

炭素の化学反応

尹 聖昊

九州大学先導物質化学研究所

炭素の化学反応

- 炭素の化学反応(ガス化反応)
 - 気相反応: 無触媒ガス化、触媒ガス化
 - 液相反応: 湿式ガス化反応、電気化学反応
 - 固相反応: 炭素還元反応、炭素生成反応
 - 層間加工物生成反応
- 炭素のガス化反応: 工業的に重要
 - 石炭の燃焼・ガス化
 - 高炉のコークスのガス化
 - 炭素質が付着した触媒の再生
 - 活性炭素の製造
- +
- 炭素質の耐酸化性の改善

酸化剤によるガス化反応

ガス化の一般論

- ① 反応ガス(ガス化剤)の炭素表面への拡散
- ② 炭素細孔内への拡散
- ③ 炭素表面での反応

表 炭素のガス化反応の反応熱(900K)

$C(\text{graphite}) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$	$\Delta H = -394.4 \text{ kJ/mol}$
$C(\text{graphite}) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$	$\Delta H = 171.5 \text{ kJ/mol}$
$C(\text{graphite}) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$	$\Delta H = 135.6 \text{ kJ/mol}$
$C(\text{graphite}) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g)$	$\Delta H = -88.6 \text{ kJ/mol}$

*C.G. von Fredersdorff et al., Chemistry of Coal, p.896, John Wiley & Sons, New York (1963).

表 800°C、0.1atmにおける炭素の各ガスに対する相対反応速度

反 応	相対反応速度
$C-O_2$	1×10^5
$C-CO_2$	1
$C-H_2O$	3
$C-H_2$	3×10^{-3}

*P.L. Walker Jr., et al. Advances in Catalysis, XI, p.136, Academic Press, NY. (1959).

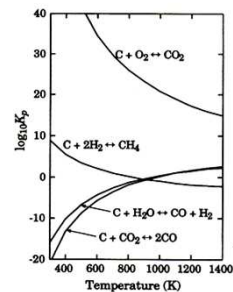


図 各ガス化反応の平衡定数の温度変化

*C.G. von Fredersdorff et al., Chemistry of Coal, p.896, John Wiley & Sons, New York (1963).

炭素質の種類によるガス化反応速度

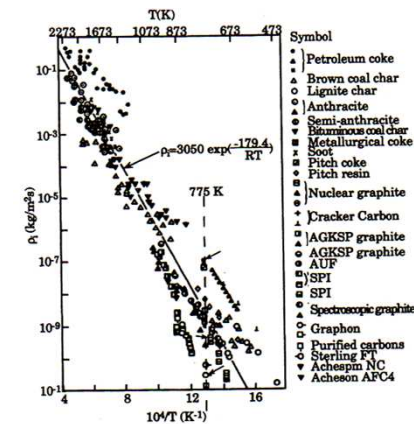


図 各種炭素材の酸素ガス化反応固有速度(pi)のアレニウスプロット

*I.W. Smith, Fuel 57, 409-414 (1978).

炭素面による影響

- 天然黒鉛の端面と基底面の反応度比は1173K、50Torrの空气中で 10^{12} 。
- 端面: Zigzag面はArmchair面に較べて1119K、10Torrの酸素中で1.2倍。

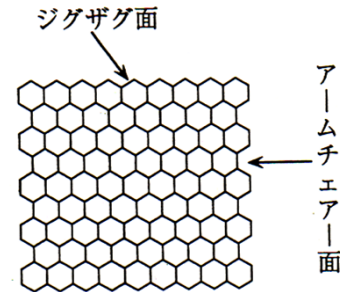


図 炭素のジグザグ面とアームチェアー面

活性表面積によるガス化反応の評価

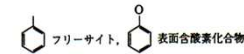
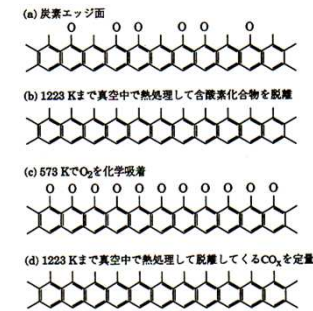


図 酸素吸着によるASAの求め方

- 活性表面積(ASA: Active surface area)
酸素原子は端面炭素原子に1:1の割合
端面炭素は端面で 0.083nm^2 の面積

*N.R. Laine, J. Phys. Chem. 67, 2030-2034 (1963).

活性表面積によるガス化反応の評価

表 炭素の表面積と酸素ガス化反応性 *L.R. Radovic et al., Fuel, 62,849-856 (1983).

Sample	TSA *1 (m^2/g)	ASA *2 (m^2/g)	Rate/TSA ($10^3 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	Rate/ASA ($10^3 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)
Coal char (0.3s) *2	630	225	2.9	8.0
Coal char (1.8s) *2	730	133	1.3	7.1
Coal Char (5 min) *2	710	73	0.42	4.1
Saran char	1224	50	0.12	3.0
GCB-V3G	63	<1	0.0032	>0.2
SP-1 Graphite	1.8	<0.1	0.011	>0.2

*1 TSA ; Total surface area, ASA ; Active Surface area.

*2 North Dakota ligniteの熱分解時間

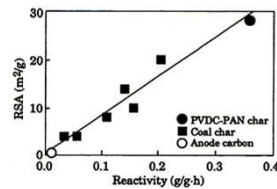


図 各種炭素質の CO_2 ガス化反応性 (0.aMPa, 1123K)とRSA(Reactive Surface Area)との相関

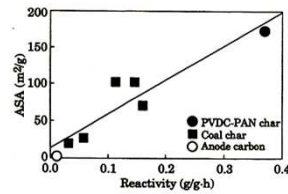


図 各種炭素質の CO_2 ガス化反応性 (0.aMPa, 1123K)とASAとの相関

*B. McEnaney, Nato ASI series, Series E, Appl.Sci. 192, 175-199, (1990).

