

2014年5月27日

依頼測定結果報告書

上智大学工学部
物質生命理工学科
板谷清司

問合先:

〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町7-1

上智大学工学部

物質生命理工学科

板谷清司

TEL: 03-3238-3377

FAX: 03-3238-3361(学科事務室)

E-mail: itatani@sophia.ac.jp

目次

1.測定項目と条件	3
1-1 試料	3
1-2 測定項目	3
2.測定データ	4
2-1 各種粉体の諸性質	4
(1) 結晶相	4
(2) 元素分析	5
(3) 熱分析による各種化合物の定量的評価	8
(4) 各粉体に含まれる元素・化合物	11
(5) 各粉体の諸性質	13

1. 測定項目と条件

1-1 試料

・繊維炭 ・ペーパー炭 ・ホタテ貝焼成品

1-2 測定項目

【結晶相の同定】

使用機種：X線回折装置：(株)リガク RINT 2000

(電圧値：40 kV 電流値：40 mA)

測定：約 0.5 g の試料をガラス試料板に充填し、測定に供した。

【加熱中の相変化】示差熱分析－熱重量分析 (DTA-TG)：

使用機種：(株)リガク 示差熱－熱重量分析装置 (Thermo Plus TG8120)

測定：10～20 mg の試料を円筒状の白金容器に充填し、 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の昇温速度で加熱しながら、室温～ 1000°C までの吸熱・発熱反応を調べると同時に、質量変化も調べた。

【形態観察】

使用機種：(株)日立ハイテクノロジーズ

走査電子顕微鏡 SU-8000

測定：極少量の試料を試料台にカーボンテープで固定し、形状を観察した。
加速電圧は 1～5 kV であった。

【元素分析】

使用機種：(株)堀場製作所

エネルギー分散型 X 線微小分析：EMAX-5770

測定：試料をカーボンテープで固定したのち、走査電子顕微鏡で形態観察を行うと同時に、存在する元素を定性・定量分析した。加速電圧は 20 kV で行った。

【比表面積の測定】

使用機種：日本ベル(株)，BELSORP-mini

測定：約 0.3 g の試料を専用のガラス製試料ホルダーに充填し、液体窒素の温度 (-196°C) で窒素の吸着・脱着曲線を求めた。試料の比表面積 (単位質量当たりの表面積) は、窒素の吸着・脱着曲線と、ヘリウムによる死体積を基に算出した。

【蛍光 X 線分析】

使用機種：(株)リガク Primus II

測定：試料粉体を成形し、直径 15 mm、厚さ 2 mm の円板状成形体を作製した。管電圧は 50 kV、また管電流は 50 mA の条件で、試料に含まれる成分元素の定性と定量を行った。

2. 測定データ

2-1 各種粉体の諸性質

本項では、繊維炭、ペーパー炭およびホタテ貝焼成品の性質について調べた結果を記す。

(1) 結晶相

繊維炭、ペーパー炭およびホタテ貝殻焼成品の結晶相を粉末X線回折で調べた結果を図1に示す。

(a) 繊維炭

X線回折では、 $2\theta = 23^\circ$ 付近にブロードな回折線が現れている。このパターンは典型的な非晶質相（主に炭素）を示しており、特に結晶相を検出することはできなかった。仮に結晶相が含まれているにしても、その量はX線回折で検出できない程度の少量であると推察される。

(b) ペーパー炭

結晶相として炭酸カルシウム (CaCO_3) が検出された。この炭酸カルシウムはホタテ貝殻に由来するものと推察される。一方、X線回折では $2\theta = 23^\circ$ 付近にバックグラウンドの盛り上がり認められたが、これは繊維炭の場合と同様に非晶質相（炭素と推定）の存在を示している。

(c) ホタテ貝殻焼成品

ホタテ貝殻焼成品に含まれる結晶相を粉末X線回折で調べたところ、酸化カルシウム (CaO) の他に、炭酸カルシウム (CaCO_3) や水酸化カルシウム (Ca(OH)_2) が微量に検出された。ホタテ貝殻を焼成すると有機物は燃焼して大部分は排除されるが、もう一方の成分である炭酸カルシウム (CaCO_3)

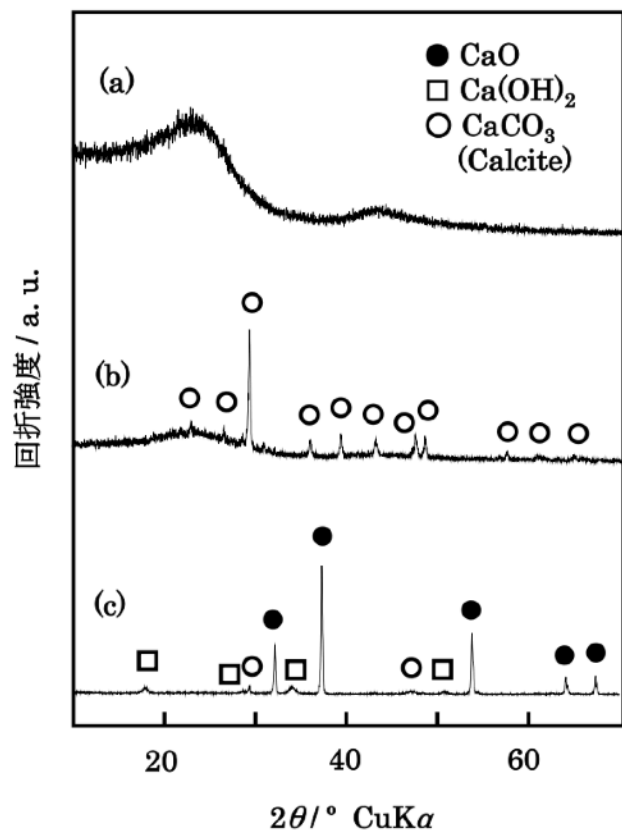


図1 各種粉体のX線回折図

(a) 繊維炭

(b) ペーパー炭

(c) ホタテ貝殻焼成

は熱分解して酸化カルシウム (CaO) が生成したものと考えられる。



一方、CaO は反応性が高いため、空気中の水分 (H₂O) や炭酸ガス (CO₂) との反応も起こり易い。



炭酸カルシウム (CaCO₃) や水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) の X 線回折強度が低かった原因は、焼成して生成した酸化カルシウムが空気中の水分や炭酸ガスによって再度化学変化したため (恐らく酸化カルシウム粒子の表面に形成) と解釈される。

