

## 9.9. ラマンスペクトルによるチャーの評価

(東レリサーチ) ○片桐 元、村木直樹、(群大・工) 宝田恭之  
(出光興産) 神原信志 (CCUJ) 原田道昭

Characterization of Char by Raman Spectroscopy  
Gen Katagiri<sup>1</sup>, Naoki Muraki<sup>1</sup>, Takayuki, Takarada<sup>2</sup>,  
Shinji Kanbara<sup>3</sup> and Michiaki Harada<sup>4</sup>

(1:Toray Research Center, 2:Gunma Univ., 3:Idemitsu Kosan, 4:CCUJ)

SYNOPSIS : Raman spectra were measured for chars of several coals heat-treated at 900, 1400 and 1700°C. Spectral features are discussed in connection with structure ordering during heating process. It is demonstrated that the Raman parameter map between  $I_D/I_G$  and  $I_V/I_G$  is useful to characterize chars concerning with graphitizing property of coals.

## 1. はじめに

石炭やチャーは広い意味での炭素（カーボン）であり、そのラマンスペクトルの解釈については様々なカーボンやグラファイトの場合も含めた炭素材料のラマンスペクトルの統一的な解釈との整合性があるものでなければならない。このような観点から、様々なチャーについて炭種および熱履歴温度とラマンスペクトルの関係について評価を行った。

## 2. 炭素のラマンスペクトルの解釈

グラファイトから低炭化度炭に至るまでの様々なカーボン類のラマンスペクトルの挙動について、過去の文献等も参考として、統一的な解釈を試みた。上記のような炭素材料のラマンスペクトルの特徴的な挙動を説明する考え方として、以下の3つをあげることができる。

(1)結晶のエッジにおける全対称モード<sup>1)</sup>

グラファイト構造に乱れが生ずることによって結晶サイズが有限となり、その結晶子の周辺の部分の対称性は無限に広がるグラファイト平面を有するグラファイト構造の場合とは異なったものとなる。DバンドやD'バンドはこのような対称性の低下によって、ラマン活性となった全対称( $A_g$ )モードによる。

(2)波数ベクトル選択則のくずれによる分散曲線の特異点の寄与<sup>2-4)</sup>

結晶のラマン散乱は運動量保存則の制約から、フォノンのエネルギー(E)と波数ベクトル(k)の間の分散関係における  $k=0$  の点においてのみ生ずるが、構造の乱れによってこのラマン散乱における波数ベクトルの選択則( $k=0$ )が破れ、ラマン散乱は Brillouin zone の全領域から生ずるようになる。

(3)多環芳香族化合物の混合物<sup>5)</sup>

炭素材料は多くの種類の多環芳香族化合物の混合物であり、ラマンスペクトルもその各構成成分のラマンスペクトルの重ね合わせになるという考え方である。このような考え方は Nakamizo ら<sup>5)</sup>により提案されている。多くの多環芳香族化合物では  $1600\text{ cm}^{-1}$  付近および  $1300\sim 1400\text{ cm}^{-1}$  付近に比較的強度の高いラマンバンドが共通して認められる。前者は比較的純粋な環の C=C 結合の伸縮振動、後者は呼吸振動といわれる環全体が伸び縮みする振動モードに対応するバンドである<sup>1)</sup>。化合物によってラマンバンドの位置が異なるものの様々な

多環芳香族化合物の混合物では $1600\text{ cm}^{-1}$ および $1350\text{ cm}^{-1}$ 付近にブロードなバンドが認められるようになる。

上記3つの考え方はいずれも炭素材料の複雑なラマンスペクトルをうまく説明できるものであるが、石炭やピッチ程度のものには3番目の考え方がもっとも現実的であり、コークス程度になってはじめて、1番目や2番目の考え方も意味を持つようになると思われる。

### 3. 熱処理によるラマンスペクトルの変化と炭素構造の関係

代表的な易黒鉛化性炭素および難易黒鉛化性炭素を様々な温度で熱処理した試料のラマンスペクトルを測定し、各パラメータの挙動を比較して、その炭素構造の評価に対する有効性を議論した。