ガス化反応機構

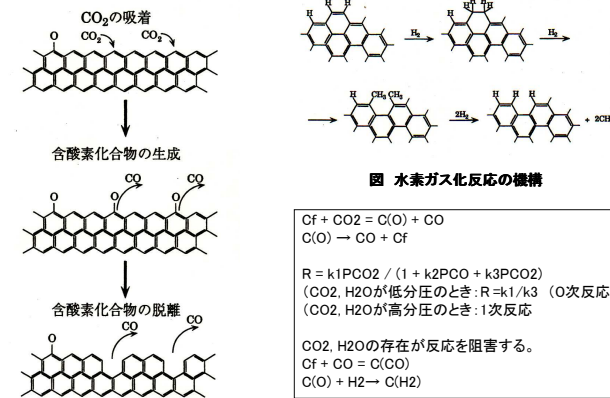
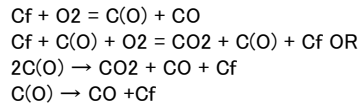


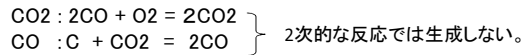
図 CO_2 ガス化反応の機構

酸素ガス化反応機構

酸素ガス化反応: 反応が複雑でCO₂, H₂のような反応式を作ることができない。



COはO₂がFreeの炭素を攻撃した際或いはC(O)が脱離した際に生成
CO₂はO₂とC(O)との反応或いはC(O)同士の反応によってよく生成



*S. Ahmed and M.H. Back, Carbon 23, 513-524 (1985).

触媒ガス化反応

- 酸素移動機構: 酸素のキャリアー
- 電子移動機構: 炭素と触媒の間に電子の授受があり、それに伴う炭素のπ電子構造の変化によって炭素が活性化される。

*F.J. Longand et al. Proc. Roy. Soc. A215, 100-110 (1952).

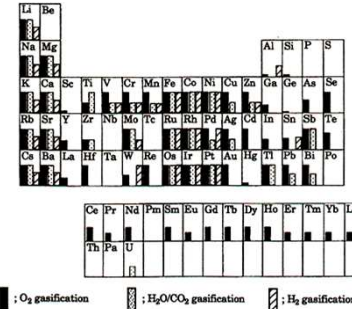
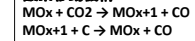


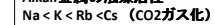
図 ガス化反応に対する各元素の触媒活性 (各バーの長さは触媒活性の程度を表している)

*C.A. Mills Mato ASI series, Series E, Appl.Sci. 182, 389-403, (1990).

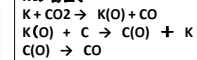
酸素移動機構:



