

### 3. 各種分析法による石炭炭素構造のキャラクタリゼーション

(出光石炭研) ○神原信志、(北工研) 吉田 忠、(資環研) 山田能生  
(TRC) 片桐 元、(CCUJ) 原田道昭

#### Characterization of Coal Carbon Structure by Some Analytical Methods

Shinji KAMBARA (Idemitsu Coal Research Labs.)  
Tadashi YOSHIDA (HNIRI), Yoshio YAMADA (NIRE)  
Gen KATAGIRI (TRC), Michiaki Harada (CCUJ)

SYNOPSIS:- The carbon structure of coal was measured by  $^{13}\text{C}$ -NMR, XRD, LRM and XPS techniques for CCUJ standard coals. The parameters to evaluate the carbon structure were developed for each analysis method, and their results were compared. It was found that LRM parameter and XRD parameter is available especially, because relation between both parameters and  $f_a$  from NMR showed a good agreement. The 20 CCUJ standard coals were characterized by these parameters.

#### 1. 緒言

石炭の物性データは、反応メカニズムの解明や炭種の影響を論じる際には、欠かせない情報である。例えば、石炭の粒径、比表面積、細孔分布、密度等の物理的物性や炭素構造、官能基種類とその含有量、窒素・硫黄形態、鉱物種類とその含有割合といった化学的物性は、反応場における温度や流れに影響を及ぼすため、反応特性の理解にはこれら物性の影響を十分考慮する必要がある。

本研究では、石炭利用プロセスにおける種々の反応メカニズムを論じる際に、最も重要であろう炭素構造について焦点をあて、炭素構造の的確な評価パラメータを決定することを目的としている。顕微レーザーラマン法 (LRM)、 $^{13}\text{C}$ -固体 NMR 法、X 線回折法 (XRD)、X 線光電子分光分析法 (XPS) により、炭素構造評価パラメータを決定し、各々の測定結果と比較することで、炭素構造評価パラメータの妥当性を考察した。

#### 2. 分析機器および石炭試料

Table 1 に本研究で使用した分析装置の仕様、分析条件、前処理条件を示す。NMR, XRD, XPS の 3 手法は、バルク試料の測定結果が得られるのに対し、LRM は粒子 1 個 1 個の測定結果が得られる。したがって、LRM は炭素

の不均質性を含めた「炭素構造分布」を評価できることを特長とする。

Table 2 には、本研究で使用した 20 炭種の工業分析および元素分析結果を示す。これらの石炭は、石炭利用総合センター石炭利用基盤技術開発プロジェクトで標準炭として配布されているものである。

Table 1. Analysis of 20 CCUJ standard coals.

Coals	Proximate analysis (ad, %)					Ultimate analysis (daf, %)				
	Mois.	Ash	VM	FC	FR*	C	H	N	O**	S
SS001	3.1	14.6	27.7	54.6	1.97	84.1	4.9	1.79	9.0	0.26
SS002	7.0	13.7	38.4	40.9	1.07	80.3	6.2	1.58	11.3	0.60
SS003	7.4	7.7	27.4	57.5	2.10	82.3	4.4	1.90	11.1	0.27
SS004	8.8	8.5	28.3	54.4	1.92	82.6	4.6	0.92	11.1	0.83
SS005	5.6	11.5	43.9	39.0	0.89	78.4	6.3	1.15	14.1	0.11
SS006	3.6	11.4	35.4	49.6	1.40	82.4	5.5	1.83	9.7	0.52
SS007	2.8	14.6	32.4	50.2	1.55	83.5	5.3	2.03	8.4	0.72
SS008	3.2	11.8	32.1	52.9	1.65	83.4	5.3	1.88	8.9	0.45
SS009	11.5	4.6	40.8	43.1	1.06	74.8	5.3	1.29	18.4	0.25
SS010	4.7	5.3	40.2	49.8	1.24	79.5	5.6	1.75	12.3	0.71
SS011	13.2	1.5	40.5	44.8	1.11	74.0	5.1	1.16	19.8	0.02
SS012	19.4	3.2	37.5	39.9	1.06	73.2	5.2	1.78	19.1	0.78
SS013	2.9	13.8	29.6	53.7	1.81	83.5	4.9	1.77	9.5	0.34
SS014	3.8	13.9	31.4	50.9	1.62	81.9	5.0	2.09	10.9	0.14
SS015	3.9	14.1	31.4	50.6	1.61	81.7	4.8	1.89	11.6	0.10
SS016	4.6	8.9	42.6	43.9	1.03	80.0	5.7	1.47	12.4	0.51
SS017	4.2	11.0	42.2	42.6	1.01	78.7	5.8	1.32	13.3	0.89
SS018	3.1	9.0	34.4	53.5	1.56	82.4	5.0	1.56	10.6	0.44
SS019	3.9	13.8	27.1	55.2	2.04	83.4	4.4	1.98	9.8	0.46
SS020	3.0	13.2	31.6	52.2	1.65	80.5	4.9	2.09	11.8	0.72

\*FR: fuel ratio = FC/VM \*\*O: O is difference

Table 2. Analytical methods and their conditions.