石炭では縮合環の大きさがまだ比較的小さいため、縮合環は平面構造をとっているものと考えられる(図1(a))。1600  $\text{cm}^{-1}$  付近のバンドは縮合環の比較的純粋なC=C伸縮振動によるものであり、縮合環の大きさや形状によるピーク波数の違いは小さく、比較的シャープなバンドを示す。一方、1360  $\text{cm}^{-1}$  付近のバンドは縮合環の呼吸振動によるものであり、縮合環の大きさや縮合の型、置換基の位置などに依存する。

石炭を熱処理したもの、あるいはチャーなどにおいて炭化が進行するにつれて縮合環は大きくなろうとするが、架橋やヘテロ原子の存在、立体的な制約のため、縮合環は平面構造をとれないため、曲がりくねった状態で発達する(図1(b))。したがって、縮合環には大きなストレスがかかり、ラマンバンドがブロードになる。一方、呼吸振動については縮合環が大きくなることから、縮合の型に対する依存性は減少し、むしろ未処理のものよりはやや幅が小さくなる傾向を示す。

さらに熱処理温度が高く、コークスなどのような、黒鉛化の領域になると縮合環はますます発達するが、環の平面性もしだいに増してゆき(図1(c))、歪みが除去されるため、ラマンバンドは急速にシャープになり、グラファイトのラマンスペクトルに近づいてゆく。

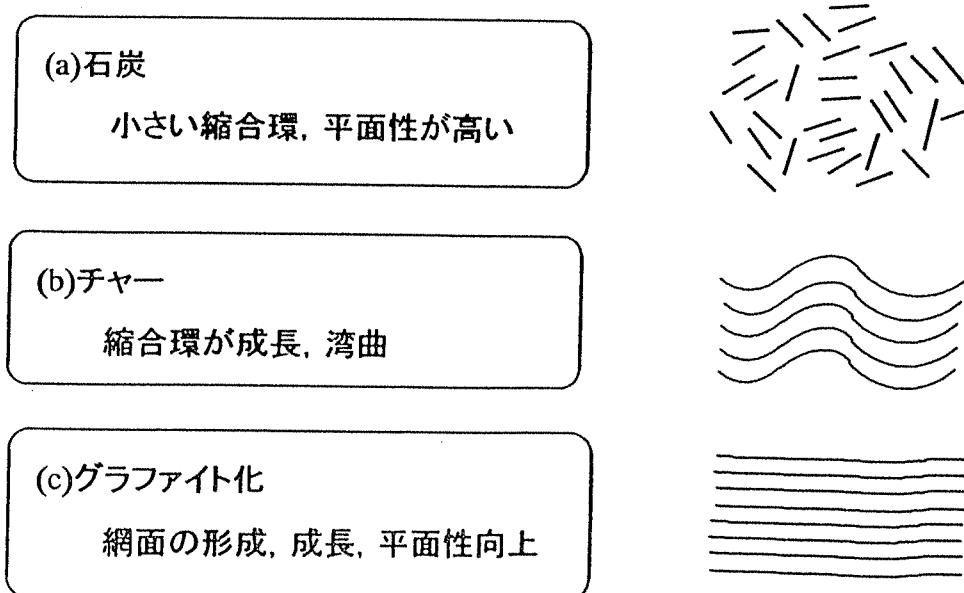


図1 熱処理による炭素構造の形成

#### 4. ラマンスペクトルのパラメータ

上記で述べた説明を、より定量的なものとするために、前述の易黒鉛化性炭素と難易黒鉛化性炭素の熱処理によるラマンスペクトルの変化について考察し、ラマンスペクトルからもとめられるパラメータと炭素構造の関係について以下のようにまとめた。

$I_D/I_G$  (DバンドとGバンドのピーク高さ比)

黒鉛化度の高い試料ではこのパラメータが有効であるが、2000℃以下の温度では構造との相関が不明確である。難易黒鉛化性炭素では1000~2000℃付近での挙動が易黒鉛化性炭素とは異なっており、複雑な挙動を示す。したがって、熱処理温度によるラマンスペクトルの変化を調べてゆけば、その炭素材料の構造の特性に関して、興味深い知見を得ることが可能となる。

