

## 鉄を触媒としたCO-H<sub>2</sub>混合ガスからの炭素析出反応メカニズムおよび析出炭素のガス化挙動に関する研究

西廣, 一隼

<https://doi.org/10.15017/4060126>

---

出版情報：九州大学, 2019, 博士（工学）, 課程博士  
バージョン：  
権利関係：

鉄を触媒とした CO-H<sub>2</sub> 混合ガスからの  
炭素析出反応メカニズムおよび  
析出炭素のガス化挙動に関する研究

西廣 一隼

## 目次

<b>第1章 緒論</b> .....	<b>1</b>
1.1 本研究の背景 .....	1
1.1.1 製鉄業界の現状 .....	1
1.1.2 高炉内還元反応および水素ガス還元反応の際に生じる随伴反応 .....	5
1.2. 炭素析出反応および炭材ガス化反応に関する研究の現状 .....	7
1.2.1. 炭素析出反応に関する過去の研究 .....	7
1.2.2 炭材ガス化反応に関する過去の研究 .....	8
1.3 本論文の目的と構成 .....	10
<b>第2章 CO-H<sub>2</sub>混合ガスからの炭素析出反応に及ぼす反応温度および水素ガス濃度の影響</b> .....	<b>12</b>
2.1 緒言 .....	12
2.2 実験方法 .....	13
2.2.1 実験試料 .....	13
2.2.2 実験装置および実験手順 .....	15
2.3 実験結果および考察 .....	19
2.3.1 炭素析出反応中の重量変化曲線 .....	19
2.3.2 実験後試料の XRD 解析・SEM 観察結果 .....	23
2.3.3 炭素析出形態の経時変化 .....	31
2.3.4 炭素析出反応速度解析 .....	39
2.4 結言 .....	49
<b>第3章 炭素析出反応に及ぼす還元鉄触媒表面性状の影響</b> .....	<b>50</b>
3.1 緒言 .....	50
3.2 実験方法 .....	51
3.2.1 実験試料 .....	51
3.2.1.1 予備還元試料 .....	51
3.2.1.2 還元鉄試料 .....	53
3.2.2 試料性状分析 .....	53
3.2.3 炭素析出実験方法 .....	56
3.3 実験結果および考察 .....	57
3.3.1 炭素析出量に及ぼす試料表面性状の影響 .....	57
3.3.2 比表面積と平均鉄微粒子径の関係 .....	60
3.3.3 還元鉄表面性状が及ぼす鉄微粒子生成挙動への影響 .....	62

3.4 結言	64
--------	----

## 第4章 鉄粒子を先端に有した繊維状炭素のガス化反応に及ぼすガス化温度およびガス組成の影響

4.1 緒言	65
4.2 実験方法	66
4.2.1 実験試料	66
4.2.2 繊維状炭素試料性状の調査	66
4.2.3 実験手順	69
4.3 実験結果および考察	72
4.3.1 ガス化率変化曲線	72
4.3.2 ガス化反応に伴う鉄微粒子の焼結機構	77
4.3.3 繊維状炭素の結晶性に及ぼすガス化反応の影響	82
4.3.4 繊維状炭素のガス化反応速度解析	92
4.4 結言	96

## 第5章 総括

参考文献	101
------	-----

謝辞	103
----	-----

# 第1章 緒論

## 1.1 本研究の背景

### 1.1.1 製鉄業界の現状

金属素材は古来より、工業的側面から人類の発展を支え続けてきた。金属種ごとの2017年度全世界生産量<sup>1)</sup>は、銅：2322万t(電気銅生産量)、アルミ：5920万t(地金生産量)、鉄：16.9億t(粗鋼生産量)であり、全ての金属素材の中でも特に鉄鋼製品は広く利用されていると考えられる。**Fig. 1-1**に1994年度から2014年度までの製造業GDPおよび国内業種別GDPの推移を示す<sup>2)</sup>。部門別に見ると多くの産業のほぼ横ばいに成長しているのに対して、鉄鋼部門は近年でも上昇傾向であることがわかる。2014年度時点で鉄鋼業が製造業全体のGDPに占める割合はおよそ7%であり、鉄鋼業は国内主要産業の一つであるといえる。今後自動車・航空機等の輸送機器分野は世界的に需要が拡大していくことが見込まれており<sup>3)</sup>、それを構成する部素材において金属材料は幅広い使用が期待されるため鉄鋼業は現代においても文明社会を担う基幹産業であると考えられる。

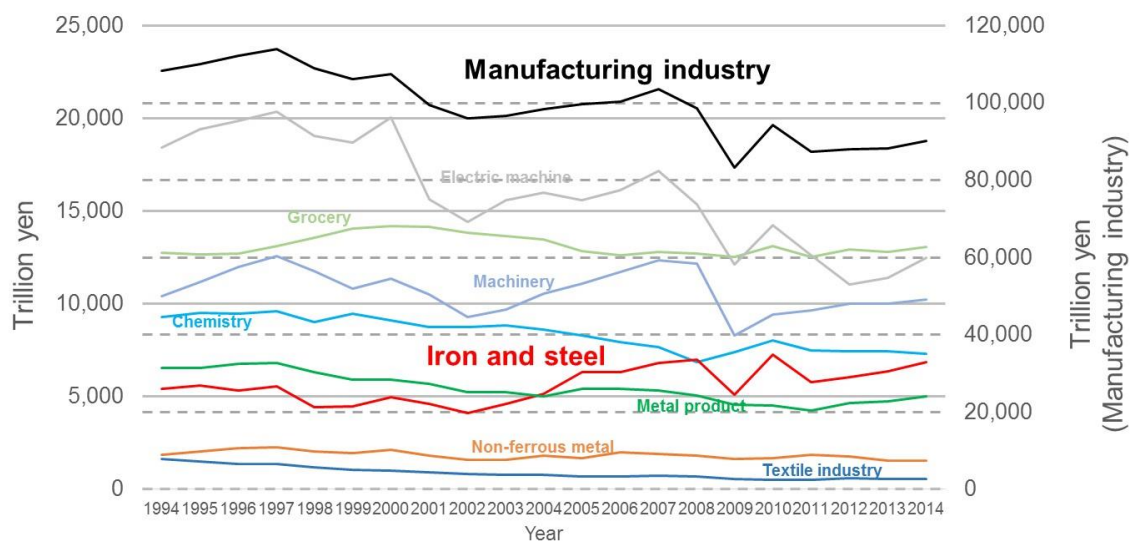


Fig.1-1. The 2014 GDP(gross domestic product) in manufacturing industry<sup>2)</sup>.

国内の鉄鋼生産は大きく分けて高炉法と電気炉法による生産で賄われている。Fig. 1-2 に世界の高炉法での粗鋼生産量比率<sup>4)</sup>を示す。Fig. 1-2 より、2017年度時点で世界平均の高炉法比率がおよそ71%であるのに対して日本ではおよそ78%であり、高炉法への依存度が高いことがわかる。

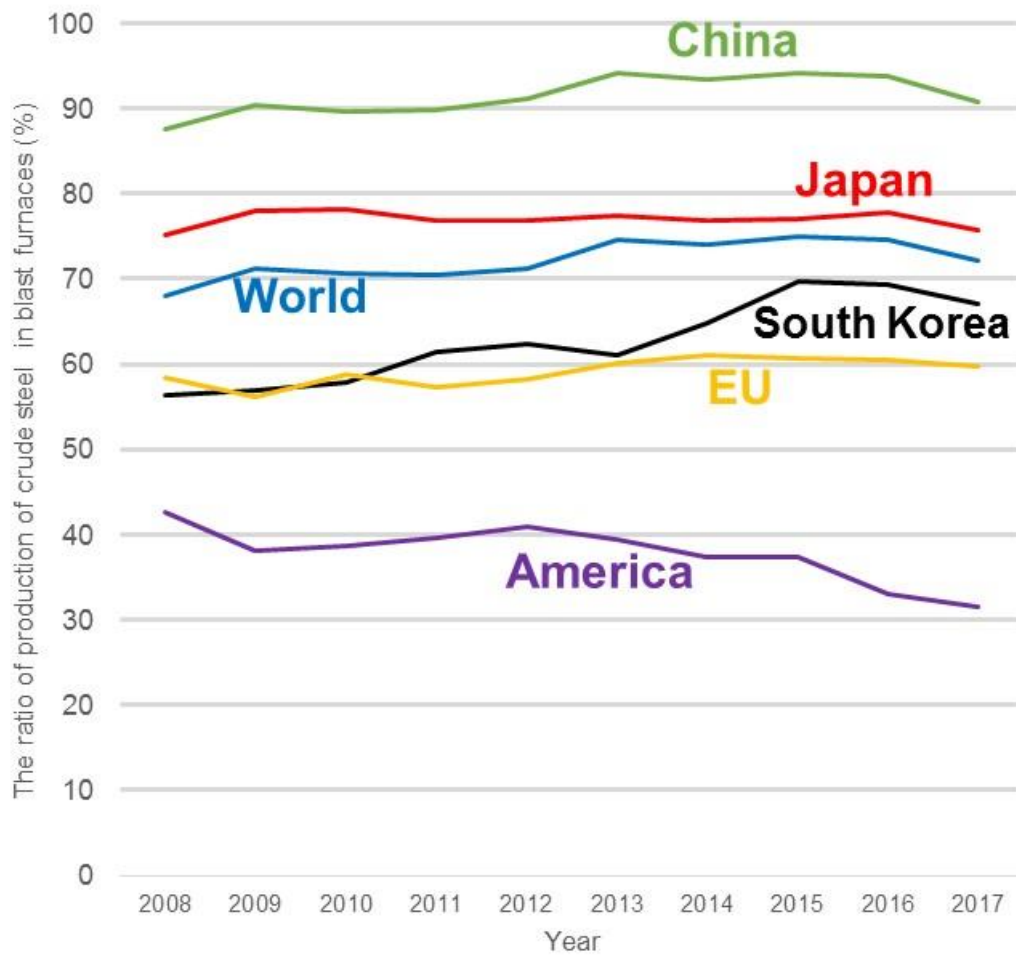


Fig.1-2. The ratio of production of crude steel in blast furnaces in the world<sup>4)</sup>.

国内一貫製鉄所では高炉法を用いて大規模かつ効率的に鉄鉱石を還元して銑鉄を造り、鋼材を圧延加工して鉄鋼製品を生産している。この理由は高炉法による銑鉄の製造が安価に大量に鉄鋼製品を生産するのに適しているためである。**Fig. 1-3**に鉄鋼業エネルギー原単位の国際比較の図を示す<sup>5)</sup>。作図にあたり日本のエネルギー原単位の値を基準値として採用し、他国エネルギー原単位と比較した。この図より日本鉄鋼業は世界最高水準のエネルギー効率を持つことがわかる。その一方で、鉄鉱石を還元する際の熱源および還元材として化石燃料である石炭を大量に使用しており、生産の際には多量の二酸化炭素が同時に排出されることが問題視されている。**Fig. 1-4**に国内の部門別および産業部門内での二酸化炭素排出量の円グラフを示す<sup>6)</sup>。部門別で見ると産業部門の二酸化炭素排出量が最も多く、更に産業部門内では鉄鋼部門が最も多くなっていることがわかる。環境保全の観点から鉄鋼部門からの二酸化炭素排出量削減が求められているが、前述したように我が国の鉄鋼生産技術のエネルギー効率は世界最高水準にあり、操業技術の改善のみでは抜本的解決は困難であると考えられる。そこで革新的技術開発のために経済産業省の主導により国家プロジェクトとして環境調和型製鉄プロセス技術開発(COURSE50)が設置され、産学官共同で現在推進されている。「COURSE50」は水素還元の利用などによる高炉からのCO<sub>2</sub>排出削減技術および高炉ガスからのCO<sub>2</sub>分離・回収技術などを開発するプロジェクトであり、これらの技術開発によって総合的に約30%のCO<sub>2</sub>削減を目指している。目標の達成には高炉内反応により排出されるCO<sub>2</sub>量の低減が必要不可欠である。このため高炉に投入される炭素を主成分としたコークスの一部代替として、水素分を多く含むコークス炉排ガスの鉄鉱石還元への活用技術の開発が現在見込まれている。

以上に述べた背景を踏まえて、大幅なCO<sub>2</sub>排出量削減技術開発のための水素利用技術開発達成のために、本研究では水素ガスを利用した鉄鉱石還元の際に生じる随伴反応について調査することとした。そこでまず水素ガスを利用することの利点および高炉内で生じる随伴反応に関してまとめる。

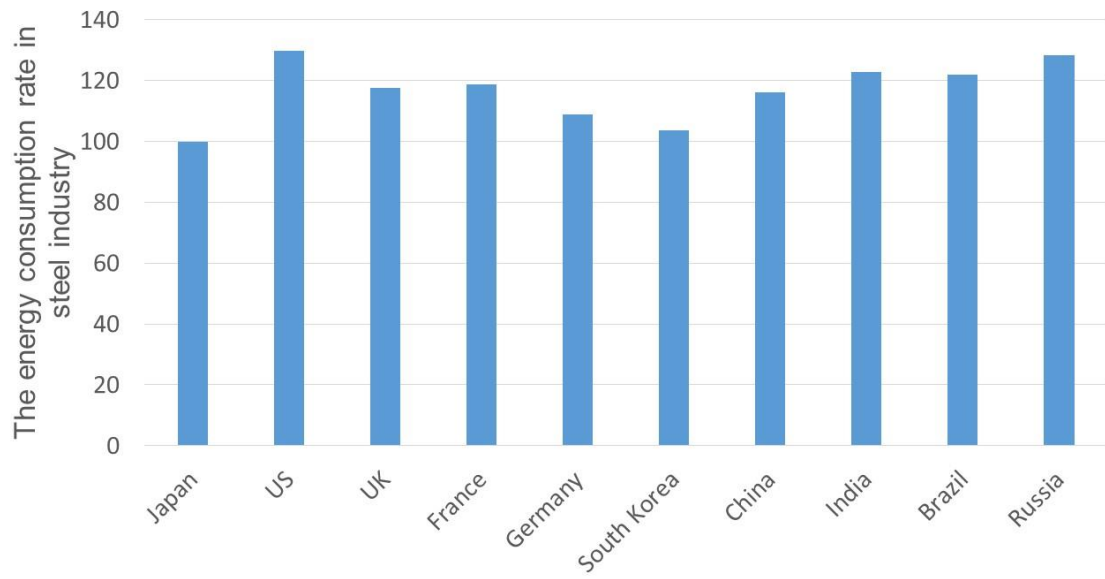


Fig.1-3. The energy consumption rate in steel industry in 2015<sup>5)</sup>.

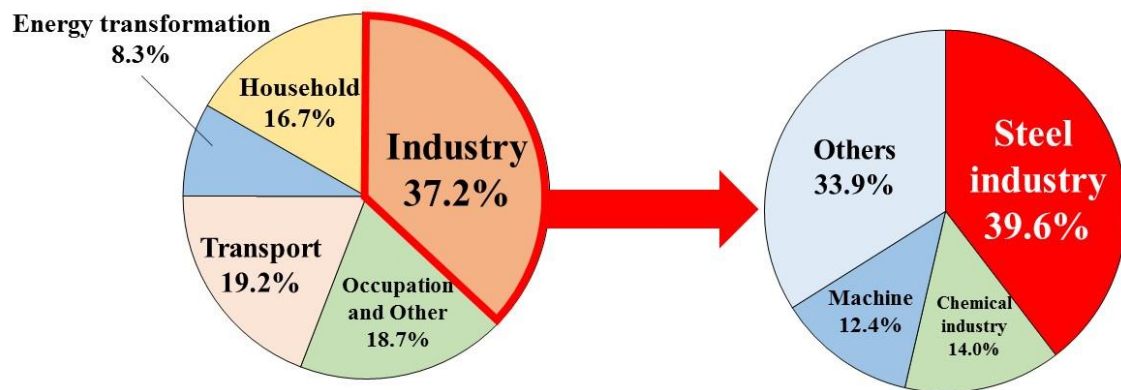


Fig.1-4. The ratio of CO<sub>2</sub> emission in Japan (2017)<sup>6)</sup>.

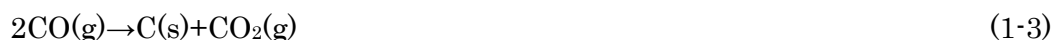


### 1.1.2 高炉内還元反応および水素ガス還元反応の際に生じる随伴反応

水素を用いた鉄鉱石の還元では、コークス炉ガスに含まれる水素を増幅させた改質コークス炉ガスを高炉内に吹き込み、従来では一酸化炭素ガスで行っていた鉄鉱石の還元((1-1)式)の一部を水素ガスで置換する((1-2)式)ことで二酸化炭素ガスの排出の削減を目指している。鉄鉱石の水素還元((1-2)式)の反応速度は一酸化炭素による間接還元に比べて非常に大きく<sup>7,8,9)</sup>、高速還元による操業の高効率化も同時に実現しうると考えられている。現在、この水素を用いた鉄鉱石の還元に関する研究が多くおこなわれている<sup>10,11)</sup>。



ただし、従来の高炉操業とは異なる高水素分圧高炉操業の実現に際して還元反応のみならず様々な随伴反応への対策・予測は必要不可欠である。水素を積極的に使用する上で発生しうる随伴反応は複数あるが、特に懸念されるべき随伴反応の一つとしては鉄を触媒として生じる炭素析出反応<sup>12)</sup>すなわち、(1-3)式、(1-4)式が挙げられる。



元来炉内低温部では(1-3)式に示す CO 同士による炭素析出反応が生じうる。水素を積極的に利用することで、(1-4)式による炉内炭素析出反応が促進され操業に影響を及ぼすことが予想される。この(1-3)、(1-4)式の反応が生じると還元ガスは鉄鉱石との還元で使用されずに、CO および H<sub>2</sub> 同士で反応し生成物として炭素が析出する。すなわち炭素析出反応による炉内還元ガス分圧の低下が懸念される。

ところで、炭素析出反応は高炉内部の比較的低温である 500℃～700℃の部分で進行すると考えられる。その後、析出炭素が炉内高温域に移動した場合、析出炭素は CO<sub>2</sub> との反応により、再度 CO ガスに転換し還元ガスとして再生産される可能性がある。以下に析出炭素のガス化反応について示す。



したがって、同一プロセス内においても温度ガス組成など雰囲気を制御することによ

り析出した炭素をガス化できる可能性がある。

以上に述べた炭素析出反応および析出炭素のガス化は高炉のみならず水素を利用する様々な工業プロセスで発生する可能性がある。上述した高炉以外の製鉄プロセスでは直接還元製鉄法を代表とする粉鉱石のガス還元プロセスにおいて天然ガス由来の水素が還元に使われていることが知られている。環境的負荷への配慮が求められる昨今の工業プロセスでは水素利用の技術的価値は非常に高いと考えられる。その一方で、 $H_2$ を用いる工業プロセスでの炭素析出反応の制御および系統的調査は必要不可欠であると考えられる。

そこで反応温度およびガス組成に応じた炭素析出量の把握および炭素析出反応メカニズムの調査が必要であると考えられる。それに加えて、析出炭素の物理的性状とガス化反応性についての検討が必要であると考えられる。以上に述べた背景を踏まえて、炭素析出反応および炭材ガス化反応に関する研究の現状についてまとめる。

## 1.2. 炭素析出反応および炭材ガス化反応に関する研究の現状

### 1.2.1. 炭素析出反応に関する過去の研究

CO-H<sub>2</sub> 混合ガスからの炭素析出反応の研究として様々な金属を触媒に用いた場合の反応挙動が調査されている。Aurelien Fabas<sup>13)</sup>らは鉄系合金の円盤状試料を対象として、浸炭性雰囲気における腐食挙動の検証を実施し、Ni および Cu の添加により形成される保護酸化物形成が炭素析出反応に対する耐食性を持つことを報告している。G. W. Han<sup>14)</sup> らは鉄形合金試料を対象として浸炭性雰囲気における腐食挙動の検証を実施し、Cr の添加による劇的な耐腐食性向上を確認し、その耐食性の向上メカニズムについて報告している。C. M. Chun<sup>15)</sup>らは、Inconel 合金および表面処理を実施した Inconel 合金を用いた実験から、酸化物表面保護層により浸炭が防止されることを報告している。M.A.A. Motin<sup>16)</sup>らは、セメンタイト生成は合金化によって阻害されることに注目し Fe-Si 合金を用いて Si 濃度の影響について調査している。結果として Si 濃度が大きいほど、腐食を伴うセメンタイト生成は抑止されることを報告している。H. J. Grabke<sup>17)</sup>らは鉄系合金試料および鉄試料を用いて浸炭性雰囲気における腐食メカニズムの調査を実施した。結果として鉄で生じる腐食形態と合金での腐食形態の違いを提案している。以上のように、炭素析出反応の主な研究対象は浸炭性雰囲気に曝露される部材の耐食性の解明を背景として、触媒となる合金およびどのような合金元素が耐食性に有利に働くのかに関するものが多い。また、現在でも腐食挙動および腐食形態そのもののメカニズムについては研究者によって議論が分かれている。

次に、酸化鉄の還元に伴って進行する炭素析出反応挙動に関する研究の現状について述べる。柏谷ら<sup>18)</sup>は鉄板試料を触媒として CO 単一ガスから炭素析出反応実験を実施してその形態を観察し、炭素析出反応を通じて繊維状炭素を確認するとともにその先端の粒子の同定を実施して Fe-C であることを報告している。澤井ら<sup>19)</sup>は、H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 混合ガスによって還元した鉄鉱石を用いて、H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-CO-CO<sub>2</sub> ガスで炭化して還元鉄気孔表面での浸炭反応が炭化反応を律速していると報告している。更に、炭素析出反応速度は水素濃度に依存することを報告している。西山ら<sup>20)</sup>は浸炭性環境で発生する腐食挙動について、400℃~800℃の中温度域で pit 状に鉄系触媒が減肉する現象が生じるものとし、装置ごとにガス組成、温度が異なるため対象とするガス雰囲気での系統的な検討が必要であることをまとめている。谷口ら<sup>21)</sup>は一酸化炭素によるへマタイト粒子の間接還元反応に際して、並発する炭素析出反応について検討を実施し炭素析出量を計測し反

反応機構を想定した上で、その反応速度について解析を行った。速度定数を求め、特に 650℃より低温領域の炭素析出反応量の再現に成功している。

以上のように、酸化鉄の還元を前提として鉄板試料あるいは酸化鉄粒子を用いて炭素析出反応の発生メカニズムおよび反応速度解析について様々実験が今までに実施されている。過去の製鉄分野での炭素析出反応に関する研究の歴史は長く、昭和 20 年代時点で CO 単一ガスからの炭素析出反応がなされ、平成 10 年ではオールコークス操業対応に伴った低水素分圧における炭素析出反応の研究が成されている。しかしながら、平成 10 年以来炭素析出反応に関する研究は製鉄分野において積極的に実施されていないのが現状である。今後 CO の間接還元を積極的に水素で代替させる場合、炭素析出反応は今までに注目されていなかったガス組成において発生する可能性があるため新技術の実現のために再度調査されるべきであり、特に従来は高炉内で想定していなかった高水素分圧での炭素析出反応に関しても議論が必要であると考えられる。したがって、本研究では更に広範囲でのガス組成・反応温度における炭素析出発生挙動および反応速度について検討を行った。また現在でも鉄を触媒とした炭素析出反応機構について完全に明らかにされているとは言い難く、単純な系での研究も継続していく必要がある。特に浸炭性ガス環境において炭素析出反応を伴い生じる金属の減肉現象であるメタルダスティング反応およびその機構については明らかにされていない点が多い。そのため、広範囲のガス組成に加えて炭素析出反応が起こるとされる温度範囲に注目した解析を行い、炭素析出反応・メタルダスティング反応メカニズムの解明および炭素析出反応制御のための知見を得ることが求められる。

### 1.2.2 炭材ガス化反応に関する過去の研究

過去のコークス等の炭材のガス化反応について幅広く研究が行われている。川上ら<sup>22)</sup>はグラッシーカーボン、グラファイト、コークス(3種類)、備長炭、竹炭、活性炭を試料に用いてガス化実験を行い、単位質量あたりの反応速度は備長炭、竹炭、活性炭がほぼ等しく、最大であることを報告している。孟<sup>23)</sup>らは鉄粉と混合された炭材のガス化反応における鉄の触媒作用を調査した。その結果、ガス化反応を一次反応とみなしたときの反応速度定数を算出し、多量の鉄と混合した炭材の真のガス化反応速度は、炭材単体よりも著しく速くなることを明らかにしている。以上のように、炭材のガス化反応についてコークスや竹炭などの炭種に注目した検討ならびにガス化反応速度の解析手法については種々研究が実施されている。しかしながら、鉄を触媒として生成した析出炭

素のガス化挙動についての検討は十分に実施されているとは言い難い。また、鉄を触媒として生成した析出炭素の形態は高炉で用いられる一般的な炭材とは著しく異なっている可能性があり析出炭素の物理的性状等におよぶ系統的な調査を踏まえた上でのガス化反応挙動の検討が求められる。

### 1.3 本論文の目的と本論の構成

以上を踏まえ、本研究では鉄を触媒として生じる CO-H<sub>2</sub> 混合ガスからの炭素析出反応挙動の調査の一環として還元鉄試料を用いた広範囲ガス組成および温度での炭素析出実験を行い、炭素析出反応速度に及ぼす種々の影響因子についての検討を行った。さらに、鉄を触媒として析出した炭素に関する物理的・結晶学的性状調査を実施した上でそのガス化反応性、反応挙動について調査を行い炭素析出反応および析出炭素ガス化反応速度解析を行った。

第一章は緒論であり、本研究の背景および目的、本論文の構成について述べた。まず本研究の背景として鉄鋼業の社会的立ち位置、重要課題である世界的気候変動への対応のための二酸化炭素排出抑制が必要であることを踏まえて、それらの対策としての H<sub>2</sub> ガス使用の有用性を示した。ただし、一方で高水素分圧高炉の安定操業には随伴反応の把握、制御が必要であることを踏まえて、CO-H<sub>2</sub> 混合ガスから鉄を触媒として生ずる炭素析出反応の挙動調査が必要不可欠であることを示した。次に、炭素析出反応に関する現状の研究について種々の触媒による炭素析出機構および炭素析出反応速度解析に関する研究をまとめたうえで、新しく操業が見込まれる高水素分圧高炉に関して必要となる炭素析出反応挙動に関する知見獲得の必要性を述べた。その後、炭材のガス化反応に関する調査について現状の研究として、種々の炭材によるガス化反応の調査結果をまとめた。鉄を触媒として CO-H<sub>2</sub> 混合ガスより析出する炭素の形態およびガス化挙動が未解明であることを述べたうえで析出炭素のガス化挙動に関する知見獲得の必要性を述べた。

第二章では、還元鉄を触媒とした炭素析出反応速度と反応温度、H<sub>2</sub> 濃度の関係を明らかにすることを目的として、種々の条件に関して炭素析出反応実験を行った結果について述べ考察を加える。実験試料はヘマタイトを 100vol%H<sub>2</sub>、600°C で還元した還元鉄試料を用いる。この試料の 500°C~700°C における広範囲での CO-H<sub>2</sub> 混合ガス炭素析出反応速度を測定することで、炭素析出反応に及ぼす反応温度、H<sub>2</sub> 濃度の関係を明らかにする。

第三章では、炭素析出挙動、炭素析出反応速度と還元鉄表面性状の関係を明らかにすることを目的として、ヘマタイト、マグネタイト、ウスタイトをそれぞれ H<sub>2</sub>、CO で還元をした試料を用いた炭素析出反応実験を行った結果について述べ考察を加える。炭素析出反応実験は 600°C、50vol%CO-50vol%H<sub>2</sub> で行う。実験から得られた結果より、還元鉄表面性状が炭素析出反応挙動におよぼす影響について考察する。

第四章では、鉄を触媒として生成した析出炭素のガス化反応挙動を明らかにすることを目的として、析出炭素を用いて種々の条件でのガス化反応実験を行った結果について述べ考察を加える。実験から得られた結果より、ガス化反応速度を 800℃～1000℃の温度範囲で調査する。また、ガス化前後での試料の結晶子サイズおよび炭素結晶性を調査し、得られた結果からガス化反応メカニズムについて考察する。

第五章は本論の総括である。

## 第 2 章 CO-H<sub>2</sub> 混合ガスからの炭素析出反応に及ぼす反応温度および水素ガス濃度の影響

### 2.1 緒言

高水素分圧高炉の操業では、炭材による鉄鉱石の還元反応を水素により一部代替して二酸化炭素の排出量削減に寄与する一方で、随伴反応である炭素析出反応を水素が促進する可能性が懸念される。炭素析出反応は 400°C~800°C の炉内低温部において進行する。この反応が生じると還元ガスである CO と H<sub>2</sub> が消費され、炭素が析出する。そのため炭素析出反応は還元ガス分圧の低下を引き起こす可能性がある。

前章で述べたように反応ガス組成と反応温度が炭素析出反応に及ぼす関係について調査した例は過去にも存在する。過去の研究では純鉄試料による炭素の析出挙動および反応機構について調査し析出炭素は膜状炭素と繊維状炭素の 2 種類であるとし、その形態は温度によって変化することが報告されている<sup>25)</sup>。他には、CO ガスより析出した炭素の大部分は繊維状炭素であることを確認し、先端の粒子は Fe-C 粒子であることが報告されている<sup>18)</sup>。ただし、温度・ガス組成に照らし合わせて炭素析出形態の変化を報告した例は少なく、炭素析出反応速度に関する検討例も少ない。

そこで本研究では製鉄分野での従来検討では例が少ない、酸化鉄粉を還元して作製した還元鉄粉を用いて広範囲の反応ガス組成および反応温度に関する炭素析出反応の検討を実施し、析出炭素の形態調査および炭素析出反応速度の検討を行った。そこで本章では、還元鉄触媒を用いた炭素析出反応挙動の研究の一環として炭素析出反応温度および水素ガス濃度に注目した実験を行い、炭素析出反応挙動に関する反応温度および水素濃度の影響を明らかにすることとした。



## 2.2 実験方法

### 2.2.1 実験試料

本実験では市販の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  試薬を還元することで還元鉄試料を得た。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  試薬の組成を **Table 2-1** に示す。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  試薬を約  $30\text{mm}\phi \times 15\text{mm}$  に加圧成型した後、大気雰囲気下のマッフル炉にて保持温度  $1350^\circ\text{C}$ 、保持時間 1h で焼成した。焼成後の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を  $45\mu\text{m}$  になるように粉碎、篩い分けを行い  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  試料とした。作製した  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  試料を還元し、還元鉄試料を作製した。還元には **Fig. 2-1** で示す横型炉を用いた。横型炉を用いた理由は効率的かつ大量に還元鉄試料を作製するためである。炉内への試料装入に際して、**Fig. 2-1** に示すようにアルミナポートの上に白金シート、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  試料を置いた。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  試料は保持温度  $600^\circ\text{C}$ 、保持時間 20 分、 $100\text{vol}\%\text{H}_2$  雰囲気下で還元を行った。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  試料を還元後、炉内雰囲気を  $100\text{vol}\%\text{N}_2$  に切り替えて室温までおよそ 10 時間除冷し還元鉄試料を得た。還元鉄試料が冷却される前に大気中に取り出した場合、大気中酸素と還元鉄試料が反応し酸化反応が激しく進行する可能性がある。そのため不活性雰囲気中で長時間かけて除冷をすることによって再酸化反応を防止した。還元が Fe まで進行したことを確認するために XRD 分析を行った。その結果を **Fig. 2-2** に示す。XRD 分析結果より試料が Fe まで還元されていることを確認した。

KEYENCE 製 VE-8800、島津製作所製 SS550、日立ハイテクノロジーズ製 SU3500 用いて還元鉄試料、還元前の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  試料の SEM 観察を実施した。**Fig. 2-3** に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  試料および還元鉄試料の SEM 観察結果を示す。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  試料から還元鉄試料への還元反応を経て試料表面に空孔が形成されていることがわかる。

Table 2-1. Chemical composition of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  reagent (mass%).

