

岡山大学 惑星物質研究所 共同利用・共同研究 成果報告書

受入年度：2023 年度 前期 後期・随時

提出日：2024 年 3 月 8 日

共同利用研究の種類： 国際共同研究・一般共同研究・設備共同利用・ワークショップ

課題名：COH 流体存在下での有機物熟成の反応速度論的実験

共同研究員氏名：中村佳博

所属・職名：産業技術総合研究所地質調査総合センター

分担者氏名：芳野 極

分担者所属・職名：惑星物質研究所・教授

研究報告：

【研究背景】

惑星物質研究所における我々の高温高压実験から、圧力の影響を考慮することによって天然炭質物の再結晶化が大きく促進し、地殻内の圧力程度 (~1 GPa) と低温条件 (500~700°C) でも炭質物からグラファイトが形成することを明らかにしている (Nakamura et al. 2017; 2020)。しかし我々の見積もった活性化エネルギーでは、完全に天然炭質物の再結晶化プロセスを再現できない。我々が見積もった反応速度式からグラファイト形成温度と継続時間を外挿すると、約 1000 万年もの長い変成作用の継続時間を考慮しなければ 500~700°C という地質学的な変成温度でグラファイトを形成できず、実際の変成作用の継続時間とは大きく乖離している。つまりこれまで見落とししている追加要素 (流体・触媒・変形プロセス) を再結晶化プロセスに考慮しなければ、変成作用における天然炭質物の再結晶化を完全には説明できないことを示唆している。

【実験デザイン】

そこで我々は、高温高压下で COH 流体を発生させ、COH 流体存在下で炭質物の再結晶化がどのように進行するのか高温高压実験を行った。流体源として利用した有機物は、ナフタレンとステアリン酸である。どちらもダイヤモンドを合成する際の COH 流体源として広く利用されており、すでに高温高压下の相図が決定されている有機化合物である。昨年度までの高温高压実験の成果を踏まえ、天然炭質物とナフタレン・ステアリン酸 2 成分系で実験を実施した。またカルサイト・炭質物混合物も本研究の比較のため用意した。昨年度の実験成果から、カルサイト：炭質物は 1:1 の量比。ステアリン酸は、3wt.% (炭質物: $C_{18}H_{36}O_2 = 3.22:1$ mass ratio)、ナフタレンは 1 wt.% (炭質物: $C_{10}H_8 = 5.25:1$ mass ratio) の量比で試料調製した。

実験試料は、 $\phi 3\text{mm}$ と $\phi 2\text{mm}$ のプラチナチューブにそれぞれ粉末試料を詰め

てそれぞれの重量を予め計測した。その後高さ 14mm の MgO カプセル中に 3 試料を均等に入れてピストンシリンダーを利用して高温高圧実験を実施した。実験条件は、Nakamura et al. (2017) で最も詳細に温度ごとの結晶度変化を決定した 1GPa / 1100 ~ 1300°C の温度圧力条件で高温高圧実験を実施した。実験後回収した試料は、重量を計測し 3 試料を識別した。その後半分を切断し、各種分析を実施している。

[実験結果]

昨年度までの先行研究ですでに予測されたように、有機物やカルサイトを添加することで大幅に結晶化が促進することが明らかになった。典型的な有機物からグラファイトへの結晶構造変化を図 1 に示す。おおよそ 24 時間(1440 分)の加熱実験によってグラファイトの (100) 面と (101) 面が分離しており、グラファイト構造が形成したことが示唆される。

