

# ガス成分を変調させた過渡応答熱分析法による 膨張黒鉛の酸化予測

佐野秀明\*・鄭 国斌\*・内山休男\*

## Oxidation Prediction of Exfoliated Graphite using Transient Thermal Analysis Replying to Pulsed Feeding of Reaction Gas

by

Hideaki SANO\*, Guo-Bin ZHENG\* and Yasuo UCHIYAMA\*

A novel transient thermal analysis for oxidation was developed in order to predict mass loss during oxidation of exfoliated graphite. The kinetics of oxidation were estimated from amount of CO and CO<sub>2</sub> gas formation due to the response to pulsed feeding of reaction gas at the temperatures ranging from 500° to 800°C. This method enables carrying out gas-solid reactions with a controllable reaction progress at programmed temperature and without the effect of diffusion of reaction gas and formed gas on the kinetics of graphite oxidation. The method also provides the opportunity of simultaneous monitoring of changes in response to self-heating and calculating amount of burn-off ratio during oxidation. From oxidation rate as a function of oxidation temperature and burn-off ratio, and consideration of the diffusion effect of gases, mass loss of graphite can be estimated successfully by means of calculation using a differential-difference equation concerning oxidation rate under given temperature-programmed oxidation condition. The technique has beneficial features that the precise information about the oxidation can be obtained from only once test with one sample.

**Key words** : *Exfoliated graphite, Oxidation, Thermal analysis, Kinetics, Mass change prediction*

### 1. はじめに

膨張黒鉛成形材は摺動性、可撓性を有することからパッキン・ガスケット材、自動車排気管用のシールベアリング材の原料に用いられる。近年、高効率な熱機関の出現に伴い、排出されるガスの温度が高温になることで、用いる膨張黒鉛には高い耐酸化性が要求されるようになった。このことで、膨張黒鉛の酸化の進行を防ぐ新規で高性能な酸化インヒビターの開発が必要とされている。

一般に、酸化インヒビターにはリン酸塩ガラスの添加が有効であることが古くから知られている<sup>1)</sup>。酸化

インヒビターであるリン酸塩には、さまざまな金属塩が試されており、これらの中でリン酸アルミニウムが優れた酸化抑制効果を示し<sup>2-3)</sup>、今日まで使用されている。一方で、他の金属塩を複数種含有する新規で高性能な酸化インヒビターの探索が現在も続けられている。これら酸化インヒビターの性能を評価する方法として最も一般的な方法は、一定温度に保持した加熱炉内にて所定時間暴露した試料の質量変化や、酸化反応で発生したCOおよびCO<sub>2</sub>ガスの濃度を測定することで、酸化速度を求める実験手法が挙げられる<sup>4)</sup>。

固相 - 気相間の化学反応の一種である黒鉛の酸化は、

平成22年12月17日受理

\* 材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering)

以下に示す5つの物理的および化学的過程を経て進行する。すなわち、i) 黒鉛表面への反応ガスの移動、ii) 反応ガスの表面吸着、iii) 表面反応、iv) 生成ガスの脱着、および v) 生成ガスの逆移動、がそれぞれ逐次的に生じることが知られる<sup>5)</sup>。これらを支配する実験的な因子として、酸化温度やガスの種類と濃度およびその時間当たりの供給速度が挙げられる<sup>6)</sup>。加えて、被検試料である黒鉛の形状および化学反応に活性な点、すなわちアクティブサイトの量<sup>7)</sup>などを考慮する必要がある。さらには、黒鉛の酸化反応を促進する不純物や、酸化を抑制する酸化インヒビターは、黒鉛の酸化の進行とともに濃縮される。これらのことから、酸化インヒビターを添加した黒鉛の酸化速度は、上述した実験的な因子とともに、黒鉛の酸化により焼失した割合 (Burn-off 量、すなわち反応率 $\alpha$ ) にも依存することが考えられる。よって、これら酸化インヒビター濃度および不純物濃度と被検試料の特性、これに加えて酸化温度、時間および酸化雰囲気の影響を考慮した酸化速度を評価するためには、膨大な数の実験を行うことが必要となる。