$I_V/I_G$  (2つのピークの谷とGバンドの比)

$I_D/I_G$  と似た挙動であるが、 $I_V/I_G$  は1500℃付近から小さくなるため、 $I_D/I_G$  より使用できる範囲が広い。しかしながら、易黒鉛化性炭素と難易黒鉛化性炭素の挙動の違いは  $I_D/I_G$  より小さい。

$I_V/I_D$  (2つのピークの谷とDバンドの比)

低温から1500℃付近まではほとんど一定であり、それ以上の温度で急激に大きくなる。このパラメータは上記2つのパラメータの商に相当するが、特にこのパラメータを使用するメリットはないと思われる。

図2に示すような  $I_D/I_G - I_V/I_G$  のマップを作成し、石炭の熱処理温度やチャー生成のプロセス条件との対応を調べてゆくことによって、さらに詳細な構造のキャラクタリゼーションを行うことが可能になる。

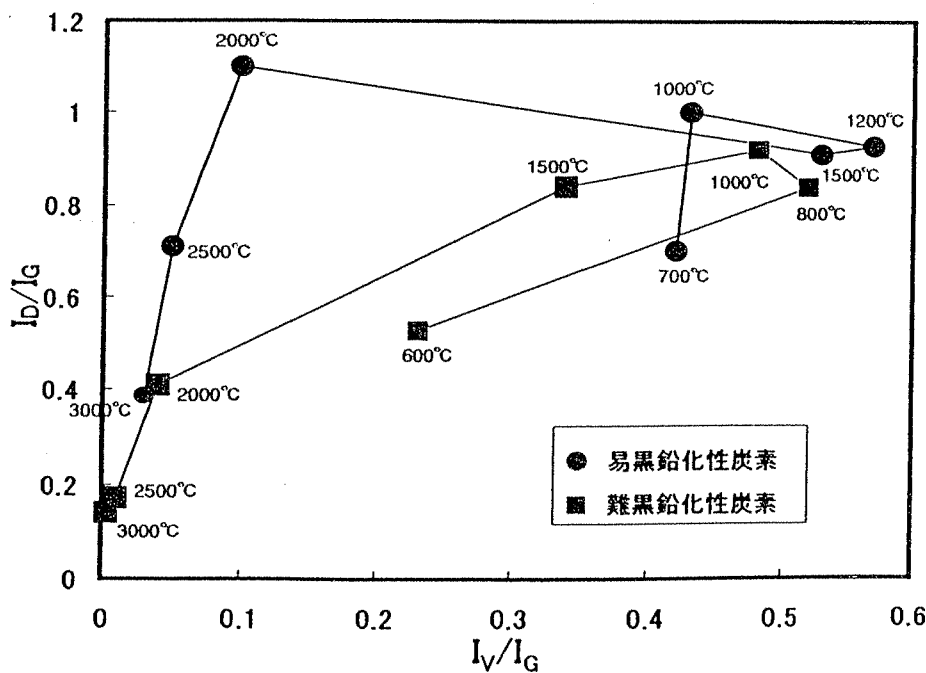


図2 易黒鉛化炭素および難黒鉛化炭素の  $I_D/I_G - I_V/I_G$  マップ

## 5. チャーのラマンスペクトル

太平洋、ワララ、ホンゲイ、メトロポリタン、モーウエルの各石炭のチャー（熱履歴温度 900,1400,1700°C）につき、レーザーラマン分光器（Ramanor T64000, ISA-Jobin Yvon）を用い、励起波長514.5nmで測定を行った。

熱履歴温度が900°Cではラマンバンドがブロードであるため、半値幅をもとめることができない試料もある。 $\Delta\nu_{1600}$ と $I_V/I_G$ にはかなりの相関がみとめられることから、 $\Delta\nu_{1600}$ のかわりに $I_V/I_G$ を用いることの妥当性が示される。前述のように、易黒鉛化炭素と難黒鉛化炭素における炭素構造の違いを比較するのに $I_D/I_G$ と $I_V/I_G$ のマップが有効であり、チャーについても同様に、 $I_D/I_G - I_V/I_G$ マップを作成し、図3に示した。