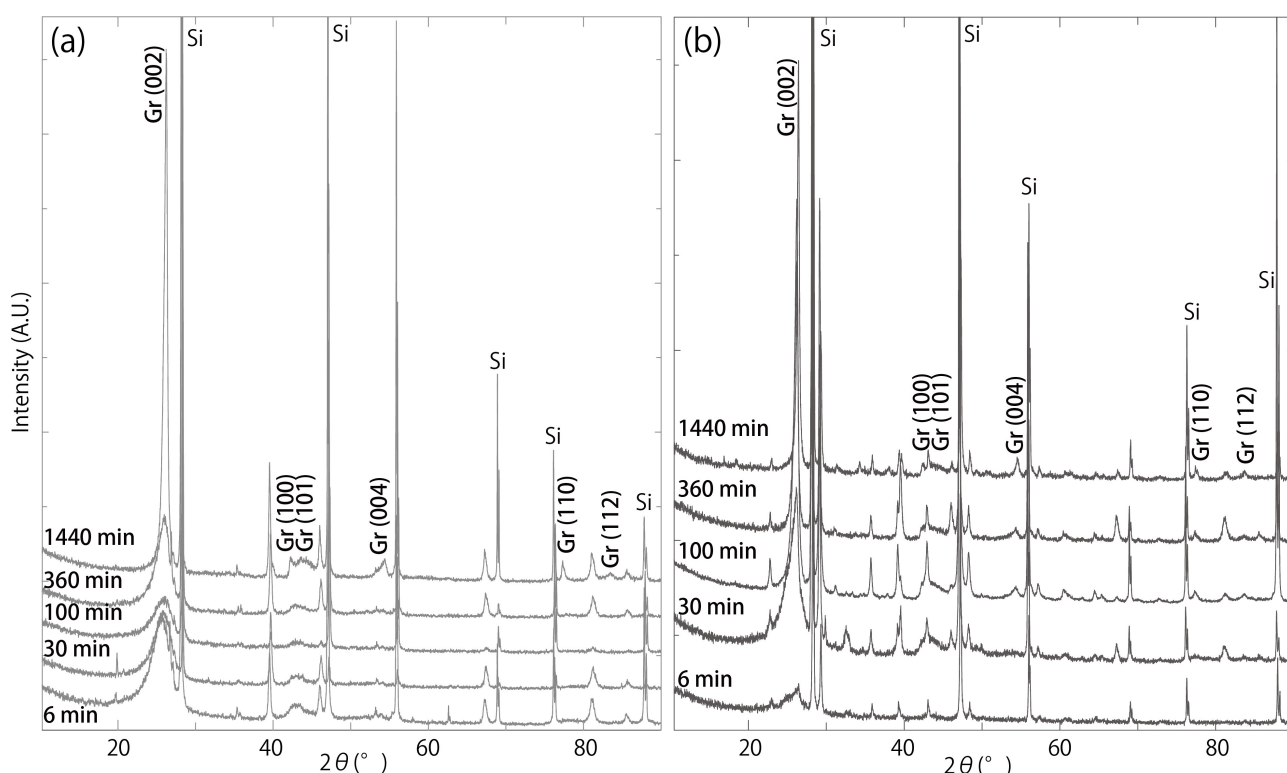


図 1. (a) ステアリン酸(3 wt. %) 及び (b) カルサイト添加炭質物の結晶構造変化。いずれも 1300°C、1GPa 条件下で 6 分から 24 時間(1440 分)の加熱を行った。内部標準として高純度 Si を添加し補正している。

これらの実験データを集約し熱処理温度に依存した炭質物の結晶構造パラメータ変化を比較した。今回の実験時間では、明瞭に結晶構造が変化するまで追跡できていない試料が一部存在する。しかし結晶構造がアモルファスからグラファイト構造へ大きく変化する領域 (3.43Å から 3.36Å) を追跡することは成功した。ただし本実験の特徴として、添加物を加えたことによって半値幅の増加・d002 spacing のばらつきが大きくなる傾向が明らかになった。有機物試薬は、高温高圧条件で一度流体相に変化し、一部はアモルファス炭素として再沈殿し、天然炭質物と共に再結晶化が進行していると推定される。つまり異なる結

晶度の「種」が存在することになったため、同じ加熱温度をインプットしても結晶化の速度がばらついてしまう可能性がある。一方で結晶化が進行すると添加物なしよりも COH 流体源の有機物を添加したほうがより明瞭に結晶化が進行する結果となった。これは何らかの触媒反応が Pt カプセル内で進行している可能性がある。

これら炭質物の結晶化を定量化するために、Nakamura et al. (2017)と同様に最も信頼性のある結晶構造パラメータである d002 spacing (Å) を無次元化し 0 から 1 の値に変換した。0 がアモルファス炭素、1 がグラファイトである。この変化率 (g) と時間 (t sec) を微分し傾きと切片から反応次数 (n) と反応速度定数 (k) を決定した。その結果ナフタレン・ステアリン酸添加をした炭質物に関しては、ばらつきがあるものの、系統的な反応測定定数の変化を追跡することができた。今年度の実験結果を図 2 に示す。