(2) 元素分析

X 線回折の結果から、各粉体に含まれる結晶相が明らかになった。しかしながら、X 線回折図だけでは、微量に存在する成分についての詳細な情報を得ることはできない。主成分から微量成分に至るまで、どのような成分が存在するかを簡便的に、また短時間で調べるには、粒子の形態観察と同時に元素分析が可能なエネルギー分散型 X 線微小分析 (走査電子顕微鏡付属の装置) が有効である。本項では、繊維炭、ペーパー炭およびホタテ貝殻焼成品に含まれる成分をエネルギー分散型 X 線微小分析装置によって調べた結果を記す (図 2 ~ 4 参照)。

(a) 繊維炭 (図 2)

SEMで外観を観察したところ、100 μm程度の長さの柱状粒子と、10 μm程度の粒状物質とが混在していた。一方、これらの柱状粒子の表面に存在する元素をエネルギー分散型X線微小分析で調べたところ、炭素 (C) および酸素 (O) が検出されたが、特に他の元素は検出されなかった。また、柱状粒子の元素分析を2ヶ所で行ったが、いずれもほぼ同じ値が得られ、Cが約90%、Oが約10%であった。実際にどのような化合物が存在するのか本データだけでは不明であるが、炭素の他に酸素が検出されたことから、有機物や水分が残留している可能性がある。柱状粒子は、元の繊維が焼成時に熱分解して生成した炭素を主成分とする形骸粒子と推定される。なお、白金 (Pt) やパラジウム (Pd) は試料に導電性を持たせるために、測定前にあらかじめコーティング処理を行ったものであり、実際に試料に含まれているものではない。前述のX線回折による分析 (図1参照) では、特に結晶性化合物が認められず、非晶質のパターンを示したが、エネルギー

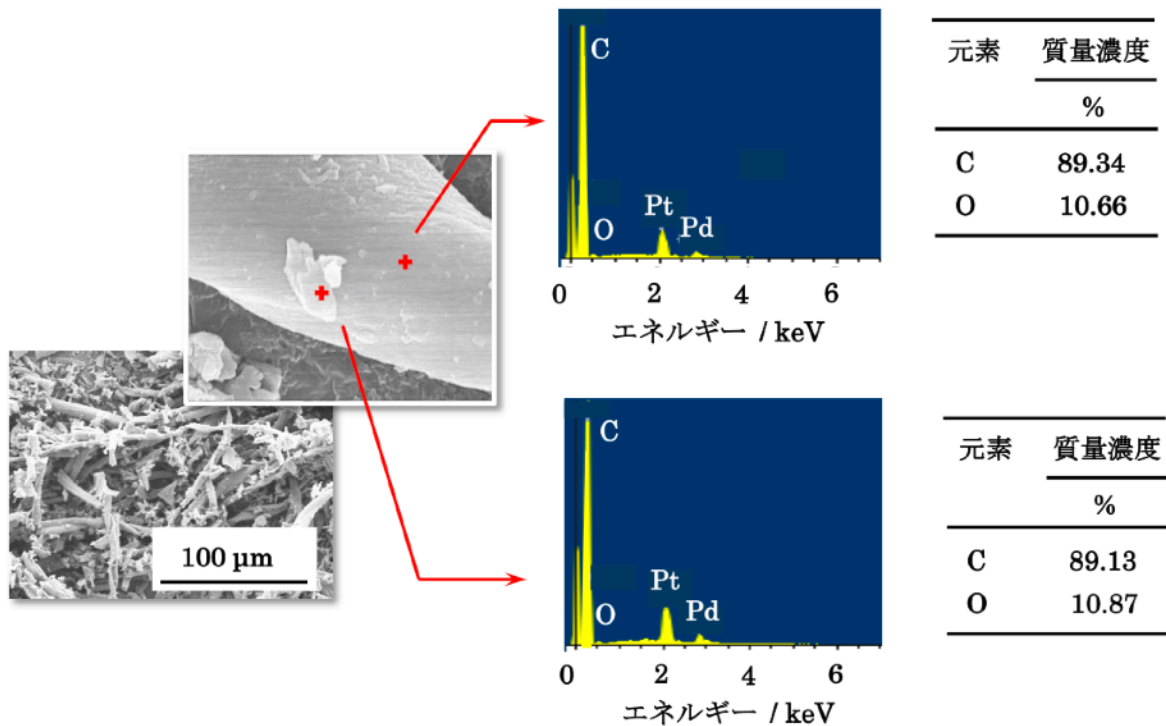


図 2 繊維炭の SEM 写真とエネルギー分散型 X 線微小分析結果

注) Pt および Pd はコーティング金属 (導電性を持たせるため)

分散型 X 線微小分析の結果も X 線回折の結果を裏付けるものとなっている。

(b) ペーパー炭 (図3)