$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_4$	$\text{MnO}$	$\text{SiO}_2$
98.5	0.2	0.3	0.06

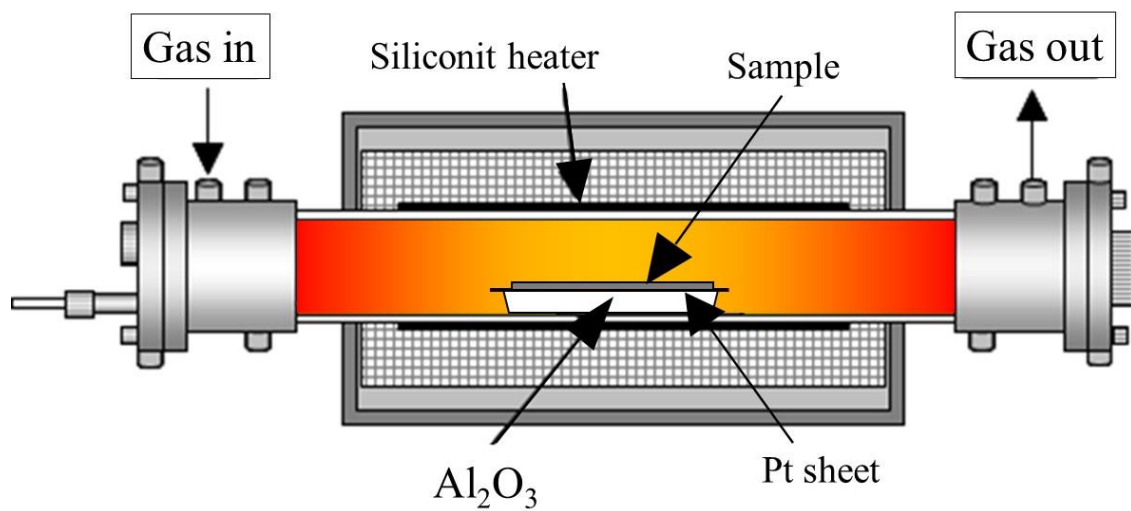


Fig.2-1. Schematic illustration of electric furnace.

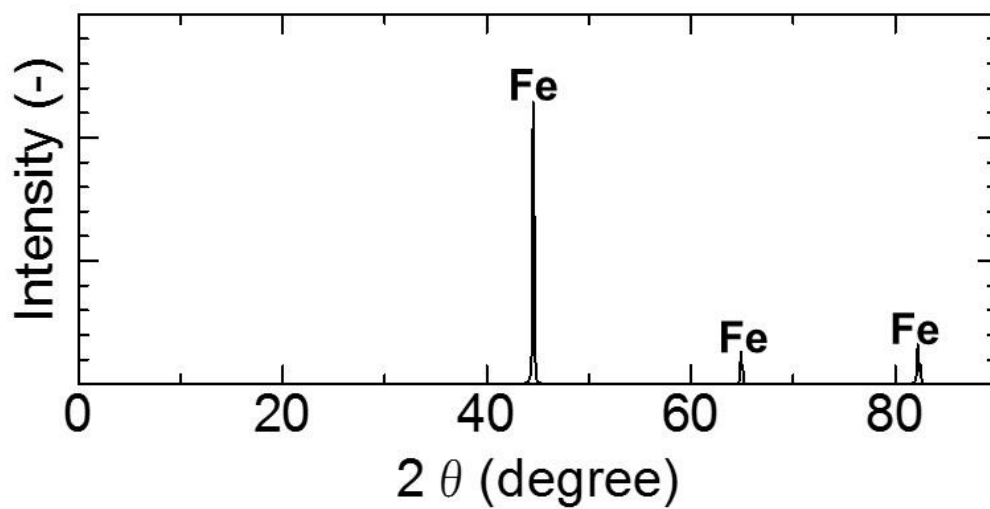


Fig. 2-2. XRD analysis of reduced iron sample.

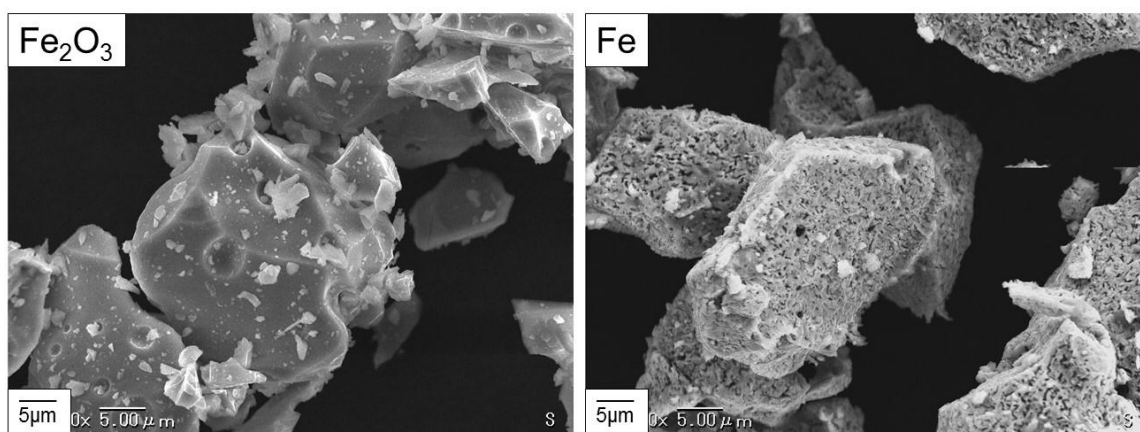


Fig. 2-3. SEM observation of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and Fe sample.

### 2.2.2 実験装置および実験手順

**Fig. 2-4**に実験装置として用いた熱天秤の略図を示す。実験には $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ を用いた。**Fig. 2-5**にガス系統図を示す。**Fig. 2-5**のようにガスボンベから送られたガスはマスフローコントローラーを経由し、任意のガス流量を設定してから実験に使用した。還元鉄試料は**Fig. 2-6**に示すようにセラミック繊維を敷いた白金バスケットにアルミナ坩堝を入れその中に設置した。試料重量は0.028gとした。還元鉄試料の炉内への設置に際して、試料の再酸化を防止するために炉内を100vol% $\text{N}_2$ で置換した。その後、白金線を用いて吊るした試料を炉内の均熱帯に設置し所定の実験温度である500°C、600°C、700°Cまで予熱を行った。続いて $\text{N}_2$ ガスを所定の反応ガス組成に切り替えて炭素析出反応を開始させ、30分後炉内雰囲気再度100vol% $\text{N}_2$ で置換した。実験中、試料の重量変化はひずみゲージで連続的に測定した。冷却に際して**Fig. 2-7**のようにひずみゲージと一体になっている蓋を開けた状態でそれぞれの位置で15分間ずつ冷却を実施した。このとき炉内には100vol% $\text{N}_2$ を流入した状態にすることで試料の酸化反応を防止した。反応ガス組成はそれぞれの温度で100vol% $\text{CO}$ 、90vol% $\text{CO}$ -10vol% $\text{H}_2$ 、75vol% $\text{CO}$ -25vol% $\text{H}_2$ 、50vol% $\text{CO}$ -50vol% $\text{H}_2$ 、25vol% $\text{CO}$ -75vol% $\text{H}_2$ 、10vol% $\text{CO}$ -90vol% $\text{H}_2$ とした。ただし、500°Cにおいてのみ上述のガス組成に加えて95vol% $\text{CO}$ -5vol% $\text{H}_2$ 雰囲気下での実験を行った。

- (1) Water inlet
- (2) Water outlet
- (3) Seal gas inlet
- (4) Strain gauge
- (5) Copper tube
- (6) Platinum wire
- (7) Gas outlet
- (8) Sample in  
Pt basket
- (9) Reaction tube
- (10) Electric furnace
- (11) Gas inlet
- (12) Thermocouple

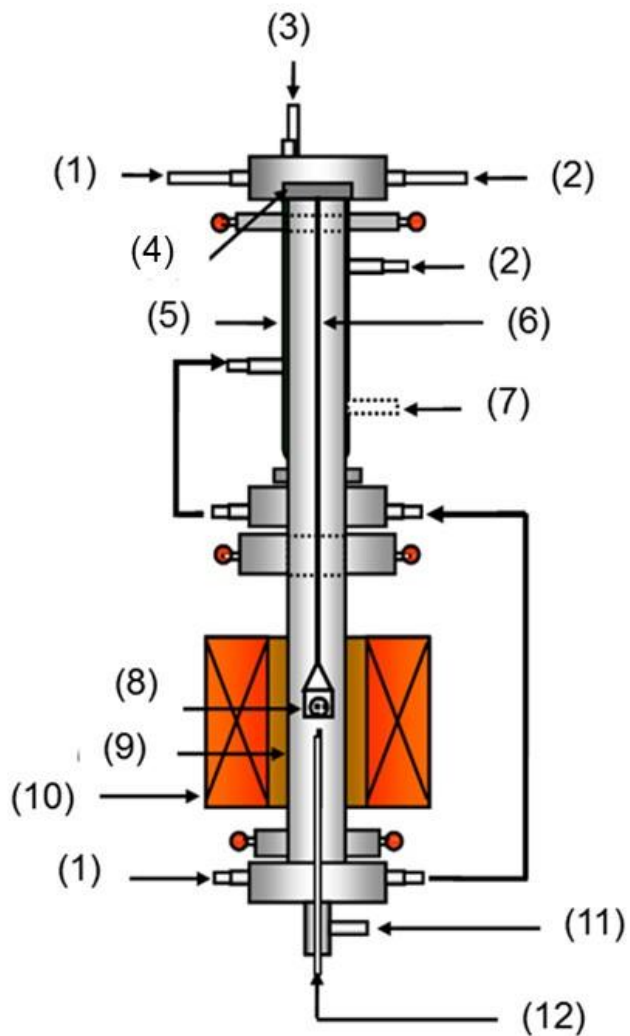
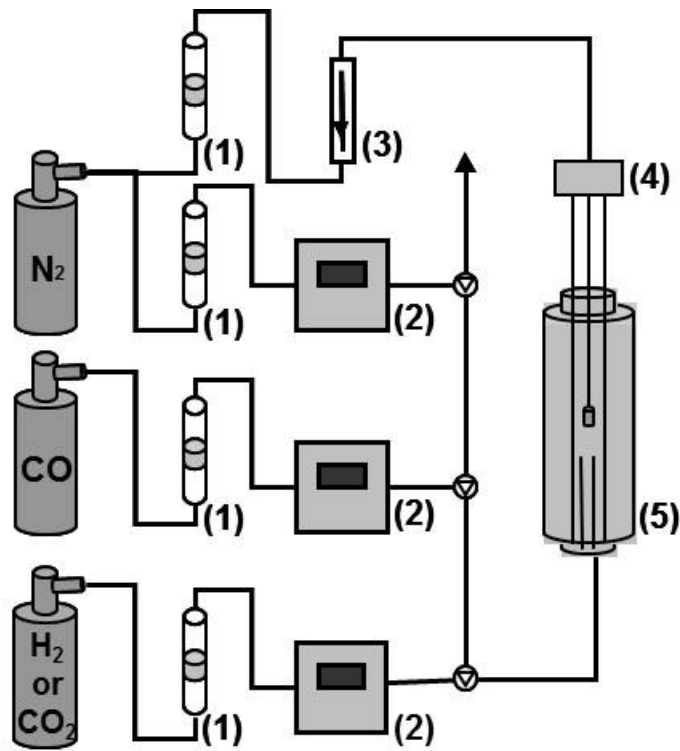


Fig. 2-4. Schematic illustration of thermobalance.



(1) Silica gel (2) Mass flow controller (3) Float type flow meter  
 (4) Strain gauge (5) Electric furnace

Fig. 2-5. Schematic view of gas path for carbon deposition reaction.

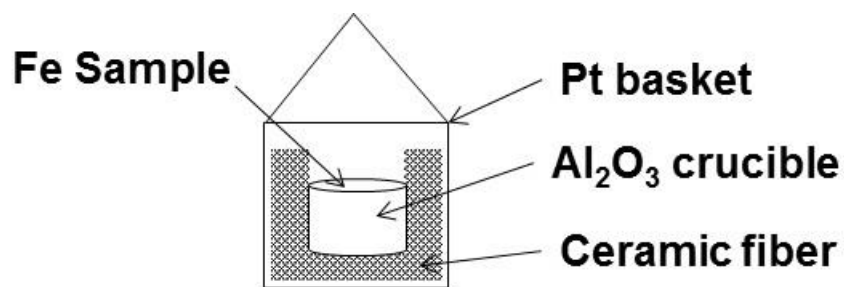


Fig. 2-6. Schematic illustration of sample.

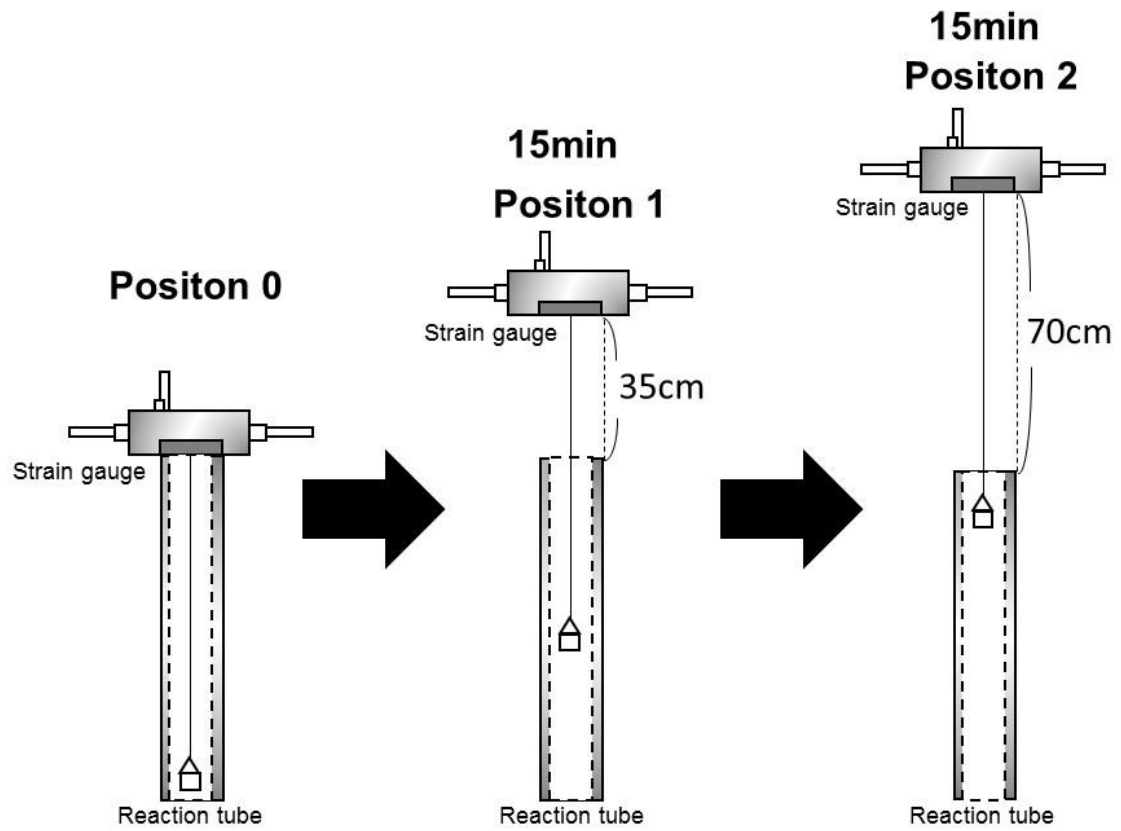


Fig. 2-7. Schematic illustration of cooling method of sample.

## 2.3 実験結果および考察

### 2.3.1 炭素析出反応中の重量変化曲線

**Fig. 2-8~Fig. 2-10** にそれぞれ 500℃、600℃、700℃における各ガス組成で得られた重量変化率曲線を示す。なお、500℃の 100vol%CO、700℃の 100vol%CO での重量変化量は計測精度以下での重量変化となったため、実験開始時と実験終了時の重量変化よりグラフを作成した。重量変化率は実験中の試料重量を試料内 Fe 重量で規格化するために以下の式より算出した。

$$\text{Weight change ratio (-)} = \frac{\Delta m}{m^0} \quad (2-1)$$

ここで、 $\Delta m$  は実験中の試料重量変化を示し、炭素析出反応による重量変化と考えられる。 $m^0$  は実験前試料重量を示す。これらの図より全ての温度で、ガス組成が 100vol%CO での重量変化が最も小さくなった。したがって、CO-H<sub>2</sub> 混合ガス雰囲気下での炭素析出速度は CO 単一ガス雰囲気下での炭素析出速度よりも非常に大きくなり、鉄の質量の数倍もの炭素が析出したことがわかる。これは全ての温度に共通して見られた。これは炭素析出反応が水素によって促進されたことを示している。以下に、考えられる炭素析出反応を示す。



以上の炭素析出反応式より H<sub>2</sub> が CO ガスに添加されることで炭素析出反応式は(2-2) 単一から、(2-2)および(2-3)が並列して進行する炭素析出反応へと機構が変化した結果、炭素析出反応で生じる炭素量は増加したと考えられる。

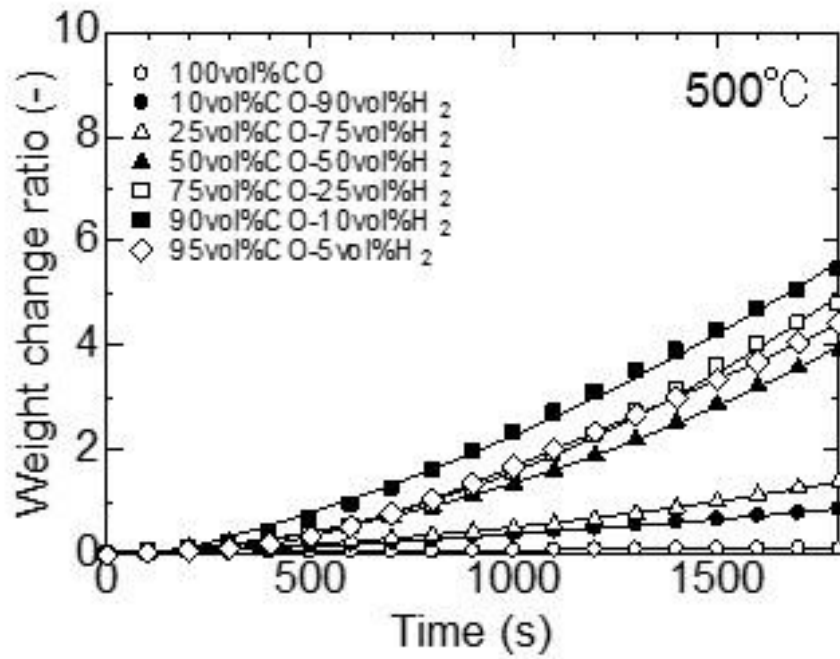


Fig. 2-8. Weight change curves of sample with CO-H<sub>2</sub> gas mixture at 500°C.

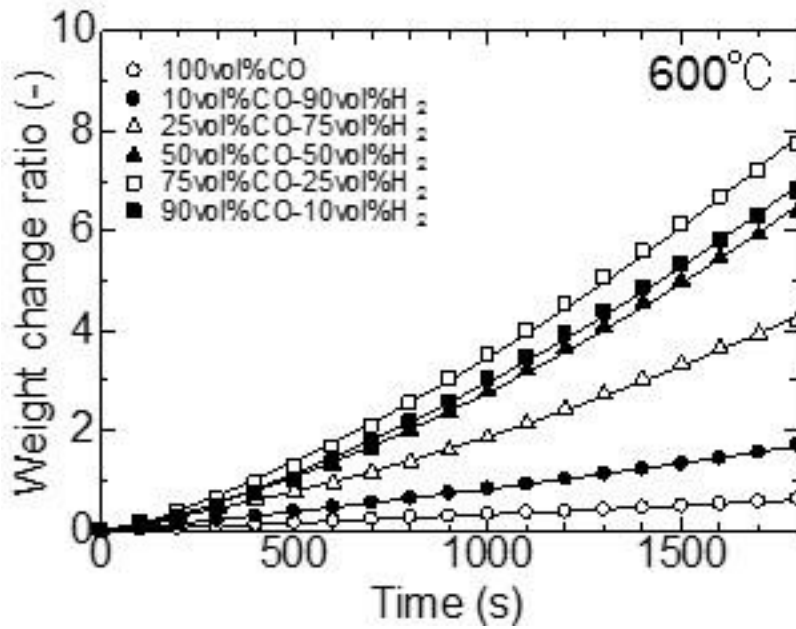


Fig. 2-9. Weight change curves of sample with CO-H<sub>2</sub> gas mixture at 600°C.



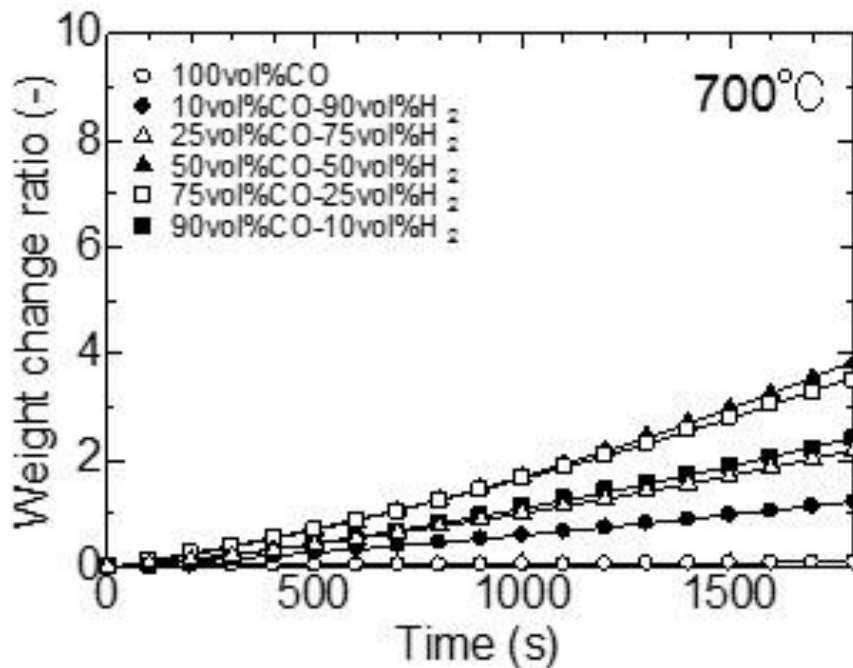


Fig. 2-10. Weight change curves of sample with CO-H<sub>2</sub> gas mixture at 700°C.

Fig. 2-11 に各温度における各ガス組成での最終重量変化率の結果を、Fig. 2-12 に各温度における最終重量変化率とガス組成との関係を示す。最終重量変化率は実験中の試料重量を試料内 Fe 重量で規格化するために以下の式より算出した。

$$\text{Final weight change ratio}(-) = \frac{m_f}{m^0} \quad (2-4)$$

ここで、 $m_f$ は実験 1800s 後における実験試料重量を示す。 $m^0$ は実験前試料重量を示す。この図より、全てのガス組成で 600°Cでの最終重量変化率が最も大きくなったことがわかる。また、Fig. 2-12 より CO-H<sub>2</sub> 系混合ガスの組成に注目すると、500°Cでは 90vol%CO-10vol%H<sub>2</sub> で最大の重量変化率となった。600°Cでは 75vol%CO-25vol%H<sub>2</sub> で最大の重量変化率となった。700°Cでは 50vol%CO-50vol%H<sub>2</sub> で最大の重量変化量となった。以上より、反応温度によって最大の炭素析出量を示すガス組成は異なることがわかる。また炭素析出量は 600°C、75vol%CO-25vol%H<sub>2</sub> で最大となった。以上の結果より、反応温度およびガス組成によって炭素析出反応の速度が変化することがわかる。

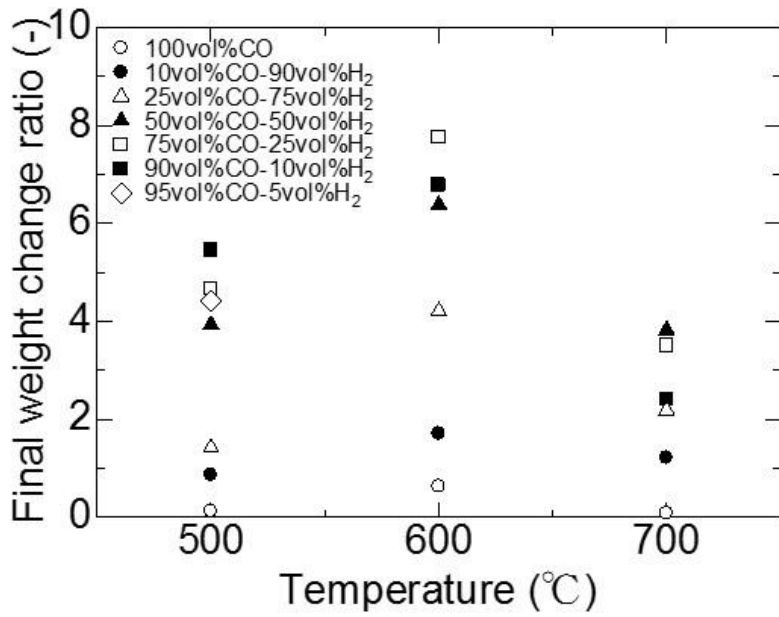


Fig. 2-11. Effect of temperature on the final weight change ratio of carbon deposition reaction in each gas composition for 1800s.

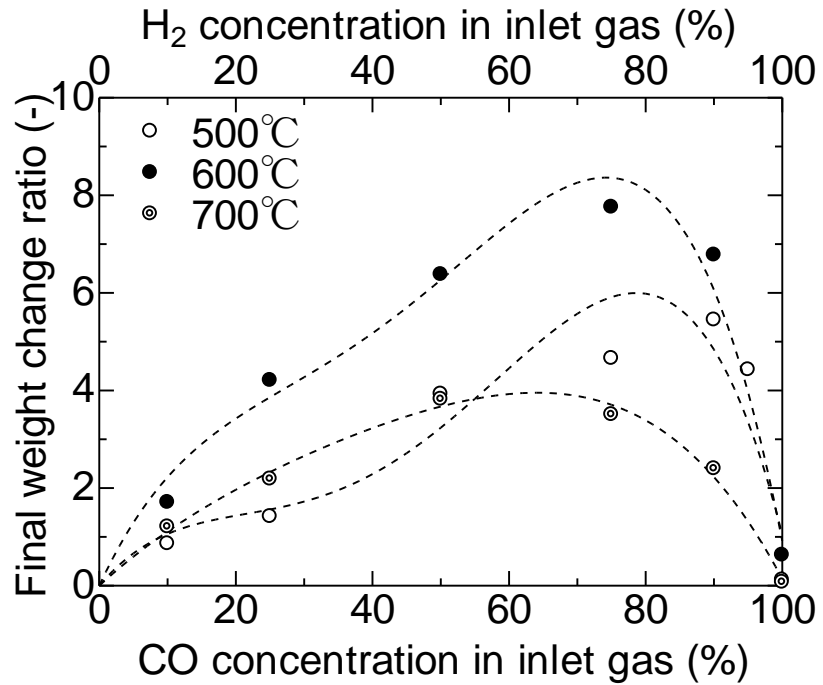


Fig. 2-12. Effect of temperature CO concentration and H<sub>2</sub> concentration on final weight change ratio in each temperature.

### 2.3.2 実験後試料の XRD 解析・SEM 観察結果

2.3.1 より反応温度およびガス組成によって炭素析出量は大きく変化することがわかった。したがって、反応温度およびガス組成によって炭素析出機構および形態が変化している可能性がある。そこで炭素の析出形態に及ぼすガス組成と温度の影響を調査するために CO-H<sub>2</sub> 雰囲気下で作製した実験後試料の XRD 解析を行った。Fig. 2-13~Fig. 2-15 に各実験温度での XRD 解析結果を示す。実験後試料からはそれぞれ Fe、C、Fe<sub>3</sub>C が検出された。Fe<sub>3</sub>C は炭素析出反応により析出した C と Fe が反応し生成したと考えられる。また炭素析出量が多い場合に C の回折強度は大きくなっていることがわかる。100vol%CO、600°Cの実験後試料から得られた回折ピークは唯一明確な Fe の回折ピークが確認された。

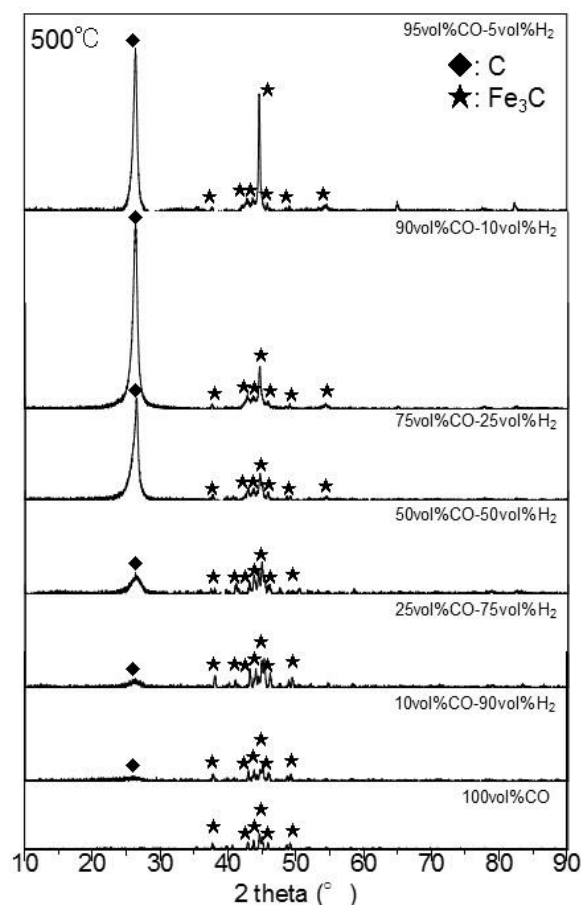


Fig. 2-13. XRD patterns of sample after 1800s carbon deposition reaction in each gas composition at 500°C.

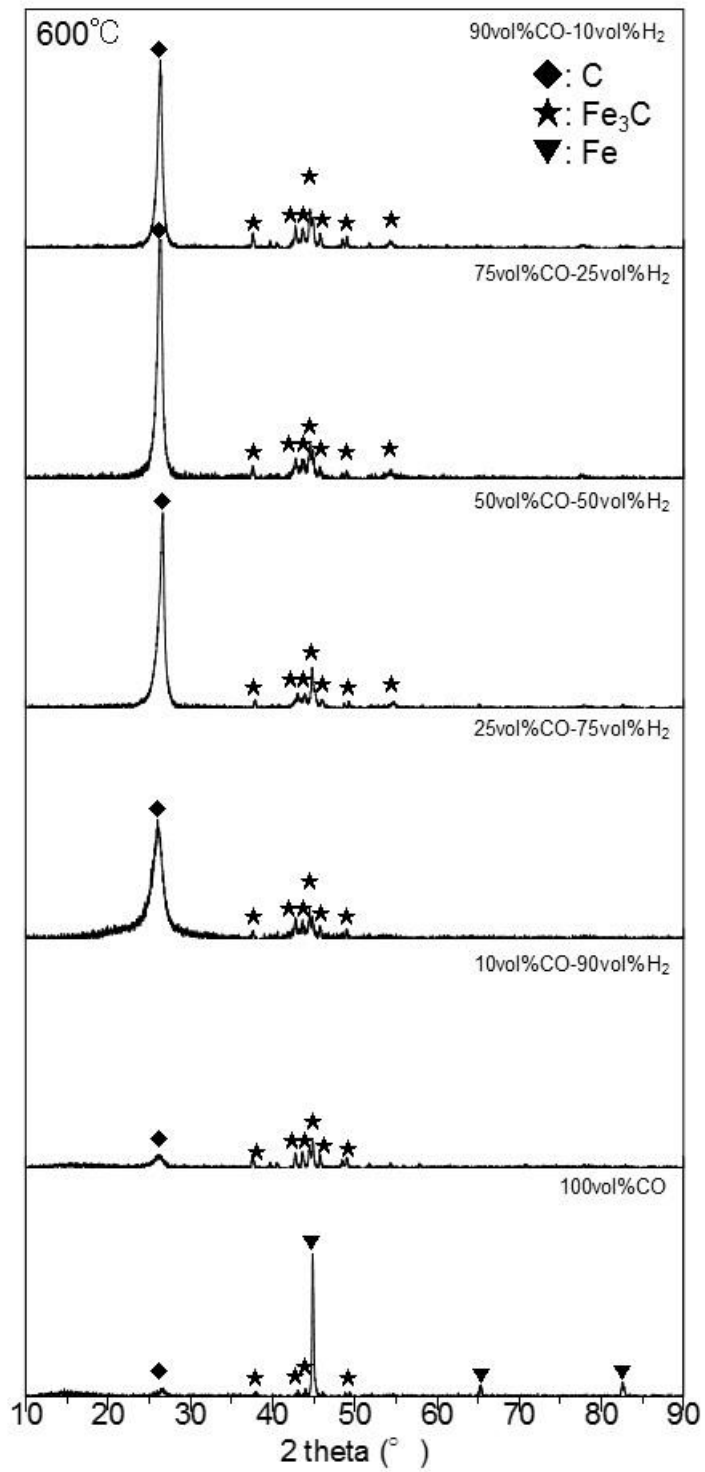


Fig. 2-14. XRD patterns of sample after 1800s carbon deposition reaction in each gas composition at 600°C.