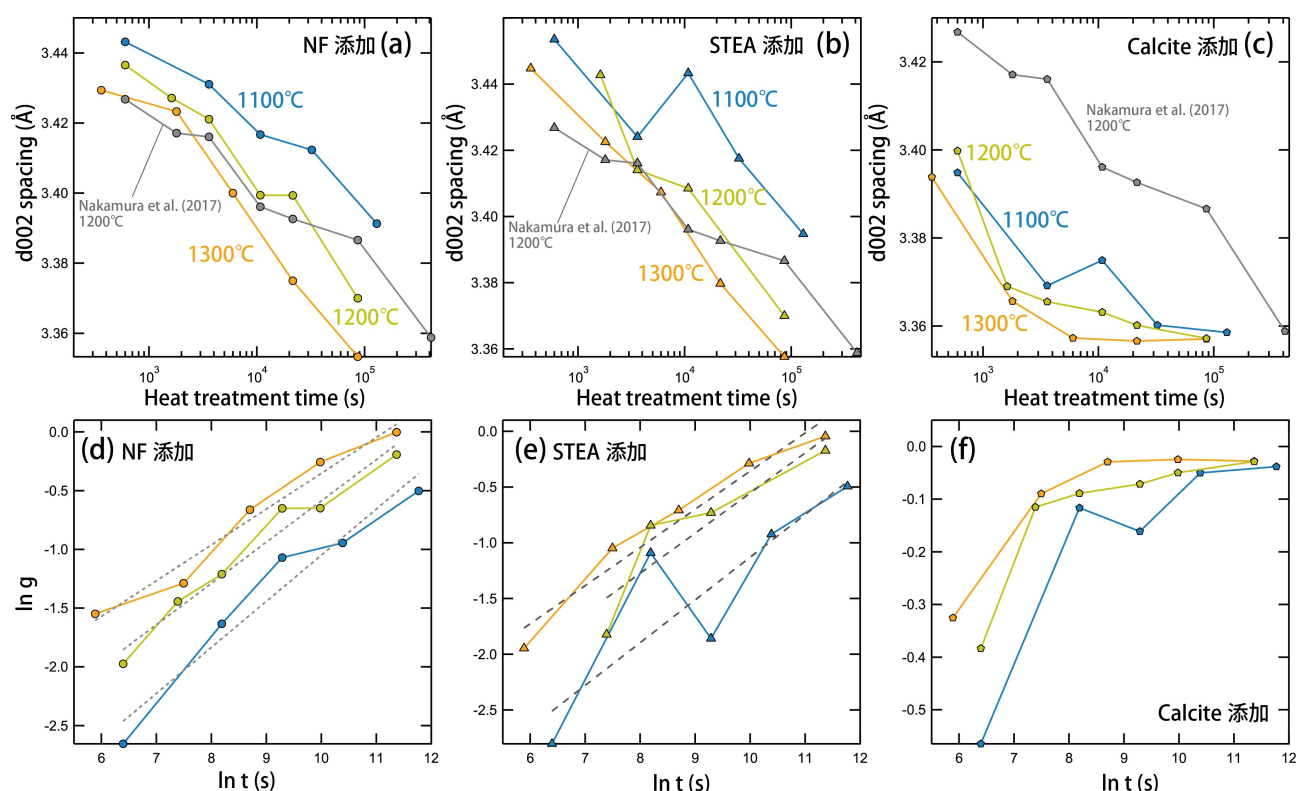


図 2 (a)–(c). 1100°C から 1300°C にかけての温度—時間変化図. 実験時間の増加に伴い、炭質物結晶度が系統的に増加している。(d)–(f). ナフタレン添加、ステアリン酸添加、カルサイト添加有機物の ln g–ln t プロット。各温度プロットの切片が ln k、傾き n が反応次数となる。

ナフタレン添加・ステアリン酸添加有機物については、反応次数に大きな変化がないため、反応速度定数と絶対温度の逆数から活性化エネルギーを見積もると、見かけの反応速度定数 (E_a) は 144 kJ/mol (ナフタレンを添加)、107 kJ/mol (ステアリン酸を添加) となった (図 3)。Nakamura et al. (2017) で見積もった 259 から 339 kJ/mol に対して 1/3 から 1/2 の活性化エネルギーとなり、大幅な結晶化促進効果があることが明らかになった。カルサイトを添加した試料については、結晶化開始時とその後で傾き (= 反応次数) が大幅に変化する特徴を示す。そのため直線で活性化エネルギーを近似することができなかった。今後別手法