SEM で粒子の外観を観察したところ、100 μm 程度の長さの柱状粒子と、10 μm 程度の粒状粒子とが混在していた。柱状粒子と粒状粒子の表面に存在する元素をエネルギー分散型 X 線微小分析で調べた。柱状粒子と粒状粒子には、炭素 (C) および酸素 (O) の他に、カルシウム (Ca)、ケイ素 (Si) およびアルミニウム (Al) が微量ながら検出された。なお、白金 (Pt) とパラジウム (Pd) は試料に導電性を持たせるために、測定前にコーティング処理を行ったものであり、実際に試料に含まれているものではない。いずれの場合も主要成分は炭素 (C) と酸素 (O) であったが、炭素 (C) 量は柱状粒子の方が粒状粒子よりも多くなった。これらの柱状粒子は有機化合物である紙繊維が炭化してできたものと推定されるが、そのため炭素量が多く検出されたものと判断される。一方、粒状粒子からは、柱状粒子と比べてわずかに多くのカルシウム (Ca) が検出され、更に酸素 (O) も同様に比較的多く検出された。前述の X 線回折の結果では、 CaCO_3 が検出されたが、エネルギー分散 X 線微小分析の結果から CaCO_3 の他に、 SiO_2 および Al_2O_3 に関わる化合物が前駆物質として存在する可能性が示唆された。

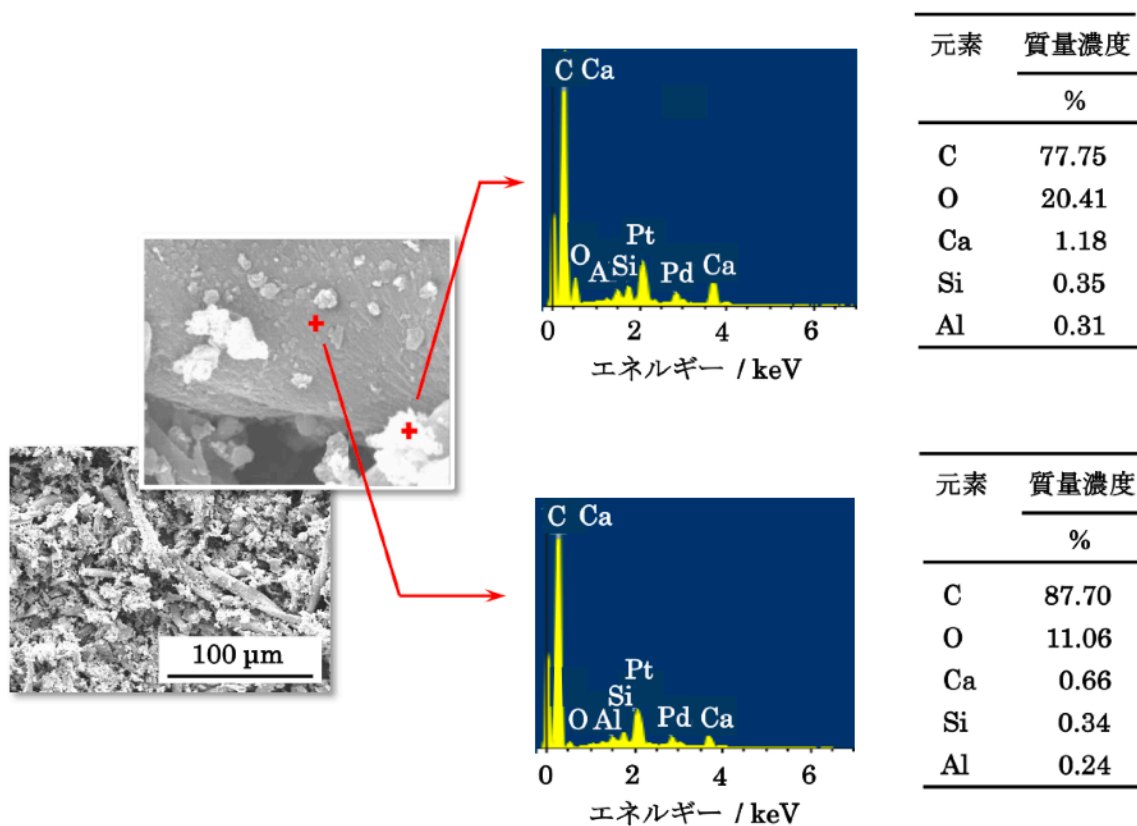


図 3 ペーパー炭の SEM 写真とエネルギー分散型 X 線微小分析結果

注) Pt および Pd はコーティング金属 (導電性を持たせるため)

(c) ホタテ貝殻焼成品 (図 4)

エネルギー分散型 X 線微小分析では、カルシウム (Ca)、炭素 (C) および酸素 (O) が検出された。前述のように、白金 (Pt) とパラジウム (Pd) は試料に導電性を持たせるために、測定前にコーティング処理を行ったものである。X 線回折による化合物の分析では、酸化カルシウム (CaO) の他に、炭酸カルシウム (CaCO₃) および水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) が検出されたが (図 1 参照)、エネルギー分散型 X 線微小分析でも、カルシウム (Ca)、炭素 (C) および酸素 (O) が検出されており、炭酸カルシウム (CaCO₃) の存在を裏付けるものとなっている。なお、エネルギー分散型 X 線微小分析では、水素 (H) のような軽元素は検出できないため、水酸化カルシウムの存在は確認されていない。

(3) 熱分析による各種化合物の定量的評価

これまでの結果から、結晶相や含まれる成分についての情報を得ることができた。しかしながら、これらの粉体に含まれる結晶相の量や炭素量については、未だ不明である。そこで、これらの粉体を 1000°C まで加熱し、熱分解して脱離する成分量を定量することによって、各化合物がどの程度含まれているか推定した。各化合物の示差熱分析 (DTA) - 熱重量分析 (TG) の結果を図 5 に示す。なお、DTA では、反応過程における熱の出入りを、また TG ではその際に起こる質量変化を追跡するものであり、両者を同時測定することによって、加熱中の化学反応を総合的に判断することができる。また、測定終了後に残った試料を X 線回折で結晶相を調べ、前述の X 線回折では検出できなかった結晶相について調べた結果を図 6 に示す。