Alkali金属の触媒活性



Kの場合、



*K及びCaによるガス化: 活性化エネルギーはほぼ同一、頻度が多くなる。

H₂ガス化は水素のSpill-over機構で説明

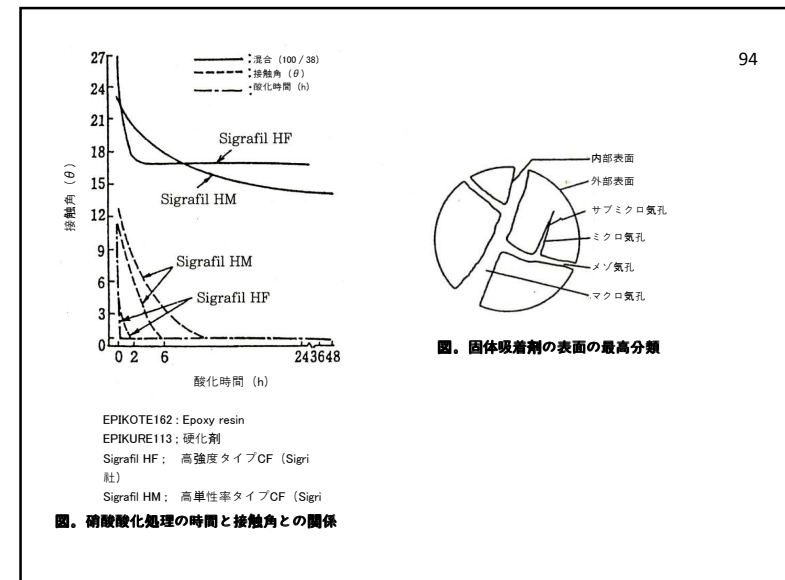
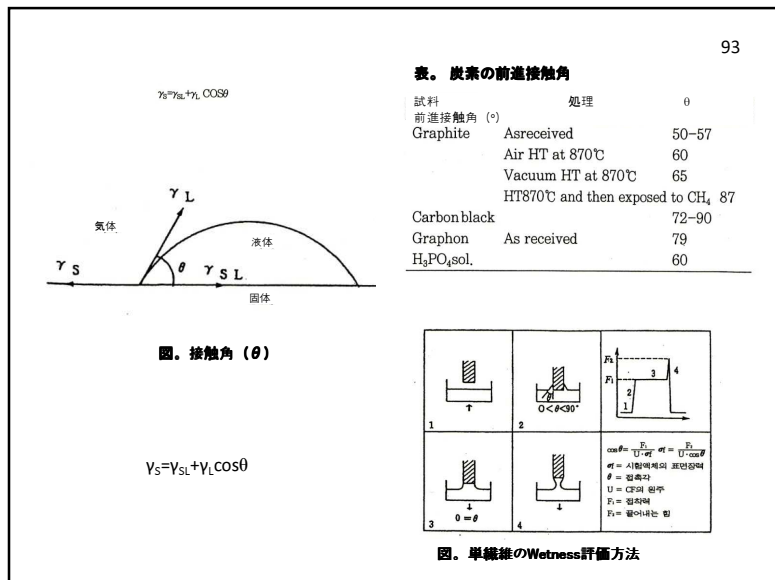
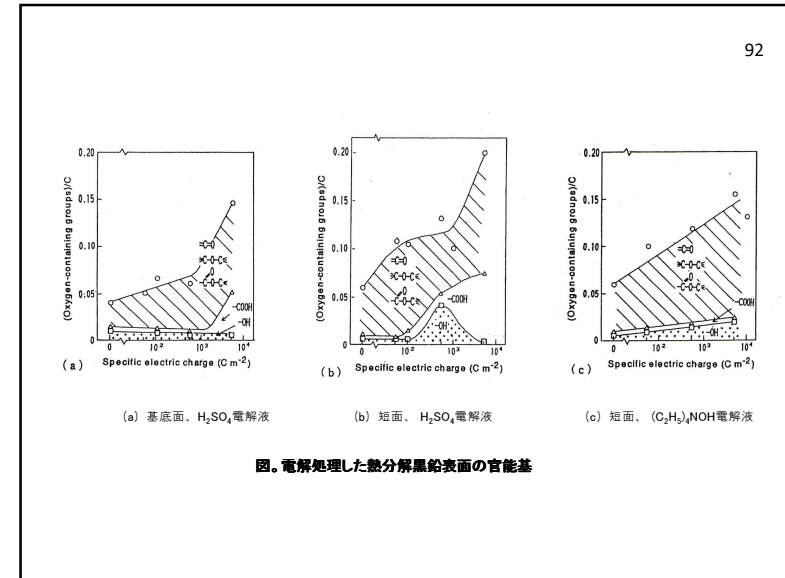
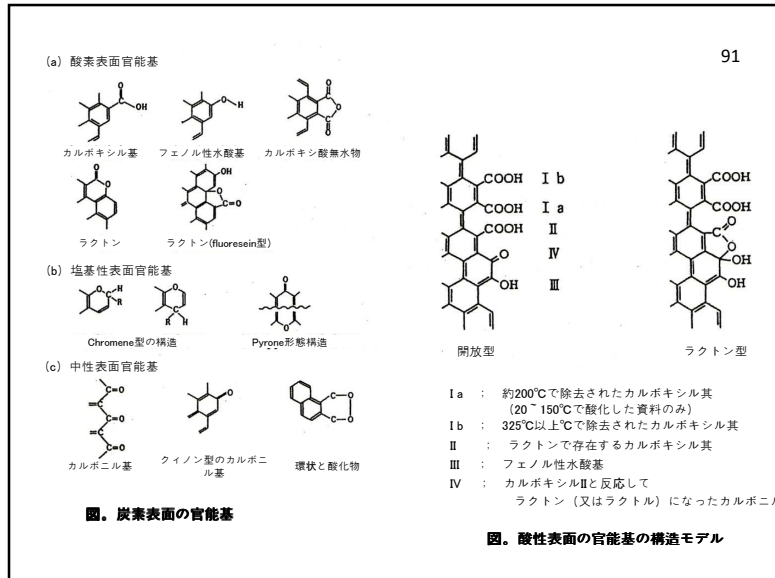
炭素の液相及び固相での反応

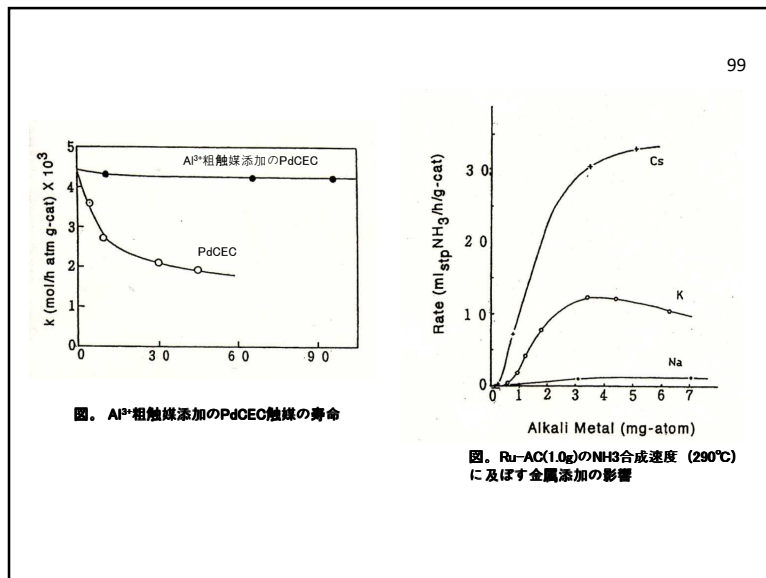
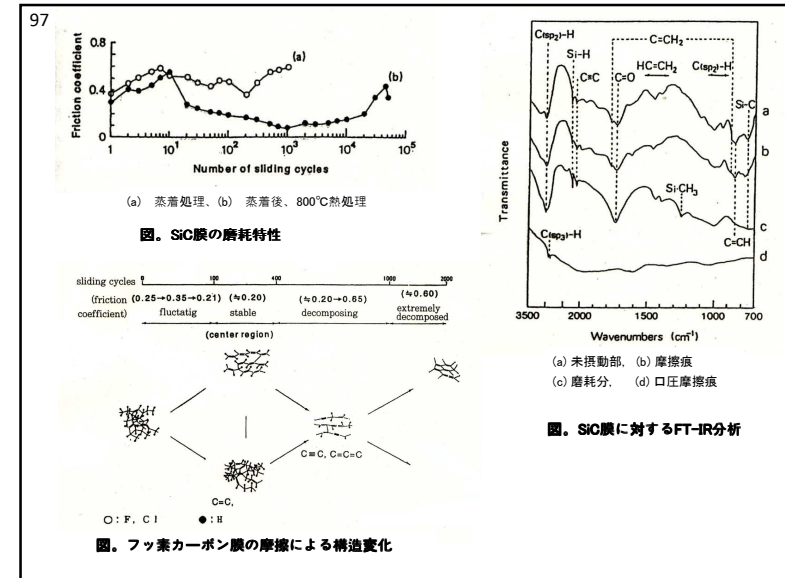
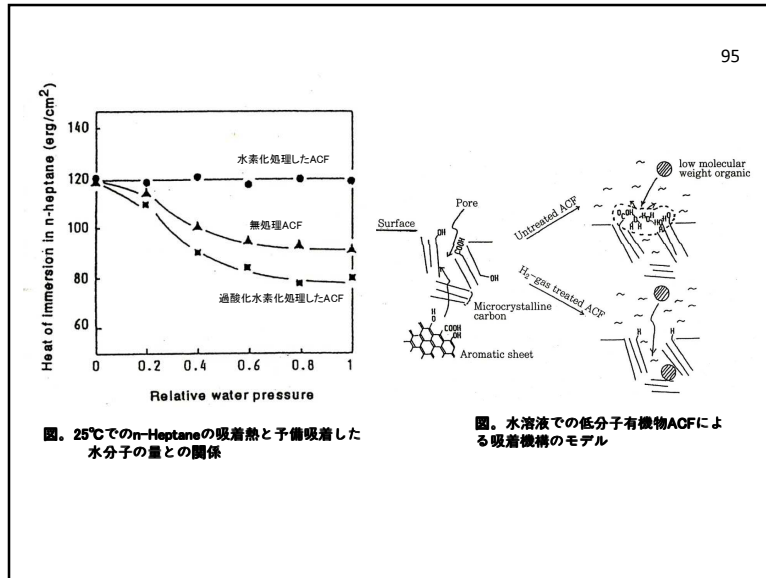
- 炭素の酸化反応は、酸又は過酸化水素によっても進行。
- 過酸化状態のGraphitic oxideの存在
- 固相での反応は、Fluorizationと金属 Intercalation反応が代表的である。
- その他の吸着・触媒反応等は炭素に対する反応ではないので本章では議論しない。