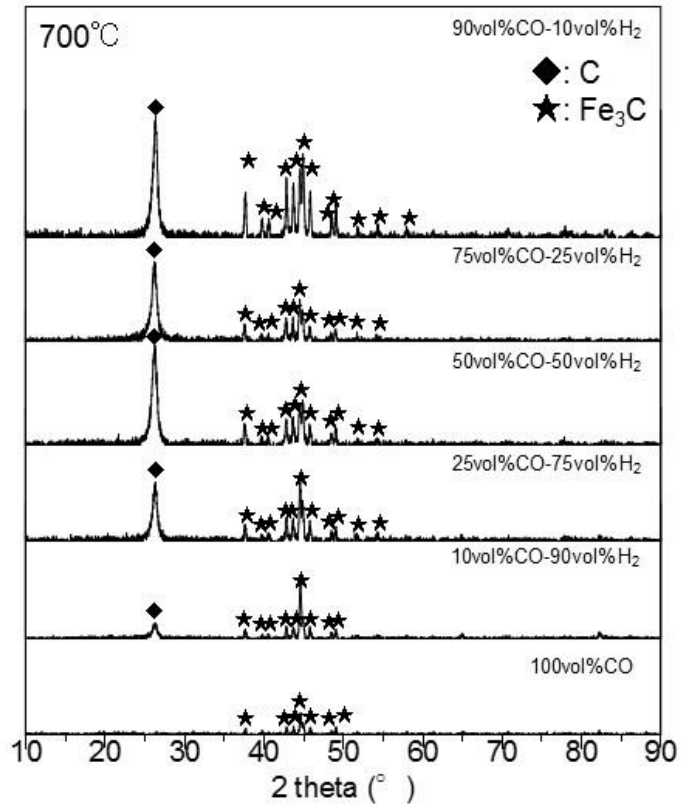


Fig. 2-15. XRD patterns of sample after 1800s carbon deposition reaction in each gas composition at 700°C.

Fig. 2-16~Fig. 2-18 に各実験温度での SEM 観察結果を示す。炭素析出変化に伴う試料表面形態の変化を調査するために実験後試料表面を高倍率で観察をした。一部の実験後試料からはおよそ 200nm の径を有する鉄微粒子およびそれを起点として成長する繊維状炭素が確認された。Fig. 2-17 中、600°C75vol%CO-25vol%H<sub>2</sub> に関して 30kV の加速電圧で観察を行い、内部構造の調査を試みた。繊維形状の炭素構造には中空を持つカーボンチューブか中空を持たないカーボンファイバーの二通りが可能性として挙げられるが、本観察結果では内部構造については明確な判別をすることはできなかった。繊維状炭素の太さは鉄微粒子の径に概ね対応していた。炭素析出反応温度 500°C、600°C で生成した鉄微粒子の径よりも炭素析出反応温度 700°C で生成した鉄微粒子の径は大きくなった。すなわち、反応温度が高くなるほど鉄微粒子径は大きくなると考えられる。500°C の実験で繊維状炭素および鉄微粒子が確認されない条件は 10vol%CO-90vol%H<sub>2</sub>、25vol%CO-75vol%H<sub>2</sub>、100vol%CO の 3 条件であった。600°C と 700°C の実験で繊維状炭素および鉄微粒子が確認されない条件は 100vol%CO のみであった。以上の 5 つの実験後試料のうち 600°C、100vol%CO での実験後試料からのみ鉄微粒子が観察された。それ以外の 4 つの実験後試料からは鉄微粒子の生成はなく、試料表面が隆起している様子が観察された。

実験後試料は繊維状炭素が生成しているか否かに分類されることがわかった。XRD 解析結果と併せると、繊維状炭素が生成されていない場合は表面に炭素セメンタイトが形成していると考えられる。さらにその形成相によって還元鉄に存在する空孔が被覆されていると考えられる。一方で繊維状炭素が形成している場合、重量変化量は大きくなることがわかった。これは鉄微粒子の触媒表面積が大きく炭素析出反応が大きく促進されているためだと考えられる。J. Zhang ら<sup>26)</sup> が実施した TEM 解析によると鉄微粒子からは鉄と炭素の回折ピークが検出されたことが報告されている。加えて、本研究の XRD による試料相解析ではセメンタイトと炭素が主に検出された。従って、先端の鉄微粒子はセメンタイトが分解し生成したものであると推定した。また 600°C、100vol%CO での実験後試料の XRD 解析では強い Fe ピークが検出されている。加えて、500°C、700°C、100vol%CO では 600°C、100vol%CO よりも炭素析出量が少ないもののセメンタイトの回折ピークが確認されたことから、600°C、100vol%CO の条件下においてもセメンタイトが生成しうる炭素析出量があったものと考えられる。温度条件によってセメンタイトが生成し得ない可能性もあるが、試料表面に微細な粒子が存在していることからセメンタイトの生成・分解反応が進行したことで鉄のピークが強く得られ

たとえられる。他条件ではその鉄微粒子を触媒として、炭素析出反応が生じてセメントタイトが再度生成されるためセメントタイトの回折ピークが強く得られたと考えられる。温度に注目すると、600°Cで重量変化量の極大値をとることがわかる。過去に安藤ら<sup>25)</sup>は炭素析出反応速度が650°C付近で極大値をとることを報告しており、本研究の結果はこれを支持するものであると考えられる。SEM観察結果より、他温度と比べると700°Cの実験後試料から確認された鉄微粒子は径が大きかった。このため、700°Cでは最も鉄微粒子群が有する触媒としての反応界面積が小さくなったために炭素析出反応量が他の条件よりも少なくなった可能性がある。

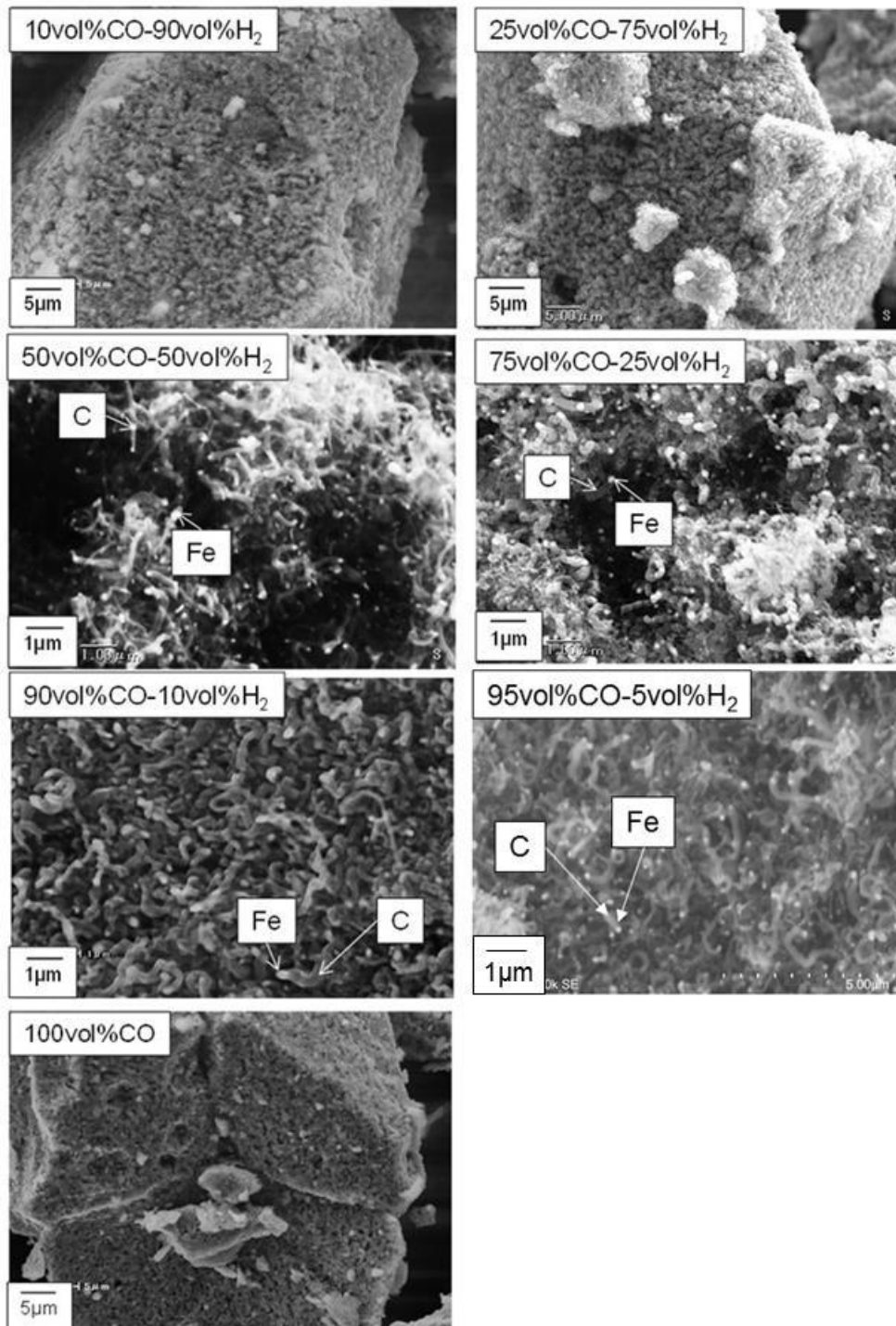


Fig. 2-16. Secondary electron images of carbon deposited on iron in each gas composition at 500°C.



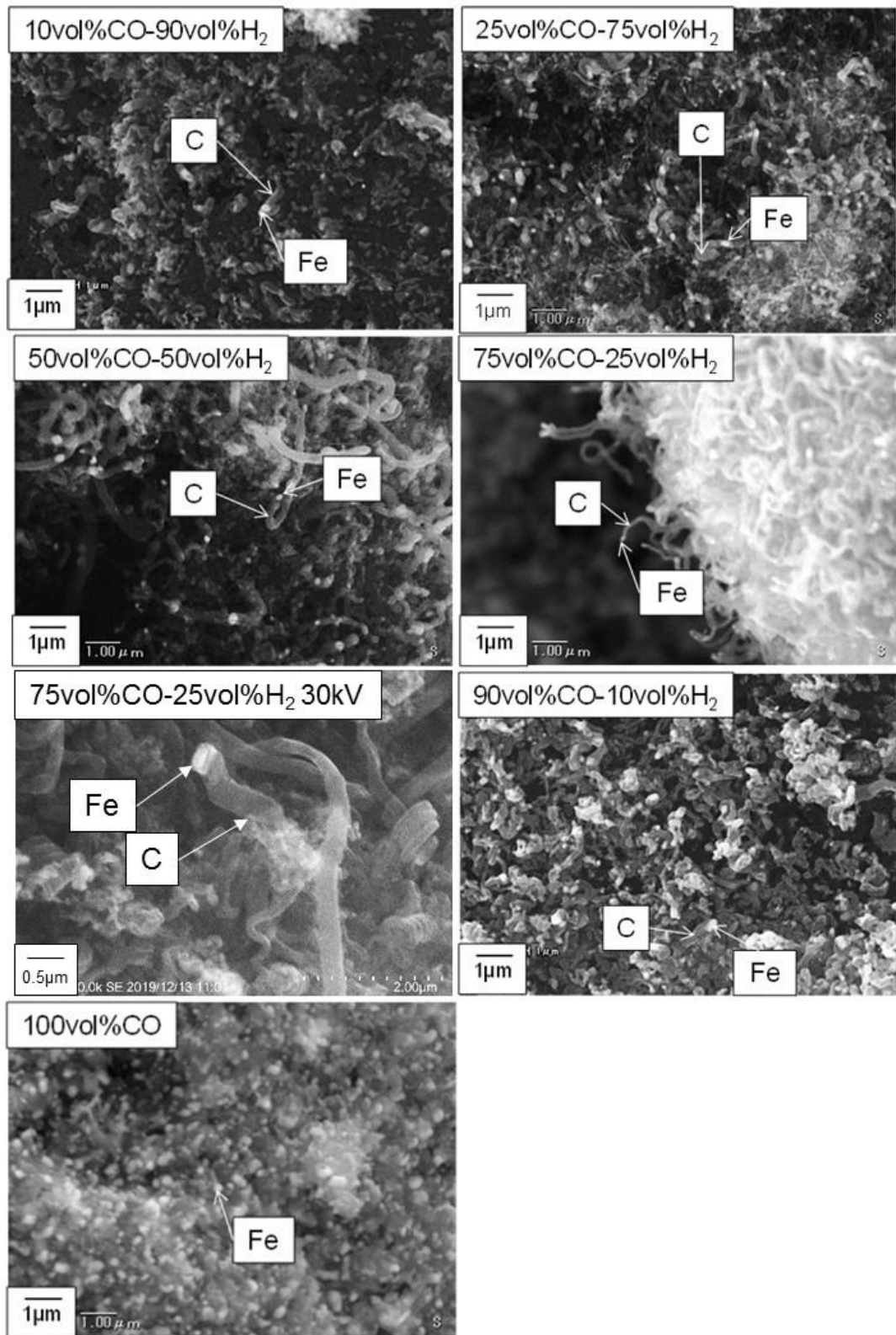


Fig. 2-17. Secondary electron images of carbon deposited on iron in each gas composition at 600°C.

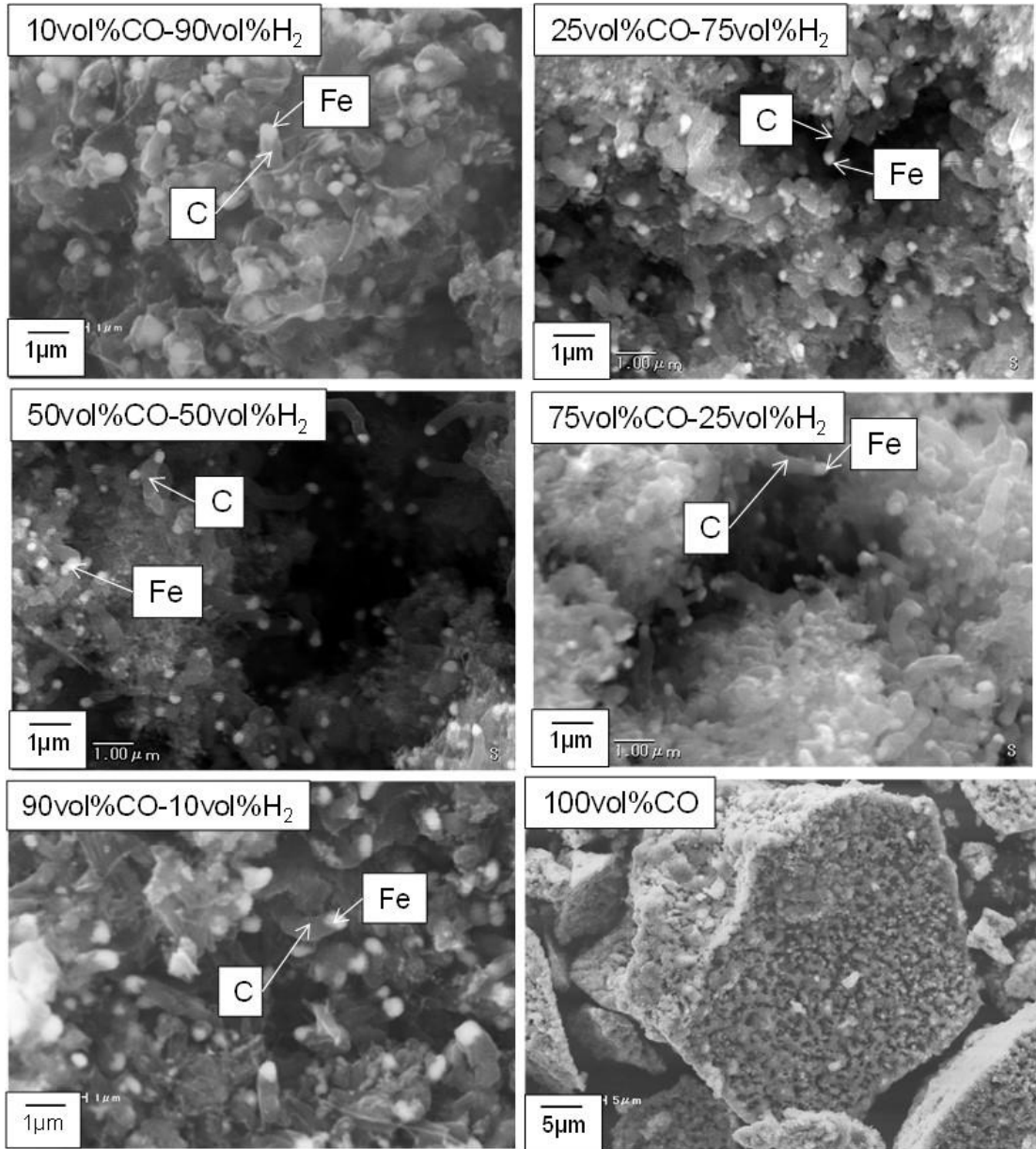


Fig. 2-18. Secondary electron images of carbon deposited on iron in each gas composition at 700°C.

### 2.3.3 炭素析出形態の経時変化

2.3.2 における実験前後試料の表面性状および試料相同定によって炭素析出反応中に試料特性が著しく変化することが明らかになった。そこで炭素析出反応中断試料を作製し、炭素析出反応形態の経時変化を調査することにした。炭素析出反応を 600℃、75vol%CO-25vol%H<sub>2</sub> 中で 300s、600s、800s、1000s、1400s で中断し、XRD 解析および SEM 観察を実施した。それぞれの中断試料の XRD 結果を **Fig. 2-19** に示す。**Fig. 2-18** より、実験後試料全てからセメントイトが検出されたことがわかる。反応時間が大きくなると C の回折ピークが大きくなった。これは繊維状炭素の析出量に応じて C の回折ピークが大きくなったためと考えられる。SEM 観察結果より、炭素の析出形態は鉄微粒子を起点として成長する繊維状炭素が主であると考えられる。それぞれの中断試料の SEM 観察結果を **Fig. 2-20** に示す。300s 時点では試料表面形態が変化し、実験前試料表面に存在していた空孔は確認できなかった。この結果から新しい相が試料表面に形成していると推察される。さらに 600s 以降では鉄微粒子の生成が確認されるとともにそれを起点に成長する繊維状炭素が確認され、反応時間が長くなるほど繊維状炭素の成長が進行していることがわかる。中断試料の XRD 解析結果よりセメントイトは全ての中断試料より得られている。更に炭素析出反応の進行に伴って繊維状炭素が成長していることから、鉄微粒子の同一反応界面で鉄微粒子を触媒としてセメントイト化と繊維状炭素の形成を繰り返すことでそれぞれの鉄微粒子を起点として繊維状炭素がその形状を保ったまま成長すると考えられる。

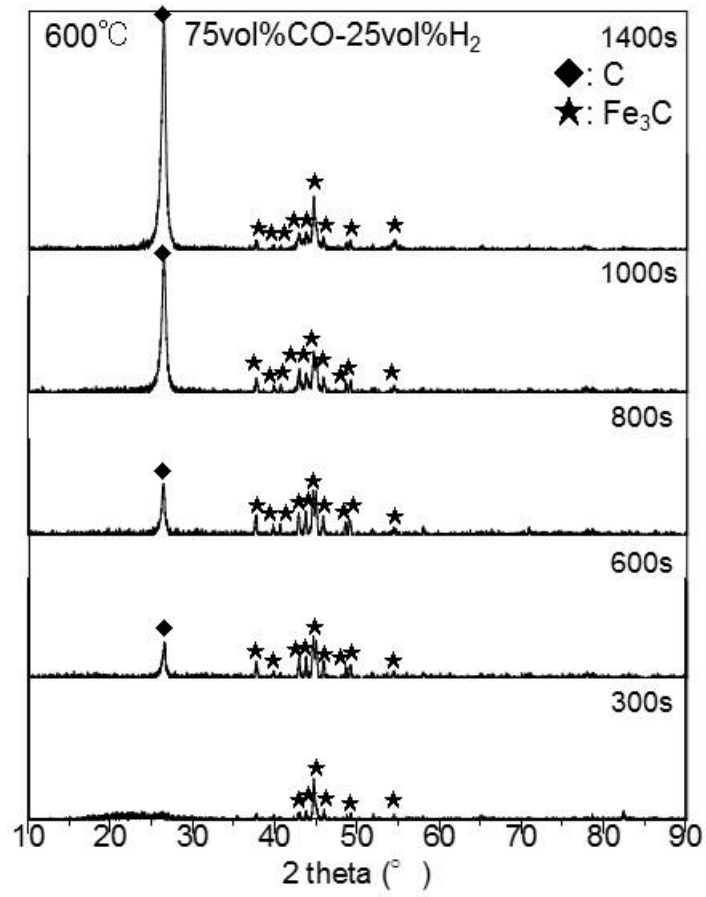


Fig. 2-19. XRD patterns of sample in each reaction time at 600°C in 75vol%CO-25vol%H<sub>2</sub>.

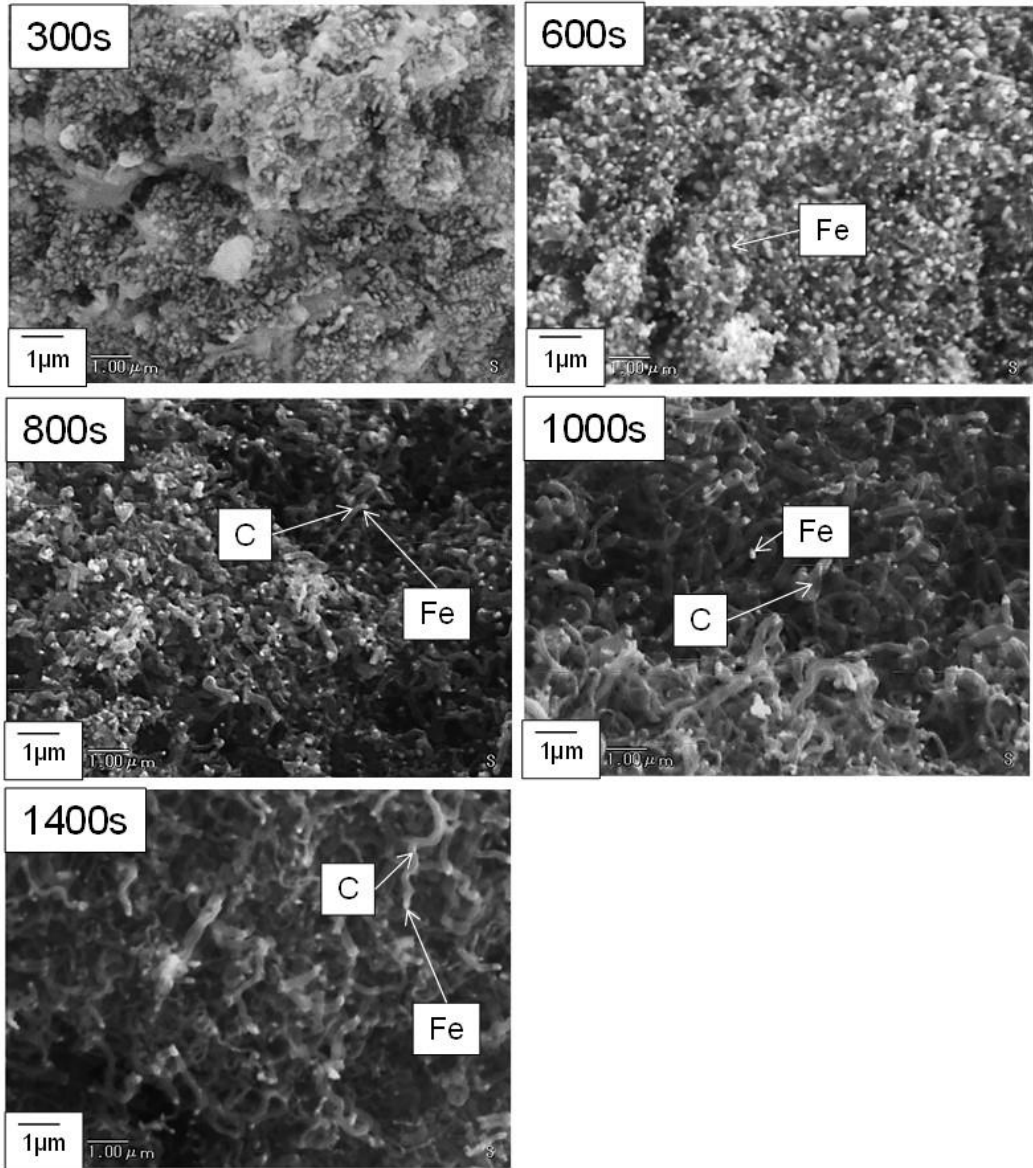


Fig. 2-20. Secondary electron images of carbon deposited on iron from respective reaction time at 600°C in 75vol%CO-25vol%H<sub>2</sub>.

以上 SEM で観察された鉄微粒子および繊維状炭素を更に詳細に調査するために試料表面相以外の相をなるべく形状を保持したまま観察するために **Fig. 2-21** に示す手順で観察用試料の観察を実施した。まず中断試料とエタノールを同一の容器に装入し軽く振った。この操作は表面の炭素相と内部の炭素相とを分けるために行った。その後、注射器で溶液を採取しマイクログリッドに少量滴下した。以上の操作で作製した観察試料のマイクログリッドに対して SEM 観察を実施した。尚、SEM 観察に際して、マイクログリッドはステージ上にカーボンテープで貼り付けた。**Fig. 2-22** にその観察結果を示す。**Fig. 2-22** よりほとんどの条件で試料表面で見られた相と似た相が観察されたことがわかる。したがって、内部相まで一様に鉄微粒子、繊維状炭素相が広く分布している可能性が高いと考えられる。試料相内部には還元鉄の残留が確認できる相が存在する可能性も否定はできないため、更なる調査が必要であると考えられる。

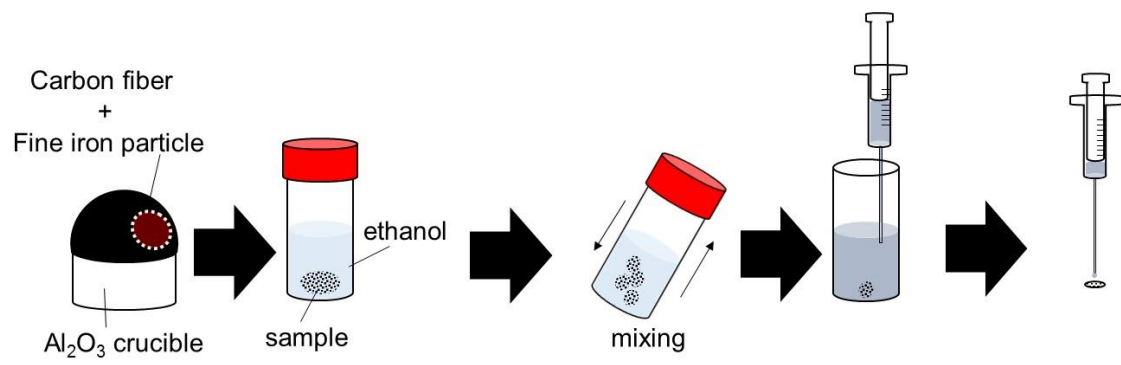


Fig. 2-21. Preparation of SEM observation sample on Cu micro grid.

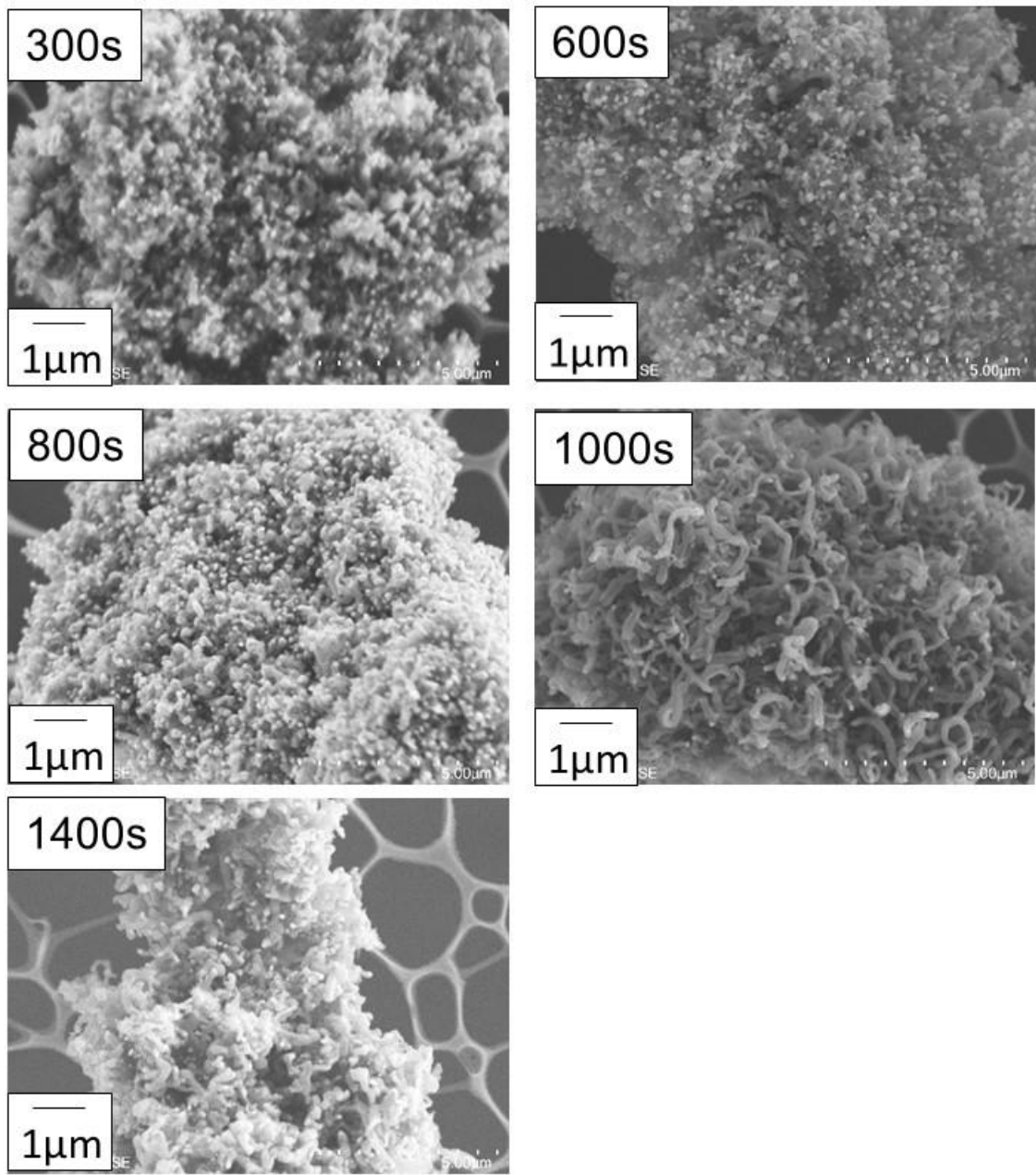


Fig. 2-22. Secondary electron images of carbon deposited on iron reacted at 600°C in 75vol%CO-25vol%H<sub>2</sub>.