(a) 繊維炭 (図 5(a))

DTA 曲線 (図中の実線) では、室温よりも少し温度が上がると吸熱が、また 250°C 付近から始まる発熱が観察された。一方、TG 曲線 (図中の点線) では、

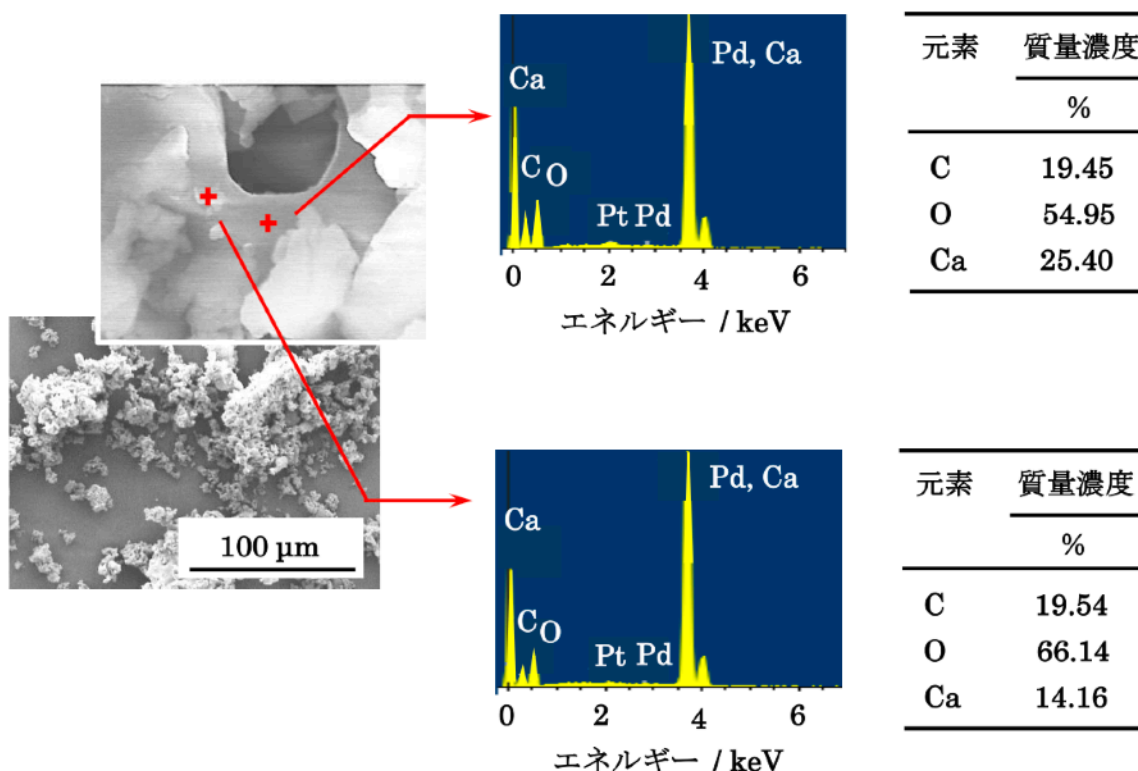


図 4 ホタテ貝殻焼成品の SEM 写真とエネルギー分散型 X 線微小分析結果
注) Pt および Pd はコーティング金属 (導電性を持たせるため)

質量現象が室温～150°C間で起こり、ついで250°C付近から2段目の質量現象が起こったのち、850°C付近でほぼ終了した。この結果から、100°C付近の質量現象は、吸着水分の脱離、250～850°C間の質量現象は主に炭素の脱離に起因するものと考えられる。この結果から、ペーパー炭に吸着している水分量は6.11%と見積もることができる。また、この水分量から計算すると、酸素(O)の存在量は5.43%となる。一方、エネルギー分散型X線微小分析結果(図2参照)では、酸素(O)の量が11%弱と推定されたことから(ただし、この方法では酸素(O)の定量分析の精度は低い)、ペーパー炭には構造内に酸素(O)を含む有機物の残留や、酸素(O)が多く吸着した炭素の存在などの可能性もある。

(b) ペーパー炭 (図5(b), 図6)

DTA 曲線(図の中の実線)では、室温よりも高い温度で極めて弱い吸熱が、また250°C付近から始まる発熱がそれぞれ観察された。一方、TG 曲線(図中の点線)では、質量現象が室温～150°C間で3.61%起こり、ついで250°C付近から2段目の質量現象(69.44%)が起こったのち、800°C付近でほぼ終了した。