Analytical methods	Instruments	Sample treatments	Remarks
LRM	Renishaw System 2000	polished(-100#)	$\phi=12\mu\text{m}$ , 0.65mW on Smple
NMR	Bruker MSL-400	bulk(-100#)	10kHz, 90° (4 $\mu\text{s}$ )
XRD	Rigaku RAD-B	forming press(-100#)	Cu-K $\alpha$ 40kV, 40mA DS=0.5°
XPS	Shimazu ESCA-K1	forming press(-100#)	Mg-K $\alpha$ 10kV, 30mA, PE=8eV

### 3. 結果および考察

#### (1)炭素構造を評価するための種々のパラメータ

Table 3 に、各種分析法で得られた炭素構造パラメータを示す。LRM では、得られたスペクトルの Graphite band ピークの高さと、Graphite band におけるバックグラウンドの高さの比である G/F を炭素構造評価パラメータとしている。G/F が小さい値であるほど芳香族炭素分率が少ないと推定される。G/F は 1 炭種につき 50~100 点計測するので、その統計解析から変動係数  $CV_{(G/F)}$  を求めることができる。この値は、炭素構造分布としてとらえることができる。

<sup>13</sup>C-固体 NMR では、MAS 法で得られたスペクトルを規定した手法でガウ

ス波形 23 ピーク分割により構造解析を行い、最終的には芳香族分率  $f_a$  (次式) を炭素構造評価パラメータとしている。

$$f_a = C_{Ar-O} + C_{Ar-C} + C_{Ar-H} \quad (1)$$

XRD では、4 つの炭素構造パラメータを得る。002 バンドの極大点を求め、その点の回折角  $2\theta$  から Bragg の式により層面間隔  $d$  を算出する。層面間隔は、積層構造の完全性が高いほどグラファイトの面間隔 ( $=3.354 \text{ \AA}$ ) に近い値となる。

$$d = \lambda / 2 \sin \theta \quad (2)$$

また、試料中に占める積層構造の割合を表す指数 (結晶化度に相当) としての Stacking Index (SI) を 002 バンドの高さから ( $SI_h$ ) と面積から ( $SI_a$ ) の 2 法により算出する。SI の値が 1 に近いほど、積層構造領域が多いことを示す。さらに、積層構造の平均積層数 ( $n$ ) の情報を得る。

XPS では、Graphite のスペクトルを基準として Graphite like Carbon の割合 ( $f_G$ ) を炭素構造評価パラメータとした。また、 $285.0 \text{ eV}$  の C1s メインピークの半値幅 ( $W_{285.0}$ ) もパラメータとして得た。 $W_{285.0}$  の値が大きいほど、芳香族炭素分率が少ないと推定される。

Table 3. Calculated parameters to evaluate carbon structure of coal.

Analytical methods	Evaluation Parameters of coal carbon structure
LRM	G/F, CV(G/F)
NMR	$f_a$ (C=O, COOH, Ar-O, Ar-C, Ar-H, C-O-C, -OCH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub> )
XRD	$n$ , $d$ , $SI_h$ , $SI_a$
XPS	$f_G$ , $W_{285.0}$