以上で得られた結果および過去の知見よりセメンタイトの生成・分解反応を伴って炭素析出反応は進行していくと考えられ、またその過程を XRD および SEM 観察によって確認した。Fig. 2-23 に本研究において仮定した炭素析出反応機構を示す。本研究では過去の知見<sup>17)</sup>を踏まえて以下の 5 つの過程を考慮した。

a. 鉄を触媒として(2-2)、(2-3)式に示す反応が生じ、鉄表面に炭素が析出する(Fig. 2-23(a))。



b. 鉄表面に析出した炭素は鉄内部へと浸炭する(Fig. 2-23(b))。その間も炭素析出反応が生じる。

c. 炭素で過飽和となった鉄内部で(2-5)式に示す反応が生じ、セメンタイトが生成する。セメンタイト上には析出炭素が堆積する。炭素-セメンタイト界面において準安定相であるセメンタイトは生成後、急速に(2-6)式に示す反応により炭素と鉄に再分解する。このとき鉄は鉄微粒子として生成する。(Fig. 2-23(c))。



d. 鉄微粒子を触媒として炭素析出反応が生じる。このとき、炭素は繊維状炭素として生成する。このとき鉄微粒子においてセメンタイト生成反応と分解反応が繰り返されることで繊維状炭素析出反応が進行する。(Fig. 2-23(d))。

繊維状炭素の生成機構については現在も不明な点が多く、更に詳細な調査が求められる。

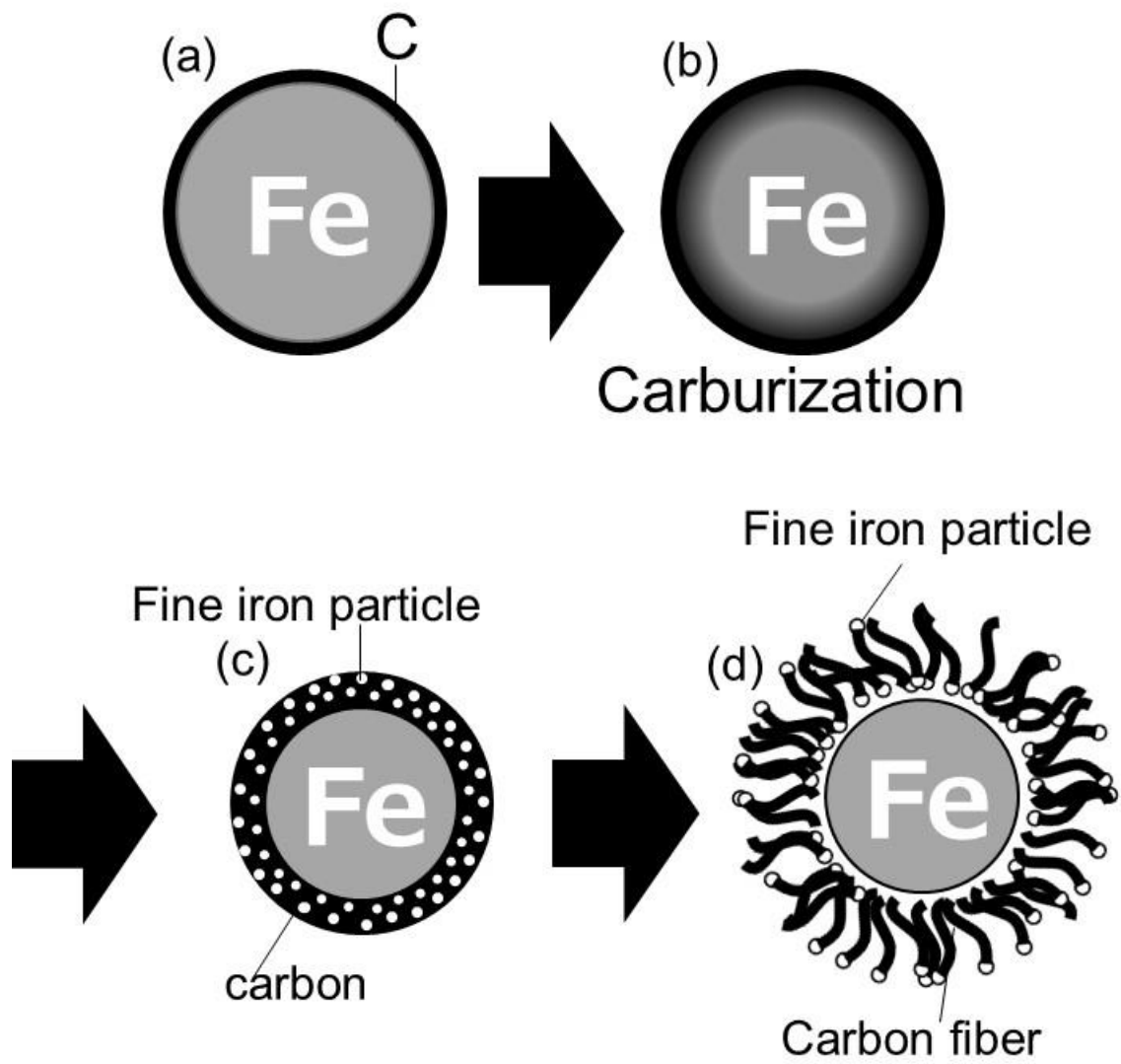
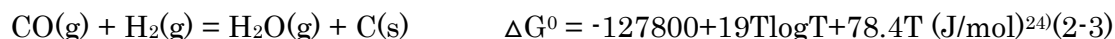


Fig. 2-23. Schematic illustration of the processes metal dusting of iron.

### 2.3.4 炭素析出反応速度解析

以下に、本研究が想定している炭素析出反応を標準自由エネルギー変化とあわせて示す。



本研究の調査温度域である 500°C~700°Cにおける(2-2)および(2-3)のそれぞれの標準自由変化エネルギーは $\Delta G^0 = -24778 \text{ J/mol}$  から  $3724 \text{ J/mol}$ 、 $\Delta G^0 = -30346 \text{ J/mol}$  から  $3254 \text{ J/mol}$  である。以上の結果より 2 式の $\Delta G^0$ の値に非常に大きな差はない。したがって、水素を添加することでの炭素析出反応促進効果は熱学的寄与よりも速度論的寄与が大きいものであると推察される。そこで本研究では、炭素析出反応の速度論的解析を実施した。Fig. 2-8~Fig. 2-10 より、炭素析出形態は時間を経て変化すると推定でき重量変化率に対応する可能性がある。そこで、Fig. 2-24 に時間と反応速度の関係を示す。各時間に対する反応速度は、その時点での重量変化曲線の傾きより求めた。図より、各条件で反応速度が一定となる範囲は異なっていることがわかる。500°C、600°C、700°C いずれも 10vol%CO-90vol%H<sub>2</sub>、100vol%CO で反応を通じて接線の傾きはほぼ一定であった。それ以外の条件では反応速度は時間とともに大きくなっていき、ある時間から概ね一定となっていた。また、その時間は条件ごとに異なっていた。支配的反応が反応開始から終了まで同一である場合、反応速度は一定の値を示すはずなので、ガス組成および温度に応じて支配的反応が変化している可能性が示唆される。ここで、重量変化量が最大であった 600°C、75vol%CO-25vol%H<sub>2</sub> での中断実験での SEM 観察結果(Fig. 2-20)および XRD 解析結果(Fig. 2-19)を合わせて考えると、反応速度がおおよそ 1000s 以降に安定していることから 1000s 以降では初期に充填した還元鉄試料によるセメンタイト生成・分解反応が新たに生じることはなく、反応中に生成した鉄微粒子が有する反応界面積が概ね一定になると推測される。300s 中断試料では繊維状炭素が見られなかった。これは、本研究で仮定した炭素析出反応機構のセメンタイト生成およびセメンタイト分解による鉄微粒子の析出過程にあたる。したがって、支配的反応はセメンタイト生成およびセメンタイトの分解による鉄微粒子の析出から反応時間が長くなるほど繊維状炭素の析出へと移行していくと考えられる。Fig. 2-25 にその模式図を示す。また、炭素析出反応は Fig. 2-19 で示すようにセメンタイトが中間生成物として存在する。そのセメンタイトから分解し、生成した鉄微粒子を起点として繊維状炭素が析出する。実験後試料の SEM 観察から析出炭素の大部分が繊維状炭素であったため、繊維状炭素の析出は重量変化量に大きく寄与すると考えられる。そのため実験後試料から繊維状炭素の析出が見られなかった実験後試料は繊維状炭素の析出が見られた実験後試料よりも大幅に重量変化量が少なくなったと考えられる。

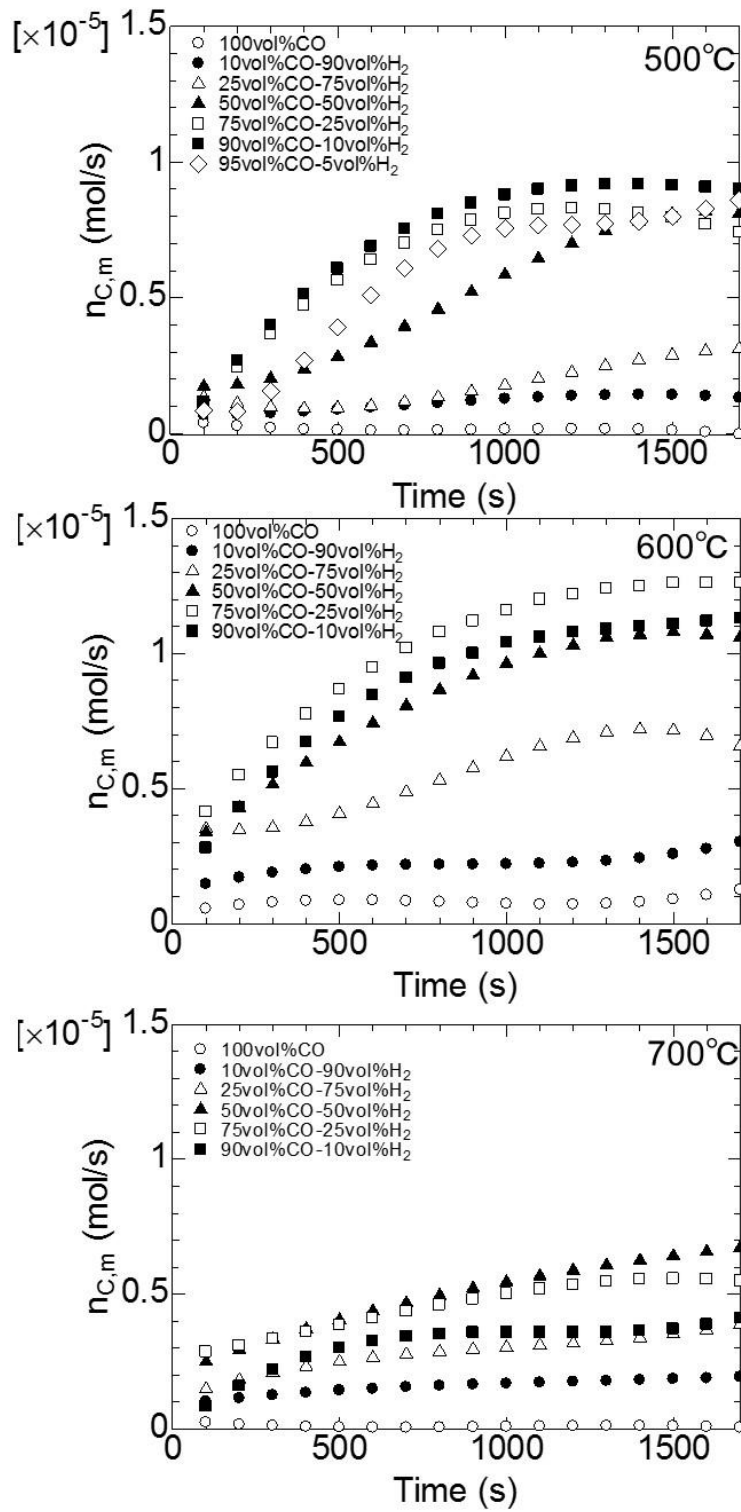


Fig. 2-24. Relationship between carbon deposition reaction rate and reaction time.

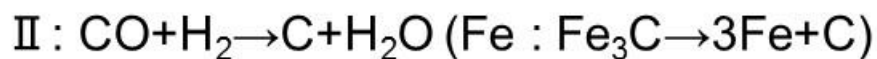
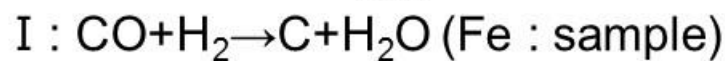
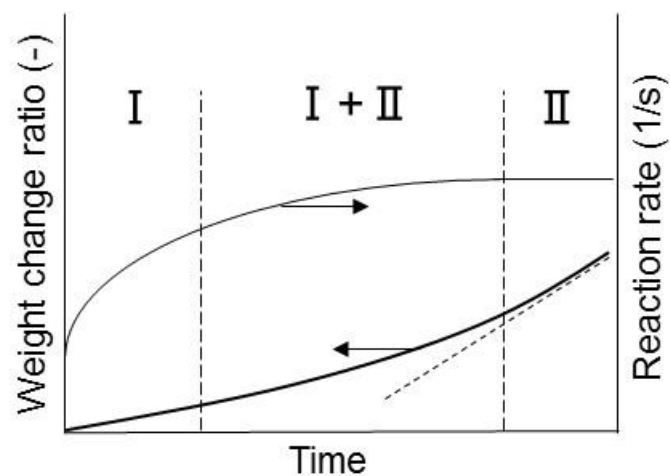


Fig. 2-25. Schematic illustration of catalyst transfer behavior during carbon deposition reaction.

本研究では、反応速度の安定する区間では繊維状炭素生成反応が支配的に進行していると推測した。そして、その区間の反応速度を繊維状炭素析出反応速度と仮定して反応速度解析を実施した。本研究では特に SEM 観察結果より繊維状炭素の生成が確認された条件について速度解析を実施した。Table 2-2 にその条件を示す。各温度条件で、変化量が安定した範囲における炭素析出反応の見かけの速度  $n_{c,m}$  (mol/s) を算出し、CO 分圧および  $\text{H}_2$  分圧との関係をまとめた。尚、 $\text{CO-H}_2$  混合ガス雰囲気では 1400s 以降の範囲、CO 単一雰囲気では反応を通じて重量増加速度が安定していたため、0~1800s の範囲で算出を行った。以上のデータを用いて、ガス組成に応じて律速段階が変化していると仮定して、各温度における炭素析出反応の律速段階の検討を行った。

Table 2-2. Types of deposited carbon depending on atmosphere.

	100vol%CO	95vol%CO- 5vol%H <sub>2</sub>	90vol%CO- 10vol%H <sub>2</sub>	75vol%CO- 25vol%H <sub>2</sub>	50vol%CO- 50vol%H <sub>2</sub>	25vol%CO- 75vol%H <sub>2</sub>	10vol%CO- 90vol%H <sub>2</sub>
500°C	×	○	○	○	○	×	×
600°C	×	-	○	○	○	○	○
700°C	×	-	○	○	○	○	○

○: carbon fiber deposited

×: no carbon fiber deposited

炭素析出反応速度を検討するに当たって、炭素析出反応を素過程<sup>25)</sup>に分類して整理を行った。Turkdogan ら<sup>27)</sup>は CO-H<sub>2</sub>炭素析出反応は式(2-2)、(2-3)の反応により進行すると報告している。ここでは式(2-2)、式(2-3)を(2-7)~(2-9)式の素過程に分類して律速段階の検討を行う。素過程の分類は Rideal 機構に基づいて実施した。素過程は CO より鉄触媒表面に供給された吸着酸素に対して気相の H<sub>2</sub>、CO がそれぞれ反応し、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>が生成する反応に分類した。



以下では式(2-7)~(2-9)の反応が進行し、これらの反応のいずれかが律速になる場合について検討する。式(2-7)~(2-9)の反応速度は次式で表される。

$$n_1 = k_1(1 - \theta_0)P_{CO} \quad (2-10)$$

$$n_2 = k_2\theta_0P_{H_2} \quad (2-11)$$

$$n_3 = k_3\theta_0P_{CO} \quad (2-12)$$

ここに、 $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$ は反応速度定数、 $\theta_0$ は酸素原子の表面被覆率、 $P_{H_2}$ 、 $P_{CO}$ はそれぞれ H<sub>2</sub>、CO の分圧(Pa)である。

CO による吸着酸素 O\*の供給および H<sub>2</sub>あるいは CO による脱離が定常状態にあると仮定すると、式(2-13)が成立する。

$$n_{c,c} \approx n_1 \approx n_2 + n_3 \quad (2-13)$$

ここに、 $n_{c,c}$ は炭素析出反応速度の計算値である。

続いて、式(2-10)、(2-13)より  $\theta_0$ を求める。

$$k_1(1-\theta_0)P_{CO} \approx k_2\theta_0P_{H_2} + k_3\theta_0P_{CO} \quad (2-14)$$

を  $\theta_0$  について解いて

$$\theta_0 \approx \frac{k_1P_{CO}}{(k_1+k_3)P_{CO} + k_2P_{H_2}} \quad (2-15)$$

求めた  $\theta_0$  を式(2-13)に代入し、 $n_{c,c}$  を以下のように得る。

$$n_{c,c} \approx \frac{k_1k_2P_{CO}P_{H_2} + k_1k_3P_{CO}^2}{(k_1+k_3)P_{CO} + k_2P_{H_2}} \quad (2-16)$$

計算値  $n_{c,c}$  を求めるにあたり、繊維状炭素が析出した条件での炭素析出反応速度実測値  $n_{c,m}$  との残差が最も小さくなるような  $k_1$ 、 $k_2$  および  $k_3$  を一般勾配縮小法<sup>28, 29)</sup>で算出し、計算に用いた。**Fig. 2-26** にそれぞれの温度での  $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$  を示す。**Fig. 2-27~Fig. 2-29** にそれぞれ 500°C、600°C、700°C における計算値  $n_{c,c}$ 、実測値  $n_{c,m}$  と CO 濃度および  $H_2$  濃度との関係を示す。なお本論文において、計算は実測を十分に再現できていると仮定した上で  $H_2$  ガス濃度が炭素析出反応に及ぼす影響について考察した。

**Fig. 2-26** に示すように、 $k_2$  はどの温度においても  $k_3$  よりも非常に大きな値を示した。すなわち式(2-8)に示した  $H_2$  が  $O^*$  を除去する素反応は、式(2-9)に示した CO が  $O^*$  を除去する素反応よりも速く進行することがわかる。 $H_2$  による  $O^*$  を除去する素反応の反応速度定数が他の反応速度定数よりも大きいため  $H_2$  によって炭素析出反応が大幅に促進されたものと考えられる。ただし、 $H_2$  が  $O^*$  を除去する素反応が速く進行するためには、 $O^*$  の供給源である CO が十分に存在する必要がある。**Fig. 2-27~Fig. 2-29** に示すように、CO 分圧が  $H_2$  分圧よりも大きいガス組成ではその傾向が顕著に見られどの温度でも少量の  $H_2$  ガスを CO ガスへ添加することで炭素析出反応速度は大きく促進されていた。炭素析出反応速度はどの温度においてもピークを有していた。ピークは吸着酸素除去に関連する  $k_2$ 、 $k_3$  の値の差により顕在化すると考えられる。500°C のように  $k_2$ 、 $k_3$  の値の差が他温度に比べて小さい場合では、ピークが 90vol%CO-10vol% $H_2$  付近の高 CO 分圧側に位置した。反対に、700°C のように  $k_2$ 、 $k_3$  の値の差が他温度に比べて大き



い場合では、ピークが 50vol%CO-50vol%H<sub>2</sub> 付近に位置した。500°Cでは  $k_2$ 、 $k_3$  の値の差が 700°Cと比べて小さい。従って、一酸化炭素による吸着酸素の除去効果は他温度に比べて大きく働くため、炭素析出反応速度が一酸化炭素濃度に依存する範囲が広がったと考えられる。反対に 700°Cでは  $k_3$  の値が  $k_2$  よりも大幅に小さくなっていた。そのため一酸化炭素による吸着酸素を除去する反応速度が水素の反応速度よりも大幅に小さいために、水素による吸着酸素の脱離が他の温度よりも生じる必要があると考えられる。そのためにピークの位置が高 H<sub>2</sub> 側へと移行したと考えられる。

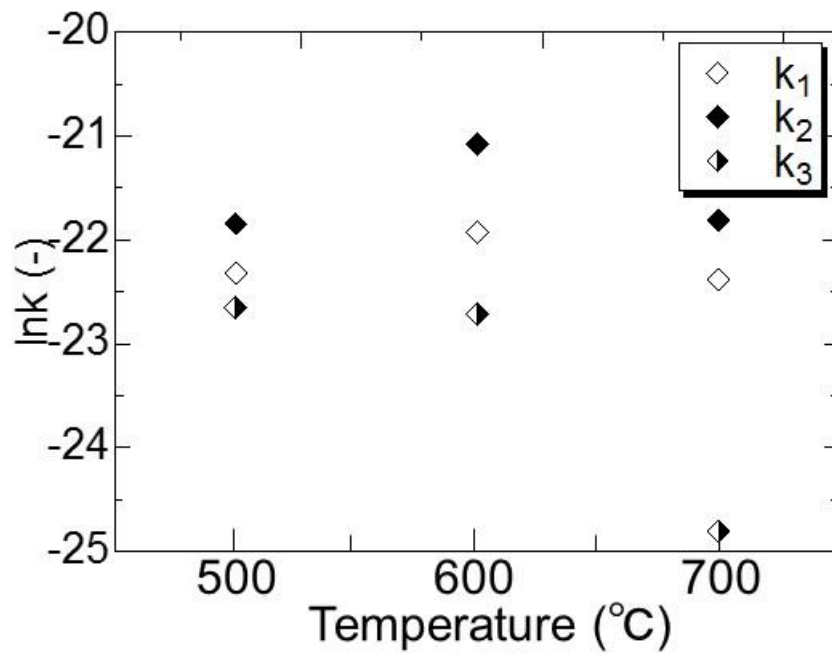


Fig. 2-26. Relationship between elementary reaction rate constants,  $k_1$ ,  $k_2$  and  $k_3$  and reaction temperature.

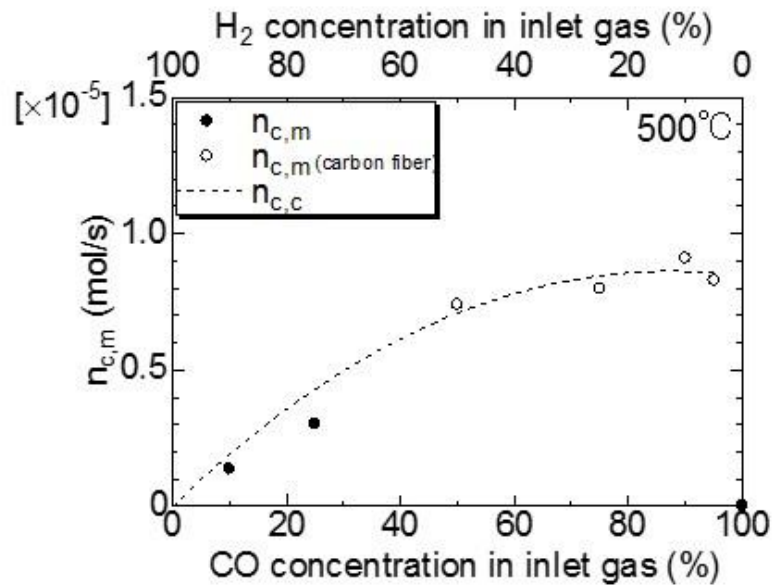


Fig. 2-27. Calculated and measured reaction rate versus CO and H<sub>2</sub> concentration in inlet gas at 500°C.

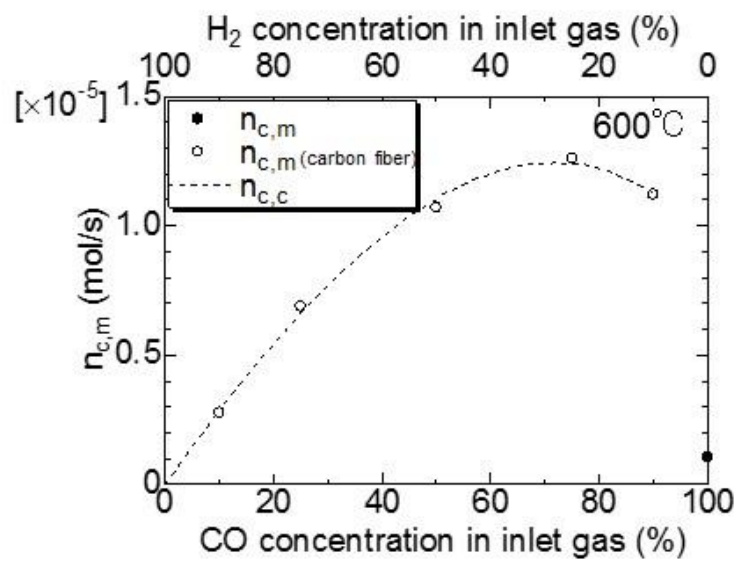


Fig. 2-28. Calculated and measured reaction rate versus CO and H<sub>2</sub> concentration in inlet gas at 600°C.

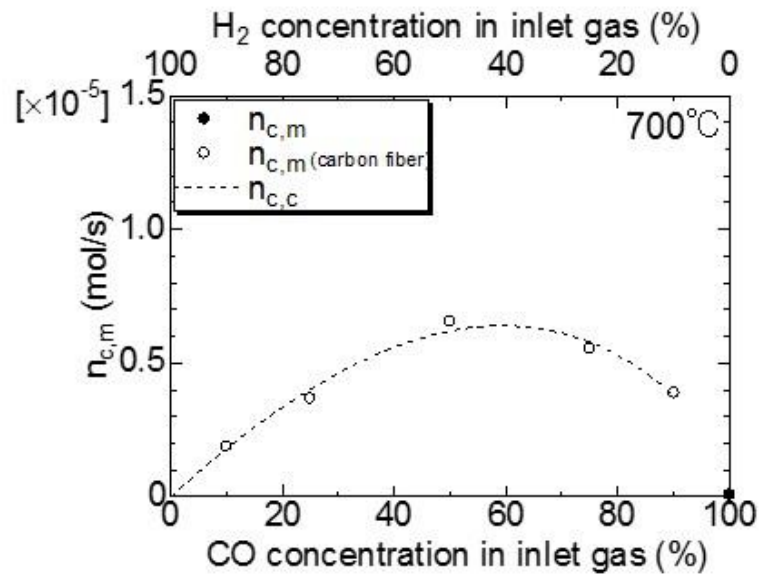


Fig. 2-29. Calculated and measured reaction rate versus CO and H<sub>2</sub> concentration in inlet gas at 700°C.

## 2.4 結言

CO-H<sub>2</sub> 混合ガス雰囲気における還元鉄試料への炭素析出実験を 500°C、600°C、700°C で行い、炭素析出反応に及ぼす H<sub>2</sub> 分圧の影響を調査した。更に、炭素析出反応による炭素の析出形態および機構について考察した。得られた結果を以下にまとめる。

1. 600°Cでの炭素析出反応による重量増加量は全てのガス組成で、他の温度よりも大きくなった。500°Cでは 90vol%CO-10vol%H<sub>2</sub>、600°Cでは 75vol%CO-25vol%H<sub>2</sub>、700°Cでは 50vol%CO-50vol%H<sub>2</sub> で最大重量増加量をとった。

2. 炭素析出反応実験後試料の XRD 解析よりセメンタイトが中間生成物として生成することがわかった。セメンタイト上に炭素が堆積すると、炭素—セメンタイト界面で準安定物質であるセメンタイトは炭素と鉄微粒子に分解すると考えられる。生成した鉄微粒子は繊維状炭素生成のための新しい触媒とみなすことができ、生成された鉄微粒子を起点として多量の繊維状炭素が生成される。このとき、実験開始時点で装入した還元鉄触媒と比べて生成鉄微粒子の触媒としての反応界面積は増加していると考えられるため、反応時間が延長されるほど炭素析出反応は激しく進行した。

3. 炭素析出反応を素過程に分類し、実際の炭素析出反応速度を再現する反応速度定数を決定した。水素が吸着酸素を除去する反応の反応速度定数は他の素過程の反応速度定数よりも大きな値であるため、H<sub>2</sub> の CO ガスへの添加は炭素析出反応を大幅に促進させたものと考えられる。

## 第3章 炭素析出反応に及ぼす還元鉄触媒表面性状の影響

### 3.1 緒言

将来的に考えうるプロセスである高水素分圧高炉にはプロセスの性質上、今までの高炉操業とは異なり水素の積極的な活用を想定している。従って還元反応に伴ってさまざまな随伴反応が生じる可能性がある。その中でも鉄を触媒とした  $\text{CO}\cdot\text{H}_2$  混合ガスからの炭素析出反応は還元ガス分圧の低下を引き起こす可能性があり、その反応性についての調査は必要不可欠であると考えられる。

過去の炭素析出反応の研究には炭素析出反応に対する合金の耐食性を検討する例が多く見られる。そのため触媒である金属の性状に関して検討している例は前述のように合金の耐食性を検討しているものが主であり、合金元素等への研究および腐食メカニズムの検討に集中している。一方で、触媒表面性状が炭素析出反応およびメタルダスティング反応に及ぼす影響に関しては研究例が少ない。

第2章では鉄を触媒として激しく炭素析出反応が進行すると触媒鉄がメタルダスティング反応によって鉄微粒子へと形態が変化し、その鉄微粒子を新しい触媒として炭素析出反応が進行し繊維状炭素が生成することを明らかにした。触媒自体の性状は炭素析出反応の進行に大きな影響を持つことが想定される。したがって、鉄触媒の種々の性状がメタルダスティング反応による鉄微粒子生成に影響を及ぼす可能性が挙げられる。ただし、今まで鉄触媒の表面性状が炭素析出反応およびメタルダスティング反応に及ぼす影響についての検討は現在までに行われていない。そこで本章では炭素析出反応挙動の研究の一環として、ヘマタイト、マグネタイト、ウスタイトのそれぞれを還元して作製した表面性状の異なる還元鉄試料を用いて  $\text{CO}\cdot\text{H}_2$  混合ガスを用いた炭素析出反応実験を行い、炭素析出反応を通じて生じるメタルダスティング反応と触媒鉄表面性状について検討した。

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 実験試料

#### 3.2.1.1 予備還元試料

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  試薬を圧粉成型(30mmφ×15mm)した後、大気雰囲気下でマッフル炉を用いて 1350°C で 1h 焼成した。焼成後の試料を-45 $\mu\text{m}$  になるように粉碎、篩い分けをしたものを  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  試料とした。さらに、-45 $\mu\text{m}$  の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  試料を用いて、以下の手順で  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  試料および  $\text{FeO}$  試料を作製した。第 2 章で使用した熱天秤(Fig. 2-4)を用い  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  試料は、10vol%CO-90vol%CO<sub>2</sub> 混合ガスを用い、800°C で 15 分間還元することで作製した。 $\text{FeO}$  試料は 50%CO-50%CO<sub>2</sub> 混合ガスを用い、800°C で 15 分間還元することで作製した。いずれも再酸化が起きないように不活性雰囲気中で第 2 章と同様の方法で冷却を行った。作製予定の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeO}$  の 2 種類の酸化鉄が出来たことを確認するために XRD 分析を行った。その結果を Fig. 3-1 に示す。それぞれ目的とした酸化鉄のピークが確認できた。また各試料の重量変化量から求めた原子割合 O/Fe を Fig. 3-2 に示す。ここでは試料作製中の重量変化はすべて還元によるものと見なした。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  試料は完全に  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  まで還元されたことが確認できた。また、 $\text{FeO}$  試料は還元による重量変化量から  $\text{Fe}_{0.91}\text{O}$  程度と推測できた。

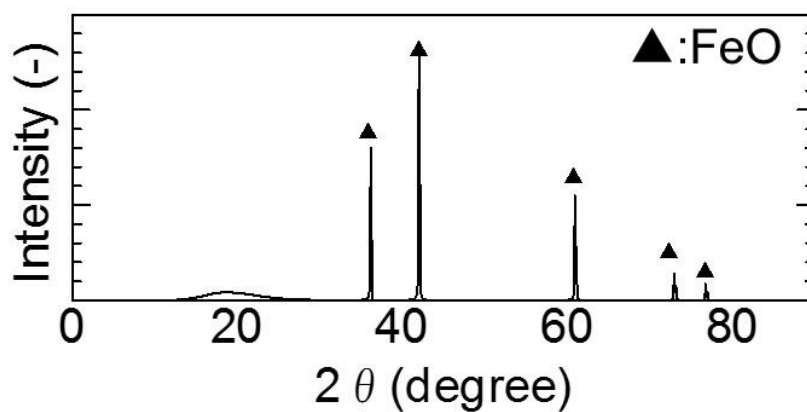
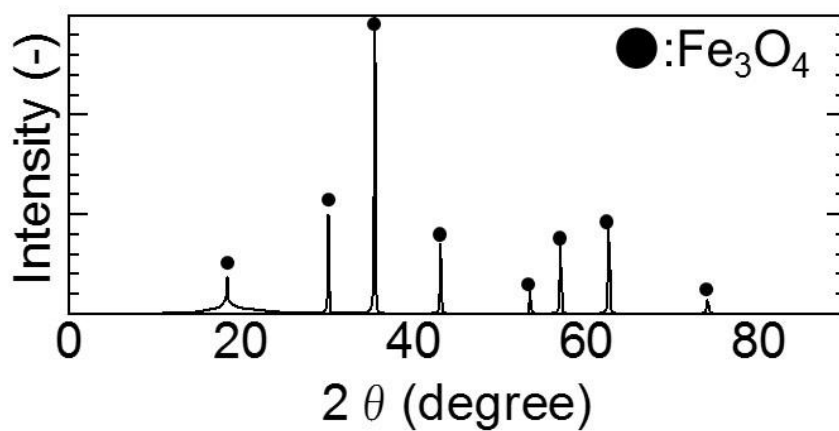


Fig. 3-1. XRD analysis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and FeO samples.