このマップにおいて、炭種によって熱処理による挙動がかなり異なっていることがわかる。このような挙動の違いは、図2に示した易黒鉛化炭素と難黒鉛化炭素についての結果を参考にすると、メトロポリタン炭が最も黒鉛化性が高く、ワララ炭と太平洋炭は良く似た挙動を示して、比較的黒鉛化性の高い炭素構造である。一方、ホンゲイ炭が黒鉛化性が低い石炭であり、さらにモーウエル炭は極めて難黒鉛化性であることがわかる。

このように、熱履歴温度の異なるチャーについて $I_D/I_G$ と $I_V/I_G$ のマップを描くことによって、石炭の炭素構造の違いを明確にすることが可能となる。

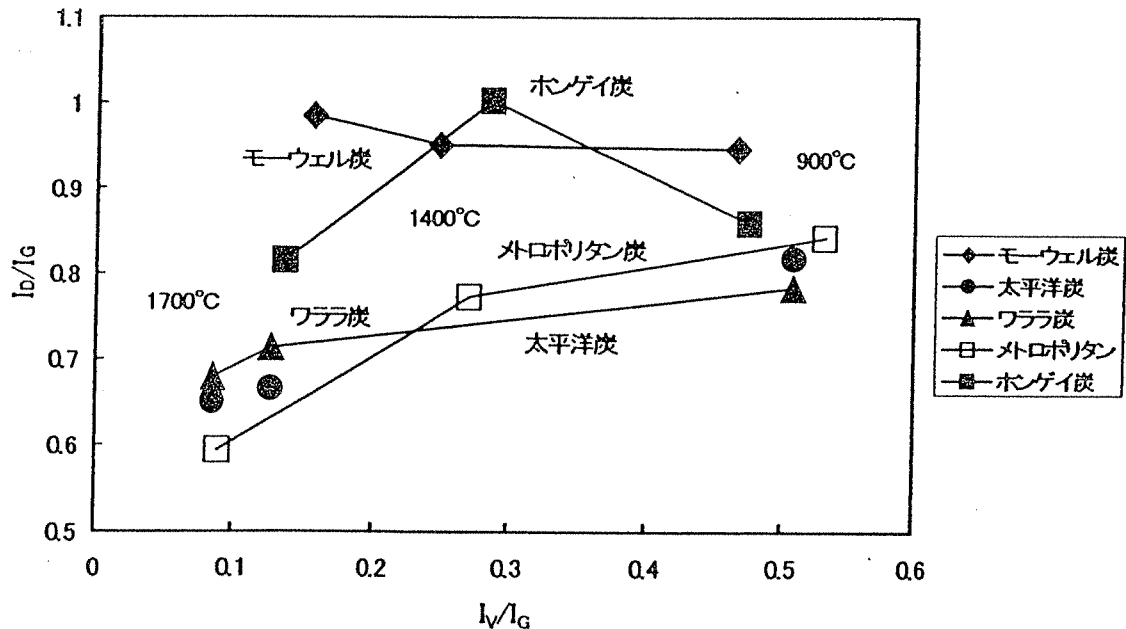


図3 様々なチャーの  $I_D/I_G - I_V/I_G$  マップ

## 参考文献

1. G. Katagiri and N. Takeda, International Conference on Coals and Organic Petrology, Fukuoka 1996.11.14-16.
2. R.J. Nemanich and S.A. Solin, Phys. Rev. B20 (1979) 392-401.
3. P. Lespade, R. Al-Jishi and M.S. Dresselhaus, Carbon, 20 (1982) 427-431.
4. R. Al-Jishi and G. Dresselhaus, Phys. Rev. B26 (1982) 4514-4518.
5. M. Nakamizo, R. Kammereck and P.L. Walker, Jr., Carbon, 12 (1974) 259-267.