Tyler らは、二水準の濃度の反応ガスを交互に流し、赤外分光装置を用い生成ガス中の CO および CO<sub>2</sub> ガス濃度を測定し、黒鉛の酸化速度を精密に測定している<sup>8)</sup>。これは、温度一定の条件下で行う “Pulsed Gas Thermal Analysis<sup>9)</sup>” と一般的に言われる方法を用いて黒鉛の酸化挙動を調べた例であり、酸化速度とともに、黒鉛と酸素の反応の反応次数が算出可能である方法である。また、この方法では、上述した i) 黒鉛表面への

反応ガスの移動、および、v) 生成ガスの逆移動、それぞれの項目に対応する境膜内拡散律速<sup>5)</sup>の影響も明らかにできるとしている。

現在、より高性能な酸化インヒビターが切望されているが、この高効率な研究・開発のためには、迅速で高精度な評価・解析ができる新規な熱分析法が必要と考えた。本研究では、温度を変化させながら断続的に供給する酸素ガスが試料近傍を通過する間の時間、すなわち、滞留時間を変化 (ガス成分の供給を変調) させ、その際に排出する CO および CO<sub>2</sub> ガス量を測定するための熱分析装置を構築し、酸化速度の温度および Burn-off 量 (反応率 $\alpha$ ) 依存性を詳しく解析し、得られた酸化速度から、膨張黒鉛の酸化量を予測する解析法を見出すこととした。

## 2. 実験方法

ふるいで 500 から 600  $\mu\text{m}$  に分級した市販の黒鉛層間化合物の粉末を、黒鉛るつぼ中 1000°C で熱処理し膨張黒鉛を得た。得られた膨張黒鉛粉末と、これを金型成形器により 165MPa 加圧し、 $\phi 3.5 \times t 0.4 \text{ mm}^3$  の円形シート状試片に切り出したものそれぞれを酸化実験に供した。Fig. 1 に、本研究に用いた酸化実験装置の概略図を示す。膨張黒鉛粉末を 1.25 mg、もしくは円形シート状試片 (約 4 mg) を内径 8 mm の石英管中央に設置し、昇温過程 (10°C・min<sup>-1</sup>)、降温過程 (同) もしくは定温過程で最高 1000°C までの温度範囲で酸化実験を行った。なお、試料の前後に石英ウールを詰めることで反応管内の層流および拡散の影響を排除し

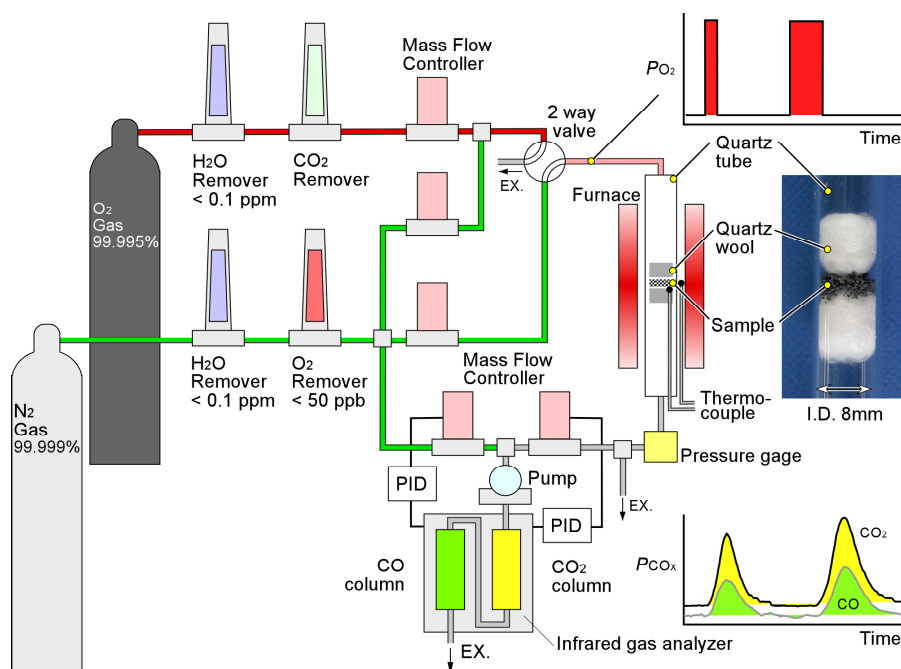


Fig. 1 Schematic diagram of flow apparatus for oxidation test.