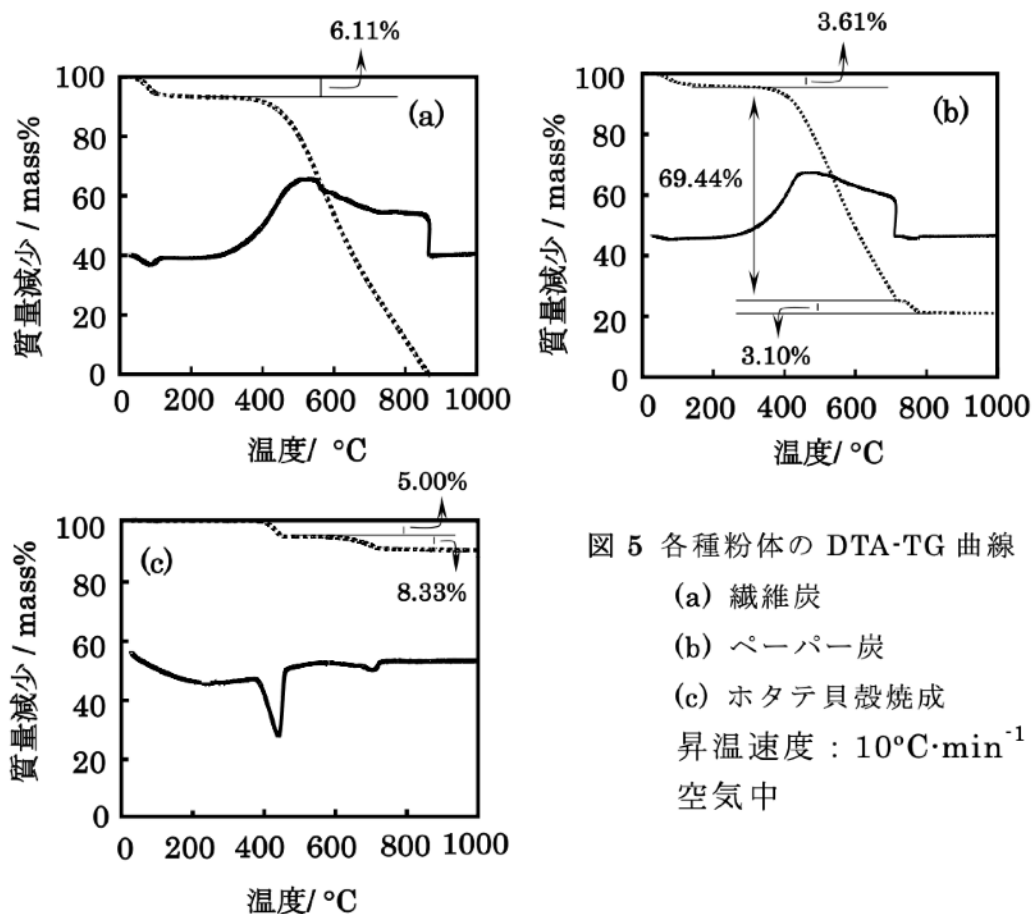


図5 各種粉体の DTA-TG 曲線
 (a) 繊維炭
 (b) ペーパー炭
 (c) ホタテ貝殻焼成
 昇温速度: 10°C・min⁻¹
 空气中

なお、750～800°C間では3.10%の質量現象が起こった。X線回折の結果(図1)では、この粉体から炭酸カルシウム(CaCO₃)が検出されている。一方、エネルギー分散型X線微小分析では前述の化合物に対応する炭素(C)、酸素(O)およびカルシウム(Ca)の他に、ケイ素(Si)とアルミニウム(Al)も検出されている(図3)。これらのデータと、DTA-TGの結果を合わせて考えると、100°C付近では吸着水分の脱離、250～750°C間では酸化に伴う炭素の脱離、さらに750～800°C間では炭酸カルシウム(CaCO₃)の熱分解が起こっているものと考えられる。この結果を基に組成を推定すると、ペーパー炭には、水分(H₂O)が3.61%、また炭酸カルシウム(CaCO₃)が7.05%存在するものと見積もられた。一方、250～750°C間の質量現象(69.44%)の大部分が炭素の脱離に起因するものと考えられるが、エネルギー分散型X線微小分析ではケイ素(Si)やアルミニウム(Al)が検出されたことから、これらの元素に関わる化合物(非晶質相)が質量現象に関与している可能性がある。実際に、DTA-TG測定後(1000°C加熱)にX線回折を行ってみると、Ca₂Al(AlSiO₇)が検出されたことから(図6(a)参照)、ペーパー炭ではケイ素(Si)やアルミニウム(Al)に加えてカルシウム(Ca)も関与した非晶質の前駆物質が形成されているものと推察される。

(c) ホタテ貝殻焼成品(図5(c), 図6)
 ホタテ貝殻焼成品に含まれる結晶相を粉末X線回折で調べたところ、酸化カルシウム(CaO)の他に、炭酸カルシウム(CaCO₃)や水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)が微量に検出された(図1参照)。一方、この粉体をDTA-TGで熱分析すると、DTA曲線(図中の実践)上で400°Cおよび650°C付近から始まる吸熱がそれぞれ観察され、TG曲線(図中の点線)では質量現象が400～450°C間(5.00%)と650～700°C間(8.33%)