炭素の表面特性

尹 聖昊

九州大学先導物質化学研究所





炭素の機械的性質

炭素材(人造黒鉛)

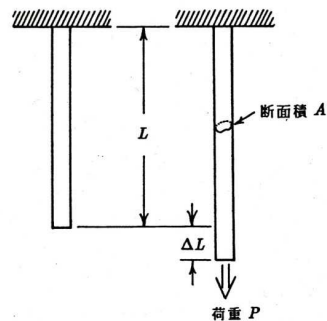
•強度・弾性率・破壊靱性値: 比較的低い
→炭素繊維・CNT等は特別高い

•耐熱衝撃性は高い

•Ceramicsに較べて脆さは低い
•機械的加工性は優れる

} Glassy Carbonは脆くて加工性が悪い

応力とひずみ (Stress & Strain)



荷重(応力)と変形(ひずみ)の関係

$$\sigma = P / A$$

P : Load (荷重)
A : Area (断面積)

$$\sigma_c = P_c / A \quad (\text{Critical Stress})$$

$$\epsilon = \Delta L / L \quad (\text{無次元物理量})$$

変形前
(a) 法線変形

変形後

(b) せん断変形

法線変形とせん断変形

Normal deformation (法線変形) Normal stress (法線応力) Normal strain (法線ひずみ)	}	原子の面間隔が原子面の 法線方向へ変化する	}	体積の変化が あるかないか
Shear deformation (せん断変形) Shear stress (せん断応力) Shear strain (せん断ひずみ)	}	原子の面間隔を保ちながら、 相対的なずれ		

Hookeの法則

Hookeの法則

完全弾性体(法線変形)

$$P = k \Delta L \quad k : \text{バネ定数}$$

$$\sigma = E \epsilon$$

$$E = k L / A \quad E : \text{Elastic modulus (弾性変形のしにくさを表す材料固有の物性値)}$$

完全弾性体(せん断変形)

$$\tau = G \gamma \quad G : \text{shear modulus}$$

$$G = E / [2(1 + \nu)]$$

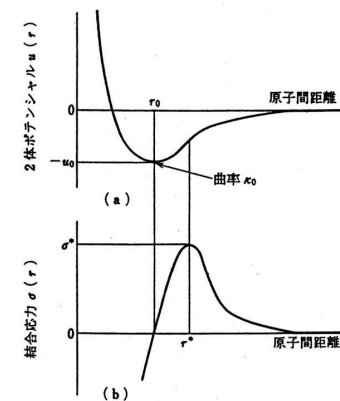
$$\nu : \text{Poisson's ratio} \quad \nu = \left| \epsilon_y / \epsilon_x \right| \left(= \left| \epsilon_z / \epsilon_x \right| \right)$$

if no volume change : $\nu = 1/2$

$$E = 3G$$

$$\text{Real case : } \nu \sim 1/2$$

弾性変形の原子論



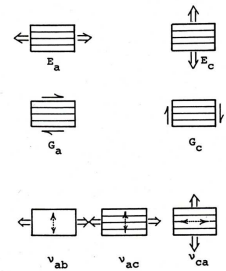
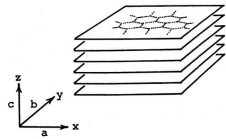
$$E = \kappa_0 / r_0$$