た。流量  $R_m$  ( $= 50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} = 7.44\text{E-}5 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ) の窒素ガスと同流量の反応ガス ( $\text{N}_2\text{-}20.0 \text{ vol}\%\text{O}_2$ ) を 2 way バルブにより瞬時に変え、反応ガスが試料近傍を通過する滞留時間 ( $t_r = 0.12 \sim 100 \text{ s}$ ) を制御した。非分散型赤外 (non-dispersive infrared) 式ガス分析装置 (NDIR ; 島津製作所製 : CGT-7000、測定範囲  $\text{CO} : 0 \sim 100\text{ppm}$ 、 $\text{CO}_2 : 0 \sim 1000\text{ppm}$ ) により  $\text{CO}$  および  $\text{CO}_2$  のガス濃度を計測した。NDIR 装置に接続している 2 台のマスフローコントローラーは、反応ガスの流入量を制御すること、もしくは、反応ガスを希釈することにそれぞれ用い、これらによりガス検知のダイナミックレンジを 200 倍向上させた。生成ガスの流量と NDIR 装置で得たガス濃度の関係から  $\text{CO}$  および  $\text{CO}_2$  ガスの生成量  $A_m^{\text{CO}}$  および  $A_m^{\text{CO}_2}$  [mol] を算出した。黒鉛の酸化速度は、式(1)により算出した。

$$R_m = t_r^{-1} \cdot \int_{t_n}^{t_{n+1}} (A_m^{\text{CO}} + A_m^{\text{CO}_2}) dt \quad [\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (1)$$

ここで、 $n$  は反応ガスを供給した回のカウント数であり、 $n$  回目の反応ガスの供給により生成した  $\text{CO}$  および  $\text{CO}_2$  ガスの生成量  $A_m^{\text{CO}}$  および  $A_m^{\text{CO}_2}$  の積分値を反応ガスの滞留時間で除することで、時刻  $t_n$  での任意の炉内温度 (以下、酸化温度、 $T(t_n)$  [°C]) および Burn-off 量 (反応率  $\alpha(t_n)$ ) での黒鉛の酸化速度 ( $R_m$  [mol·s<sup>-1</sup>]) とした。30 回の昇温過程および降温過程を繰り返し、酸化温度と Burn-off 量に対応する酸化速度関数  $f$  {  $R_m = f(T(t_n), \alpha(t_n))$  } を得た。なお、反応ガスの供給回数は、1900 回以上となり、同数の酸化速度の値を得たが、酸化速度関数  $f(T(t_n), \alpha(t_n))$  は、酸化速度  $R_m$  のデータ間の補完処理とスムージング処理により  $100 \times 100$  のデータ点数に変換することで得た。

任意の温度プログラムを実行した場合のある時刻  $t_n$  の酸化温度  $T(t_n)$  と Burn-off 量  $\alpha(t_n)$  から次の時刻の酸化速度を式(2)に示す 1 階常微分方程式より予測した。

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(T(t_n), \alpha(t_n)) \cdot M_C / m_0 \quad [\text{s}^{-1}] \quad (2)$$