を利用して活性化エネルギーの再計算を行う。

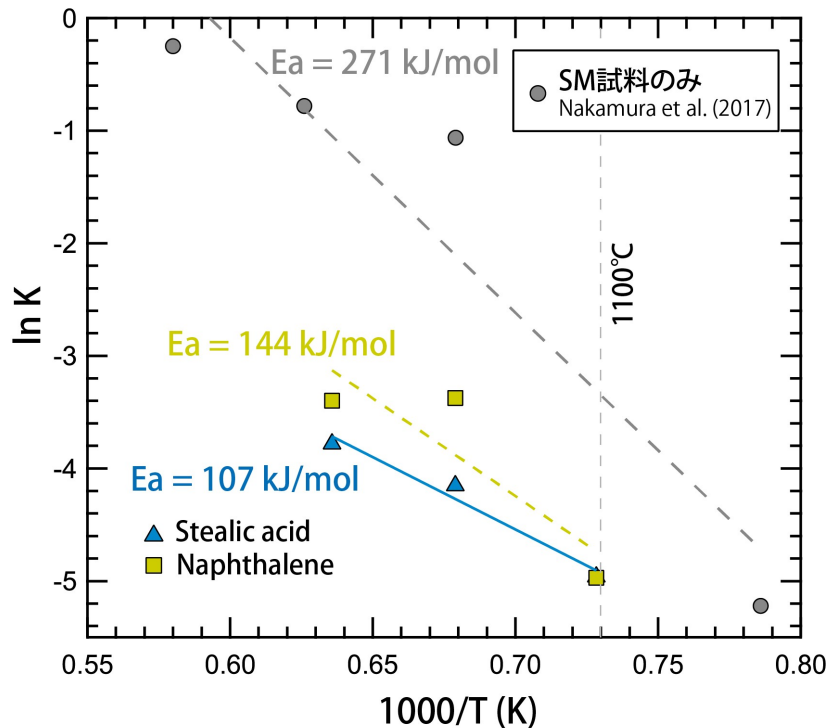


図 3. ステアリン酸・ナフタレン添加炭質物のアレニウスプロット。Nakamura et al. (2017) のデータを参考にプロットしている。

[考察]

今年度の高温高圧実験で、COH 流体源の有機物を添加することで大幅に結晶構造変化が促進することを明らかにした。特に重要な点は、わずか 1wt.% のナフタレン添加を行うことで結晶化を促進することができたことである。天然環境では、様々な変成鉱物の脱水反応がグラファイト形成と同時に周囲に発生しており、流体環境を想定していない Nakamura et al. (2017) の実験より本研究の実験環境のほうがより天然条件に近い環境であると推定される。つまり本研究で得られた活性化エネルギーを利用することで、より天然に近い環境を再現できる可能性がある。一方でいくつかの懸念点が明らかになった。

(1) 実験試料のばらつき

添加物を加えない場合に比べて d002 spacing のばらつきや半値幅のばらつきが大きい。これは、X 線構造解析によるグラファイトピークの非対称性に起因する。出発物質の有機物から流体が発生した後に流体沈殿グラファイト(またはアモルファスカーボン)が発生しており、この沈殿物の影響から異なる結晶性のグラファイトが形成しているのかもしれない。カルサイトを添加した典型的な触媒化反応による石墨化の場合も、d002 spacing が非常に顕著な非対称性ピークを示すようになる。3つのデータを比較すると、有機化合物を添加した2試料も同様の触媒石墨化を経験していると示唆される。

本研究で得られた非対称性ピークは、pseudo-voigt 関数を利用してカーブフィットを行っている。この際のフィッティング誤差によって半値幅の位置・非対称性・埋没ピーク

の存在によって中心位置が大きくずれてしまう。今後別のフィッティング法も組み合わせ、非対称的なピークをどう扱うのか再検討を行う。合わせて XRD 分析だけでなく、顕微ラマン分光分析・TEM 観察を同時に実施することで試料の不均一性を議論する。特に触媒反応が進行している場合は、TEM 観察によって特徴的なナノ組織が観察されることが知られており、回収試料の微細組織の観察を優先して実施する。

(2) 追加実験の必要性

Nakamura et al. (2017) と本実験結果の反応速度定数をプロットすると、1450°C から 1100°C 付近まで傾きに大きな変化がないように見える (図 3)。一方で 1100°C 付近を下回ると、先行研究で得られた反応速度定数 (灰色) は、1000°C の反応速度定数に引っ張られて傾き (活性化エネルギー) の傾斜が大きくなっている。1000°C の反応速度定数を除外して比較すると、傾き (活性化エネルギー) 自体は大幅に変化しない可能性が本研究と比較するところで、明らかになった。

先行研究の Nakamura et al. (2017) では、より広い範囲で結晶構造進化を見るために 1000°C で反応速度実験を行っていた。しかし 1100°C 付近で反応速度定数が大きく変化するのであれば、想定よりも小さい活性化エネルギーが添加物なしの条件でも見積もられる可能性がある。今後この問題を検証するために添加物なしの Nakamura et al. (2017) の再現実験を 1100°C でも実施する。また添加物ありの実験に関してもより高温側の温度シリーズを実施し、4 点の加熱温度幅で正確な活性化エネルギーを見積もる。これらの実験によって COH 流体下における再結晶化の促進効果を厳密に議論可能となる。