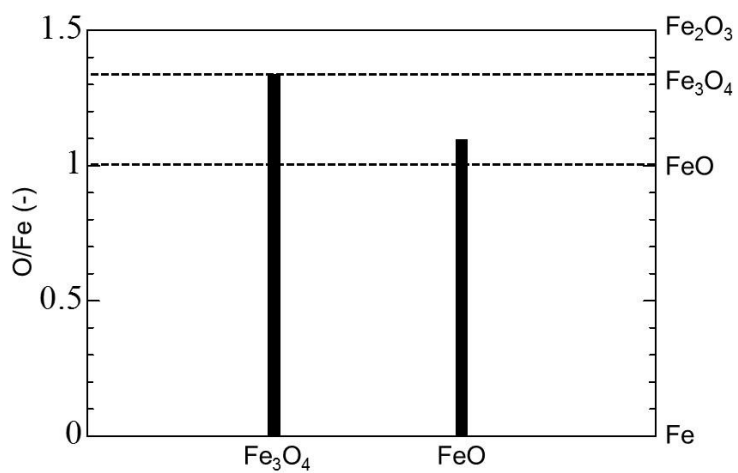


Fig. 3-2. O/Fe of iron oxide samples



### 3.2.1.2 還元鉄試料

3.2.1.1 で作製した 3 種類の酸化鉄試料を用いて、100vol%H<sub>2</sub> を使用し 600°C で鉄まで還元を行った場合と、80vol%CO-20vol%CO<sub>2</sub> を使用し 800°C で鉄まで還元を行った場合の計 6 種類の還元鉄試料を作製した。100vol%H<sub>2</sub> 雰囲気下で Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試料と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 試料は還元時間 20 分間、FeO 試料は還元時間を 60 分間とした。また 80vol%CO-20vol%CO<sub>2</sub> 雰囲気下では 3 試料とも還元時間を 120 分間とした。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 100vol%H<sub>2</sub> 雰囲気下で還元した鉄試料を Fe<sub>hema-H<sub>2</sub></sub> 試料、80vol%CO-20vol%CO<sub>2</sub> 雰囲気下で還元した鉄試料を Fe<sub>hema-CO</sub> 試料と称する。他の 2 種類の酸化鉄試料についても同様に Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 由来の還元鉄をそれぞれ Fe<sub>mag-H<sub>2</sub></sub> 試料、Fe<sub>mag-CO</sub> 試料、FeO 由来の還元鉄をそれぞれ Fe<sub>wus-H<sub>2</sub></sub> 試料、Fe<sub>wus-CO</sub> 試料と称する。以上のようにして作製した還元鉄について SEM 観察および比表面積測定を行った。

### 3.2.2 試料性状分析

KEYENCE 製 VE-8800 を用いて各還元鉄の表面状態について SEM 観察を行った。加速電圧は 20kV とした。観察結果を **Fig. 3-3** に示す。Fe<sub>hema-H<sub>2</sub></sub> 試料の表面は細かい空孔が多数存在しているのに対して、Fe<sub>hema-CO</sub> 試料では大きな空孔が存在していて、その数は Fe<sub>hema-H<sub>2</sub></sub> 試料よりも少なかった。同様に Fe<sub>mag-H<sub>2</sub></sub>、Fe<sub>mag-CO</sub> Fe<sub>wus-H<sub>2</sub></sub>、Fe<sub>wus-CO</sub> についても還元の雰囲気の違いによる同様の傾向が見られた。また、H<sub>2</sub> 還元を行った 3 つの還元鉄試料で比べると、還元前の酸化鉄試料の O/Fe が大きいほど細かい空孔が存在していた。

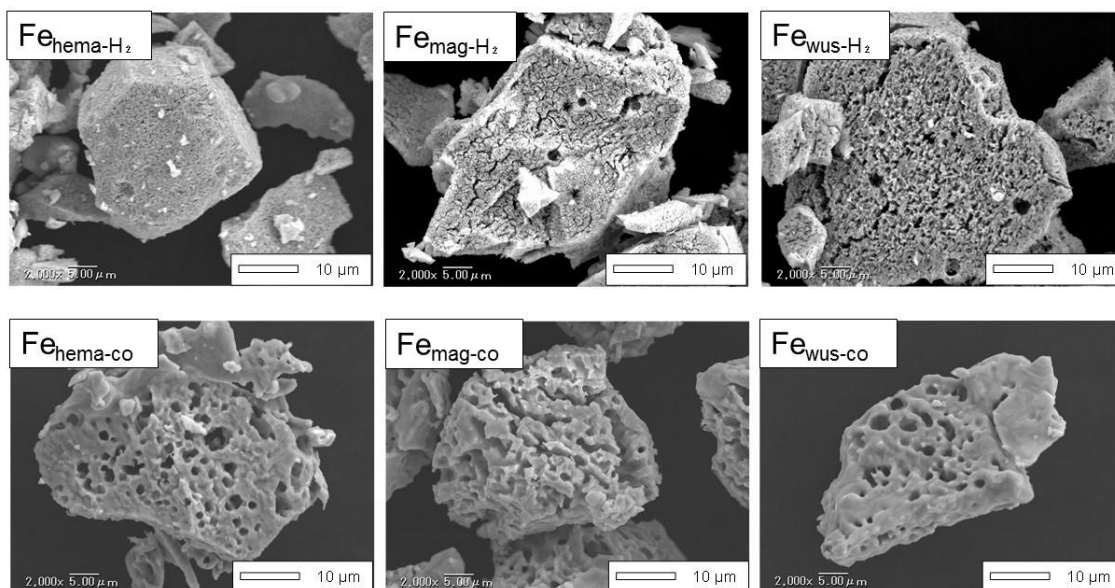


Fig. 3-3. Secondary electron images of reduced iron made of each iron oxides.

以上のように、還元雰囲気および出発物質である酸化鉄が異なると、還元鉄の表面状態に違いがあることがわかった。そこで次に、これらの還元鉄の比表面積測定を行った。測定に際して自動比表面積測定装置(ジェミニ 2360:SHIMADZU 製)を用いた。測定試料には実験試料をそれぞれ約 0.5g 使用した。

測定結果を **Fig. 3-4** に示す。 $\text{Fe}_{\text{hema-H}_2}$  の比表面積は、 $\text{Fe}_{\text{hema-co}}$  の比表面積よりも大きくなった。この傾向は  $\text{Fe}_{\text{mag-H}_2}$  と  $\text{Fe}_{\text{mag-co}}$ 、 $\text{Fe}_{\text{wus-H}_2}$  と  $\text{Fe}_{\text{wus-co}}$  にも見られた。また、還元雰囲気に注目すると水素還元で作製した試料では、 $\text{Fe}_{\text{wus-H}_2}$  の比表面積が最も小さくなり、 $\text{Fe}_{\text{hema-H}_2}$ 、 $\text{Fe}_{\text{mag-H}_2}$  の比表面積はほとんど同じになった。CO 還元をした試料では、 $\text{Fe}_{\text{hema-co}}$  の比表面積が最も小さくなり、 $\text{Fe}_{\text{mag-co}}$ 、 $\text{Fe}_{\text{wus-co}}$  の比表面積はほとんど同じになった。以上のように還元雰囲気・出発酸化鉄を操作することで異なる表面性状の還元鉄試料をそれぞれ 6 つ作製し、実験に用いることとした。

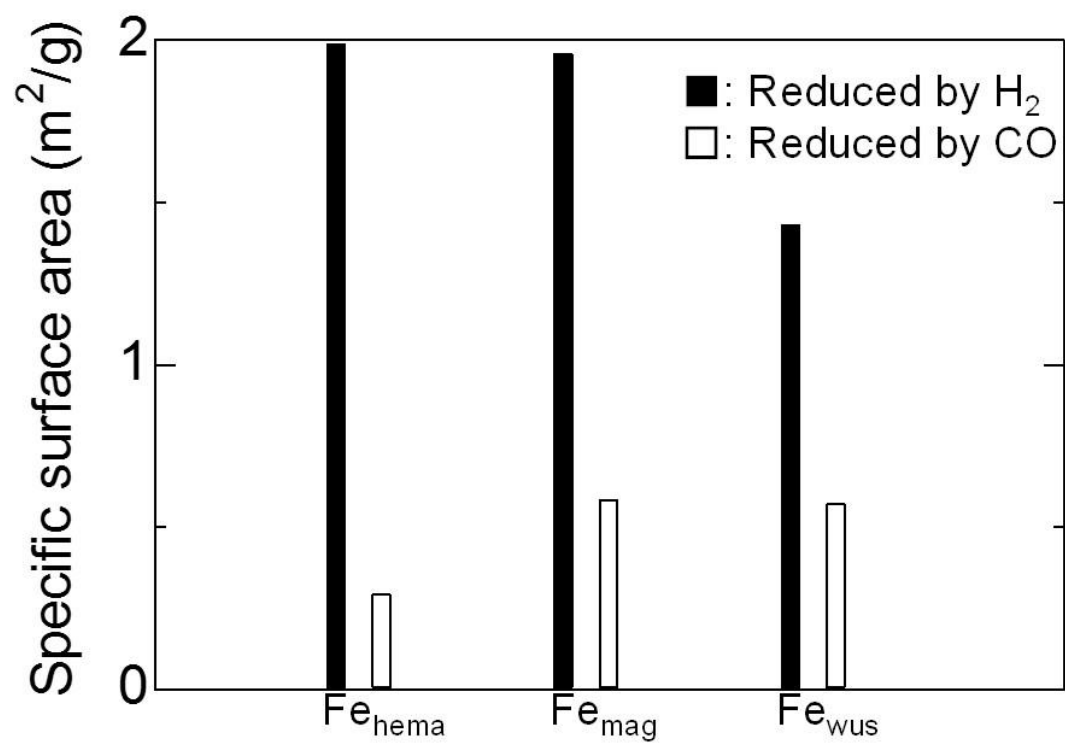


Fig. 3-4. Specific surface area of reduced iron samples.

### 3.2.3 炭素析出実験方法

本実験では同一酸化鉄より作製した表面性状の異なる還元鉄試料を用いて実験を実施し、炭素析出反応に及ぼす還元鉄表面性状の影響を調査した。還元鉄試料炭素析出実験には第2章で使用した熱天秤(Fig. 2-4)を用いた。実験には  $N_2$ 、 $CO$ 、 $H_2$  を用いた。ガス系統図は第2章と同様のもの(Fig. 2-5)を用いた。アルミナ坩堝に還元鉄試料0.028gを入れ、セラミック繊維を敷いた白金バスケット内に設置する。設置および炉内への試料装入は第2章と同様の手順で行った(Fig. 2-6)。

設置に際して、まず試料の再酸化を防ぐために炉内を 100vol% $N_2$  で置換した。その後、試料を炉内の均熱体に設置して予熱を行った。実験温度は 600°Cとした。続いて、100vol% $N_2$  ガスを 50vol% $CO$ -50vol% $H_2$  に切り替えて炭素析出反応を開始させた。炭素析出反応中、重量変化量は熱天秤に取り付けてあるひずみゲージで連続的に測定した。30分後に 100vol% $N_2$  ガスに切り替えて反応を終了した。混合ガスの流量は 2NL/minとした。また実験中はシールガスとして熱天秤上方から  $N_2$  を 0.5NL/min 流した。

### 3.3 実験結果および考察

#### 3.3.1 炭素析出量に及ぼす試料表面性状の影響

炭素析出実験結果を **Fig. 3-5** に示す。重量変化率は実験中の試料重量を試料内 Fe 重量で規格化するために以下の式より算出した。

$$\text{Weight change ratio (-)} = \frac{\Delta m}{m^0} \quad (3-1)$$

ここで、 $\Delta m$  は実験中の試料重量変化を示し、炭素析出反応による重量変化と考えられる。 $m^0$  は実験前試料重量を示す。それぞれの図は、同じ酸化鉄を  $H_2$  および  $CO$  で還元した鉄を使用した場合の炭素析出量割合を比較したものである。**Fig. 3-5** より、 $H_2$  還元で作製した還元鉄試料の重量変化率は、 $CO$  還元で作製した還元鉄試料の重量変化率よりも大きくなることが分かった。出発物質の酸化鉄に注目すると、 $Fe_{wus-H_2}$  と  $Fe_{wus-CO}$ 、 $Fe_{hema-H_2}$  と  $Fe_{hema-CO}$ 、 $Fe_{mag-H_2}$  と  $Fe_{mag-CO}$  の順番で重量変化率の差が大きくなることが分かった。以上のように還元鉄の種類によって、炭素析出量に差が生じた。この理由について調査するために実験後試料の SEM 観察を実施した。実験後試料の SEM 画像を **Fig. 3-6** に示す。SEM 画像より全ての実験後試料において数百 nm の鉄微粒子が確認された。 $Fe_{hema-CO}$ 、 $Fe_{mag-CO}$ 、 $Fe_{wus-CO}$  の実験後試料から確認された鉄微粒子は  $Fe_{hema-H_2}$ 、 $Fe_{mag-H_2}$ 、 $Fe_{wus-H_2}$  の実験後試料から確認された鉄微粒子よりも大きい粒子となっていることがわかった。

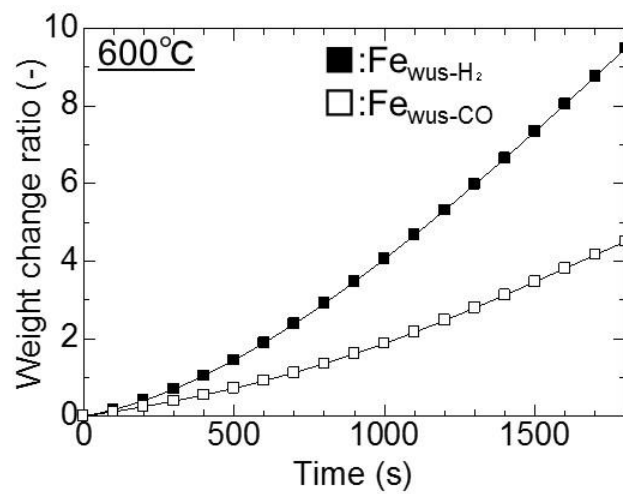
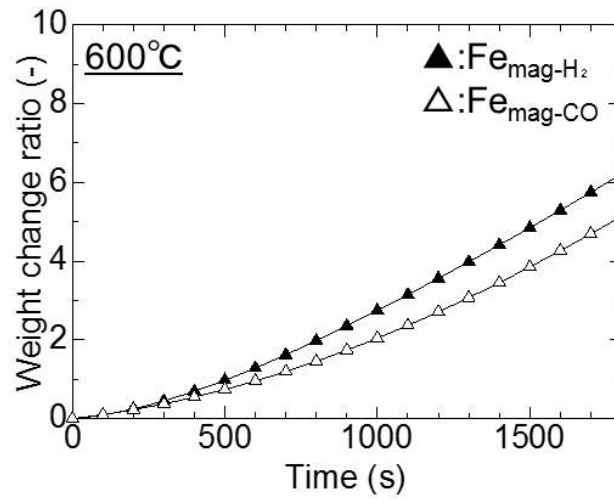
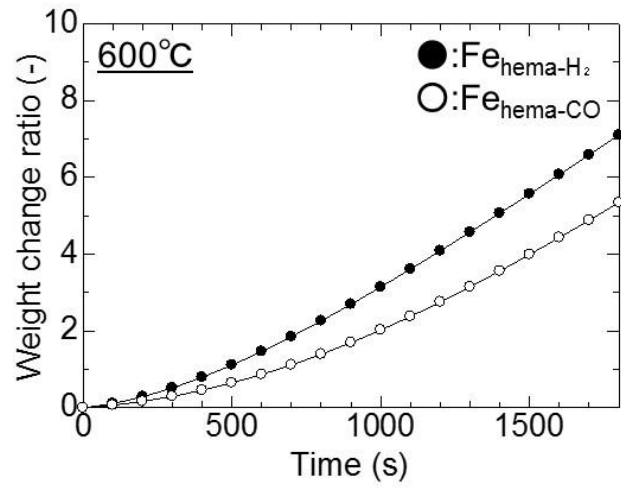


Fig. 3-5. Weight change curves of reduced iron at 600°C in 50vol%CO-50vol%H<sub>2</sub>.

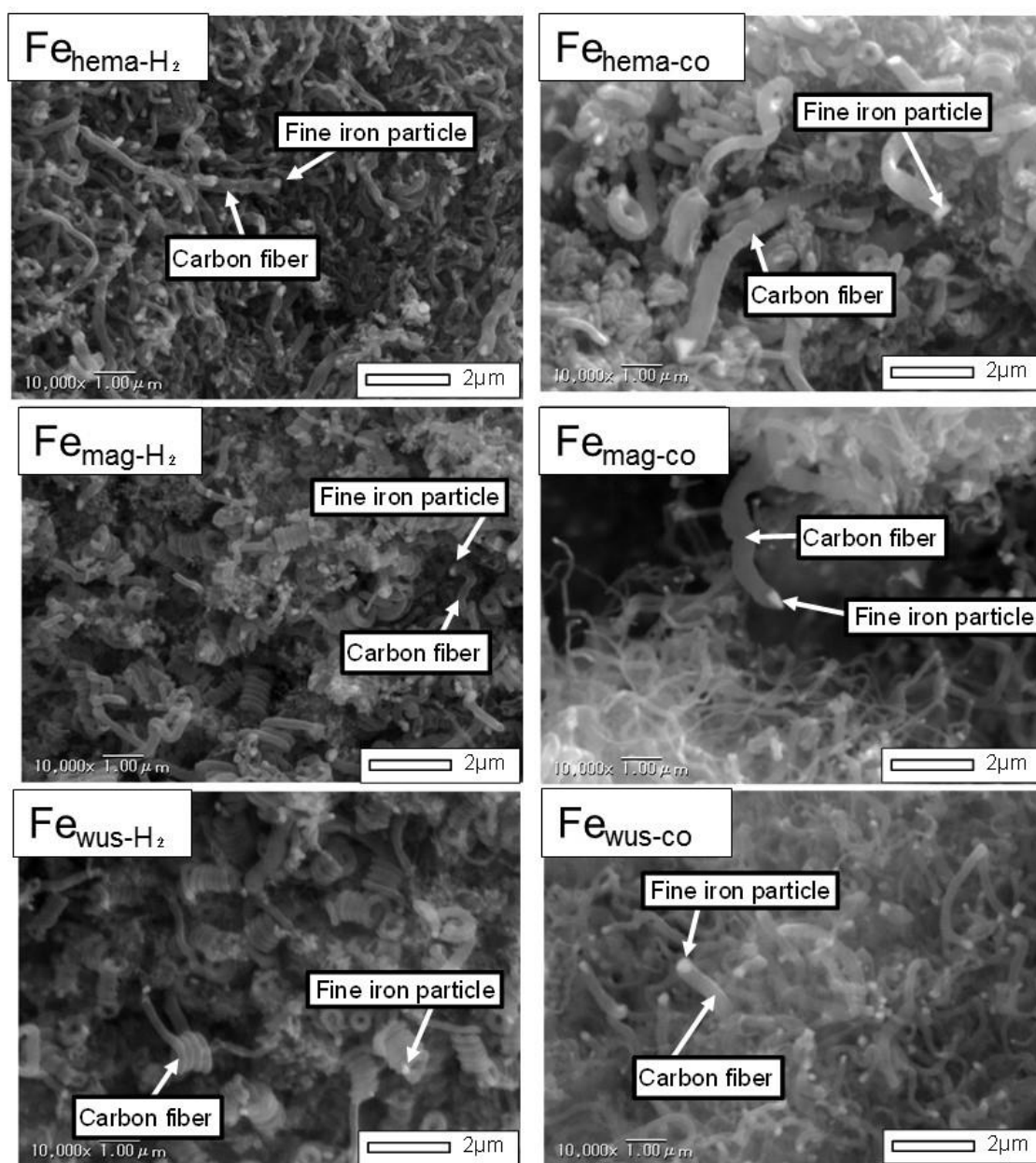


Fig. 3-6. Secondary electron images of sample after 30min reaction.

### 3.3.2 比表面積と平均鉄微粒子径の関係

繊維状炭素は鉄微粒子を起点として成長している。そのため、炭素析出量には鉄微粒子に関する種々の因子が影響を持つと考えられる。鉄微粒子は還元鉄の炭素析出反応により生成されたセメンタイトのメタルダスティング反応を経て生ずる。加えて、Fig. 3-6より鉄微粒子の径が還元鉄試料の種類によって異なることがわかる。すなわち、還元鉄性状が鉄微粒子の生成形態を通じて炭素析出量に影響を及ぼす可能性がある。以上の関係を明らかにするために、生成された鉄微粒子の径および数を計測し、還元鉄試料の比表面積との関係についてまとめた。Fig. 3-7に平均鉄微粒子径測定結果と実験前還元鉄試料比表面積値の関係を示す。尚、鉄微粒子の平均径はFig. 3-6で確認された鉄微粒子の短径と長径を計測し、その計測対象鉄微粒子の平均を平均鉄微粒子径とした。計測には画像編集ソフト「ScnImage」を用いた。計測対象鉄微粒子は各条件で観察されたSEM画像よりランダムに選択した70~80個以上の粒子とした。

Fig. 3-7より、同じ酸化鉄を由来とした還元鉄間で比較すると平均鉄微粒子径は比表面積が大きくなるほど小さくなることが分かった。したがって、比表面積が鉄微粒子の生成機構に影響を及ぼす可能性があると考えられる。

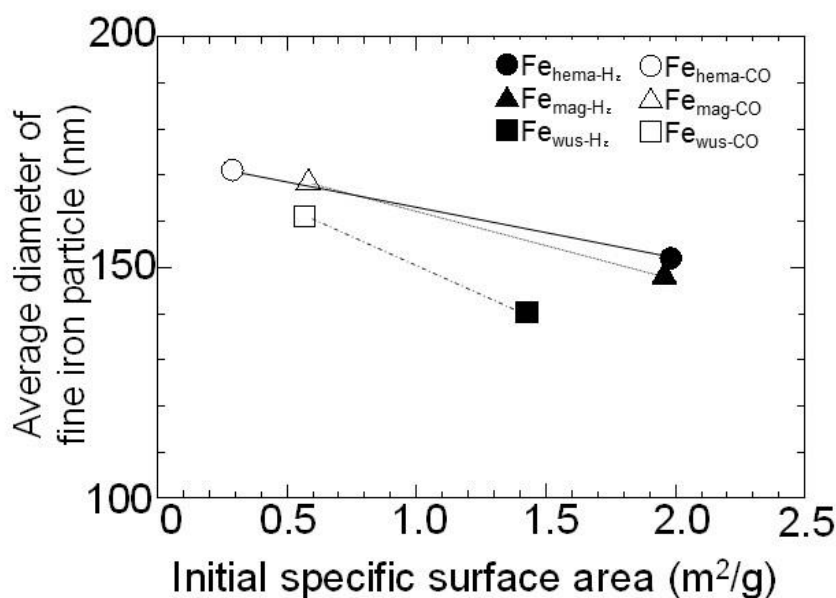
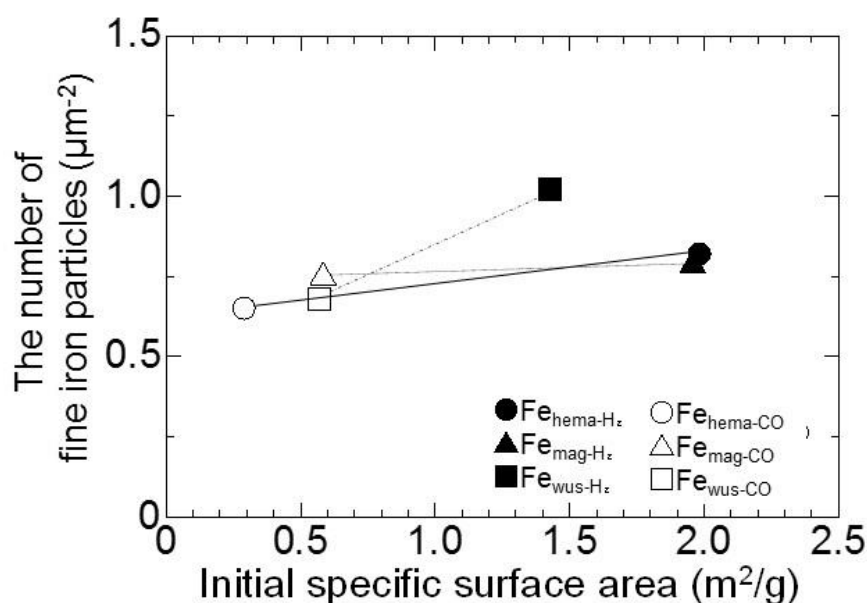


Fig. 3-7. Relationship between initial specific surface area and average diameter of fine iron particles.



次に、鉄微粒子数と実験前還元鉄試料比表面積値の関係について **Fig. 3-8** にまとめた。尚、鉄微粒子数は SEM 画像中に観察された鉄微粒子数を観察領域の面積で除したもので表現した。粒子数の計測には画像編集ソフト「ScnImage」を用いた。**Fig. 3-8** より同じ酸化鉄を由来とした還元鉄間では比表面積が大きくなるほど、鉄微粒子数は多くなることが分かった。また、 $Fe_{wus-H_2}$ ・ $Fe_{wus-CO}$  間の傾きが最も大きくなり、 $Fe_{hema-H_2}$ ・ $Fe_{hema-CO}$  間、 $Fe_{mag-H_2}$ ・ $Fe_{mag-CO}$  間の傾きはほとんど同じになった。

ここで鉄微粒子数と最終重量変化率の関係について、**Fig. 3-9** に示す。**Fig. 3-9** より鉄微粒子数が多くなるほど最終重量変化量が大きくなることがわかった。以上の結果より還元鉄試料比表面積が大きくなるほど、鉄微粒子は小さく、かつ数が多く生成することがわかった。さらに鉄微粒子数が多くなるほど最終重量変化率が大きくなることがわかる。以上の結果をまとめると還元鉄試料表面性状は生成する鉄微粒子の形態に影響を及ぼすことで繊維状炭素生成量に間接的に影響を及ぼすと考えられる。特に  $Fe_{wus-H_2}$  では多くの鉄微粒子が確認され、重量変化量もそれに応じて大きくなっていった。



**Fig. 3-8.** Relationship between initial specific surface area and the number of fine iron particles.

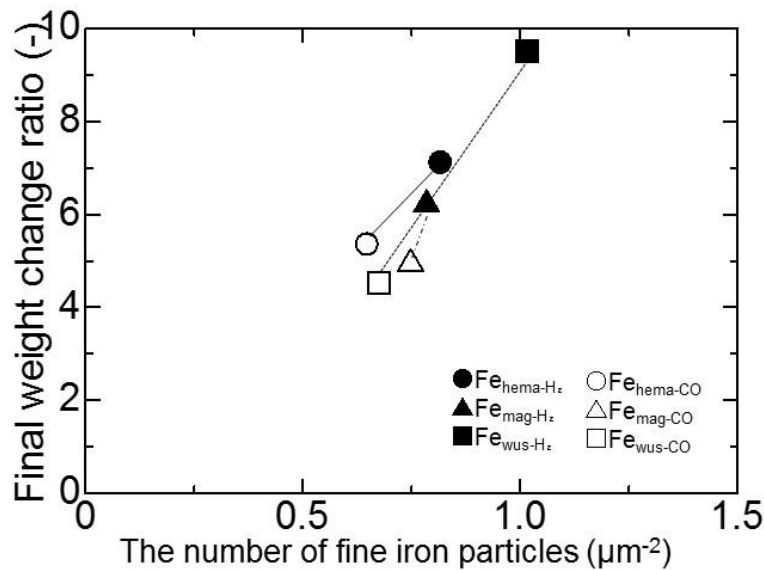


Fig. 3-9. Relationship between final weight change ratio and the number of fine iron particles.

### 3.3.3 還元鉄表面性状が及ぼす鉄微粒子生成挙動への影響

同量の鉄が分解し、鉄微粒子が生成したとすれば鉄微粒子径が小さくなるほど鉄微粒子数は多くなり反対に鉄微粒子径が大きくなれば鉄微粒子数は少なくなると考えられる。本研究では炭素析出反応に伴う鉄微粒子の生成機構を推定した上で比表面積がどのように平均鉄微粒子径に影響を与えているのかを考察した。**Fig. 3-10**にその図を示す。過去の研究よりセメンタイトの生成は試料表面より進行すると報告されている<sup>30)</sup>。したがって、試料表面性状の影響がセメンタイト生成および分解に大きな影響をもつ可能性がある。試料表面に小さな気孔が存在し、表面が微細な構造をしている場合、試料表面に露出する凸部分の数は多くなると考えられる。そこに対して浸炭反応およびセメンタイト生成・分解反応が生じることで微細な鉄微粒子が数多く生成するものと考えられる。反対に、試料表面に大きな気孔が存在し、平坦な場合は試料表面に露出する凸部分の数は小さくなると考えられる。そのため比較的粗大な鉄微粒子が少数で生成したと考えられる。以上をまとめると、試料比表面積が大きい還元鉄試料は表面性状が微細な構造をしているため浸炭領域は微細に分布し、鉄微粒子も細かく数が多く生成する。鉄微粒子が数多く生成した場合、炭素析出反応の起点となる触媒活性点が多くなるために反応界面積が大きくなり炭素析出量も大きくなったものと考えられる。

ところで  $\text{Fe}_{\text{wus-H}_2}$  の比表面積は他の水素還元試料よりも小さいものの最終重量変化量

は最も大きな値を示した。これは  $\text{Fe}_{\text{wus-H}_2}$  の表面には他の試料よりも凹凸の形状が多い  
ため鉄微粒子の生成が他の試料よりも進行したためであると推測される。Fig.3-3 に示  
すように  $\text{Fe}_{\text{wus-H}_2}$  の表面性状は  $\text{Fe}_{\text{hema-H}_2}$  よりも凸部分が多いことが伺える。以上のような  
還元鉄表面の微細構造がメタルダスティングによる鉄微粒子生成挙動に大きく影響  
を及ぼすと考えられるため更なる詳細な調査が求められる。

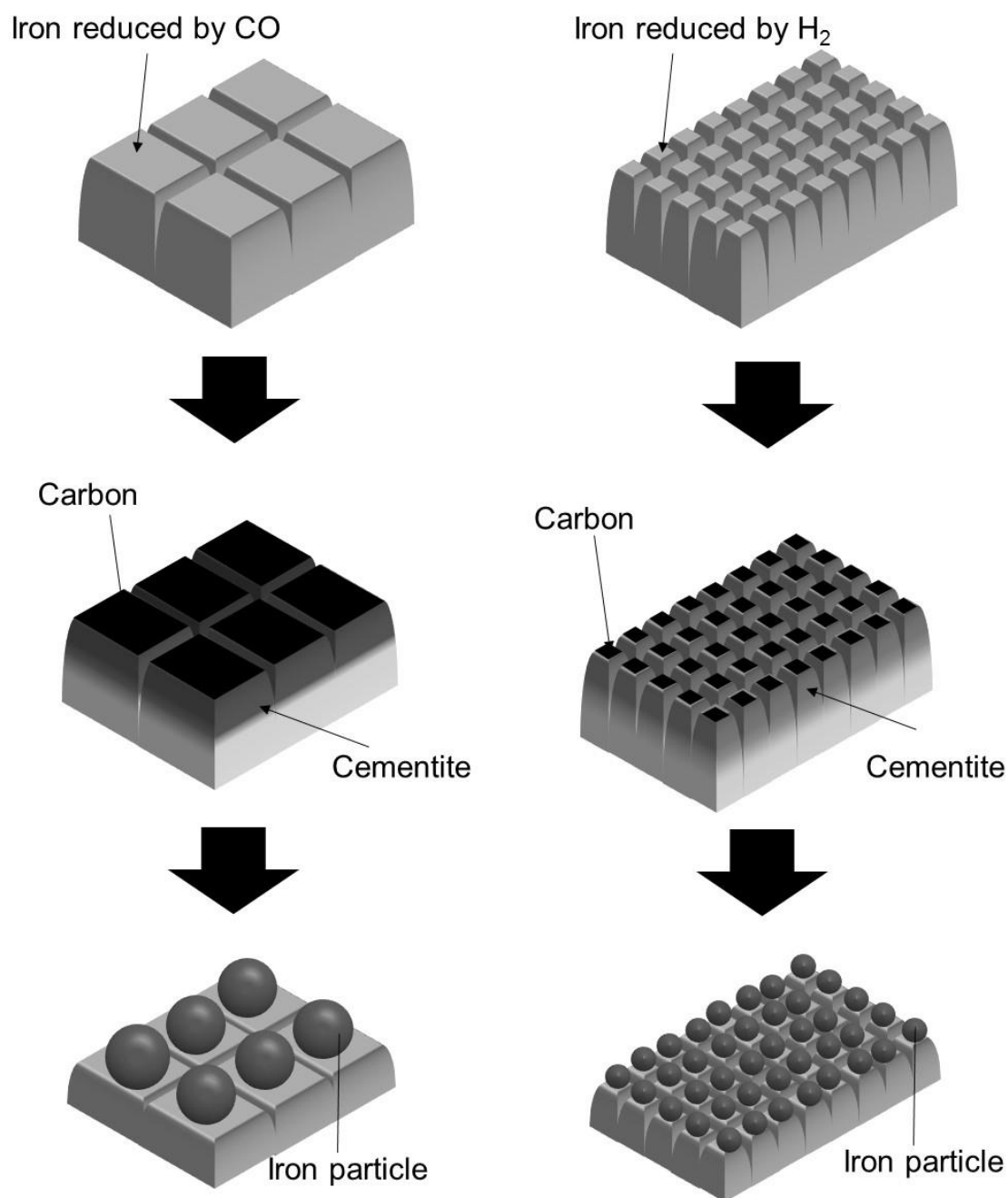


Fig. 3-10. Relationship between initial specific surface area and the number of fine iron particles.