ここで、 $M_C$  は炭素のモル質量 [12.011 g·mol<sup>-1</sup>]、 $m_0$  は試料の初期質量 [g] である。この際、式(3)および式(4)を初期条件および境界条件とし、式(5)および式(6)に従う差分法により式(2)を数値解析で解くことにより Burn-off 量  $\alpha$  を得た。

$$\alpha(0) = 0 \quad (3)$$

$$f(T(t), \alpha(t))|_{t=0} = 0 \quad (4)$$

$$\frac{\alpha(t_n + \Delta t) - \alpha(t_n)}{\Delta t} = f(T(t_n), \alpha(t_n)) \quad (5)$$

$$\alpha(t_{n+1}) = \alpha(t_n) + \Delta t f((T(t_{n+1}) + T(t_n))/2, (\alpha(t_{n+1}) + \alpha(t_n))/2) \quad (6)$$

$$m(t_n) = m_0 \cdot (1 - \alpha(t_n)) \quad [\text{g}] \quad (7)$$

で与えられる。

同じ温度プログラムで酸化ガスを連続的に供給した通常の酸化実験を行い、予測した質量変化と実測値を比較し、検討を加えた。

### 3. 結果と考察

反応ガスの滞留時間が  $t_r = 0.12 \text{ s}$  の条件下で測定した膨張黒鉛粉末の酸化に伴う  $\text{CO}$  および  $\text{CO}_2$  ガスの生成量と酸化温度の関係の一例を Fig. 2 に示す。温度上昇に伴い、 $\text{CO}$  および  $\text{CO}_2$  ガスの量が増加していることが判る。また、反応ガスの滞留時間が  $0.12 \text{ s}$  と非常に短い値であるのに対し、生成ガスの検知時間は、約  $60 \text{ s}$  と長くなっている。これは、ガス分析装置の検知カラムが有限の体積を有することに起因する。ここで、 $\text{CO}$  と  $\text{CO}_2$  ガスの生成量の比率とそれぞれのプロファイルにおいても、重要な情報を含むと考えられるが、

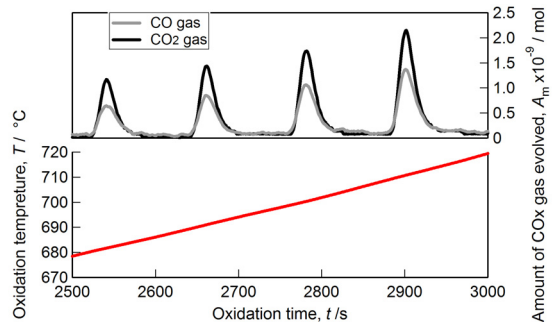


Fig. 2 Amount of  $\text{CO}$  and  $\text{CO}_2$  gases evolved during oxidation of the exfoliated graphite powder at non-isothermal heating under  $\text{N}_2$  gas and  $\text{N}_2\text{-}20.0\text{vol}\%\text{O}_2$  gas flow with retention time of  $0.12 \text{ s}$ .

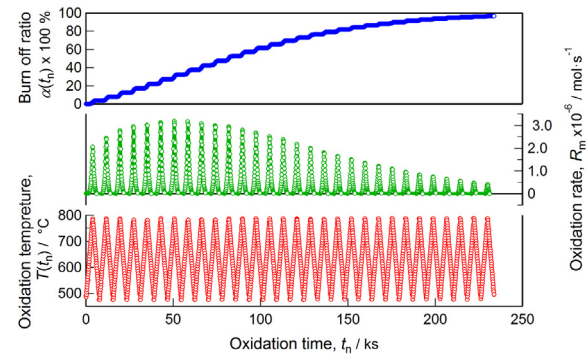


Fig. 3 Oxidation rate of the exfoliated graphite powder under  $\text{N}_2$  gas and  $\text{N}_2\text{-}20.0\text{vol}\%\text{O}_2$  gas flow with retention time of  $0.12 \text{ s}$  in cyclic heating at temperatures from  $500^\circ$  to  $800^\circ\text{C}$ .