Diamond > MgO or ZnO
(共有結合) (Ion結合)

u_0 : 破壊靱性値に関係

(a)ポテンシャル曲線と、(b)結合応力曲線

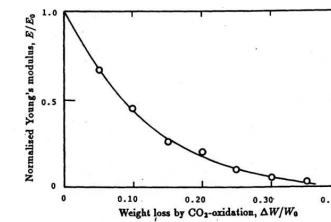
単結晶黒鉛の弾性率



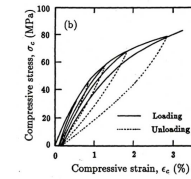
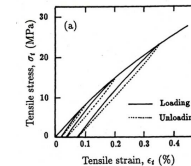
黒鉛単結晶の弾性定数とポアソン比

E_a	1020	(GPa)
E_c	36	(GPa)
G_a	4.5	(GPa)
G_c	440	(GPa)
ν_{ab}	0.16	(—)
ν_{ac}	0.34	(—)
ν_{ca}	0.012	(—)

黒鉛単結晶における各種の変形様式と対応する弾性定数



均質酸化(CO₂)による重量減少(ΔW)とヤング率の関係



(a)引張りおよび(b)圧縮変形下での等方性黒鉛材料の応力-ひずみ履歴曲線

GSC : $E_a = 1020 \text{ GPa}$, $E_c = 36 \text{ GPa}$

等方性多結晶黒鉛

$$E = 1 / \left[\frac{2}{3} \left(\frac{1}{E_a} \right) + \frac{1}{3} \left(\frac{1}{E_c} \right) \right] = 100 \text{ GPa} \rightarrow \text{理論値}$$

$$E(P) = E(0) \exp(-bP)$$

実際 : 8~12 GPa

Pores, micro-cracks

P : porosity (0.21~0.23 ; かさ密度 1.75~1.80 g/cm³)

b : Knudson の経験定数 (気孔の形状に強く依存) 9~10

Griffith強度論

Griffith強度論

強度→材料中の潜在する微小欠陥の大きさ

破壊は応力の集中源となる材料中の最大欠陥(き裂)から発生

ΔGがき裂寸法(2C)の増大(進展)とともに減少→自発的き裂の進展

$$\sigma_c = (2E\gamma / \pi C)^{1/2}$$

破壊energy

理想強度

$$\sigma^* = (2E\gamma / \pi r_0)^{1/2}$$

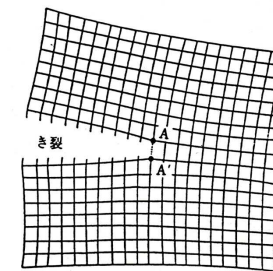
r_0 : 原子間距離

破壊靱性 (Fracture toughness) K_c

$$K_c = (2E\gamma)^{1/2}$$

$$\sigma_o = K_c / (\pi C)^{1/2}$$

原子論的考察



引張り応力下にあるき裂線近傍の原子配列

$$\int \sigma(r) = \int du(r) / dr$$

$$\sigma^* = A [(\kappa_0 u_0)^{1/2} / r_0^2]$$

$$K^* = B [(\kappa_0 u_0)^{1/2} / r_0^{3/2}]$$

A, B : 原子間結合様式に依存する1のorderの定数

$$E \rightarrow \kappa_0 / r_0$$

$$\gamma \rightarrow u_0 / 2r_0^2$$

$$\sigma^* = (2\gamma E / \pi r_0)^{1/2}$$

$$K^* = (2E\gamma)^{1/2}$$

Griffithの巨視的表現

単位破面を形成するため必要な破壊エネルギー

熱分解黒鉛の力学特性とその異方性

Deformation/fracture	Young's modulus (GPa)	Flexural strength (MPa)	Fracture toughness (MPa√m)
	28.1	190	0.93
	20.1	158	2~8
	5.5	9.6	0.53

強度と微構造との関係

$$\left. \begin{array}{l} \text{Petch式} \\ + \\ \text{Knudsen式} \end{array} \right\} \sigma_c = k \cdot d^{-1/2} \exp(-bP)$$

k, b : 経験定数

破壊靱性 R-曲線

破壊靱性値 : 固有破壊靱性値 K^* のみでは不十分

→き裂縁の微視的な変形/破壊過程に基づく応力遮蔽機構の理解が要る。

脆性材料 : 微視的な変化/破壊機構

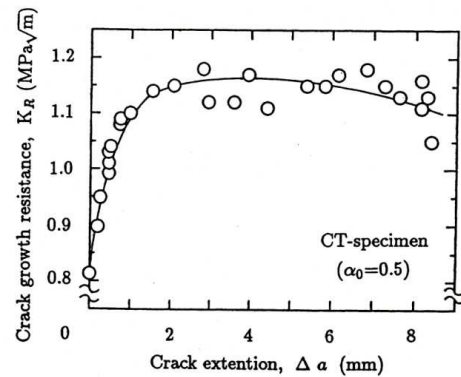
- き裂縁前方Process zone内の応力緩和を引き起こす相転移、双晶形成
応力誘起微細き裂など
- 進展き裂に沿ったき裂縁後方Wake領域に圧縮応力を生じさせる
相転移、微細き裂
- き裂後方の破面間接触領域での粒子等による破面架橋

SSC (Stress Shielding Coefficient) : き裂縁応力遮蔽によるき裂の応力の低下の逆数

$$K_c = SSC \cdot K^*$$

∴き裂成長抵抗(Crack growth resistance)がき裂発露とともに増大する挙動

→上昇型 R-曲線挙動



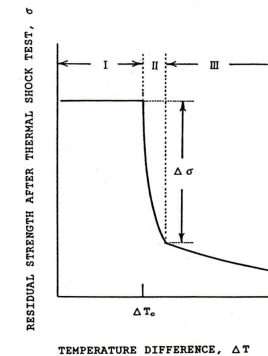
等方性黒鉛材料のR曲線

熱衝撃破壊と損復

耐火断熱材として用いる際、熱衝撃「破壊」に対する抵抗性ととともに、破壊後の「損復」に対する抵抗性を正しく評価することは重要

急冷法に対するHasselman線図

$$R = (\text{破壊抵抗}) / (\text{熱応力破壊の推進力})$$



$$R_1 = \sigma_c / \alpha E$$

熱ひずみ

$$R_2 = \gamma / [\sigma_c^2 / E]$$

熱衝撃破壊で誘導された損傷に対する抵抗性

Hasselman線図。Ⅰ、Ⅱ、Ⅲはそれぞれ、衝撃破壊に到らないため強度の劣化のない、破壊損傷による強度劣化のある、および損傷後の更なる安定き裂進展による強度の暫減を示す、領域を表す。