### 3.4 結言

本研究では表面状態を制御した還元鉄試料を用いて炭素析出実験を行い、重量変化測定や SEM 観察を行った結果、以下の知見を得た。

1. 同一酸化鉄試料より作成した還元鉄試料の比表面積が大きくなるほど炭素析出反応による重量増加量が大きくなった。また、還元鉄試料の比表面積が大きくなるほどメタルダスティングにより生成される鉄微粒子数は多くなり、その径は小さくなった。
2. 還元鉄試料表面性状がメタルダスティングを通じて鉄微粒子生成に影響を及ぼすメカニズムについて考察した。セメントイト形成は鉄の表面から進行していく。そのため表面に微細な凸が多い試料からは微細な鉄微粒子、表面に凹凸の少ない試料からは比較的粗大な微粒子が生成したと考えられる。

## 第 4 章 鉄微粒子を先端に有した繊維状炭素のガス化反応に及ぼすガス化温度およびガス組成の影響

### 4.1 緒言

積極的な水素利用が期待される社会に対応する為に、鉱石の水素還元に伴う副反応である  $\text{CO}\cdot\text{H}_2$  混合ガスからの炭素析出反応に関する知見を得ることが必要であると考えられる。特に製鉄分野では元来、還元にはコークスを由来とした一酸化炭素が主な還元材として用いられてきた。このような状況で水素を積極的に利用した場合、炭素析出反応は更に促進され問題が従来よりも顕在化する可能性が高いと考えられる。そこで、水素利用技術の促進のためには炭素析出反応の制御が求められる。ところで、炉内で炭素が析出したあと、析出炭素を取り巻く雰囲気は更に高温になった場合、析出炭素は二酸化炭素と反応してガス化し一酸化炭素に転じる可能性がある。その反応が進行して析出炭素が還元ガスである一酸化炭素に再度転じれば制御の方法の一つになりうる。

第一章で述べた通り、炭材のガス化反応の挙動については過去にも多くの研究が行なわれている。過去にはグラッシーカーボン、グラファイト、コークス(3種類)、備長炭、竹炭、活性炭を試料に用いてガス化実験を行い、単位質量あたりの反応速度は備長炭、竹炭、活性炭がほぼ等しく、最大であることを報告されている<sup>22)</sup>。また、鉄粉と混合された炭材のガス化反応における鉄の触媒作用を調査した結果、ガス化反応を一次反応とみなしたときの反応速度定数の算出を実施し、多量の鉄と混合した炭材の真のガス化反応速度は、炭材単体よりも著しく速くなることが明らかにされている<sup>23)</sup>。以上のように過去の検討では、高炉で利用するコークスの代替品として様々な炭材の反応性および性状調査が行われている。加えて、鉄を触媒とした炭素のガス化反応の促進挙動について検討しているものが存在する。一方で、鉄を触媒とした炭素析出反応により生じた析出炭素のガス化挙動の調査は行われていない。

そこで、本章では炭素析出反応の制御の一つの方法としての知見を得ることの一環として、炭素析出反応に伴い析出した繊維状炭素のガス化反応挙動に及ぼすガス化反応温度および  $\text{CO}_2$  濃度が及ぼす影響について明らかにすることとした。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 実験試料

第 2 章で使用したヘマタイト試薬 20g をタブレット状(30mmφ×15mm)に成型した。タブレット状のヘマタイト試薬を大気中で 1400℃、3600s 焼成をした。焼結したタブレット状のヘマタイト試薬を粉碎し、 $-45\mu\text{m}$  に整粒した。その後、第 2 章と同じ横型炉を用いてヘマタイト試薬を 30 分間 100vol% $\text{H}_2$  中、800℃で還元した。還元鉄の生成は XRD と重量変化により確認した。以上で得た試料を還元鉄試料とした。還元鉄試料を 0.04g 用いて横型炉で 50vol% $\text{CO}$ -50vol% $\text{H}_2$  中、600℃で 60 分間炭素析出反応を生じさせた。以上で得た析出炭素を繊維状炭素試料として実験に用いた。繊維状炭素試料のガス化反応性を検討・比較するためにグラファイト試薬を実験試料として用いた。

### 4.2.2 繊維状炭素試料性状の調査

繊維状炭素析出反応について今までに数多くの研究が成されている。柏谷ら<sup>18)</sup>は、析出炭素の形態について調査を実施しており、繊維状炭素内に鉄微粒子が含有されることが明らかにされている。加えて、TEM 観察・分析によって鉄微粒子から Fe-C のピークが得られたことも確認している。また、J. Zhang ら<sup>20)</sup>は析出炭素の XRD 分析によって  $\text{Fe}_3\text{C}$  と  $\text{Fe}_2\text{C}$  のピークを検出している。以上をまとめると、鉄微粒子は最初に Fe-C として生成されてその後、その不安定性ゆえに  $\text{Fe}_3\text{C}$  あるいは  $\text{Fe}_2\text{C}$  へと変化すると考えられる。本研究では実験に際して、繊維状炭素試料に含まれる構成物質を明らかにすることとした。まず、試料表面性状および内部の SEM 観察を実施した。以下に観察手法を示す。粉状である繊維状炭素試料をステージ上に固定するためにカーボンテープを用いた。また、横断面を観察するためにビームカプセルを用いた樹脂包埋・切削を実施した。Fig. 4-1 に手順を示す。包埋樹脂には Quetol651、NSA、MNA、DMP-30 を混合したものを使用した。それぞれ 7.5ml、8ml、4.5ml、0.3ml の量を混ぜて混合した。ビームカプセルに繊維状炭素試料を装入し、包埋樹脂を加えた。その後、先端に樹脂がいきわたるように竹串で軽く混合した。およそ 50℃のドラフターに 24h 放置した後に、室温で 3h 程度放置し樹脂を硬化させた。包埋樹脂試料を表面へ露出させるためにウルトラミクロトームを使用して試料先端を切削した。デルタナイフで先端をおおまかに切除した後で、ダイヤモンドナイフを用いて切削し切り出し面を SEM で観察した。Fig. 4-2 に繊維状炭素試料の表面および横断面の SEM 観察結果を示す。この図より鉄

微粒子を起点として繊維状炭素が成長していることがわかる。横断面観察結果より、試料内部には還元鉄試料の残存は無いことが確認できる。したがって、ほとんどの還元鉄試料は鉄微粒子に分解されたと考えられる。Fig. 4-3 に繊維状炭素試料の XRD 分析結果を示す。この図より、鉄系のピークでは  $\text{Fe}_3\text{C}$  の回折ピークが強く検出されていることがわかる。これは J. Zhang らの結果と同じ結果であった。これらの結果からガス化反応前の試料に含有されている鉄分は  $\text{Fe}_3\text{C}$  が主な相であると考えられる。したがって本研究の実験試料はセメントタイトの微細粒子と繊維状炭素で構成されていると考えられる。

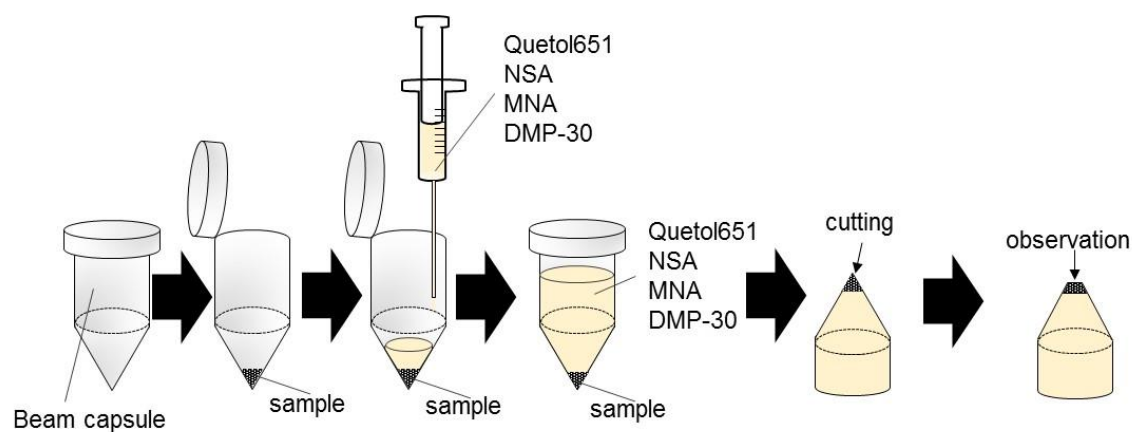


Fig. 4-1. SEM observations of samples before gasification and cross section of the sample.

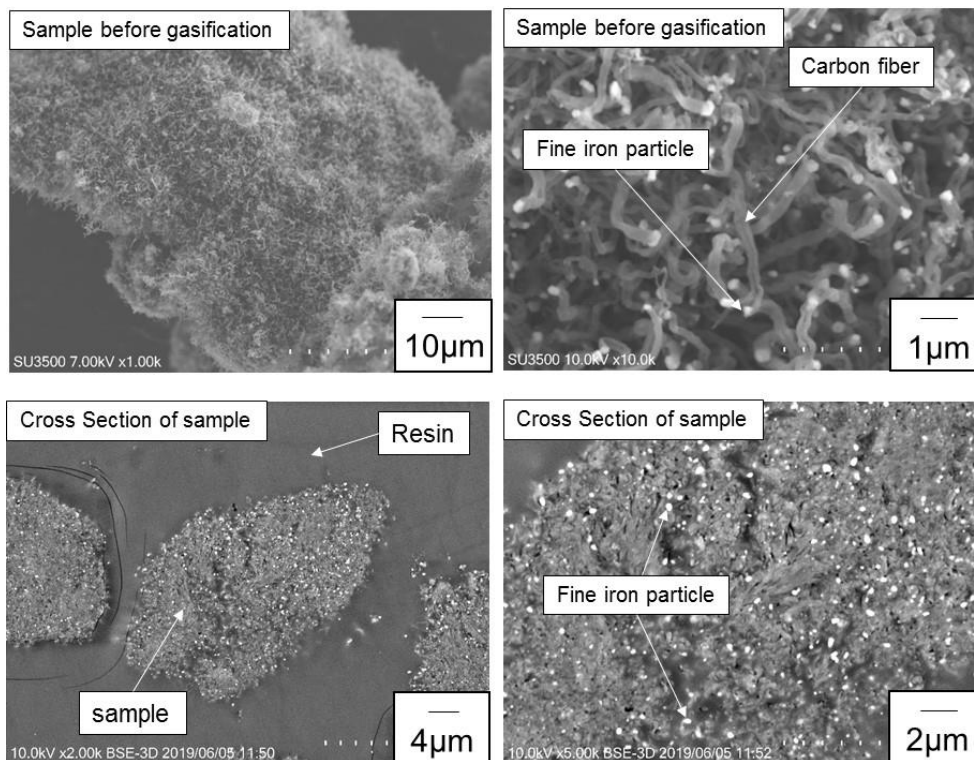


Fig. 4-2. SEM observations of samples before gasification and cross section of the sample.

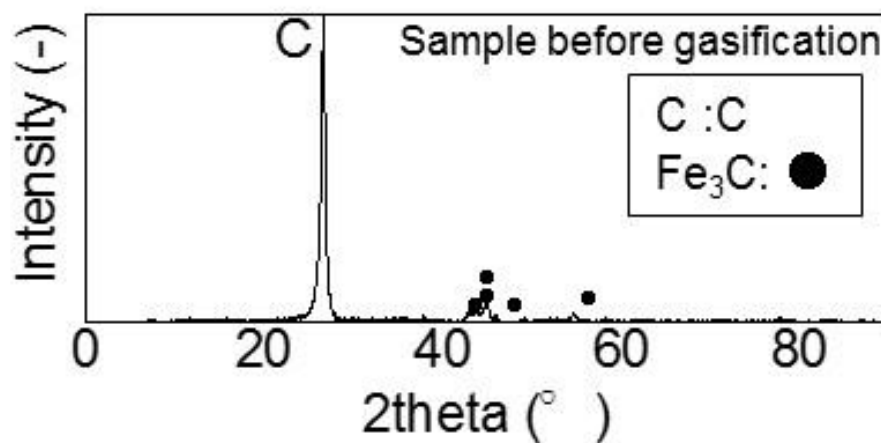


Fig. 4-3. XRD patterns of the sample before gasification.



### 4.2.3 実験手順

実験には第 2 章で使用した装置と同じ熱天秤を用いた。ガス流量は 2NL/min とした。歪ゲージに高温のガスが当たると、電圧測定に誤差が生じる。それを防止するために歪ゲージの上部からシールガスとして N<sub>2</sub> を 0.5NL/min 流入した。Fig. 4-4 に試料装入図を示す。試料はシリカバスケットに断熱材のセラミックファイバーを敷き、その上に繊維状炭素試料を装入した。シリカバスケット一式は白金線を用いて歪ゲージに吊るした。繊維状炭素試料重量は 0.15g とした。繊維状炭素試料は 100vol%N<sub>2</sub> 中で実験温度である 800°C、900°C、1000°Cまで 10 分間昇温した。その後、反応ガスとして CO<sub>2</sub> ガス、CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスを流入した。ガス化反応実験は 30 分間実施した。繊維状炭素試料中には微量の鉄分が含有されている。本研究では内部鉄の状態の影響も加味するためにそれぞれの酸化鉄の平衡組成から±3%CO 濃度をずらしたガス組成を採用した。平衡状態図、ガス組成図を Fig. 4-5 に示す。反応ガス組成を図中のプロットと Table 4-1 に表示する。ガス化実験終了後、第 2 章と同様の方法で試料を冷却して回収した。表面性状および試料相同定をするために実験後試料は SEM、SEM-EDX および XRD にて観察・分析を実施した。

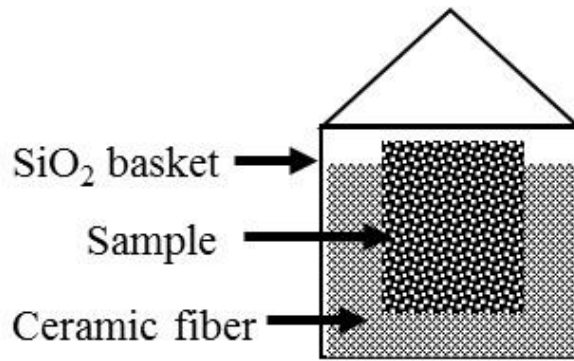


Fig. 4-4. Schematic illustration of sample for gasification.

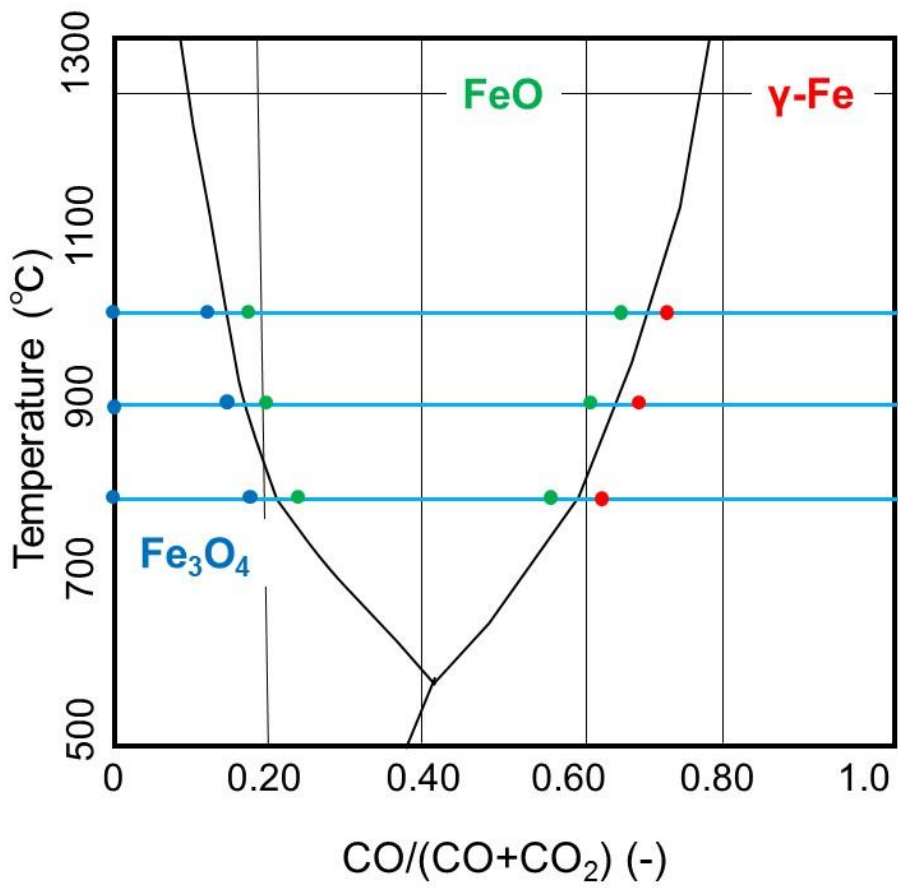


Fig. 4-5. Equilibrium diagram and gas composition of gasification reaction.

Table 4-1. Reaction temperature and gas composition of gasification reaction.

<b>Reaction temperature</b>	<b>800°C</b>	<b>900°C</b>	<b>1000°C</b>
Gas composition	100vol%CO <sub>2</sub>	100vol%CO <sub>2</sub>	100vol%CO <sub>2</sub>
	82vol%CO <sub>2</sub> -18vol%CO	86vol%CO <sub>2</sub> -14vol%CO	89vol%CO <sub>2</sub> -11vol%CO
	76vol%CO <sub>2</sub> -24vol%CO	80vol%CO <sub>2</sub> -20vol%CO	83vol%CO <sub>2</sub> -17vol%CO
	44vol%CO <sub>2</sub> -56vol%CO	39vol%CO <sub>2</sub> -61vol%CO	35vol%CO <sub>2</sub> -65vol%CO
	38vol%CO <sub>2</sub> -62vol%CO	33vol%CO <sub>2</sub> -67vol%CO	29vol%CO <sub>2</sub> -71vol%CO

### 4.3 実験結果および考察

#### 4.3.1 ガス化率変化曲線

時間  $t$  でのガス化反応率  $G_t$  を以下の式で示す。

$$G_t = \frac{\Delta W_t}{W} \times 100 (\%) \quad (4-1)$$

ここで、 $\Delta W_t(g)$  は実験中の時間  $t$  までに減少した試料の重量を示す。 $W(g)$  は初期試料重量を示す。ガス化反応は以下で進行すると考えられる。



**Fig. 4-6** にガス化率変化曲線を示す。この図より、1800s 後のガス化率は全ての条件で概ね 90%以上を示すことがわかる。1000°Cの結果に併記したグラファイト試薬のガス化率結果と比較すると、鉄微粒子を含有した繊維状炭素のガス化反応性は非常に高いことが伺える。また、CO<sub>2</sub>濃度が大きくなると初期のガス化反応速度は大きくなることわかる。**Fig. 4-7** に 1000°Cでの 1800s 後ガス化反応率を示す。この図より、1800s 後のガス化反応率は 100%には到達しておらず、また反応ガスの CO<sub>2</sub>濃度にも対応していないことがわかる。これを調査するためにガス化反応後試料の SEM による表面観察を行った。**Fig. 4-8** に SEM 表面観察結果を反応前後で比較し示す。この図より、1800s 反応後には繊維状炭素はほとんどガス化しており更に鉄系の焼結体を形成していることがわかる。したがって、1800s 後の試料重量がガス化反応における CO<sub>2</sub>濃度に依存していない理由は、繊維状炭素が大部分ガス化され残留物としてランダムな重量の鉄微粒子が残留しているためであると考えられる。**Fig. 4-9** に 1800s 反応後試料の EDX 分析結果を示す。焼結体からは Fe、O のピークが得られた。このピークは他の全ての試料から得られた。これらの結果からセメント微粒子はガス化反応を経て酸化鉄焼結体を形成することがわかる。Fe が安定組成である 29vol%CO<sub>2</sub>-71vol%CO でガス化実験を行った鉄微粒子から O の回折ピークが得られた。この O の回折ピークが得られた理由は明らかでないため、更なる検討が必要であると考えられる。

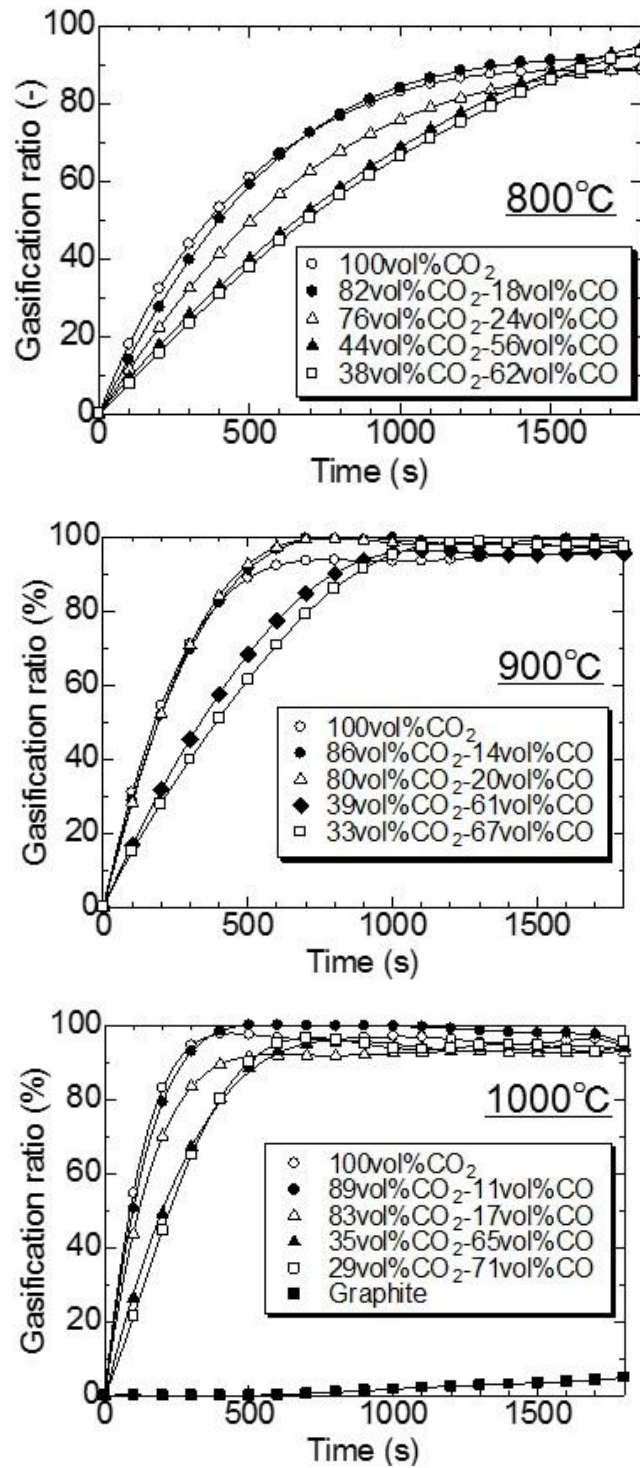


Fig. 4-6. Gasification ratio curves during gasification reaction at 800°C, 900°C and 1000°C.

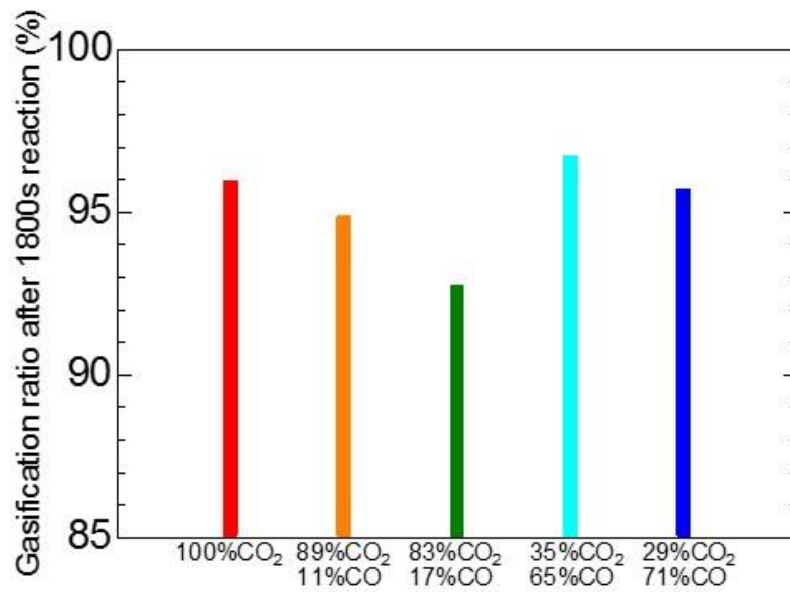


Fig. 4-7. Gasification ratio after 1800s gasification reaction with each gas composition at 1000°C.

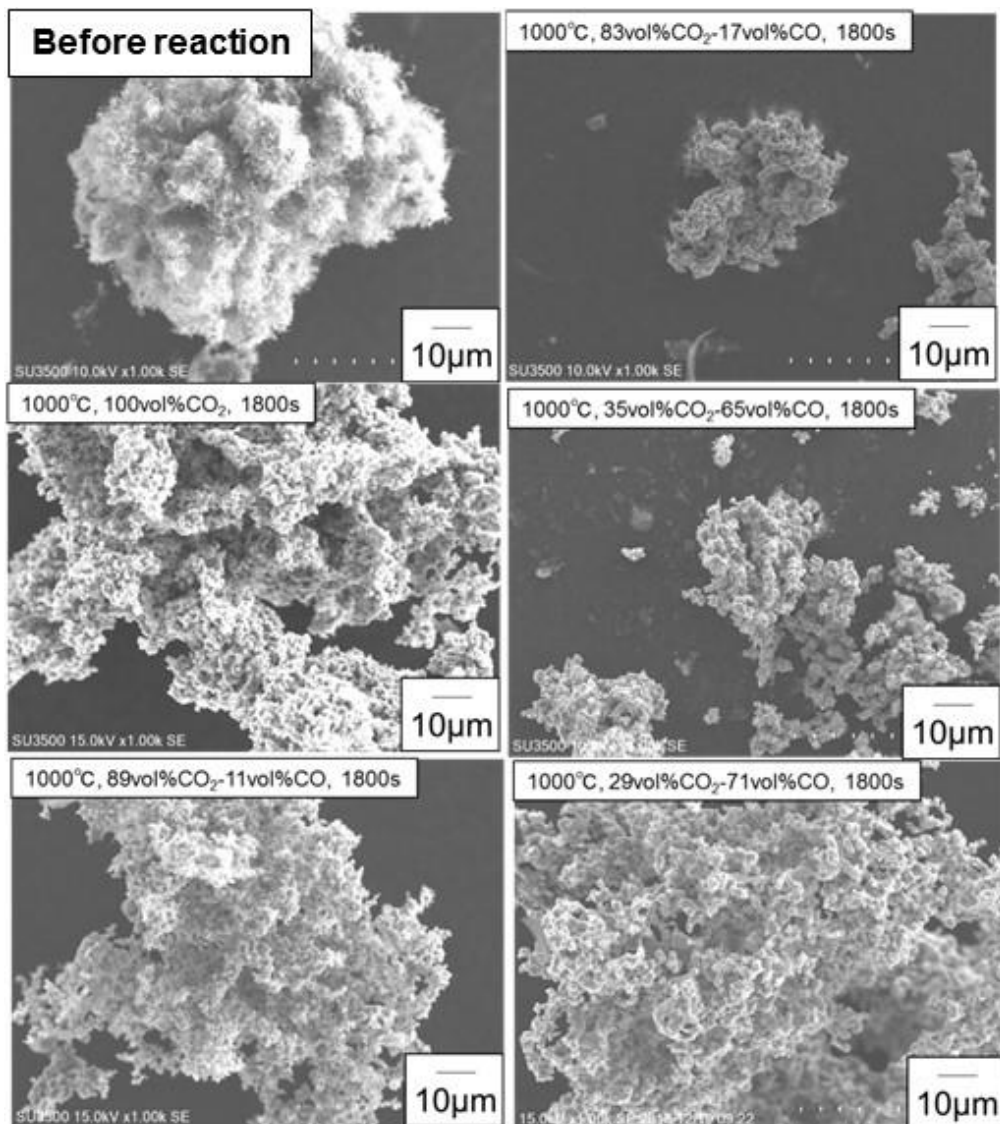


Fig. 4-8. Secondary electron images of samples before gasification and after 1800s gasification with each gas compositions at 1000°C.

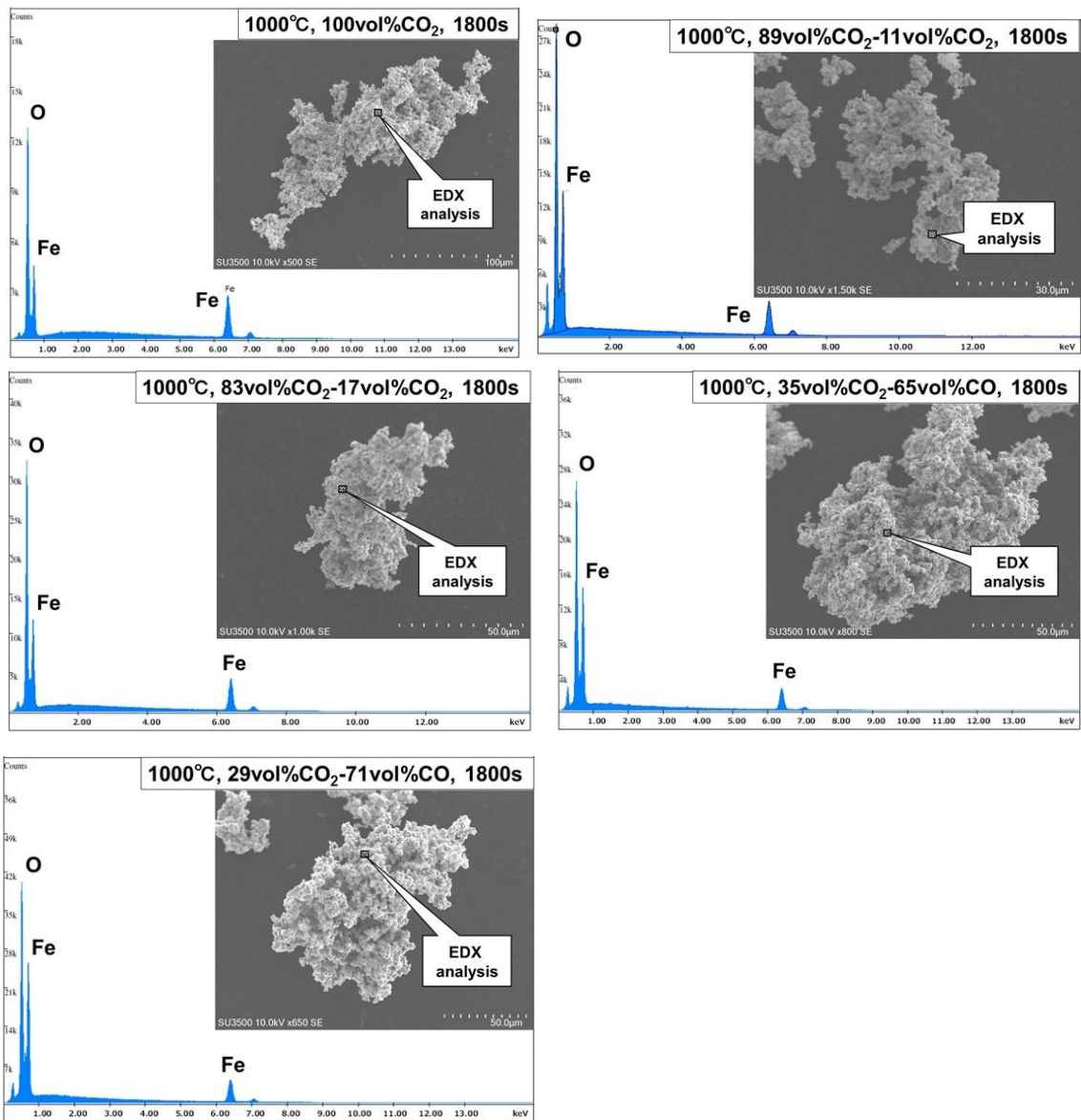


Fig. 4-9. Energy dispersive X-ray spectroscopy images of the sample in each gas composition at 1000°C.