## (2) 評価パラメータの比較

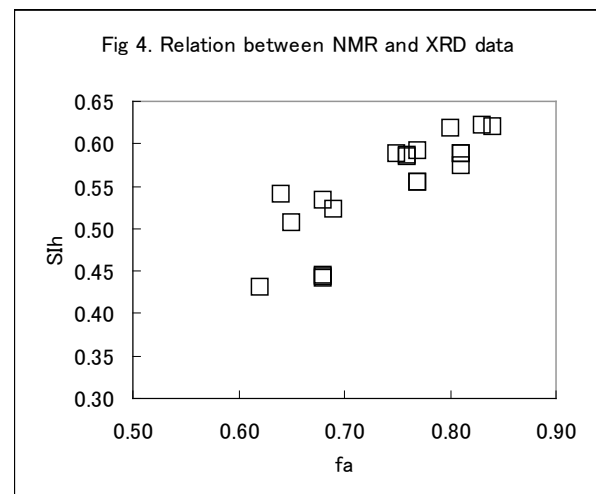
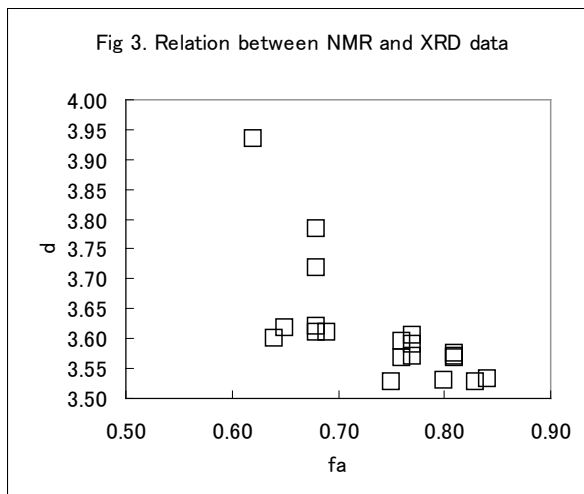
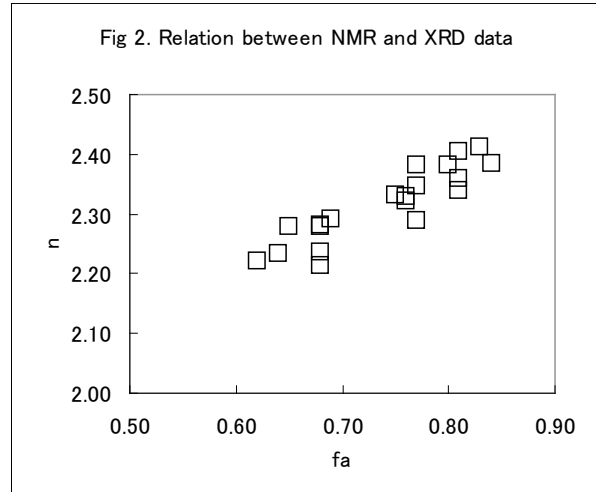
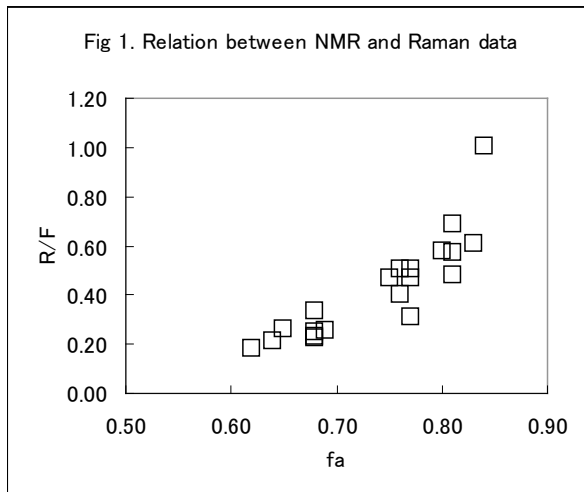
本研究で得られた種々の炭素構造評価パラメータを相互に比較し、それぞれの相関からパラメータの化学的意味を推察することができる。

測定によって得られたスペクトルの化学構造が比較的明確であるのが  $^{13}\text{C-NMR}$  の結果である。したがって、結果の相互比較は NMR によって得られたデータを基準とすれば考察しやすくなる。

Fig.1 には、NMR で得られた芳香族分率  $f_a$  とレーザーラマンで得られたパラメータ G/F の関係を示す。両者は良い一致を示し、G/F で炭素の芳香族性を評価できることが明らかとなった。これまで、石炭のラマンスペクトルは、その化学構造的意味が明らかでなく、グラファイトの炭素構造評価法を拡張して考えられてきたが (Graphite band と Disorder band の比をパラメータとしてきた)、Fig.1 により石炭の場合、G/F を炭素構造のパラメータとすべきことがわかった。

Fig.2 には、 $f_a$  と XRD で得られた積層数  $n$  との関係を示す。同様に Fig.3、Fig.4 には層面間隔  $d$  および結晶化度  $SI_h$  との関係も示した。 $f_a$  が増加すると  $n$  と  $SI_h$  は増加し、 $d$  は減少する。芳香族分率の増加によって積層数と結

晶化度が増加し、面間隔がグラファイトのそれに近づくように減少することは合理的であり、XRD のパラメータが石炭において妥当性をもったものであることがわかる。特に、 $n$  は  $SI_h$  や  $d$  に比較して  $fa$  と強い相関が認められ、芳香族性をも評価できるパラメータであることがわかる。



ここでは比較結果を示さないが、XPS で得られたパラメータ  $f_G$  および  $W_{285.0}$  は他の分析手法で得られたパラメータとほとんど相関が得られなかった。これは、XPS のスペクトルの解釈が現状の理解では不十分であるか、あるいは XPS の結果が全く別の観点で炭素構造を表現しているかであるが、いずれにしても XPS による炭素構造評価は、現状では困難であり、引き続き検討を行いたい。

#### 4. 結言

4 種類の分析機器を用いて、CCUJ 標準炭 20 炭種の炭素構造パラメータを得た。NMR より得られた炭素芳香族分率  $fa$  を基準に、相互の比較を行った。ラマンから得られる  $G/F$  および XRD から得られる積層数  $n$  は、 $fa$  と良い相関を示し、石炭の炭素評価パラメータとして有用であることがわかった。