本稿では議論しない。Fig. 3 に時刻  $t_n$  での酸化温度 ( $T(t_n)$ )、酸化速度 ( $R_m$ ) および Burn-off 量 ( $\alpha(t_n)$ ) をそれぞれ示す。なお、酸化実験の終了時に残存していた試料の質量減少率と Burn-off 量がほぼ等しい値となっていたことを確認しており、このことが本測定に定量性が備わっている根拠としている。Fig. 3 の関係を酸化速度関数  $R_m = f(T(t_n), \alpha(t_n))$  として三次元で図示すると Fig. 4 となる。

酸化速度は、温度上昇とともに大きな値を示す。一般に、500 から 800°C の範囲では、化学反応の速度のみならず、反応ガスおよび生成ガスの拡散の速度それぞれが酸素を含む雰囲気中での炭素の酸化速度を支配する、いわゆる細孔内拡散律速の段階であることが知られている<sup>9)</sup>。Fig. 4 の酸化速度と酸化温度の関係から見かけの活性化エネルギー ( $E_a$ ) を算出したところ、 $E_a = 160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  となった。

Smith は炭素の  $\text{O}_2$  ガスによる酸化反応の速度の酸化温度依存性を文献値から収集しその平均を算出した結果、化学律速過程の  $E_a$  が  $179.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  であるとした<sup>9)</sup>。細孔内拡散律速の段階での  $E_a$  は、境界内拡散律速過程の  $E_a (= 6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$  と化学律速過程の  $E_a$  の算術平均であり、化学律速過程の  $E_a$  のほぼ半分であることが知られている<sup>5)</sup>。すなわち、 $179.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  の半分で  $90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  前後の値が予期される。よって、本実験の値で求めた  $E_a$  の値が比較的大きな値を示した原因は、境界内拡散律速の影響が回避できていると考えられる。なお、本実験で得られた  $E_a$  の値は Burn-off 量にほとんど依存しておらず、一定の値を示した。酸化速度の酸化温度依存性が Burn-off 量によって異なる原因は種々考えられるが、本実験で得られた結果からは、アレニウスプロット  $R_m = A \cdot \exp(-E_a/RT)$  の頻度因子 ( $A$ ) の項が変化していることが原因となっている。

酸化速度は、後に式(2)と式(7)より試料質量を計算するため、単位面積当りの値にしていない。黒鉛が酸化により消失する際は、黒鉛が幾何学的に複雑な形状へと変化する、単位質量当たりの表面積が増加する。しかし、黒鉛の絶対量が減少するため、酸化に関与する面積の総計は減少することとなる。Burn-off 量が 40 mass% 以上の領域において、その値が増加するとともに酸化速度が減少する原因は、酸化に関与する面積の減少分を酸化速度を算出する際に考慮していないことが考えられる。

一方で、Burn-off 量が 30 から 40 mass% の領域で、酸化速度が極大値となった。酸化促進に係わる表面の不純物濃度は、酸化前において 1 ppm であったとして

も、30mass%の Burn-off 量で 490 ppm と表面上で不純物が濃縮されることが知られている<sup>10)</sup>。以上のことから、Fig. 4 の酸化速度関数が Burn-off 量の増加とともに増減する原因は、不純物濃度の変化と酸化に関与する表面積の変化が支配していると考えられる。

Fig. 5に、図中下段で示す温度プログラムで円形シート状試片に対し酸化実験を行った際の酸化速度と試料質量の酸化時間依存性を示す。なお、この実験を行う際は、反応ガスを連続的に流すこととした。すなわち、

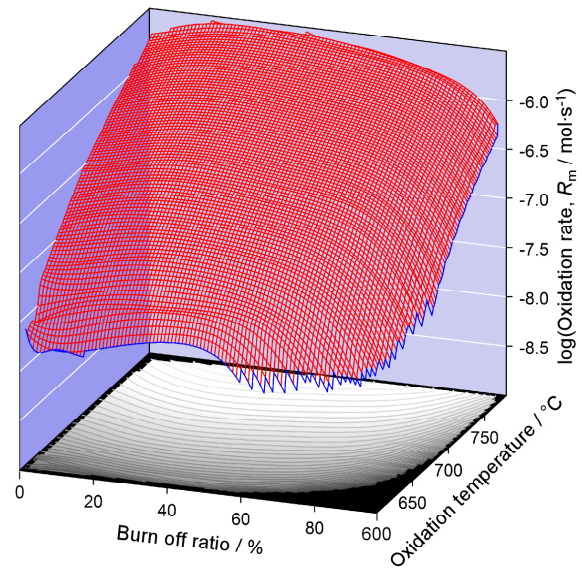


Fig. 4 Relationship among oxidation rate, burn-off ratio and oxidation temperature of the exfoliated graphite powder.