#### 4.3.2 ガス化反応に伴う鉄微粒子の焼結機構

Fig. 4-6 より 1000°Cではいずれのガス組成においても、ガス化反応はおよそ 500s 程度で終了すると考えられる。更に Fig. 4-8、Fig. 4-9 を踏まえて考えると鉄微粒子の焼結反応もガス化反応に並行して進行していると考えられる。この鉄微粒子の焼結機構を調査するために、繊維状炭素のガス化反応を Table 4-2 に示す条件で中断した。反応前および中断試料の XRD 分析結果を Fig. 4-10 に示す。このときガス化率 G を併せて示す。Fig. 4-10 より Fe<sub>3</sub>C および C のピークが検出されたことがわかる。ガス化後試料の XRD 分析を見ると、セメントタイトのピークは確認されなかった。以下の反応式に従ってセメントタイトは炭素と鉄に分解すると考えられる。



更に中断試料の XRD 分析結果から 100vol%CO<sub>2</sub> でガス化させた場合、900°C、300s と 1000°C、220s では Fe が Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> と FeO に酸化していることがわかる。また、この二つの条件では特にガス化率が 90%以上の値を示している。したがって、試料中の鉄分である鉄微粒子の酸化反応が進行するには試料中の還元材である繊維状炭素がほとんど除去されて、鉄微粒子の還元雰囲気失われることが必要であると考えられる。

Table 4-2. Reaction temperature and interrupted time in carbon gasification.

Reaction temperature (°C)	800°C	900°C	1000°C
Reaction time (s)	450, 900, 1350	150, 220, 300	100, 150, 220

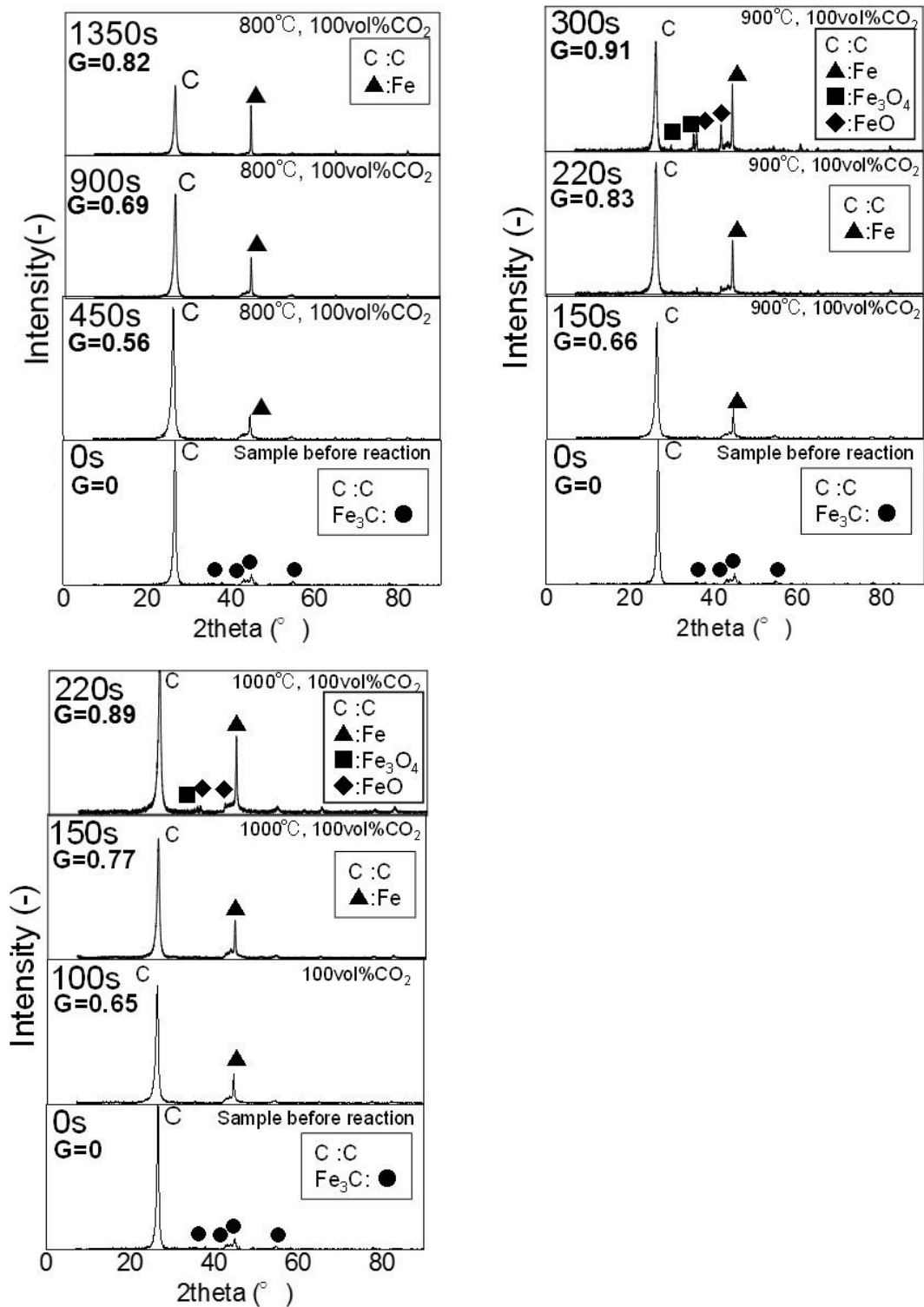


Fig. 4-10. XRD patterns of sample before reaction and after gasification reaction.

また、ガス化反応中の試料表面の変化および高ガス化率における鉄の酸化挙動を確かめるために、1000°C、100vol%CO<sub>2</sub>中 220s と 900°C、100vol%CO<sub>2</sub>中 300s でガス化反応を中断した試料の SEM 観察を実施した。併せて、鉄微粒子と繊維状炭素を明確に対比するために BSE 観察を実施した。Fig. 4-11 にその結果を示す。観察結果から、鉄微粒子同士により形成した焼結体と、同一の炭素相内部に複数の鉄微粒子が確認された。加えて、炭素相は実験前試料と比べると繊維形状を成していないことも確認された。この炭素相は鉄微粒子同士の焼結反応に伴って、炭素相同士が合成されたことにより形成したものと推察される。さらに、鉄微粒子の焼結はガス化反応に伴って少しずつ進行すると考えられる。これらの結果から鉄微粒子を先端に有した繊維状炭素のガス化反応を通じて鉄焼結体形成は以下のようなプロセスで進行すると考えられる。Fig. 4-12 にその模式図を示す。

- a. 繊維状炭素はガス化反応によってガス化される。そのときの繊維状炭素の形状はガス化反応前の形状を保持しつつける。
- b. ガス化反応により繊維状炭素が除去されると、鉄微粒子同士の焼結反応が進行する。このとき同時に、鉄微粒子に帯同する繊維状炭素同士も合体する。このとき、複数の鉄微粒子は合体した炭素相内部に含有される場合もある。
- c. 炭素相が少ない部分で激しく鉄微粒子同士の焼結反応が進行する。
- d. ほとんどの炭素相が除去されて鉄焼結体のみが残存する。このとき、雰囲気によって鉄焼結体は酸化されて酸化鉄焼結体を形成する。

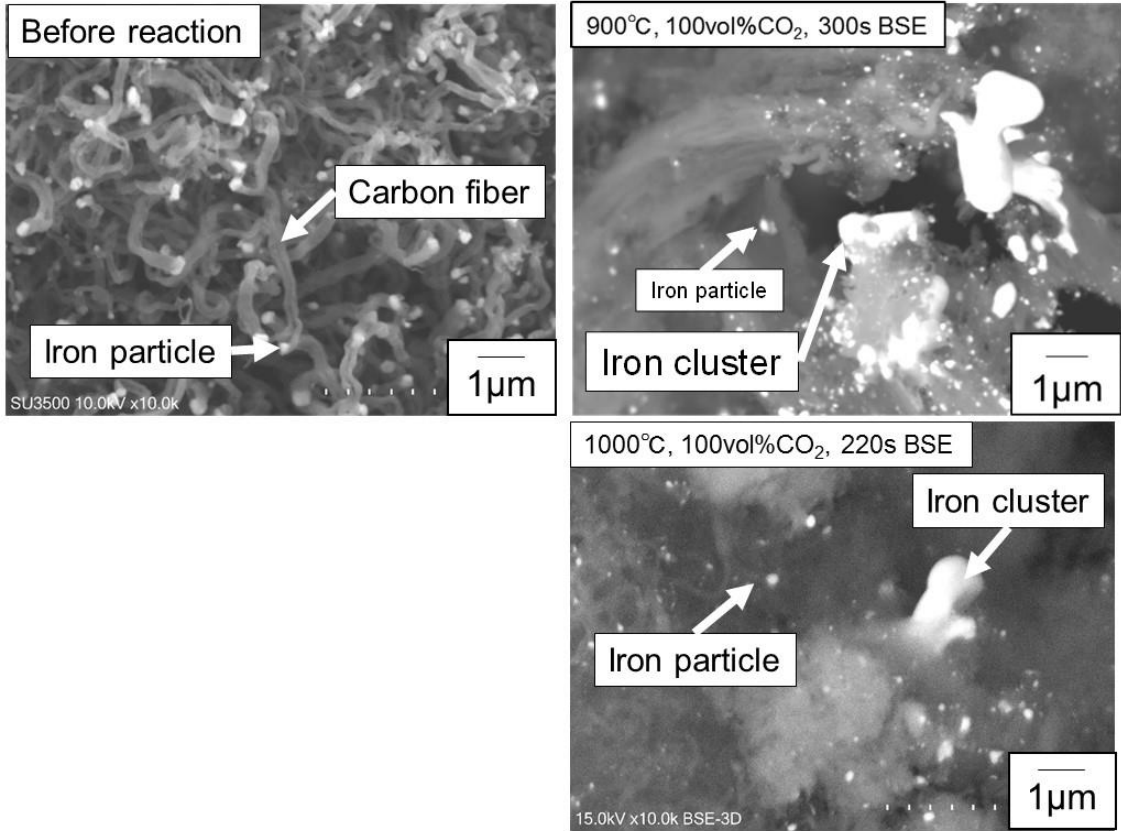


Fig. 4-11. Secondary electron and back scattering electron images of sample before reaction and after gasification at 900°C in 100vol%CO<sub>2</sub>.

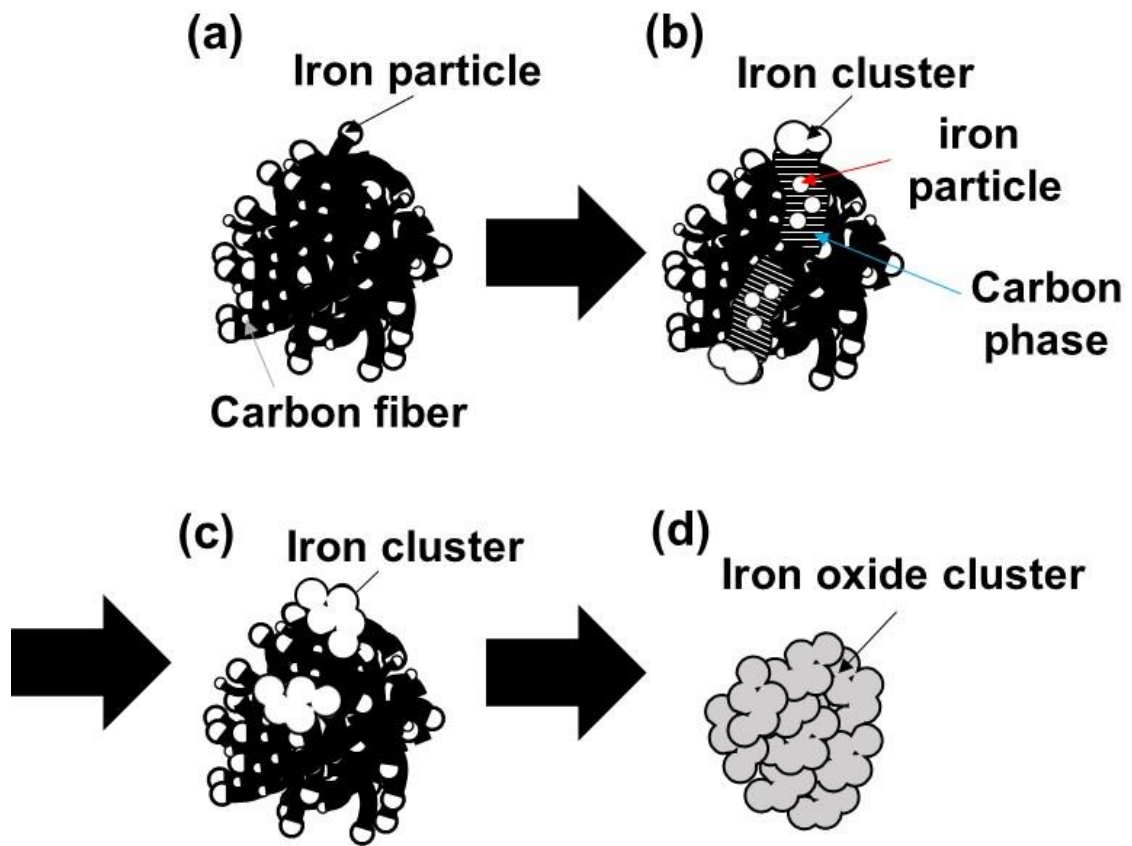


Fig. 4-12. Schematic illustration of the processes of gasification reaction.

### 4.3.3 繊維状炭素の結晶性に及ぼすガス化反応の影響

ガス化反応による炭素結晶性に及ぼす影響について過去に多数報告されている<sup>31)</sup>。本研究ではガス化反応のメカニズム理解のひとつの手段としてガス化反応における炭素結晶性の変化および結晶子サイズの変化について調査を実施した。

ガス化反応前後の試料の炭素結晶性の解析はラマン分光分析法によって行った。ラマン分光分析にはレーザーラマン分光光度計(HORIBA, XploRA)を用いた。この装置には波長 532nm、最大出力 14mW の Ar グリーンレーザーを搭載している。中心波数 1500 $\text{cm}^{-1}$ 、露光時間 30s、積算回数 1回、スリット 0.5×6mm、減光器 OD 0.6、対物レンズ ×100、データ間隔 0.5 $\text{cm}^{-1}$ の測定条件で、1つの試料に対しランダムに5点測定した。Fig. 4-13 に繊維状炭素試料から一般的に得られるラマンスペクトルの概形をグラファイト試薬と比較して示す。炭材のスペクトルは図にあるように 1580 $\text{cm}^{-1}$  と 1360 $\text{cm}^{-1}$ にピークを持ち、これらは G バンド D バンドと呼ばれるピークであることが知られている。G バンドは通常の黒鉛構造に起因するピークで、D バンドは黒鉛構造の乱れや欠陥に起因するものとして考えられている。Fig. 4-13 からわかるように繊維状炭素はグラファイト試薬よりも G バンドに対する D バンドの比率が大きく、欠陥をもつ黒鉛構造を比較的多く有することがわかる。本研究では調査指標として、ピーク強度比  $I_D/I_G$  として採用した。

Fig. 4-14 に 800°C、900°C、1000°Cでの 100vol%CO<sub>2</sub>でのガス化反応後試料、反応前試料のピーク強度比  $I_D/I_G$  を示す。この図より、ピーク強度比  $I_D/I_G$  はガス化反応後に減少していることがわかる。これは Fig. 4-13 から示される繊維状炭素およびグラファイトの  $I_D/I_G$  の比較より、繊維状炭素は欠陥をもつ黒鉛構造を多く有している。ガス化反応は試料表面に存在する欠陥に CO<sub>2</sub> ガスが吸着することで進行し得ると考えられる。過去の知見<sup>31)</sup>では結晶に欠陥が存在する無定形炭素のほうが気体をよく吸着し、ガス化反応速度は速く進行し、黒鉛化した結晶のガス化反応は無定形炭素よりも遅く進行することが知られている。結果として、ガス化反応性が高い欠陥構造が消費されることで  $I_D$  が低くなり、 $I_D/I_G$  が減少したと考えられる。過去の研究<sup>32)</sup>では、炭素の結晶性はおよそ 1400°C以上の高温でなければ変化はしないと報告されており、本研究での 800°C~1000°Cでのガス化反応実験による結果とは異なる。この違いは炭素自体の構造および生成履歴が大きく影響していると考えられる。他研究では一般的なグラファイトを用いた結晶性変化について研究しているのに対して、本研究で用いている繊維状炭素は比較的欠陥が多く導入されており、ガス化反応性が高い試料であると考えられる。

加えて、低温である 600°Cでの炭素析出反応によって繊維状炭素は生成しており、生成温度以上の熱に曝された場合に他試料に比べてガス化反応が積極的に生じる可能性がある」と推測される。

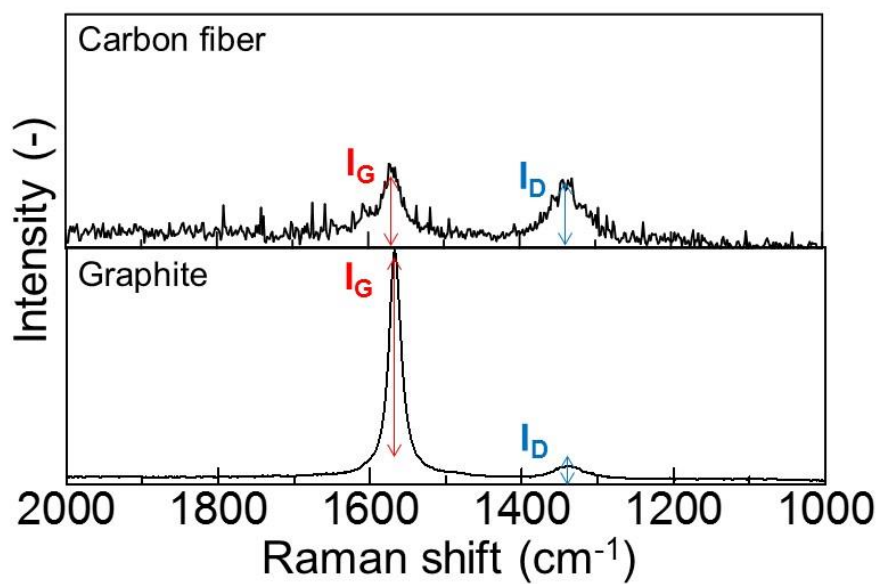


Fig. 4-13. Raman spectra analysis of the carbon fiber sample.

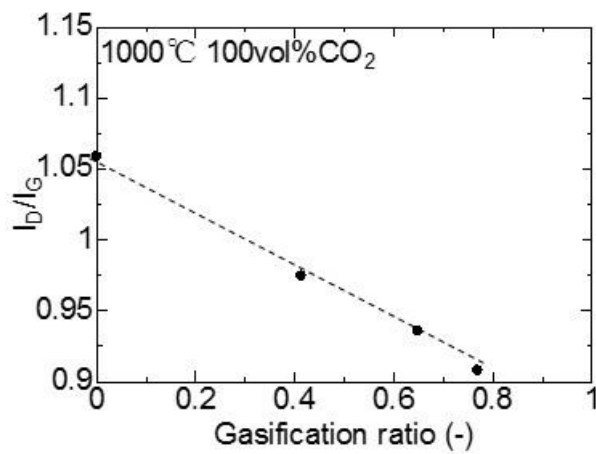
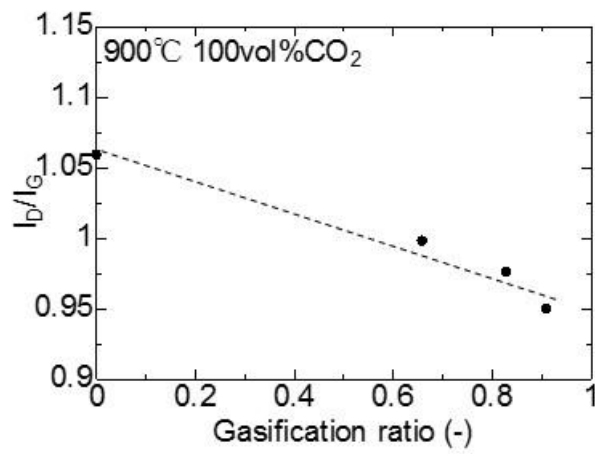
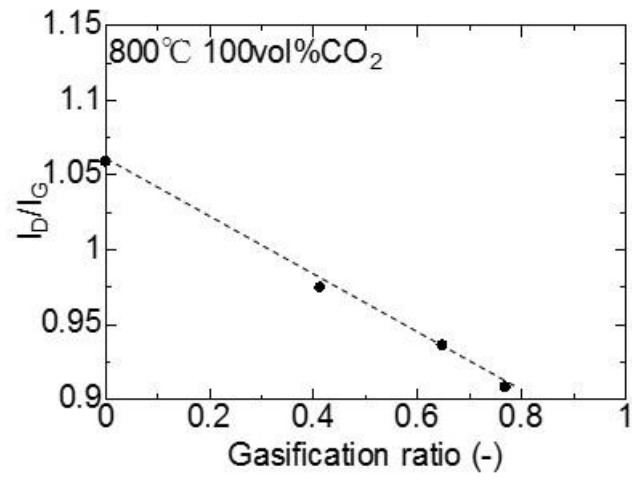


Fig. 4-14. Relationship between gasification ratio and  $I_D/I_G$  of carbon fiber sample in 100vol%CO<sub>2</sub> at each temperature.



ガス化反応前後の結晶子サイズ変化の解析をXRDによる改正学振法<sup>33-35)</sup>に基づいて実施した。特に本研究では黒鉛結晶における炭素網目平面の広がりをもつ積層厚さを $L_c$ として取り扱った。改正学振法は炭素材料粉末にSi粉末を内部標準試料として用いて回折X線を計測し、これによって結晶子サイズの測定をするものである。Siを内部標準試料として用いることで炭素材料がもつ結晶子サイズをより正確に測定し、器械的誤差や測定者の個人誤差をより少なくすることができる。以下に解析に用いる10mass%Si混合試料の作製方法について述べる。Si試薬を粉碎後、篩い分けを行い $32\mu\text{m}\sim 75\mu\text{m}$ に整粒した。整粒後のSi試薬をガス化率10~30%程度の試料と混合してXRD用炭材試料を作製した。試料内部には繊維状炭素、鉄微粒子が含まれているため、Siは試料中の炭素量に対して10mass%混合した。このときの炭素量には4.2.1で述べた試料作製において装入した還元鉄試料重量および生成した繊維状炭素重量を測定した結果より算出した。その後、XRD用サンプルホルダー(20mm×20mm、深さ2mm)に試料粉末を均一かつ高密度に充填した。X線種はCu K $\alpha$ 線、フィルターにはNiフィルターを用いた。印加電圧は40kV、印加電流は30mAとした。サンプリング間隔は0.01degree、走査速度は0.3°/minとした。得られる回折ピークの一例をFig. 4-15に示す。ピークとして $L_c(002)$ 、 $L_a(110)$ が得ることができ、それぞれ炭素の六員環構造の積層方向の結晶子サイズおよび積層面の結晶子サイズを示す。(002)回折ピークでは入射スリットは $1/2^\circ$ 、受光スリット1は $1/2^\circ$ 、受光スリット2は0.15mmにて測定をした。(110)回折ピークでは入射スリットは $2/3^\circ$ 、受光スリット1は $2/3^\circ$ 、受光スリット2は0.6mmにて測定をした。得られた回折ピークのそれぞれの半値幅を用いて結晶子サイズの変化を算出する。その際、 $L_c(002)$ の半値幅が0.5degree以上のときに補正関数を導入した上で結晶子サイズを算出する。本研究の $L_c(002)$ の半値幅は0.5degree以上となったため補正関数を導入して結晶子サイズを算出した。以下に補正值FCTについて示す。

$$FCT = L \times P \times A \times f_c^2 \quad (4-4)$$

$$L = \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (4-5)$$

$$P = (1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta') / (1 + \cos^2 2\theta') \quad (4-6)$$

$$A = \left( 1 - \frac{\sin(2\theta)}{2\mu' b_r} \right) \left( 1 - \exp\left( \frac{-2\mu' t}{\sin \theta} \right) \right) + \frac{2t \cos \theta}{b_r} \exp\left( \frac{-2\mu' t}{\sin \theta} \right) \quad (4-7)$$

$$f_c = 2.26\exp(-0.227s^2) + 1.56\exp(-0.00656s^2) + 1.05\exp(-0.0976s^2) + 0.839\exp(-0.556s^2) + 0.287$$

(4-8)

$$s = \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (4-9)$$

ここで、 $L$  はローレンツ力、 $P$  は偏光因子、 $A$  は吸収因子、 $f_e$  は原子散乱因子をそれぞれ示す。 $\theta$  はゴニオメータ角度、 $\theta'$  はモノクロメータ結晶回折角、 $\mu'$  は 100、 $t$  は試料深さ、 $b_r$  は試料面における X 線の照射幅、 $\lambda$  は X 線の波長をそれぞれ示す。尚、 $\mu'$  は内部標準 Si 量に応じて変化し、本研究の 10mass%Si では 100 を代入し、X 線の波長は Cu K $\alpha$  の波長の 0.15419nm を代入した。測定角度における回折ピーク強度を(4-4)式で与えられる補正值 FCT で除し、補正值として採用した。補正前後での回折ピークの一例を Fig. 4-16 に示す。強度補正した回折ピークの Si(111)ピークは K $\alpha_1$ 、K $\alpha_2$  の二重線となっているため二重線の補正を行う必要がある。以下にその補正の手法を示す。炭素についての半値幅を  $B_0$ 、シリコンについての半値幅を  $b_0$  とする。以下の式を用いて、二重線の補正を行った半値幅  $b$  および  $B$  を計算した。

$$b/b_0 \text{ or } B/B_0 = 0.999 + 0.0144 \times u - 1.30 \times u^2 + 2.97 \times u^3 - 9.46 \times u^4 + 8.17 \times u^5 \quad (4-10)$$

$$u = \Delta / b_0 \text{ or } B_0 \quad (4-11)$$

なお、 $\Delta$  の値としては Carbon(002)では  $0.067^\circ$ 、Silicon(111)では  $0.072^\circ$  をそれぞれ代入した。

補正関数 FCT および二重線の補正の後で与えられるそれぞれのピークから算出する半値幅より結晶子サイズを計算した。以下にその計算式を示す。

$$\beta/B = 0.998 - 0.0682 \times v - 2.59 \times v^2 + 2.62 \times v^3 - 0.958 \times v^4 \quad (4-12)$$

$$v = b/B \quad (4-13)$$

各回折線について得られた  $B$  から以下の式によって結晶子サイズ  $L$  を計算した。

$$L_c(002) \text{ の場合、 } L_c(002) = 9.1/\beta \quad (4-14)$$

$$L_a(110) \text{ の場合、 } L_a(110) = 11.3/\beta \quad (4-15)$$

以上、単位はすべて nm である。

結晶子サイズの算出にあたりそれぞれの回折ピークについて複数回測定を実施し、算術平均値を採用した。

結晶子サイズの変化について Fig. 4-17 に示す。この図より、 $L_c$  は  $800^\circ\text{C}$ 、 $900^\circ\text{C}$  は増加し、 $1000^\circ\text{C}$  では減少傾向が見られた。 $L_a$  は全ての温度で減少傾向が見られた。過

去の研究<sup>36)</sup>より一般的な炭材試料を用いたガス化反応ではガス化反応前後で  $L_a$  は減少し、 $L_c$  は増加すると報告されている。これは  $CO_2$  によるガス化反応の進行は結晶学的選択性が存在し、特に  $L_a$  方向に進行するとされているためである。対照的に  $L_c$  はガス化反応雰囲気における高温熱処理によって結晶学的な成長が生じるため、増加傾向を示すことが報告されている。本研究において、 $L_a$  はガス化後に減少を示し、得られた傾向は他研究と同じであった。しかしながら  $1000^\circ C$  では  $L_c$  が減少している結果が得られた。 $800^\circ C$ 、 $900^\circ C$  では上昇傾向を示していたものの、反応温度が上がるにつれて  $L_c$  の変化量は小さくなっていった。すなわち、 $L_c$  の変化の傾向は他研究と異なっていることがわかる。これは、炭材試料の結晶学的な構造が異なっているためであると推察した。本研究で用いた試料は鉄微粒子を起点として繊維状炭素は成長しており、更にその方向に積層することで繊維状炭素は形成していることが報告されている<sup>36)</sup>。一方で、過去の研究で用いられている炭材は一般的なグラファイトであり、ガス化反応が  $L_c$  方向に結晶学的な選択性を持つことは報告されていない。また鉄を触媒とすることでガス化反応は促進することも報告されている<sup>36)</sup>。以上の報告および実験結果を踏まえると、鉄微粒子を触媒として促進されるガス化反応は  $L_a$  に加えて、 $L_c$  方向にも結晶学的な選択性があると考えられる。**Fig. 4-18** に本研究での  $L_c$  の変化の概略図を示す。図中、炭素網目平面の広がりである  $L_a$  面が  $L_c$  の長さに積み重なっているモデルを推定した。図のように  $L_c$  は結晶子サイズを温度によって変化させる。ガス化反応によって  $1000^\circ C$  では格子に欠陥が多く導入されることによって結晶子サイズは小さくなると考えられる。反対に  $800^\circ C$  では熱成長による結晶子サイズの成長のために結晶子サイズは大きくなったと考えられる。

触媒機構についてはこの研究では明らかに出来なかったため、更なる検討が必要であると考えられる。以下では、過去の研究を踏まえてその触媒機構について提案した。山本ら<sup>37)</sup>はフェロコークスのガス化反応の促進機構について酸化鉄の生成・炭素による酸化鉄の還元が連続的に生じることが触媒機構の構成であるとしている。本研究でも同様の機構でガス化反応が進行すると考えると、酸化反応および炭素による直接還元反応は高温であるほど進行すると考えられる。さらに、炭素と酸化鉄の接触部分でより触媒機構が進行しやすいと考えられるため、 $L_c$  方向すなわち繊維状炭素の積層方向にガス化反応選択性をもつ可能性がある。したがって、本研究での触媒機構も過去の研究と同様に酸化鉄の酸化還元によって進行している可能性が高いと考えられる。ただし、本研究におけるガス化反応の結晶学的選択性は現在までに確認されていない傾向である

ためそのメカニズムについては更に詳細な調査が必要であると考えられる。

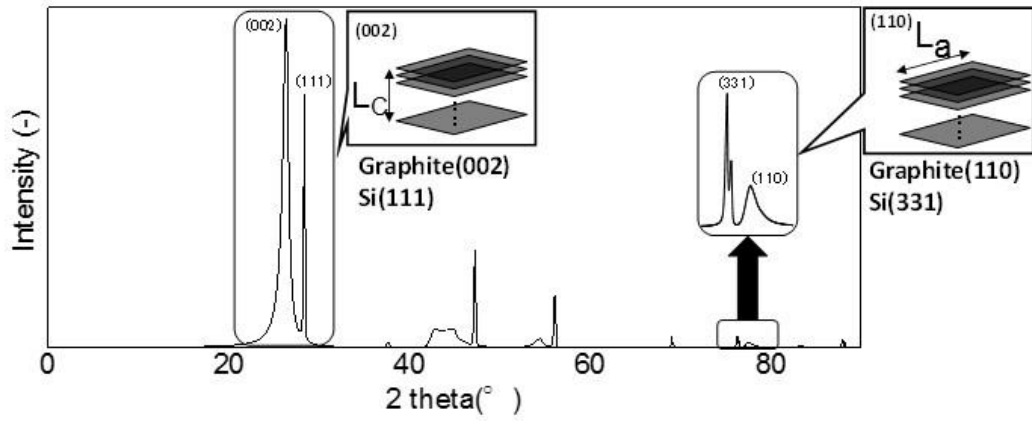


Fig. 4-15. Schematic illustration of XRD analysis of carbon fiber containing internal standard silicon.