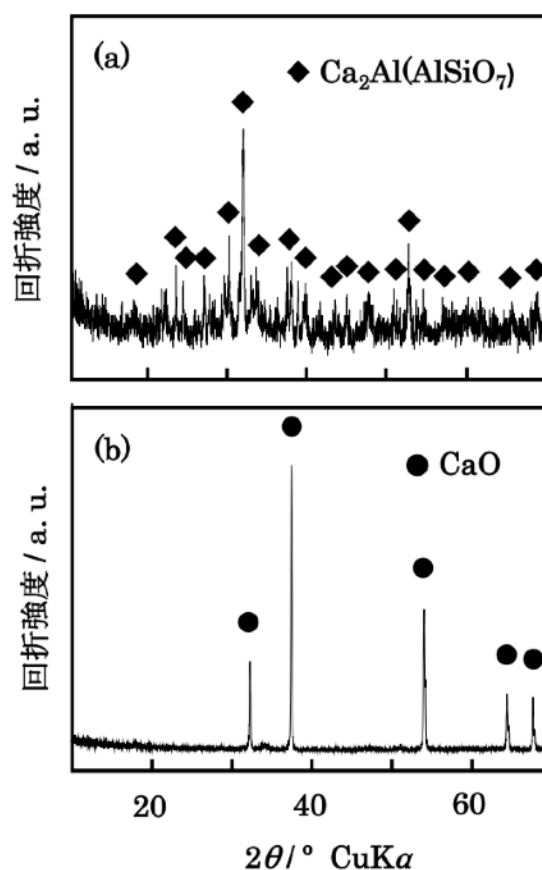


図6 各種粉体を1000°Cまで加熱したあとのX線回折図
 (a) ペーパー炭
 (c) ホタテ貝殻焼成

で起こっている。また、1000°C 加熱後の X 線回折では、酸化カルシウム (CaO) だけが検出されている (図 6(b))。これらの結果から、400 ~ 450°C 間の質量現象は水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) の熱分解に、650 ~ 750°C のそれは炭酸カルシウム (CaCO₃) の熱分解に伴う炭酸ガスの放出に起因するものと考えられる。したがって、ホタテ貝殻焼成品には、水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) と炭酸カルシウム (CaCO₃) が含まれていることが判明した。

炭酸カルシウム (CaCO₃) の熱分解反応は、(1)式で示したが、水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) の熱分解過程は以下のように表すことができる。



ホタテ貝殻焼成品に含まれる水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) と炭酸カルシウム (CaCO₃) を計算すると、前者は 20.96%、また後者は 18.93%となった。さらに、酸化カルシウム (CaO) の量は 58.94%と見積もられた。

(4) 各粉体に含まれる元素・化合物

これまでは、それぞれの粉体に含まれる種々の元素と化合物を定性・定量的に調べてきた。それぞれの粉体に含まれる微量元素を定性・定量的に分析するには蛍光 X 線分析が有効である。そこで、蛍光 X 線分析装置による測定データ (図 5 参照) を基に含まれる相を調べた。

(a) 繊維炭

DTA-TG による熱分析の結果から、水分 (H₂O) が 6.11%、また炭素は 93.89%と推定された。蛍光 X 線分析では、無機成分としてごく微量の Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, SO₃, Cl, K₂O, CaO および Fe₂O₃が含まれていることが分かった。

(b) ペーパー炭 (図 8)

1%以上含まれる成分・相は、炭素 (C) 69.44%、酸化カルシウム (CaO) 8.71%、炭酸カルシウム (CaCO₃) 7.05%、酸化ケイ素 (SiO₂) 4.72%、水分 (H₂O) 3.61%、Al₂O₃ 2.93%、および Fe₂O₃ 1.16%である。ペーパー炭の諸性質は、主成分によって影響されるものと推定される。

(c) ホタテ貝殻焼成品 (図 9)

ホタテ貝殻焼成品に含まれる主要な成分・相は、酸化カルシウム (CaO) 58.94%、水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) 20.96%、炭酸カルシウム (CaCO₃) 18.93%である。このように、ホタテ貝殻焼成品は、酸化カルシウム (CaO)、水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) と炭酸カルシウム (CaCO₃) から成ることが分かる。

