

提出日：2025年3月28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・ワークショップ実施報告：

2014年からの共同研究として実施している高温高压実験では、地殻圧力の影響を考慮すると天然炭質物の再結晶化が大きく促進し、地殻内で想定される圧力（~1 GPa）と温度条件（500~700°C）で、石墨化が十分に進行することを明らかにしてきた（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。我々が提唱した反応速度式からグラファイトの形成温度と継続時間を地質学スケールへ外挿すると、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ているなんらかの追加要素（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

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/1000 ~ 1300°C の温度圧力条件で高温高圧実験を実施した。すでに 1100-1300°C までの温度条件での実験を完了しているため、2024 年度は 1000°C の温度条件における反応速度定数の導出を行った。実験後回収した試料は、重量を計測し 3 試料を識別した。その後半分に切断し、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報告したように、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を明らかにした。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、ABAB 構造を有するグラファイトの形成を確認した。

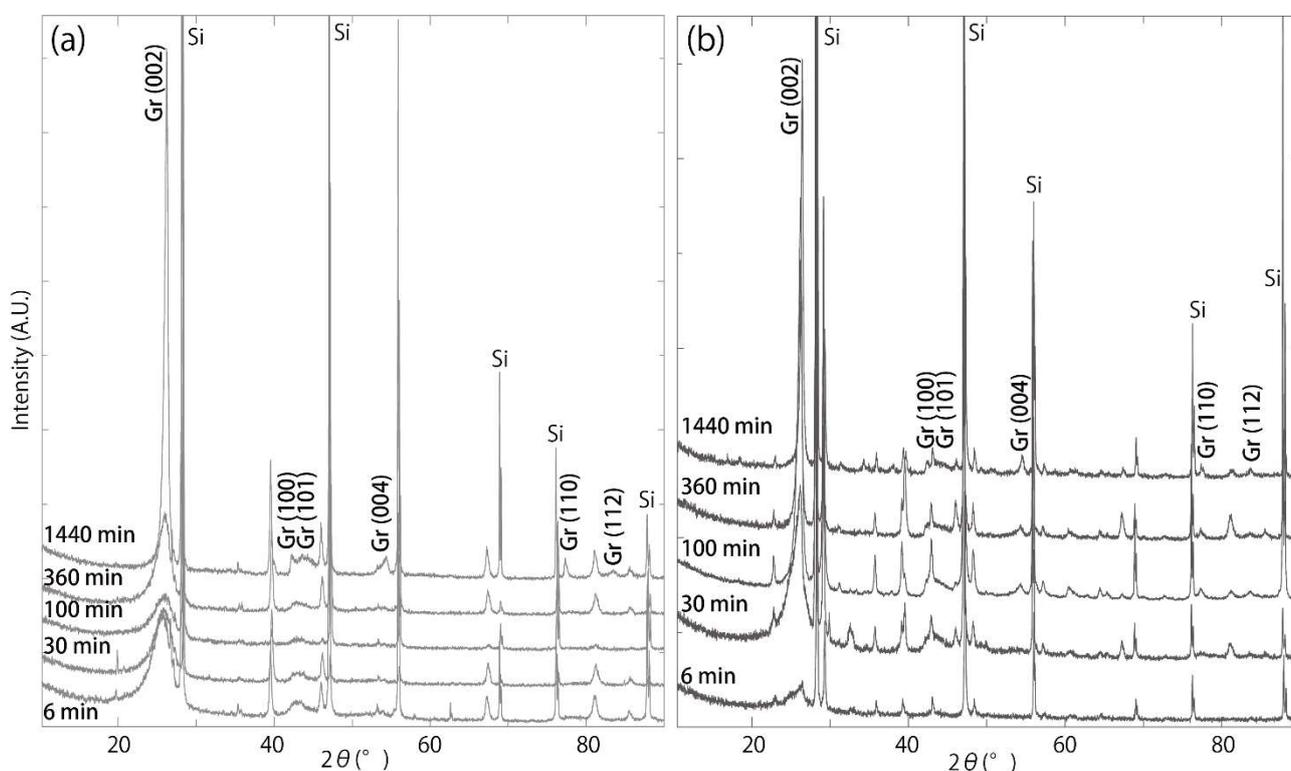


図 1. (a) ステアリン酸(3 wt.%)及び (b) カルサイト添加炭質物の結晶構造変化。いずれも 1300°C、1GPa 条件下で 6 分から 24 時間(1440 分)の加熱を行った。内部標準として高純度 Si を添加し補正している。