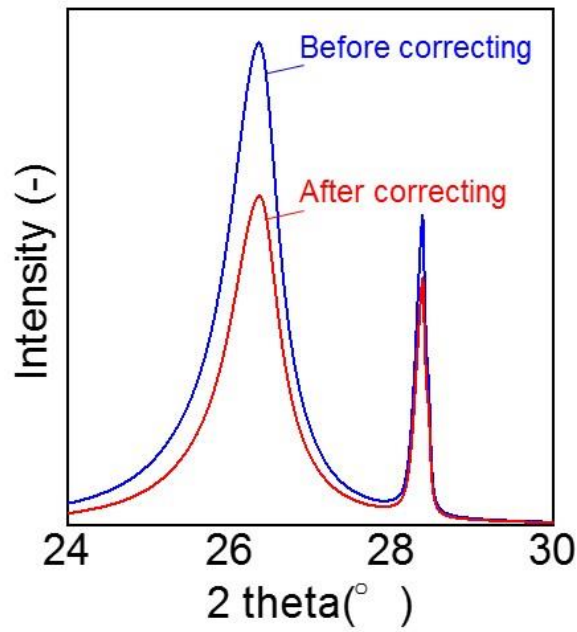


Fig. 4-16. Schematic illustration of XRD analysis of carbon fiber before and after collecting date.

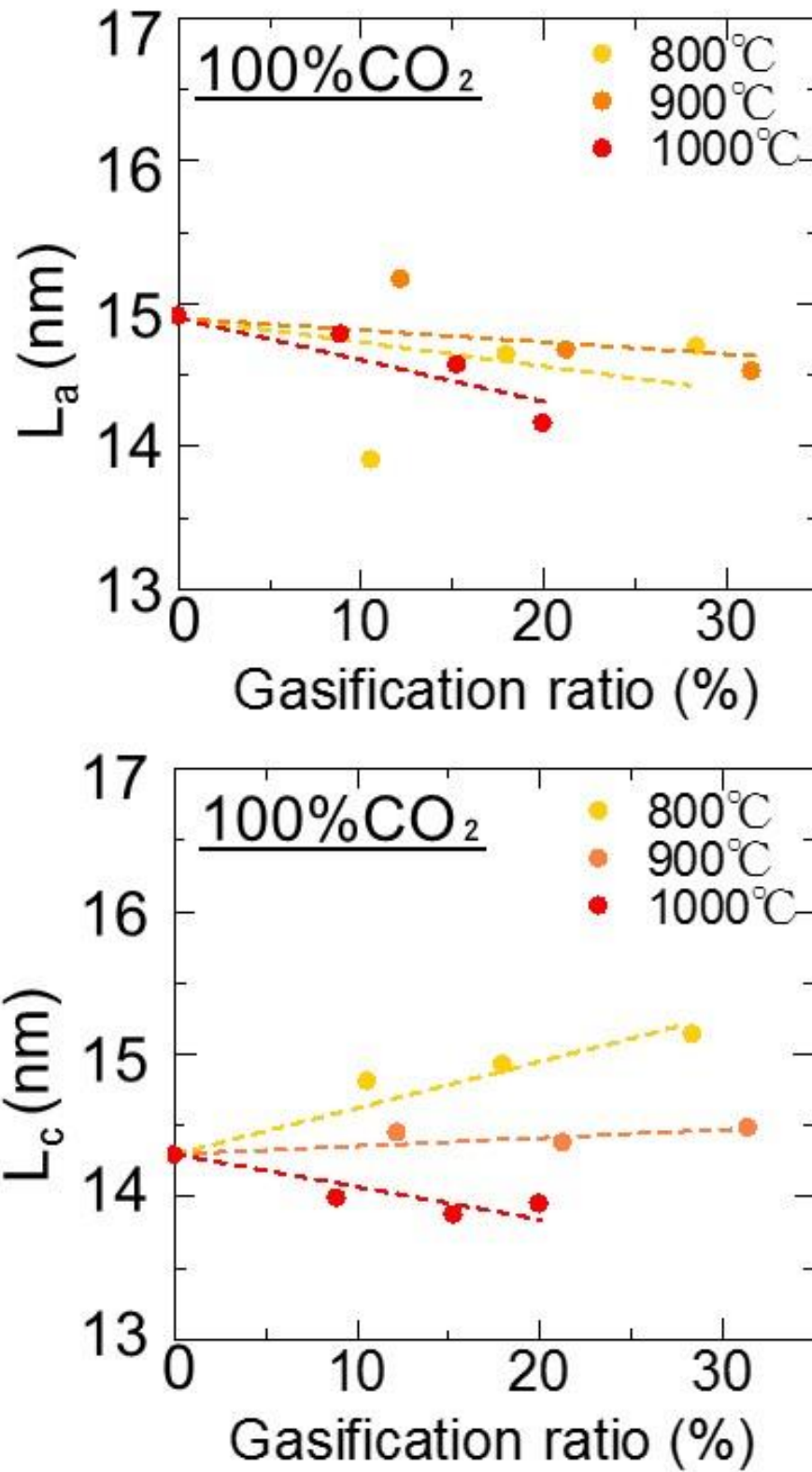
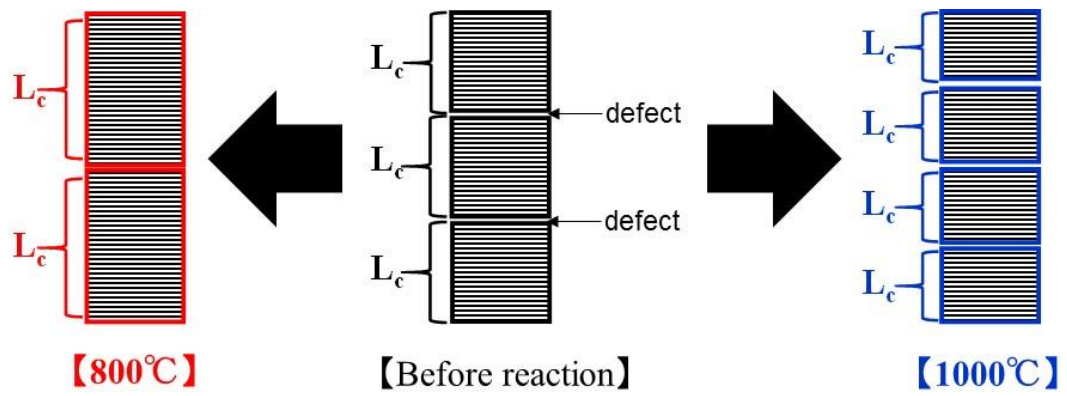


Fig. 4-17. Relationship between crystalline sizes and gasification ratio.



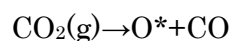
**Increasing  $L_c$  at 800°C: Effect of heating on crystal structure**  
**Decreasing  $L_c$  at 1000°C: Effect of iron particles catalyst**

Fig. 4-18. Schematic illustration of  $L_c$  before gasification reaction and after gasification reaction.

#### 4.3.4 繊維状炭素のガス化反応の速度解析

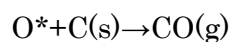
繊維状炭素のガス化反応のメカニズムについて調査するために反応速度解析を実施した。炭素のガス化反応速度として Langmuir-Hinshelwood 型のガス化反応速度式によるパラメーター計算を試みた。尚、反応の過程としては以下の 3 過程とした。併せて各過程での化学反応式と Langmuir-Hinshelwood の吸着等温式に基づいた反応速度式を示す。

a. CO<sub>2</sub> の分解反応



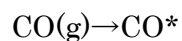
$$V_1 = i_1 P_{\text{CO}_2} \theta_A \quad (4-16)$$

b. 吸着 O と C の反応



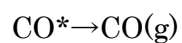
$$V_2 = i_2 \theta_0 \quad (4-17)$$

c. CO の吸着



$$V_3 = i_3 P_{\text{CO}} \theta_A \quad (4-18)$$

d. CO の脱離



$$V_4 = i_4 \theta_{\text{CO}} \quad (4-19)$$

このとき、 $V_i$ :各過程の反応速度、 $i_x$ :各過程の反応速度定数、 $\theta_x$ :x の被覆率、 $\theta_A$ :空の吸着サイト  $\text{O}^*$ :表面吸着酸素、 $\text{CO}^*$ :表面吸着一酸化炭素とする。このとき吸着サイトに関して以下の等式が与えられる。

$$\theta_0 + \theta_{\text{CO}} + \theta_A = 1 \quad (4-20)$$

そして、吸着および脱離反応が定常状態であると仮定し、 $V_1=V_2$ 、 $V_3=V_4$  とするとガス



化反応速度式は以下の式で与えられる。

$$rate = \frac{i_1 P_{CO_2}}{1 + \frac{i_3}{i_4} P_{CO} + \frac{i_1}{i_2} P_{CO_2}} \quad (4-21)$$

一般的にガス化反応速度解析式としては、以上導出したものを更に簡略化した式(4-22)がよく用いられており、実験値を広範囲かつ高精度で表現し得るものであると報告されている<sup>38)</sup>。

$$r = \frac{k_{gas} P_{CO_2}}{1 + k_2 P_{CO} + k_3 P_{CO_2}} \quad (4-22)$$

このとき、 $r$ :ガス化反応速度、 $k_{gas}$ :ガス化反応速度定数、 $k_x$ :温度パラメーターとする。ランダムポアモデル<sup>39)</sup>や、シュリンクコアモデル<sup>40)</sup>等の反応後試料形態より表現するモデルが存在する。本試料は繊維状炭素が反応の途中で鉄微粒子の焼結に伴って結合し、より太い形状となることより形状に合わせたモデルの使用についてはさらなる検討が必要になると考えられる。反応速度解析手法に検討の余地はあるものの本研究ではLangmuir-Hinshelwoods 式で表現することで反応速度式を得た。ただし、Langmuir-Hinshelwood 式はそのパラメーターの多さから反応速度を表現することが可能ではあるが、触媒反応あるいは吸着反応メカニズムの上で、不明な部分は未だ多いことは注意すべきであると考えられる。

本研究では高ガス化率においては鉄微粒子の酸化反応が生じていることがXRD解析によりわかっている。したがって、重量変化率に鉄微粒子の酸化反応が影響しない範囲に注目し、見かけの反応速度としてFig. 4-6のガス化率曲線でのガス化率が30%を示す微小区間の反応速度を各温度で算出し、ガス化反応速度として採用した。実測値、計算値の差が最も小さくなるように与える $k_{gas}$ 、 $k_2$ 、 $k_3$ を算出した。このとき、パラメーターをXとして小林<sup>41)</sup>らの計算方法に従って式に含まれる定数について温度依存項を含むように以下で表した。

$$k_{gas} = \exp(A_1 - B_1 / RT) \quad (4-23)$$

$$k_2 = \exp(A_2 - B_2 / RT) \quad (4-24)$$

$$k_3 = \exp(A_3 - B_3 / RT) \quad (4-25)$$

以上のように最適な 6 つのパラメーター( $A_1, B_1$ )、( $A_2, B_2$ )、( $A_3, B_3$ )を 15 組のデータにより推定した。

**Fig. 4-19** にそれぞれの温度での計算値、実測値を示す。この図から Langmuir-Hinshelwood 式によってガス化反応速度が表現できることがわかる。加えて、800°C~1000°Cの温度範囲で同一の反応速度定数によって整理できることがわかる。以下にそれぞれのパラメーターの温度関数を示す。

$$k_{gas} = \exp(3.3 - 6.0 \times 10^4 / RT) \quad (4-26)$$

$$k_2 = \exp(1.4 + 1.0 \times 10^4 / RT) \quad (4-27)$$

$$k_3 = \exp(0.7 + 2.1 \times 10^4 / RT) \quad (4-28)$$

以上のように全ての温度を通じて Langmuir-Hinshelwood 式による表現が可能である。各パラメーターは温度依存性を有しており、その中でも  $k_{gas}$  の値の温度依存性からは反応温度が上昇するにつれて反応速度定数も共に増大することがわかる。これは炭材の  $CO_2$  ガスによるガス化反応が温度依存性を有するというを示し、過去の他研究においても同様の報告がなされている。本研究で得られたガス化反応における活性化エネルギーは  $6.0 \times 10^4$  (J/mol)であった。他研究においても活性化エネルギーの算出が実施されている。孟ら<sup>23)</sup>は鉄粉との混合ペレット炭材を用いた実験でガス化反応の活性化エネルギーとして  $25.9 \times 10^4$  (J/mol)を得ている。小林ら<sup>41)</sup>は一般的なコークスを用いてガス化反応の活性化エネルギーとして  $25.8 \times 10^4$  (J/mol)の値を得ている。紹介した二つの研究の値と比べて本研究で得られた活性化エネルギーは小さくなっており、鉄を触媒とした炭素析出反応により生ずる析出炭素はガス化反応性が高いことがわかる。

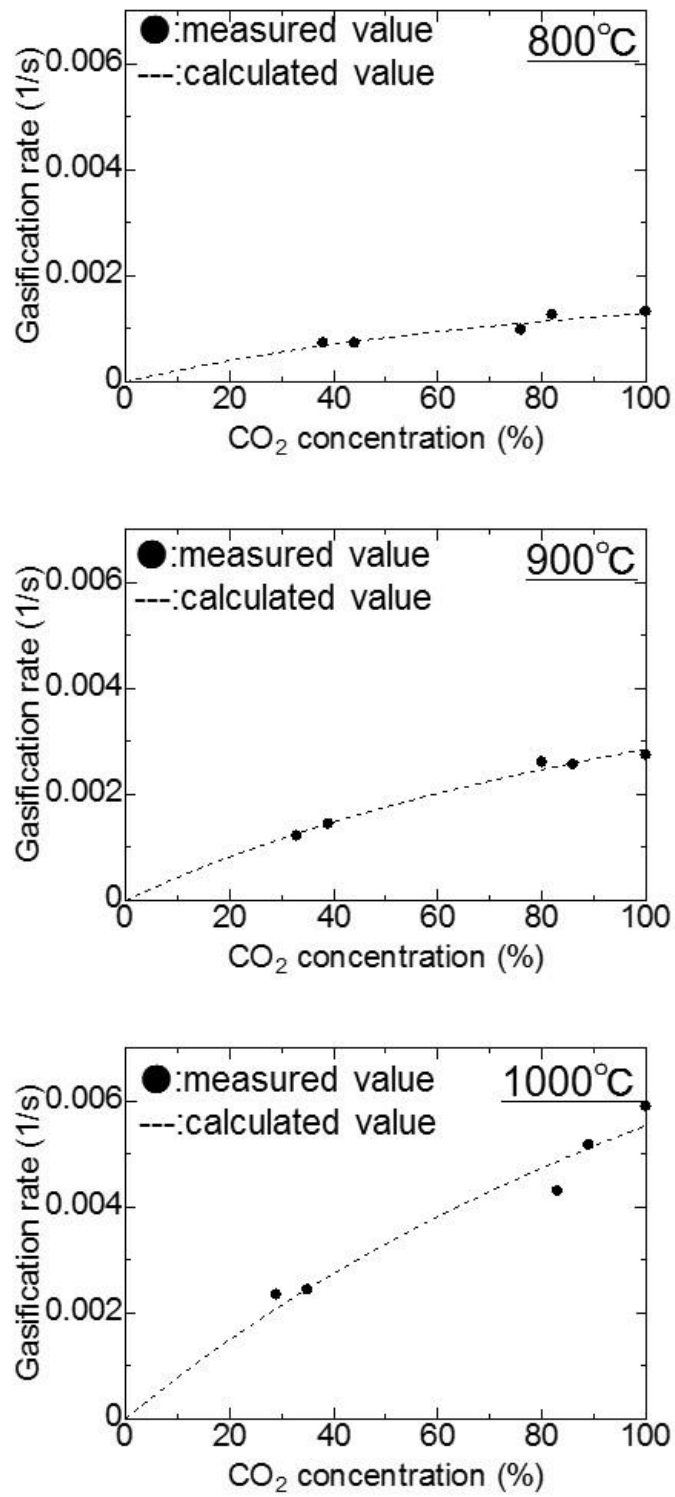


Fig. 4-19. Relationship between CO<sub>2</sub> concentration in inlet gas and Gasification ratio.

#### 4.4 結言

鉄を触媒として生成する析出炭素のガス化挙動の調査・解析のため、析出炭素試料を用いて、CO-CO<sub>2</sub>混合ガス中で 800°C~1000°Cの範囲でガス化反応実験をし、重量変化経時測定、実験前後試料の SEM 観察、XRD による結晶相分析を行い、ガス化反応速度解析を行った。加えて、ガス化前後での炭素結晶性および炭素結晶子サイズを調査することで炭素のガス化機構の検討を行った。結果をまとめると以下ようになる。

1. 鉄を触媒として析出した炭素のガス化反応速度は反応温度、CO<sub>2</sub> 濃度に伴って増加することがわかった。ガス化反応速度は温度依存性を有し、十分に CO<sub>2</sub> が存在するほどブドワー反応が進行するためにこのような相関を得たものと考えられる。

2. 析出炭素のガス化前後では試料形態が異なっており、ガス化前では繊維状炭素の先端に粒子が起点となっていたが、ガス化後では酸化鉄系の焼結体が形成していた。これは、繊維状炭素の先端に位置していた鉄微粒子がガス化反応の進行とともに焼結していったためであると考えられる。また中断試料の SEM 観察によって鉄微粒子同士が焼結していく様子が観察された。

3. 炭素結晶性の指標である I<sub>b</sub>/I<sub>G</sub> を採用し、ガス化反応前後での値の変化について検討を行った。ガス化反応が進行すると、I<sub>b</sub>/I<sub>G</sub> 値は低くなっていた。これはガス化反応によって不完全格子が優先的に消費されていったためであると考えられる。

4. 炭素の結晶子サイズの調査によりガス化反応によって積層面の結晶子サイズ L<sub>a</sub> は減少、積層方向の結晶子サイズ L<sub>c</sub> は温度が上昇するほどその減少幅が大きくなる相関を得た。L<sub>c</sub> の減少は先端に鉄微粒子を有する繊維状炭素特有の傾向であると考えられる。

5. Langmuir-Hinshelwood 式を用いて、炭素のガス化反応速度  $r$  の解析を実施した。それを定式化し、以下の値を得た。

$$r = \frac{k_{gas} P_{CO_2}}{1 + k_2 P_{CO} + k_3 P_{CO_2}}$$

$$k_{gas} = \exp(3.3 - 6.0 \times 10^4 / RT)$$

$$k_2 = \exp(1.4 + 1.0 \times 10^4 / RT)$$

$$k_3 = \exp(0.7 + 2.1 \times 10^4 / RT)$$

## 第5章 総括

本研究では炭素析出反応挙動の基礎的研究の一環として、還元鉄触媒を用いて炭素析出反応実験および析出炭素のガス化実験を行い、種々の影響因子がそれぞれの反応速度に及ぼす影響についての検討を行った。また、それぞれの反応挙動を観察・検討した上で反応速度モデルを提案し、その推定モデルの有用性について考察した。

第1章は緒論である。まず本研究の背景として、鉄鋼業の重要課題である世界的気候変動抑制のためのCO<sub>2</sub>排出量削減を踏まえて、それらの対策として高水素分圧高炉の検討の重要性を示した。その上で水素を積極的に炉内に流入した際に発生しうる随伴反応で最も懸念すべき炭素析出反応とそのガス化反応を検討する理由についてまとめた。次に、炭素析出反応に関する研究の現状として、合金および鉄系材料での炭素析出反応に関する研究をまとめた。炭材のガス化反応に関する研究の現状として、種々の炭材のガス化挙動に関する研究をまとめた。そして、高水素分圧高炉を用いる際に低温域における還元鉄を触媒とした炭素析出反応に及ぼす種々の影響因子とそのガス化挙動の調査が必要であることを述べた。最後に本研究の目的と本論文の構成について述べた。

第2章ではCO-H<sub>2</sub>混合ガス雰囲気における還元鉄試料への炭素析出実験を500°C、600°C、700°Cで行い、炭素析出反応に及ぼすH<sub>2</sub>分圧の影響を調査した。更に、炭素析出反応による炭素の析出形態および機構について考察した。その結果、以下の結論が得られた。

CO-H<sub>2</sub>混合ガス雰囲気における還元鉄試料への炭素析出実験を500°C、600°C、700°Cで行い、炭素析出反応に及ぼすH<sub>2</sub>分圧の影響を調査した。さらに、炭素析出反応による炭素の析出形態および機構について考察した。得られた結果を以下にまとめる。

1. 600°Cでの炭素析出反応による重量増加量は全てのガス組成で、他の温度よりも大きくなった。500°Cでは90vol%CO-10vol%H<sub>2</sub>、600°Cでは75vol%CO-25vol%H<sub>2</sub>、700°Cでは50vol%CO-50vol%H<sub>2</sub>で最大重量増加量をとった。
2. 炭素積析出反応実験後試料のXRD解析よりセメンタイトが中間生成物として生成することがわかった。セメンタイト上に炭素が堆積すると炭素—セメンタイト界面において準安定物質であるセメンタイトは炭素と鉄微粒子に分解すると考えられる。生成した鉄微粒子は繊維状炭素生成のための新しい触媒とみなすことができ、生成された鉄微

粒子を起点として多量の繊維状炭素が生成される。このとき、実験開始時点で装入した還元鉄触媒と比べて生成鉄微粒子の触媒としての反応界面積は増加していると考えられるため、反応時間が延長されるほど炭素析出反応は激しく進行した。

3. 炭素析出反応を素過程に分類し、実際の炭素析出反応速度を再現する反応速度定数  $k$  を決定した。水素が吸着酸素を除去する反応の反応速度定数は他の素過程の反応速度定数よりも大きな値であるため、 $H_2$  の  $CO$  ガスへの添加は炭素析出反応を大幅に促進させたものと考えられる。

第 3 章では還元鉄表面性状が炭素析出反応に及ぼす影響について明らかにすることを目的として、表面状態を制御した還元鉄試料を用いて炭素析出実験を行い、重量変化測定や SEM 観察を行い、炭素の析出モデルを検討した。その結果、以下の結論が得られた。

1.  $H_2$  ガス雰囲気中で還元した還元鉄の比表面積は  $CO-CO_2$  ガス雰囲気中で還元した還元鉄の比表面積よりも大きくなった。
2. 還元鉄試料の比表面積が大きくなると炭素析出反応による重量増加量が大きくなった。
3. 還元鉄試料の比表面積が大きくなるとメタルダスティングによって生成する鉄微粒子の平均径が小さくなった。また、生成鉄微粒子数も多くなった。
4. 触媒比表面積が大きい試料から生成する鉄微粒子は径が小さく、数が多く析出した。そのため触媒活性点、触媒表面積が大きくなるため炭素析出量は多くなった。

第 4 章では鉄を触媒として生成する析出炭素のガス化挙動の調査・解析のため、析出炭素試料を用いて、 $CO-CO_2$  混合ガス中で  $800^{\circ}C \sim 1,000^{\circ}C$  の範囲でガス化反応実験をし、重量変化経時測定、実験前後試料の SEM 観察、XRD による結晶相分析を行い、ガス化反応速度解析を行った。加えて、ガス化前後での炭素結晶性および炭素結晶子サイズを調査することで炭素のガス化機構の検討を行った。その結果、以下の結論が得られた。

1. 鉄を触媒として析出した炭素のガス化反応速度は反応温度、 $CO_2$  濃度に伴って増加することがわかった。ガス化反応速度は温度依存性を有し、十分に  $CO_2$  が存在するほどブドワー反応が進行するためにこのような相関を得たものと考えられる。
2. 析出炭素のガス化前後では試料形態が異なっており、ガス化前では繊維状炭素の先

端の粒子が起点となっていたが、ガス化後では酸化鉄系の焼結体が形成していた。これは、繊維状炭素の先端に位置していた鉄微粒子がガス化反応の進行とともに焼結していったためであると考えられる。また中断試料の SEM 観察によって鉄微粒子同士が焼結していく様子が観察された。

3. 炭素結晶性の指標としてレーザーラマン分光スペクトルの G バンドと D バンドの強度比である  $I_D/I_G$  を採用し、ガス化反応前後での値の変化について検討を行った。ガス化反応が進行すると、 $I_D/I_G$  値は低くなっていた。これはガス化反応によって不完全格子が消費されていったためであると考えられる。

4. 炭素の結晶子サイズを調査によりガス化反応によって積層面の結晶子サイズ  $L_a$  は減少、積層方向の結晶子サイズ  $L_c$  は温度が上昇するほどその減少幅が大きくなる相関を得た。 $L_c$  の減少は先端に鉄微粒子を有する繊維状炭素特有の傾向であると考えられる。

5. Langmuir-Hinshelwood 式を用いて、炭素のガス化反応速度解析を実施し、以下のように定式化された。

$$r = \frac{k_{gas} P_{CO_2}}{1 + k_2 P_{CO} + k_3 P_{CO_2}}$$

$$k_{gas} = \exp(3.3 - 6.0 \times 10^4 / RT)$$

$$k_2 = \exp(1.4 + 1.0 \times 10^4 / RT)$$

$$k_3 = \exp(0.7 + 2.1 \times 10^4 / RT)$$

前述のように炭素析出反応およびその制御のための知見の獲得は、高水素分圧高炉の効率的、安定的な制御のために非常に有意義であると考えられる。本論文において、還元鉄粉末を触媒として生じる炭素析出反応の挙動および種々の因子が及ぼす影響について把握することができた。また、析出炭素のガス化挙動について系統的に調査を実施し、他の炭材とは異なるメカニズムで炭素のガス化反応が進行している可能性を示すとともに反応速度解析を行った。しかしながら、本論文において明らかになった種々の因子と炭素析出反応速度およびガス化反応速度との関係は、炭素析出反応速度解析の一部に過ぎず、今後も炭素析出反応制御のための基礎的研究を進めていく必要があるものと考えられる。

一方で、水素を用いた還元反応を効率的に進めるためには、炉内で水素が消費される

温度域の調査および制御が求められる。しかしながら、実操業においての反応の系は非常に複雑でありいまだ解明されていない部分も多く、他の水素が導入されることで生じる随伴反応に関する基礎的研究も同時に進めていく必要があるものと考えられる。



参考文献

- 1) 独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構, 鉱物資源マテリアルフロー2018.
- 2) 内閣府, 2017 年度国民経済計算(2011 年基準・2008SNA), [https://www.esri.cao.go.jp/jp/sna/data/data\\_list/kakuhou/files/h29/h29\\_kaku\\_top.html](https://www.esri.cao.go.jp/jp/sna/data/data_list/kakuhou/files/h29/h29_kaku_top.html), (参照 2019-08-25)
- 3) 経済産業省, 製造基板白書, [https://www.meti.go.jp/report/whitepaper/index\\_mon\\_o.html](https://www.meti.go.jp/report/whitepaper/index_mon_o.html) (参照 2019-08-26)
- 4) World steel association, steel statistical year book 2018.
- 5) 公益財団法人地球環境産業技術研究機構, 鉄鋼部門のエネルギー原単位推計, [http://www.rite.or.jp/system/latestanalysis/2018/07/Comparison\\_EnergyEfficiency2015steel.html](http://www.rite.or.jp/system/latestanalysis/2018/07/Comparison_EnergyEfficiency2015steel.html), (参照 2019-07-28)
- 6) 国立環境研究所, 2017 年度温室効果ガス排出量, <http://www-gio.nies.go.jp/aboutghg/nir/nir-j.html>, (参照 2019-09-01)
- 7) S. Banya, T. Iguchi and T. Nagasaka: Tetsu-to-Hagane, **70**(1984), 1689.
- 8) Y. Kashiwaya and M. Hasegawa: Tetsu-to-Hagane, **100**(2014), 302.
- 9) H. Mizoguchi and S. Hayashi: Tetsu-to-Hagane, **97**(2011), 597.
- 10) H. Nogami, Y. Kashiwaya and D. Yamada, **100**(2014), 251.
- 11) T. Ariyama: Tetsu-to-Hagane, **105**(2019), 567.
- 12) P. L. Walker, Jr., J. F. Rakaszawski and G. R. Imperial : J. Phys. Chem, **63** (1959), 133.
- 13) Aurelien Fabas, Aurelie Rouaix-Vande Out, Sebastien Doublet, Didier Domergue, Mehdi Salem and Daniel Monceau: Corrosion Science, **123**(2017), 310.
- 14) G. W. Han, D. Feng and B. Deng: Corrosion Science, **46**(2004), 443.
- 15) C.M. Chun and T.A. Ramanarayanan: Corrosion Science, **51**(2009), 2770.
- 16) M.A.A Motin, J.Zhang, P.R. Munroe and D.J. Young: Corrosion Science, **52**(2010), 3280.
- 17) H.J. Grabke: Materials and Corrosion, **54**(2003), 736.
- 18) Y. Kashiwaya and K. Ishii: J. Japan Inst. Metals, **52**(1988), 1103.
- 19) S. Sawai, Y. Iguchi and S. Hayashi: Tetsu-to-Hagane, **85**(1999), 192.
- 20) Y. Nishiyama: Zairyo-to-Kankyo, **56**(2007), 84.
- 21) M. Taniguchi and I. Muchi: Tetsu-to-Hagane, **2**(1970), 156.
- 22) M. Kawakami, T. Ohyabu, Y. Mizutani, T. Takenaka and S. Yokoyama: Te

- tsu-to-Hagane, **89**(2003), 581.
- 23) F. Meng, Y. Iguchi and S. Hayashi: Tetsu-to-Hagane, **88**(2002), 479.
- 24) M. Ohtani: Tetsu Yakin Neturikigaku, Nikkan Kogyo Shimbun, Tokyo, (1971), 207 (in Japanese).
- 25) S. Ando, S. Toshio and H. Kimura: J. Japan Inst. Metals, **49**(1985), 45.
- 26) J. Zhang, A. Schneider and G. Inden: Corrosion Science: **45**(2003), 1329.
- 27) E.T. Turkdogan, R.G. Olsson and J. V. Vinters: Carbon, **8**(1970), 545.
- 28) H. Konno, H. Yamashita: 非線形計画法, 日科技連出版社, 東京, (1978).
- 29) M. Sakawa: 非線形システムの最適化, 森北出版, 東京, (1986).
- 30) J. Zhang, A. Sxhneider and G. Inden: Corrosion Science, **50**(2008), 1020.
- 31) Y. Kashiwaya and I. Kuniyoshi: Tetsu-to-Hagane, **76**(1990), 1254.
- 32) G. Katagiri: TANSO, **175**(1996), 304.
- 33) N. Iwashita: TANSO, **231**(2008), 30.
- 34) N. Iwashita: TANSO, **221**(2006), 48.
- 35) The 117 Committee of the Japan Societh for the Promotion of Sciences: TANSO, **221**(2006), 52.
- 36) Y. Kashiwaya, S. Nakaya and K. Ishii: Tetsu-to-Hagane, **6**(1991), 759.
- 37) Y. Yamamoto, Y. Kashiwaya, S. Miura, M. Nishimura, K. Katou, S. Nomura, M. Kubota, K. Kunitomo and M. Naito: Tetsu-to-Hagane, **96**(2010), 297.
- 38) J. Gadsby: Proc. Roy. Soc, **A193**(1948), 357.
- 39) T. Morimoto, T. Ochiai, K. Arakita, T. Kametani and H. Oda: 化学工学論文集, **45**(2005), 56.
- 40) S. Itoh and T. Azakami: J. Japan. Inst .Metals, **60**(1996), 177.
- 41) S. Kobayashi and Y. Ohmori: 東北大學選鉍精錬研究所彙報, **39**(1983), 61.

## 謝辞

本研究は、多くの方々のご協力によって成し遂げられました。ここに深く感謝の意を表します。本研究ならびに本論文を作成にするにあたって、懇切なるご指導とご鞭撻を賜っただけでなく、非常に充実した研究生活を送る機会を与えてくださった国友和也教授に深い謝意を表します。また、研究室に配属した当初より実験装置の立ち上げや分析手法などの実験に対する考え方についてご指導頂き、さらには本論文の細部にわたりご指導いただいた前田敬之助教、研究の進め方や発表の仕方などの研究者としての基礎となる技術をご指導頂いた大野光一郎准教授に深く感謝の意を表します。

最後に、実験の実施の際や日常の議論を通じて多くの知識や示唆を頂いた国友研究室の皆様へ感謝致します。