炭素層面が壁を形成するマクロポア組織を示す。積層はかなり発達して 40 層位まで観察されるが、長距離には発達せず、b に示したように折れ曲がった閉多角形を形成する。Ku-28 は c に示したように炭素層面は十分

に大きくなり、積層構造がより発達した黒鉛結晶構造をもった炭素である。

SEM 観察の結果では、反応前の PF-28 は 10 μm オーダの視野では比較的平滑な平面をしているが、1 μm 以下の領域では平面の皺が見られる。反応が進行すると皺が消えて Fig. 8a に示すように 1 μm 以下の気孔が一面に出現してくる。この気孔分布は等方的で、反応の進行につれて気孔径が発達する。TS-28 は PF-28 より凹凸のある表面をしている。20% 以下の酸化率では反応によって顕著な外見上の変化は見られないが、b に示したように 0.2 μm 以下の気孔が発達する。また、1 μm 程度の気孔が反応の進行につれてはっきりと現れてくる。Ku-28 については反応初期では微粒子外形にほとんど変化がない。しかし、積層端面においては酸化率 10% 以下でも c に見られるような細長い気孔が発達してくる。SEM 観察で得られたこのような反応に伴う気孔の発生状況は 3 種の炭素の構造の特徴を反映したもので、PF、TS では等方的に酸化されている様子が見られ、Ku においては基底面に平行な表面よりそれに垂直方向に CO₂ ガスが選択的に反応していることが知られる。

TEM による微細組織の反応に伴う変化の観察では、積層構造の消失をよくとらえることができる。積層構造の大きく発達していない多孔質な PF-28 では基本的な組織は反応前後で変化しないが、Fig. 9b に見られるように積層数が減少し、酸化率 20% のとき平均 2~3 層になっている。同時に炭素層面はより曲折して気孔壁がはっきりしなくなり、より開放的な構造に変化した。反応前後における組織から、反応は等方的に進行したと考え

Fig. 8 SEM micrographs of carbons reacted at 900°C.
a: PF-28, 10% burn-off, b: TS-28, 14% burn off, c: Ku-28, 9% burn off.

Fig. 9 TEM micrographs of carbons reacted at 900°C.
a: PF-28, 10% burn-off, b: PF-28, 20% burn-off, c: TS-28, 14% burn-off, d: TS-28, 14% burn-off, e: Ku-28, 7% burn-off, f: Ku-28, 9% burn-off.

られる。TS-28では反応の進行に伴いc, dに見られるように積層の直線性が失われ、積層間に不規則に気孔が発生する。同時に、Fig 7bと比較すると、積層の曲折している部分が優先的に消失していることが知られる。Fig. 7bで積層が曲折している部分は連続しているように見えるが、直線状に延びた部分と比較すると、CO₂ガス分子が比較的容易に出入りできる程度の大きさの構造の乱れがあることが反応性の比較から推測できる。さらに、積層体の端面側の方が中央部より積層の乱れが大きくなっていることも知られ、CO₂ガスとの反応は、端面から進行していることも推測できる。Ku-28については8~9%以下の酸化率では微細組織に大きな変化は見られないが、端面の近傍でFig. 9fのように細長い4nm程度の気孔が生じる。同時に炭素層面上にeに見られるような20~30nmのやや角張ったピット状のものが見られる。これは階段状に積み重なった炭素層面が、端面の方から反応して多角形状に浸食された結果であろう。さらに反応が進むと長距離の積層構造は失われ、積層間に多くの気孔が発生し、最終的にはPFやTSの反応の進んだ多孔質な組織とほとんど区別できない組織に変化する。Table 2に微細組織の違いによる反応進行状況を要約して示した。

Table 2 Reaction steps for lamellar and porous carbons.

Structure	Reaction	Reactivity
lamellar	two steps disintegration of layer stacking (formation of porous structure) ↓ pore development	low
porous	once through and homogeneous pore development	high

3.3 ラマン分光

2800°C処理試料の酸化率に伴うラマンスペクトルの強度比(I_{1360}/I_{1580})の関係をFig.10に示す。未反応の強度比はPF-28で最も大きく、TS-28, Ku-28と小さくなり、この順に構造欠陥が減少していることを示している⁸⁾。これはX線パラメータやTEMの観察結果とも一致している。強度比は反応の進行につれてPF-28では酸化率5%程度で大きく増大し、その後は飽和気味である。強度比が1.7位では積層構造を構成する炭素層面の欠陥量は非常に大きいものと推定できる。TS-28や

Fig. 10 Relation between Raman intensity ratio and burn-off for carbons reacted at 900°C.