各種炭素材料およびセラミックスの諸特性と熱衝撃抵抗性

	BD (g/cm ³)	k (W/m · deg)	α (10 ⁻⁶ /deg)	E (GPa)	S_t (MPa)	K_{Ic} (MPa · $\sqrt{m}$)	γ (J/m ²)	R_1' (kW/m)	R_2 (mm)
isotropic poly-crystalline graphite (IG-11)	1.76	130	4	9	25	0.8	80	90	1.2
steel making electrode graphite	1.70	200	2	10	8	0.5	200	80	31
satin laminated C/C composite (CF-222)	1.63	100	1	80	100	6.0	8000	125	64
fused silica	2.2	1.6	0.9	72	80	0.8	4.5	2.1	0.051
alimina (99.9%)	3.98	30	6.5	400	250	3.5	15	2.9	0.096
Mg-PSZ (TS-grade, NILCRA)	5.73	3.0	9.7	205	600	8.5	550	0.9	0.31
hot-pressed silicon nitride	3.2	33	2.3	310	500	5.0	40	23	0.050
sintered silicon carbide	3.1	110	3.8	400	350	3.5	15	25	0.050

BD : bulk density k : thermal conductivity α : thermal expansion coefficient
 E : Young's modulus S_t : tensile strength K_{Ic} : fracture toughness
 γ : fracture energy R_1' : thermal shock fracture resistance ($S \cdot k/\alpha E$)
 R_2 : thermal shock damage resistance ($\gamma E/S^2$)

炭素の熱的性質

尹 聖昊

九州大学先導物質科学研究所

耐熱材料として炭素材料

- 高温まで融解、蒸発等の相変化がないこと。
- 高温まで化学反応がないこと。
- 熱膨張が小さいこと。
- 高温強度が大きいこと。
- 耐熱衝撃性が大きいこと。
- 物質の熱的性質
 - 原子の振動、電子散乱に依存
 - 熱伝導率、熱膨張係数、熱容量及び熱力学函数

黒鉛結晶

- 極端の層状構造
- 原子間強い結合
- 原子量が比較的小さな単体。
- 格子振動の形態が通常の固体と大きな差なし。

$$e = (n + 1/2) h\nu \quad (\text{ここで量子数 } n = 0, 1, 2, \dots)$$

43

$$C_v = 3R (\theta_E/T)^2 \exp(\theta_E/T) / (\exp(\theta_E/T) - 1)^2$$

$$\theta_E = h\nu/k$$

$$\theta_E \gg T$$

$$C_v = 3R \left(1 - (1/12) (\theta_E/T)^2 \right)$$

となり, $T \rightarrow \infty$ では

$$C_v = 3R \left(6 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \right) \quad \text{Dulong-Petitの値}$$

$$C_v = 9R (T/\theta_D)^3 \int_0^{\theta_D/T} x^4 e^x / (e^x - 1)^2 dx$$

$$\theta_E \ll T$$

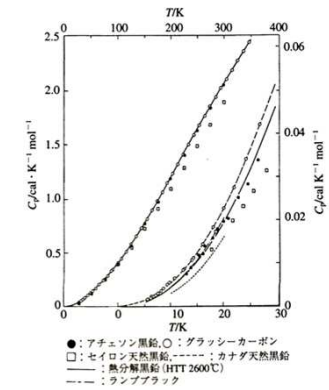
$$C_v = 3R (\theta_E/T)^2 \exp(-\theta_E/T)$$

$$C_v = (12/5) \pi^4 R (T/\theta_D)^3$$

$$C_p = aT^3 + \gamma T$$

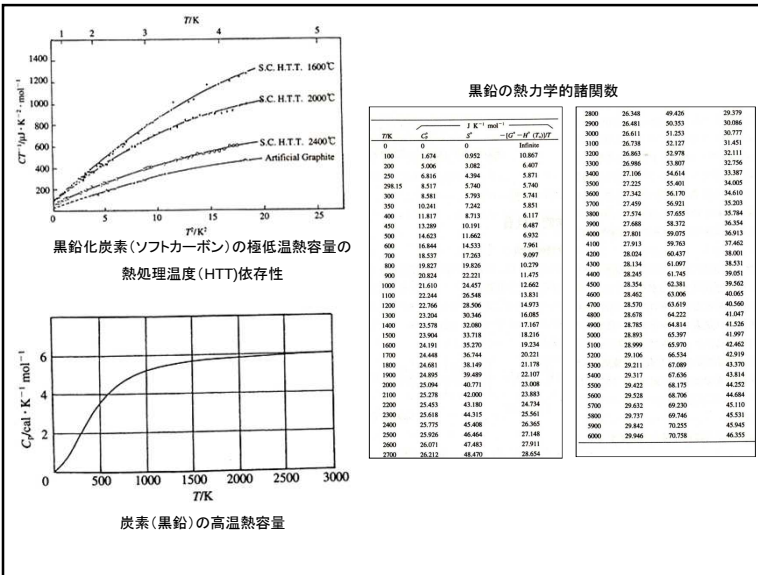
Van der Hoesen and Keesom: 天然黒鉛 (0.48~2K)

$$C_p = 27.3 T^3 + 13.8 T \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$