これらの実験データをコンパイルし、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。前回の結果と同様に、添加物を加えたことによって半値幅の増加・ d_{002} spacing のばらつきが大きくなる傾向が見出された。有機物試薬は、高温高圧条件で一度 COH 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」が存在することで、

同じ被熱温度をインプットしても結晶化の速度がばらついた結果を示唆している可能性がある。一方でいずれの添加物実験でも、1200度添加物なしの結晶再結晶トレンドよりも早い速度で再結晶化しているのを明らかにした。

これら炭質物の再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。昨年度は、ばらつきが大きくカルサイト添加物から反応速度定数を決定できなかったが、今年度低温側の実験を実施することで、各温度の反応速度定数を決定できた。ナフタレン及びステアリン酸添加実験も、4点の反応速度定数を実験的に決定できたことで、より正確な活性化エネルギーの導出が可能となった。今年度の実験結果を図2に示す。

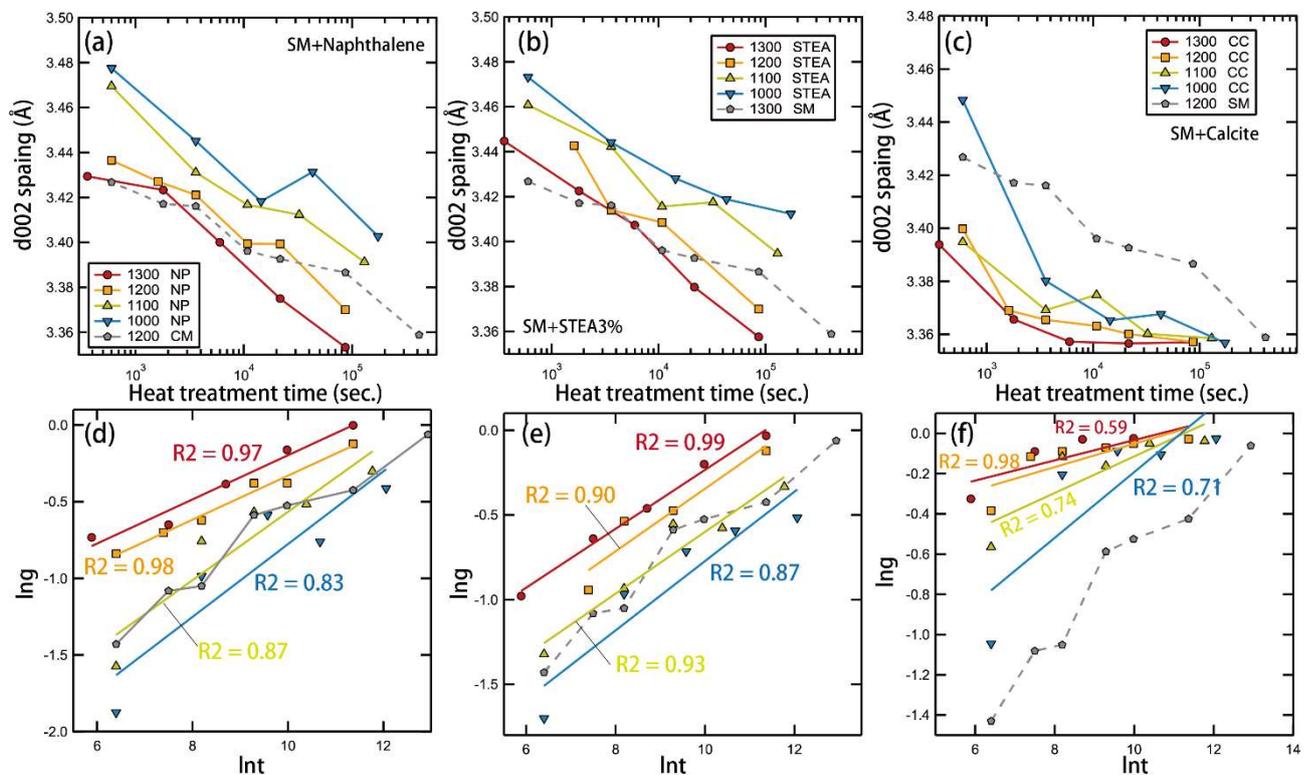


図2(a)-(c). 1000°Cから1300°Cにかけての温度—時間変化図. 実験時間の増加に伴い、炭質物結晶度(g)が系統的に増加している。(d)-(f). ナフタレン添加, ステアリン酸添加, カルサイト添加有機物の ln g-ln t プロット. 各温度プロットの切片が ln k、傾き n が反応次数となる。