Ku-28では反応につれて強度比が増大するが、酸化率20%程度までではPF-28の強度比の大きさには至らず、炭素層面の崩壊は全体的に進んでいないことがわかる。

TEM像で反応が非常に進んだ状態ではTS-28, Ku-28がPF-28と同様な多孔質組織を示すことを先に述べたが、これは酸化後のTS-28, Ku-28の全体像を示しているのではなく、反応が優先的に進行する結晶子の端面における状態と考えるべきであろう。

4. ま と め

1200°Cおよび2800°Cに熱処理した構造の異なる炭素粉末を900°CでCO₂ガスと反応させ、その微細組織の変化を観察した。その結果、反応速度は多孔質組織で難黒鉛化性の炭素(PF)が最も大きく、層状組織の発達した易黒鉛化性の炭素(Ku)はPFの約60%の反応速度を示した。また、乱層構造炭素(TS-28)はPFとKuの中間であった。PF, Kuについては2800°C処理物の反応速度は1200°C処理物のそれより小さく、約40%であった。これは高温処理により積層構造が発達したことと、PFについては開気孔の多くが閉気孔に変化したことによると思われる。反応はそれぞれの微細組織の特徴を反映した進行の様子を示した。すなわち、PFは粒子全体が等方的に反応し、気孔を発達させてより積層数の減少した開放的な組織に変化した。一方、Kuにおいては、反応は積層構造の端面から優先的に進行し、層間に気孔を発生させて、さらに反応が進行すると積層構造を崩壊させて多孔質組織になった。積層構造の崩壊を伴

う反応速度は後段の多孔質組織における反応速度よりかなり小さいと思われる。これにより層状組織の Ku が多孔質組織の PF より反応性が小さいことが理解できる。

文 献

- 1) P.L. Waker Jr., F. Rusinko, Jr. and L.G. Austin, "Advances in Catalysis", Vol. 11, edited by D.D. Eley *et al.*, Academic Press, New York (1959)
- 2) 今井 久, 「改定炭素材料入門」, 炭素材料学会編, P. 75
- 3) 鳥飼直親, 目黒竹司, 「多目的高温ガス実験炉用

黒鉛材料の調査」報告書, 日本学術振興会炭素材料 117 委員会, 昭和57年 9 月 p. 58

- 4) A. Oya, S. Jikihara and S. Otani, *Fuel* **62**, 50 (1983)
- 5) 大谷杉郎, 大谷朝男, 西納峰吉, 炭素 **1974** [No. 76] 2
- 6) 白石 稔, 樋口真次, 大塚良平, 燃協誌 **65**, 1004 (1986)
- 7) 白石 稔, 樋口真次, 大塚良平, *ibid.* **66**, 55 (1987)
- 8) 中溝 実, 炭素 **1977** [No. 90] 105

炭素材料の可能性を追求する

CPC研究会編

炭素素原料の有効利用V (1987)

第1編 エネルギー

- 1-1 CWMの分散安定化における添加剤の効果
- 1-2 重質油および石炭の流動層熱分解と副生炭素の利用

第2編 石炭化学(工業)

- 2-1 水素原子によって誘起される分解反応
- 2-2 水素移動からみた液化用石炭の炭質および溶媒の特性評価
- 2-3 石炭とピチューメンとの混合処理
- 2-4 タールおよび石炭液化油からの化学原料
- 2-5 大量分取液体クロマトグラフ

イーの現状と課題

第3編 炭素材料

- 3-1 ポリアセン系有機半導体の物性
- 3-2 メソカーボンマイクロビーズの工業的製造法
- 3-3 オーディオ用炭素製品——純炭素スピーカ振動板——

第4編 炭素繊維とその複合材料

- 4-1 特許からみた炭素繊維の最近の動向
- 4-2 渦流法によるピッチ系炭素繊維の製造
- 4-3 活性炭素繊維——PAN系活性炭素繊維フ

アインガードを中心にして——

- 4-4 PAN系炭素繊維及びCFRPの技術動向

——CPC研究会とは——

CPCとはCoal, Petroleum and Cを示す。最後のCはCo-Processing, Compatibility Carbonaceous mesophase, Coke, Carbonなどの頭文字のCであり, 石炭, 石油, 瀝青, 骸炭, 炭素など, 炭素質資源とその処理に伴う変化と生成物とを意味し, すべての黒物の処理・利用を考える研究会です。

問合せ
注文先

株式会社 リアライズ社

東京都文京区湯島2-16-13 ☎ 03(815)8511(代)
斉藤ビル2F 〒113 FAX03(815)8529

発刊日 ■ 昭和62年 6 月
造本・体裁 ■ B5版上製220頁
定 価 ■ 15,000円