炭素(黒鉛)の低温熱容量

44



実温より高い温度領域における熱容量

Spencer (298~1500K)

$$C_p / \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -5.293 + 58.998 \times 10^{-3} (T/\text{K})$$

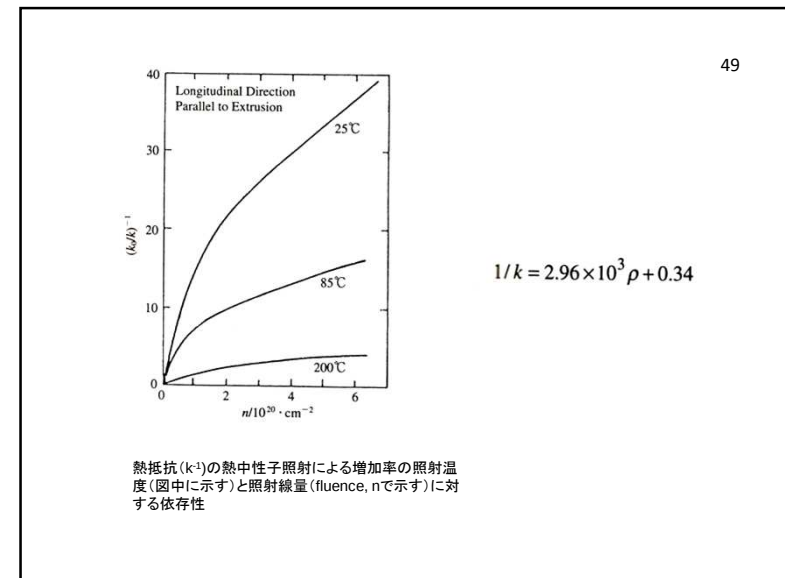
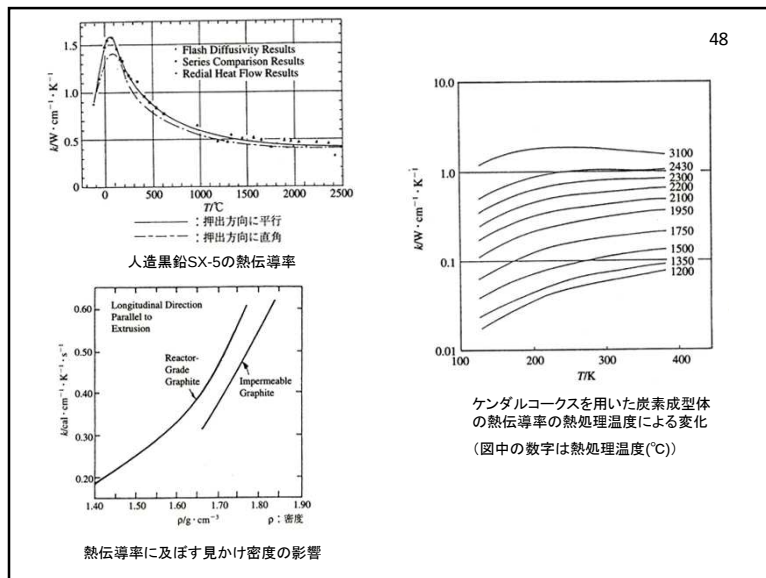
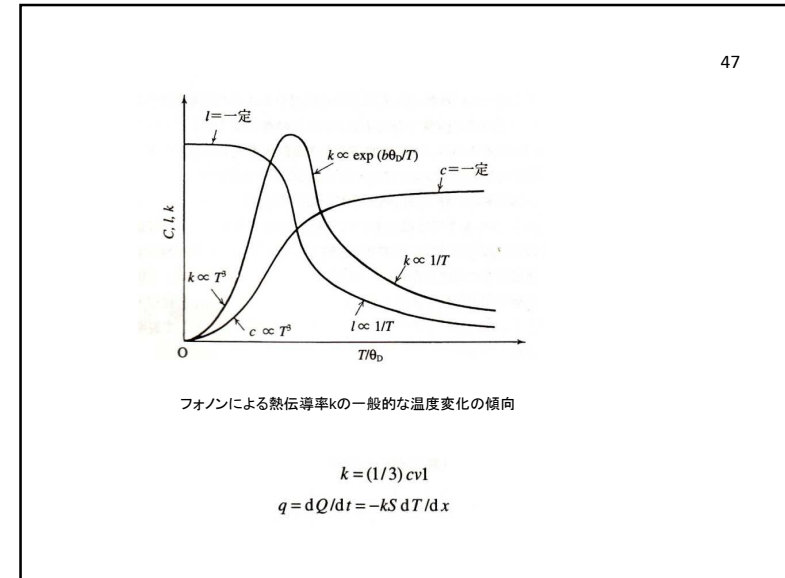
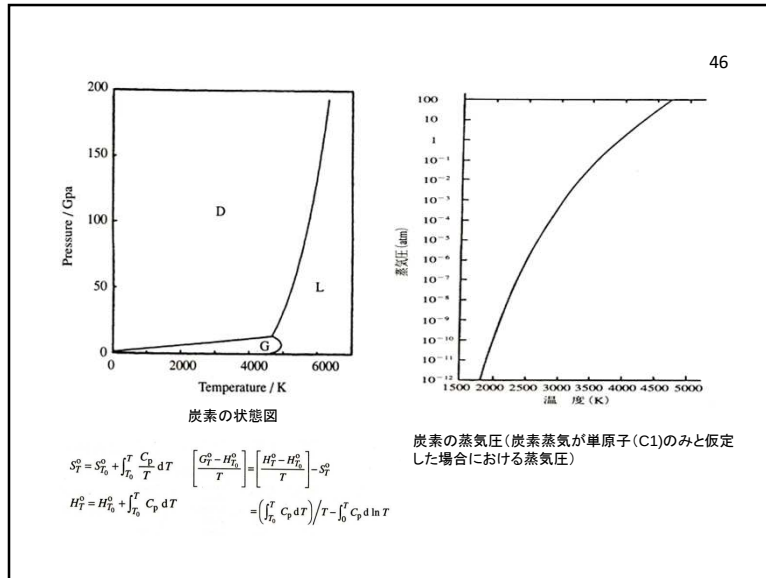
$$-43.225 \times 10^{-6} (T/\text{K}) + 11.51 \times 10^{-9} (T/\text{K})^3$$