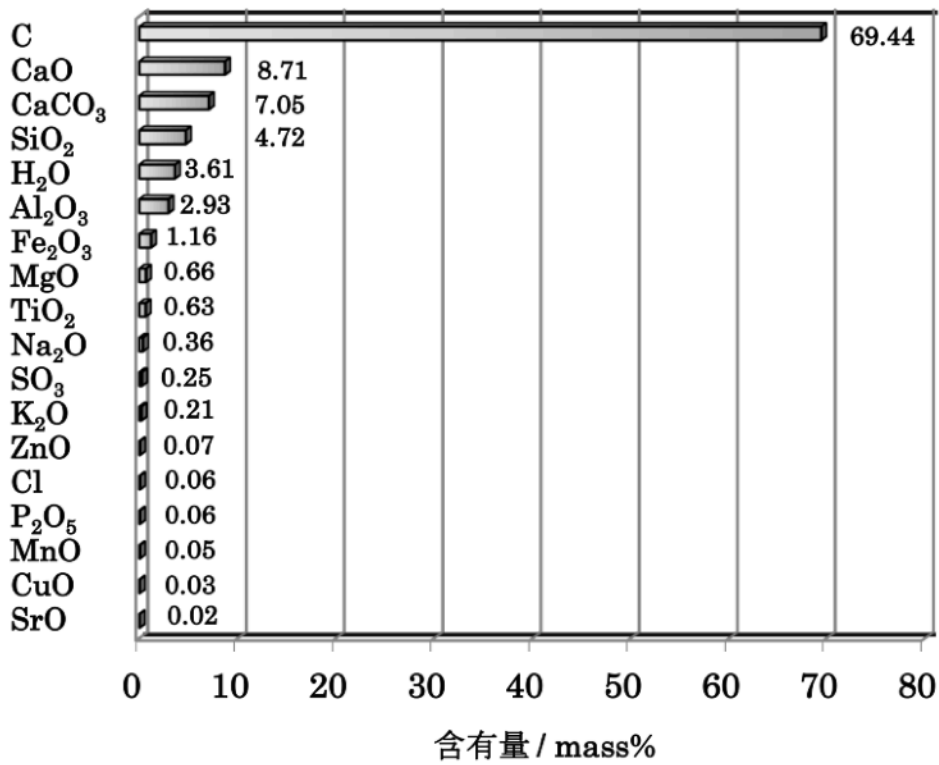


図 8 ペーパー炭の化学組成

注) 熱重量分析, 蛍光 X 線分析, エネルギー分散型 X 線微小分析の結果を基に組成を決定した。

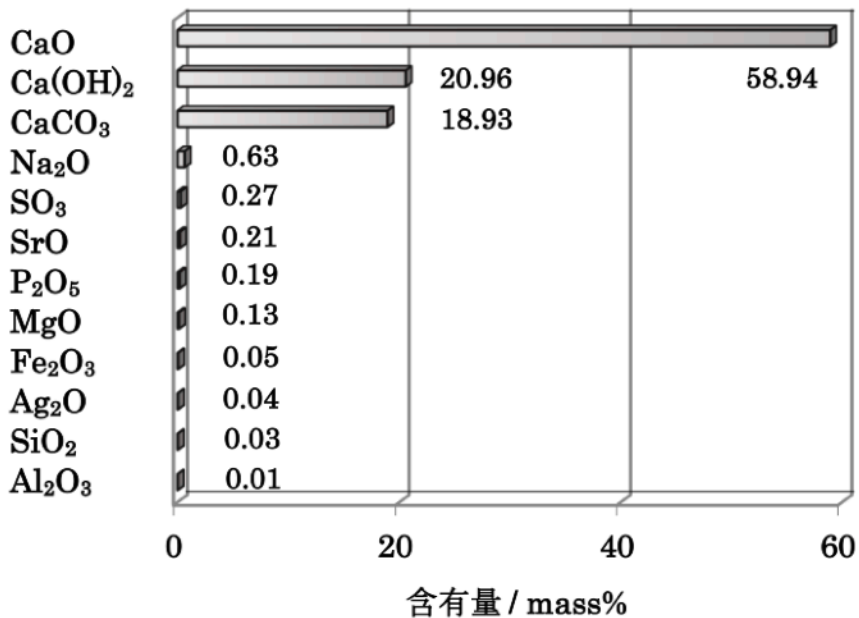


図 9 ホタテ貝殻焼成品の化学組成

注) 熱重量分析, 蛍光 X 線分析, エネルギー分散型 X 線微小分析の結果を基に組成を決定した。

(5) 各粉体の諸性質

これまで繊維炭、ペーパー炭およびホタテ貝殻焼成品に含まれる化合物や成分の種類と量を調べてきた。ここでは、これらの粉体中に含まれる粒子の大きさや形態について、走査電子顕微鏡（SEM）による観察結果を図 10 に、窒素の吸着・脱着曲を基にした比表面積・細孔径の測定結果を図 11 に、さらにそれらをまとめて表 1 に示す。

(a) 繊維炭

走査電子顕微鏡によって低倍率および高倍率で粒子形態と大きさを調べた。繊維炭には、 $100 \times 10 \mu\text{m}$ 程度の柱状粒子が含まれていた。この試料は、繊維を酸素のない状態で加熱しているため、相に違いがあっても焼成前の形態をそのまま維持しているものと考えられる。なお、焼成前後で外形に違いがなくても、焼成後は有機物の熱分解によって微細な粒子（X線回折の結果から炭素粒子と判断）の集合体に変化しているものと考えられる。

繊維炭は、微細な炭素粒子の集合体であるが、粉体の比表面積（単位質量当りの表面積）を液体窒素温度（ -196°C ）における窒素の吸着・脱着曲線より調べたところ、その値は $5.39 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であった。なお、比表面積の吸着・脱着曲線

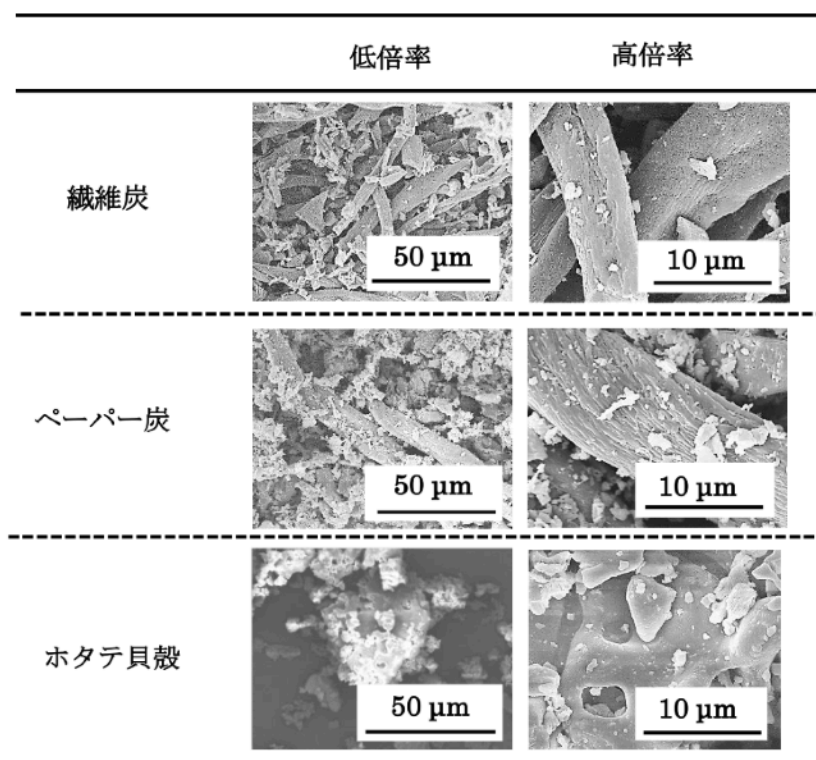


図 10 各種粉体の走査電子顕微鏡写真

は、ヒステリシス(吸着・脱着で曲線の値にずれがあること)を描いたことから、この粉体にはかなり微細な気孔(=細孔;平均細孔径, 6.48 nm)が含まれているものと考えられる。