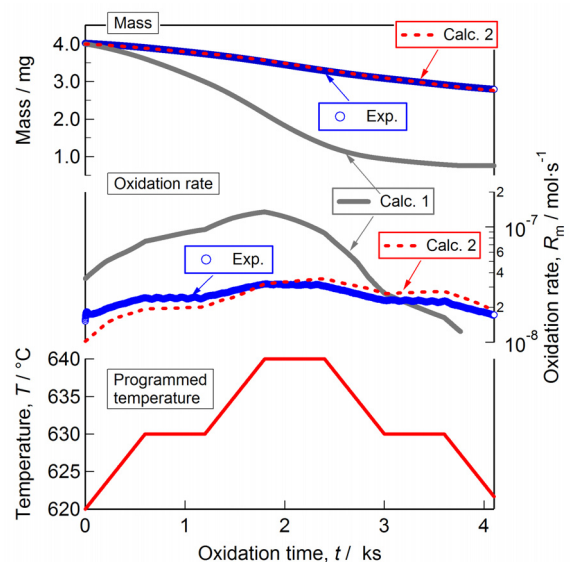


Fig. 5 Experimental and calculation results of oxidation rate and mass remained of the exfoliated graphite sheet during the temperature-programmed oxidation under continuous  $\text{N}_2$ -20.0vol% $\text{O}_2$  gas flow of  $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ .

滞留時間 ( $t_r$ ) を無限大とし、試料の酸化が連続的に生じることとなり、一般的な酸化実験とみなせる条件である。試料質量の実測プロファイル[Fig. 5 - 上段 Exp.; 青色○印]は、時間とともにだらかに減少した。この質量減少では、酸化温度の依存性が明確に現れなかったが、酸化速度の実測プロファイル[Fig. 5 - 中段 Exp.]において、酸化温度の高低に伴い、酸化速度が増減する様子が確認できた。

式(2)および式(7)より計算した酸化速度と試料質量のプロファイル[Fig. 5 - Calc. 1; 灰色実線]は、実測した酸化速度と試料質量のプロファイルと大きく異なり、酸化初期に比較的大きな酸化速度と質量減少を示した。これは、計算に用いた酸化速度関数のマップが、最も短い滞留時間 ( $t_r = 0.12$  s) の実験データから得られており、これら計算結果を酸素を連続的に供給した酸化実験と比べた場合、試料近傍の生成ガス濃度が異なり、試料表面への酸素の供給速度に係わる酸素と反応ガスの拡散、すなわち、細孔内拡散律速を考慮できていないことが原因と考えられる。

そこで、酸化時の滞留時間と酸化温度を変えた場合の黒鉛粉末試料の酸化速度を実測した [Fig. 6]。この結果、630°Cで、滞留時間が100 sの場合、酸化速度が  $R_m = 1.81E - 8$  [mol·s<sup>-1</sup>]となり、滞留時間が0.12 sで  $R_m = 7.80E - 8$  [mol·s<sup>-1</sup>]となった。これら酸化速度の比は、0.229であった。滞留時間が短い場合、生成ガスの量が少なく、試料表面への酸素の供給が妨げられていない。しかし、滞留時間が長い場合、生成ガスの量が多くなり、試料表面への酸素の供給が妨げられることとなる。滞留時間が20 s 以上の場合、酸化速度がほとんど変化しておらず、この滞留時間の長い条件下での酸化は、細孔内拡散律速が平衡状態になっていると考えられる。ここで、式(2)に前述の速度比0.229を代入した式(8)および式(7)により酸化速度と試料質量を計算した[Fig. 5 - Calc. 2; 赤色点線]。

$$\frac{d\alpha}{dt} = 0.229 \cdot f(T(t_n), \alpha(t_n)) \cdot M_C / m_0 \quad [s^{-1}] \quad (8)$$