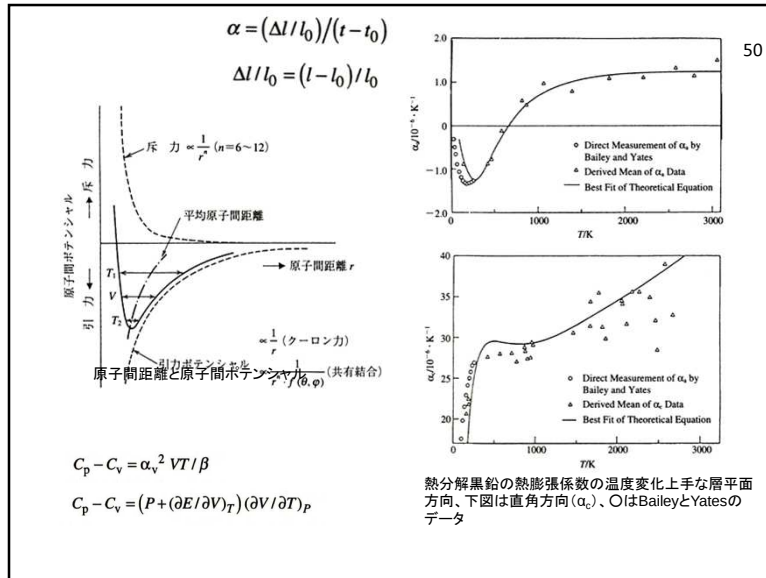
Butland (250~3500K)

$$C_p / \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 27.24 - 12.19 \times 10^{-5} (T/\text{K})$$

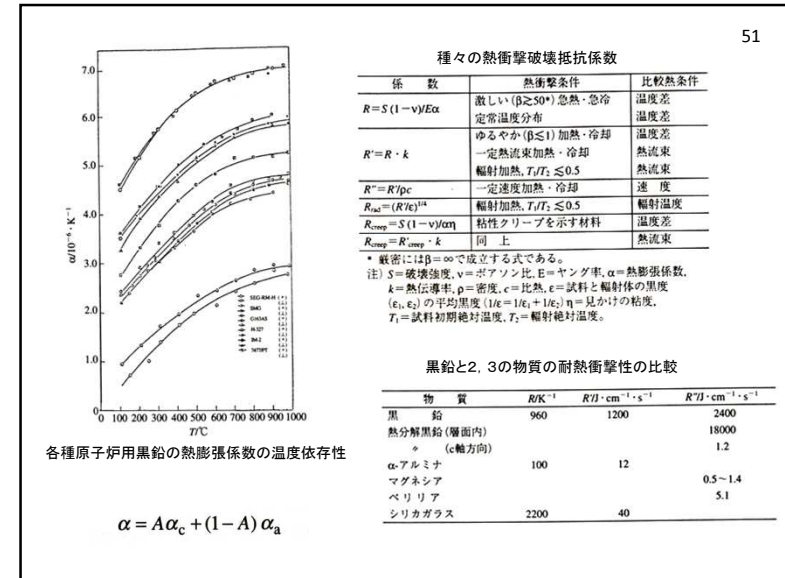
$$-45.36 \times 10^2 (K/T) - 21.83 \times 10^5 (K/T)^3$$

$$+ 80.05 \times 10^9 (K/T)^3 - 72.20 \times 10^9 (K/T)^4$$

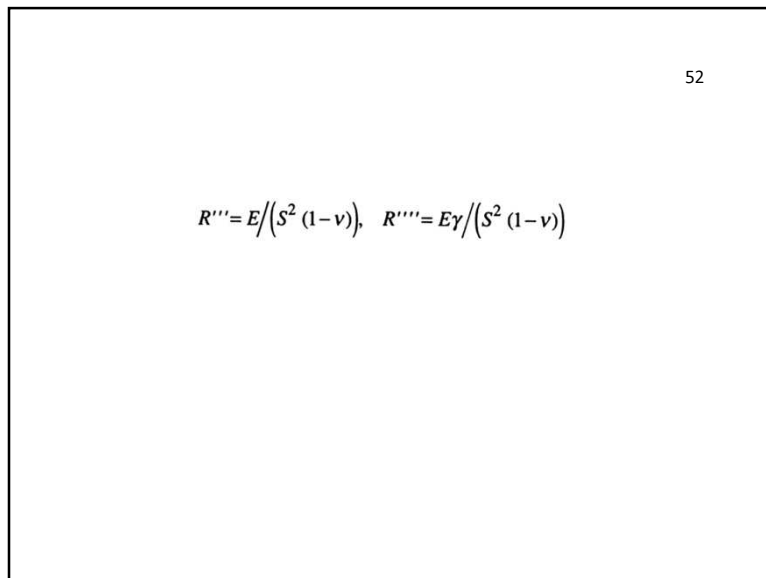




50



51



炭素の熱的性質

- 多様な集合組織—多様な熱的性質
- 高温まで安定
- 低温: $T_3 \sim T_2$ の温度依存性、高温では変化少ない
- 蒸気圧は小さい
- 熱伝導機構; Phonon伝導性に依存
- 熱膨張: c軸方向がa軸に比べ、400倍程小さい。後者は700°Cまで負の膨張値
- 高熱衝撃性