(b) ペーパー炭

走査電子顕微鏡によって低倍率および高倍率で粒子形態と大きさを調べた。ペーパー炭には、長さが 100 μm 程度、また幅が 10 μm 程度の柱状粒子の他に、1 - 5 μm 程度の不定形の粒子が存在していた。前術の X 線回折図(図 1 参照)では、この粉体から非晶質相(炭素と推定)と炭酸カルシウム(CaCO_3)が検出されたが、恐らく柱状粒子はペーパーに含まれる繊維が炭化したものであり、不定形の粒子は炭酸カルシウムの凝集粒子と判断される。この試料は、ペーパーを酸素のない状態で加熱しているため、相に違いがあっても焼成前の繊維状の形態をそのまま維持しているものと考えられる。なお、焼成前後で外形に違いがな

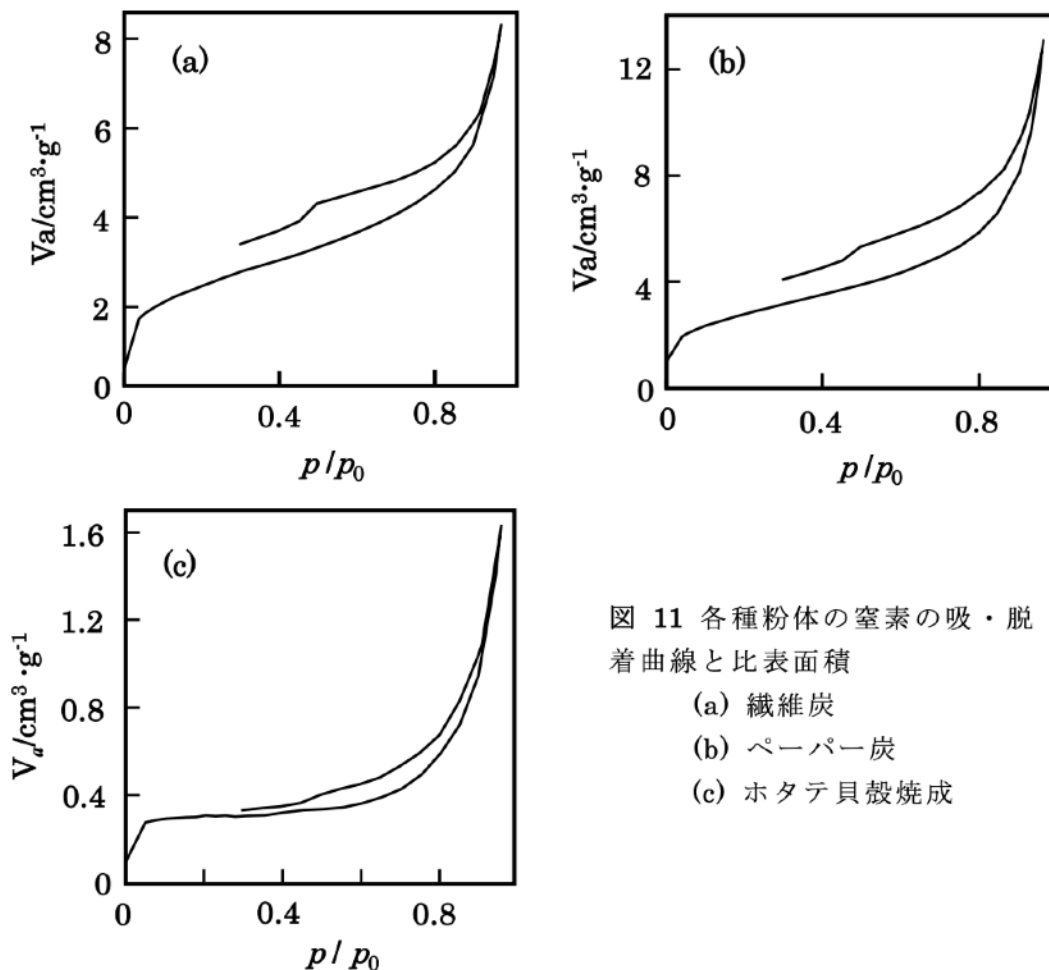


図 11 各種粉体の窒素の吸・脱着曲線と比表面積
 (a) 繊維炭
 (b) ペーパー炭
 (c) ホタテ貝殻焼成

表 1 各種粉体の比表面積，全細孔容積および平均細孔容積

	比表面積	全細孔容積	平均細孔直径
	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	nm
繊維炭	5.39	1.25×10^{-2}	6.48
ペーパー炭	6.87	1.97×10^{-2}	8.74
ホタテ貝殻	0.74	2.45×10^{-3}	12.9

くても，焼成後は有機物の熱分解によって微細な粒子（X線回折の結果から炭素粒子と判断）の集合体（=柱状粒子）に変化しているものと考えられる。一方，窒素の吸着・脱着法で求めたペーパー炭の比表面積は， $6.87 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であり，繊維炭の比表面積の値（ $5.39 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ）よりは少し高いが，それでも炭素が存在している割には比較的低い値を示している。なお，この粉体に対する窒素の吸着・脱着曲線は，ヒステリシス（吸着・脱着で曲線の値にずれがある）を描いたことから，この粉体には比較的多くの細孔（平均細孔径； 8.74 nm ）が含まれているものと考えられる。

(c) ホタテ貝殻焼成品

走査電子顕微鏡によって低倍率および高倍率で粒子形態と大きさを調べた。ホタテ貝殻焼成品には， $50 \mu\text{m}$ 程度の不規則な形状をした凝集粒子が含まれていた。前術のX線回折図では，この粉体から酸化カルシウム（ CaO ）の他に，炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）と水酸化カルシウム（ Ca(OH)_2 ）が検出されたことから，凝集粒子はこれらの化合物から成ることが分かる。また，凝集の強さを反映して，比表面積は $0.74 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ と極めて低いものであった。なお，比表面積の吸着・脱着曲線は，ヒステリシスがわずかしか認められないことから，この粉体には微細な細孔量は他の試料に比べて少ないものと判断される。