酸化速度と質量の実測と予測したプロファイル間の差異が小さくなり、膨張黒鉛の酸化量を精度よく予測することができた。なお、試料の温度を測定した結果より、酸化速度が大きくなるに伴い試料温度の上昇が確認されたことから、Fig. 6において700°Cおよび750°Cで反応ガスの滞留時間が長時間の領域で酸化速度が増加する原因は、試料の温度上昇のためであり、また、この試料温度と細孔内拡散律速の影響を除外した真の酸化速度は、Fig. 6の各プロットを滞留時間が0 sに外挿した値であると考えられる。

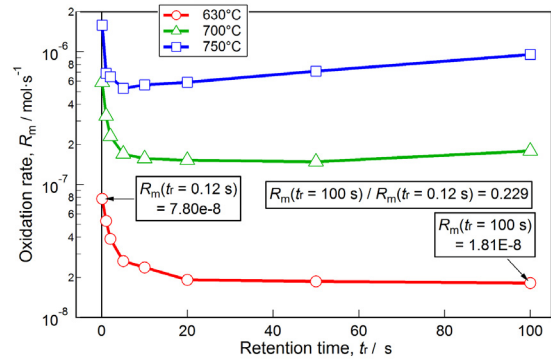


Fig. 6 Oxidation rate of the exfoliated graphite sheet at elevated temperatures of 630°, 700° and 750°C under N<sub>2</sub> gas and pulsed feeding of N<sub>2</sub>-20.0vol% O<sub>2</sub> gas flow with retention time from 0.12 to 100s.

#### 4. まとめ

膨張黒鉛の酸化挙動を迅速で高精度な評価・解析できる熱分析装置と解析方法が開発できた。膨張黒鉛の酸化速度の温度および酸化により焼失した割合の依存性を詳しく解析した結果、細孔内拡散律速の影響や試料温度の上昇を考慮することにより、膨張黒鉛の酸化量を予測することが可能であることが見出せた。

#### 参考文献

- 1) H. V. Johnson, "Oxidation resisting carbon article", *US patent*, **1948382**, 1934.
- 2) 中嶋裕, 青山好次, "耐酸化性炭素製品の製造方法", *特開昭* **53-014718**, 1978.
- 3) 後藤和美, "耐高温酸化性炭素材料の製造方法", *特開昭* **59-141471**, 1984.
- 4) 総説として、佐野 秀明, 内山 休男, "炭素材料の酸化特性", *TANSO* **2002**, pp.141-149, 2002.
- 5) 今井久, "改訂・炭素材料入門", 炭素材料学会編, pp.75-85, 1984.
- 6) P. L. Walker, Jr., F. Rusinko, Jr. and L.G. Austin, "Gas reactions of carbon", *Advances in Catalysis* **11**, pp.133-221, 1959.
- 7) A. A. Lizzio, H. Jiang and L. R. Radovic, "On the kinetics of carbon (Char) gasification: Reconciling models with experiments", *Carbon* **28**, pp.7-19, 1990.
- 8) R. J. Tyler, H. J. Wouterlood and M. F. R. Mulcahy, "Kinetics of the graphite-oxygen reaction near 1000°K", *Carbon* **14**, pp.271-278, 1976.
- 9) Michael E. Brown, "Introduction to Thermal Analysis", Kluwer Academic Publishers, p.152, 2001
- 10) I. W. Smith, "The intrinsic reactivity of carbons to oxygen", *Fuel* **57**, pp409-414, 1978.
- 11) C. Heuchamps and X. Duval, "Effet des catalyseurs sur les caracteristiques cinetiques de la combustion du graphite", *Carbon* **4**, pp.243-253, 1966.