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(Ea)は~93 kJ/mol(ナフタレンを添加)、~48 kJ/mol(ステアリン酸を添加)となった(図3). カルサイト添加物については、反応次数に大きな変化が見られるが、参考値と

して反応速度定数を決定し、ナフタレン添加と同様の活性化エネルギー(~96 kJ/mol)を計算できた(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1/6の活性化エネルギーとなり、COH流体存在下で大幅な結晶化促進効果があることが明らかになった。いずれの添加物も劇的な活性化エネルギーの低下を引き起こしており、触媒効果の影響を考慮しなければ、天然の石墨化を説明できないことを示唆している。

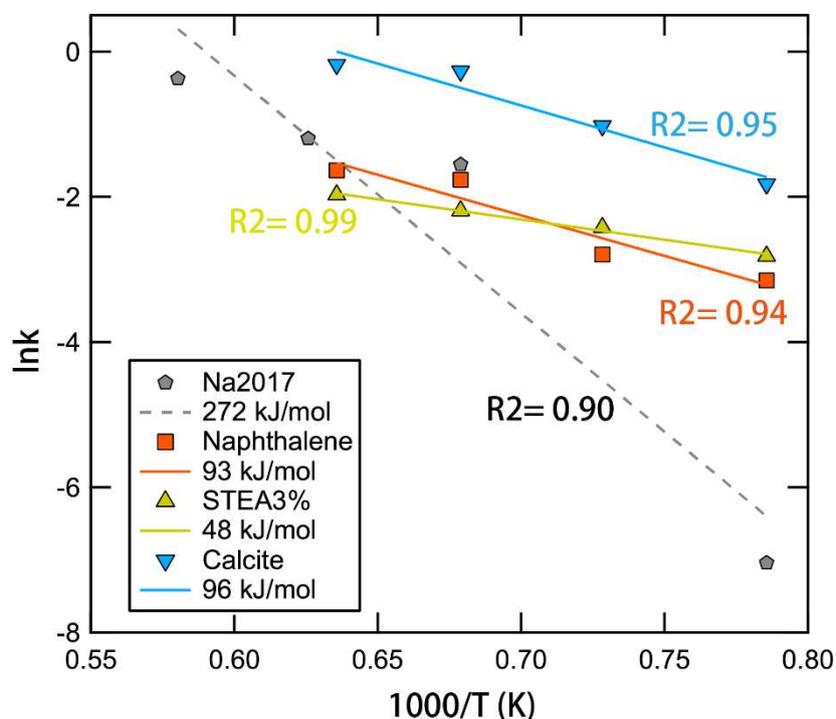


図3. ステアリン酸・ナフタレン添加・カルサイト添加炭質物のアレニウスプロット。Nakamura et al. (2017)のデータ(灰色)を参考にプロットしている。

[考察]

今年度の高温高圧実験データを加えることで、3試料すべての反応速度実験から活性化エネルギーを見積もることに成功した。重要な点は、わずか1wt.%から3wt.%のナフタレンやステアリン酸を添加することで、有機物の再結晶化を劇的に促進できる点である。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。

(1) 実験試料のばらつき

一方で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特徴を有する。この特徴は、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している。出発物質の有機物試薬からCOH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)がカプセル内で発生しており、この沈殿物の影響から異な

る結晶性のグラファイトが同時に形成しているのかもしれない。

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なりすぎてしまう。今後別のフィッティング法も組み合わせ非対称性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) 顕微ラマン分光法による結晶性評価の再検討

最もロバストな結晶性評価方法として、XRD による結晶性評価を長年実施してきたが、天然プロセスへ応用や他研究者への利用促進を考慮すると、ラマンデータを用いた反応速度定数の決定が今後必須となる。最近 Kaneki et al. (2024) では、python を用いた自動カーブフィッティング法を公開しており、この手法を改良し広い温度領域で自動定量化できる新しいラマン指標の開発を行う。この指標を開発できれば、実験試料の解析が容易になり、ばらつきの大きかったデータの再解釈が可能となる。現在天然の標準試料測定を実施しており、この検討が完了後これまで得られた実験試料の解析に取り掛かる。そして XRD データとラマンデータを早急に揃えて論文の執筆を行う。

- 1) 以下、研究報告を自由形式で記入して下さい。ただし、研究目的、実施内容、研究成果を含むように記述して下さい。足りない場合は2ページ以降を追加して下さい。
- 2) ワークショップについては、ワークショップ実施報告を記入して下さい。また、プログラム、要旨、参加者リスト等の内容が分かるものを添付して下さい。
- 3) 分担者氏名および分担者所属・職名欄は必要に応じて追加して下さい。
- 4) 次ページの確認事項への回答もお願いいたします。